

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 10 月 4 日 (04.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/111183 A1(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031
東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山
崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055565

(22) 国際出願日: 2007 年 3 月 19 日 (19.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-084994 2006 年 3 月 27 日 (27.03.2006) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化
学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒
1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤隠 一郎 (FU-
JIO, Ichiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦
5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 篠田 法
正 (SHINODA, Housei) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ
浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba
(JP). 塩治 昌弘 (ENNA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990265
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会
社内 Chiba (JP). 影山 文雄 (KAGEYAMA, Fumio) [JP/JP];
〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井
化学株式会社内 Chiba (JP). 樋口 長二郎 (HIGUCHI,
Choujirou) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦
5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: RESIN COMPOSITION HAVING HIGH CRYSTALLIZATION SPEED, AND MOLDED ARTICLE PRODUCED
FROM THE SAME

(54) 発明の名称: 高結晶化速度樹脂組成物およびそれからなる成形体

(57) Abstract: Disclosed is a crystalline resin composition comprising a crystalline resin (A) and a star polymer (B) having a
polymer compatible with the crystalline resin (A) as a branch segment, wherein the ratio (by weight) of the crystalline resin (A) to
the star polymer (B) is as follows: crystalline resin (A)/star polymer (B) = 99.999/0.001 to 1/99 (wherein the total amount of the
components (A) and (B) is 100) and the composition has a higher crystallization speed than that of the crystalline resin (A). Also
disclosed is a molded article produced from the composition. The crystalline resin composition has excellent crystallization kinetics.(57) 要約: 本発明は、結晶性樹脂 (A) および結晶性樹脂 (A) と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして
有するスター型ポリマー (B) を含む結晶性樹脂組成物であって、その重量比が結晶性樹脂 (A) / スター型ポリ
マー (B) = 99.999 / 0.001 ~ 1 / 99 (但し (A) と (B) の合計量を 100 とする) である結晶性樹脂
(A) より結晶化速度が速いことを特徴とする結晶性樹脂組成物、当該結晶性樹脂塑性物からなる成形体である。
本発明によれば、結晶化速度の優れた結晶性樹脂組成物および該樹脂組成物からなる成形体が提供される。

WO 2007/111183 A1

明 細 書

高結晶化速度樹脂組成物およびそれからなる成形体

技術分野

- [0001] 本発明は結晶性樹脂組成物および該樹脂組成物からなる成形体に関するものである。詳しくは結晶性樹脂(A)および結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)を含む結晶性樹脂組成物であって、該結晶性樹脂組成物が結晶性樹脂(A)より結晶化速度が速いことを特徴とする結晶性樹脂組成物およびそれからなる成形体に関する。

背景技術

- [0002] 結晶性樹脂の結晶化速度を速めるには従来から無機または有機の結晶化核剤を添加することが行われてきた。しかし、広範囲の樹脂に適応できる核剤は未だなく、汎用性のある結晶化促進効果のある材料の出現が望まれている。
- [0003] 一方、近年ではプラスチック廃棄物の処理がクローズアップされている。包装材料のようなプラスチック成形物は、使用された後焼却処理されるか、または埋め立て等により処分されていた。しかし、プラスチック廃棄物を焼却処分した場合、燃焼熱が高いため、焼却炉の耐久性が問題となる。また、ポリ塩化ビニルのような樹脂は、焼却により有害物質を発生させるため、環境汚染の一因となることがある。一方、埋め立て処理の場合には、プラスチック成形物が分解せずに半永久的に残るため、これもまた環境破壊の原因となっていた。また、現在広く使われているオレフィン系樹脂に代表されるように、従来のプラスチックは石油等の化石燃料由来の製品であり、地球温暖化の原因となる炭酸ガスの放出にも繋がる。
- [0004] このような状況下、自然環境下で微生物により完全に分解され、自然的副産物である炭酸ガス、水などに分解する種々の生分解性プラスチックが開発され、実用レベルの段階に入っている。また、生分解性プラスチックの中でも乳酸を原料とするポリ乳酸は、先に述べた石油系プラスチックとは異なり、原料が植物由来であることから、“カーボンニュートラル”の観点からも環境負荷が小さく、また、石油等の化石燃料の消費を極力低減することが可能である。

- [0005] しかしながら、ポリ乳酸（ポリ-L乳酸およびポリ-D乳酸）は、結晶性樹脂ながらその結晶化速度が著しく遅く、工業的な成形条件では、低結晶性若しくは非晶性の成形体しか製造出来ず、その低結晶化度のためにガラス転移温度以上の高温になると、変形が大きくなって実用面で問題が生じ用途展開に限界があった。この欠点を克服し日常の環境下で使用する事が可能となるように乳酸系樹脂の改良が強く望まれている。
- [0006] 乳酸系樹脂の高結晶化速度を達成するには、従来は有機核剤やタルクやハイドロタルサイト、炭酸カルシウムの様な無機フィラーの添加による核剤効果によって結晶化速度や結晶化度の改良がなされてきた。
- [0007] 特許文献1には核剤としてリン酸エステル金属塩、含水珪酸マグネシウム等の添加が効果的であると記載されている。しかしその様な核剤を用いた場合は、透明性が損なわれるという欠点がある。また一般的に用いられるタルクは結晶化速度の観点のみならば実用範囲内であるが、そのためには必要添加量が1%以上必要である場合が多く、ポリ乳酸本来の特性である透明性を損なう欠点がある。
- [0008] ポリ-L乳酸とポリ-D乳酸は等モルブレンドで融点が約230℃のステレオコンプレックスを形成することが知られており、それを応用した結晶化速度向上例もあるが（非特許文献2）、実用的な結晶化速度には及ばず、またL体とD体が等量でない場合には量の多い成分の結晶化速度がその成分の純品よりも低下し樹脂全体の結晶化度が低下する問題がある。また等量であっても分子量に差異があれば分子鎖運動が異なるため完全にコンプレックス化が出来ず、全体的な結晶化度は低下することも分かっている。

特許文献1:特開2003-192884

非特許文献2:Polymer 44 (2003) 2569-2575、5635-5641

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、結晶化速度の向上した樹脂組成物およびその樹脂組成物から得られる耐熱性の向上した成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] すなわち、本発明は、結晶性樹脂(A)および結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)を含む結晶性樹脂組成物であって、その結晶性樹脂(A)とスター型ポリマー(B)との重量比が結晶性樹脂(A)/スター型ポリマー(B) = 99.999/0.001~1/99(但し(A)と(B)の合計量を100とする)であり、かつ、その結晶性樹脂組成物が、結晶性樹脂(A)よりも大きな結晶化速度を有する結晶性樹脂組成物を提供する。
- [0011] 前記結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)が、結晶性樹脂(A)を枝セグメントとして有するスター型ポリマーである結晶性樹脂組成物は本発明の好ましい態様である。
- [0012] 前記スター型ポリマー(B)が乳酸系ポリマーを枝セグメントとして有するスター型乳酸系ポリマーである前記結晶性樹脂組成物は本発明の好ましい態様である。
- [0013] 前記結晶性樹脂(A)が乳酸系樹脂(A1)であり、かつ、前記スター型ポリマー(B)が乳酸系ポリマーを枝セグメントとして有するスター型乳酸系ポリマーである前記結晶性樹脂組成物は本発明の好ましい態様である。
- [0014] 前記スター型乳酸系ポリマーが水酸基を3個以上有する多価アルコール(P)由来のユニット(p)および乳酸(Q)由来のユニット(q)を含んでなる前記結晶性樹脂組成物も本発明の好ましい態様である。
- [0015] 前記スター型乳酸系ポリマーが水酸基を3個以上有する多価アルコール(P)とラクタイドを含む環状エステル(R)の重合によって得られるスター型ポリマーである前記結晶性樹脂組成物も本発明の好ましい態様である。
- [0016] 前記乳酸系樹脂(A1)がポリ乳酸であり、前記スター型乳酸系ポリマーを構成する枝セグメントがポリ乳酸である前記結晶性樹脂組成物も本発明の好ましい態様である。
- [0017] さらに、本発明は前記結晶性樹脂組成物からなる成形体も提供する。

発明の効果

- [0018] 本発明により、結晶化速度の向上した樹脂組成物を提供することができる。併せて成形体の結晶化度の向上により、耐熱性の向上した成形体を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 本発明で示す結晶性樹脂(A)とは、適当な条件下、例えば、ガラス転移温度 T_g 以上、融点 T_m 以下に樹脂を保持したとき、樹脂が結晶化して一部が結晶状態を取りうる樹脂のことである。例えば、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)等のポリオレフィン、ナイロン等のポリアミド(PA)、ポリエチレンテレフタレート、例えばポリ乳酸などの乳酸系樹脂等のポリエステル、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等のエンブレがある。好ましくはポリオレフィンやポリエステルが揚げられ、さらに好ましくはポリプロピレンやポリ乳酸などの乳酸系樹脂である。
- [0020] 本発明の結晶性樹脂(A)で使用する乳酸系樹脂(A1)は、乳酸を主成分とするポリエステルであり、結晶性を有する限り、乳酸のホモポリマー、コポリマー、あるいはこれらの混合物であってもよい。結晶性樹脂(A)として使用する乳酸系樹脂(A1)は、通常、乳酸由来の単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは95モル%以上含有しており、もっとも好ましい乳酸系樹脂(A1)は、乳酸由来の単位のみよりなるポリ乳酸(以下、乳酸由来の単位のみよりなる乳酸系樹脂(A1)を「ポリ乳酸」という)である。乳酸系樹脂(A1)を構成する乳酸由来の単位としては、結晶性を有する限り、L-乳酸由来の単位、D-乳酸由来の単位のいずれを含んでいてもよいが、好ましくはL-乳酸由来の単位またはD-乳酸由来の単位が95モル%、さらに好ましくはL-乳酸由来の単位またはD-乳酸由来の単位が99モル%以上であるポリ乳酸である。以下、本発明では、ポリ乳酸のうち、L-乳酸由来の単位を95モル%以上含んでいるポリ乳酸をポリL-乳酸、D-乳酸由来の単位を95モル%以上含んでいる樹脂をポリD-乳酸という。
- [0021] ポリL-乳酸中の、D-乳酸由来の単位の量は5%未満、好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満である。また同様にポリD-乳酸の場合、ポリD-乳酸中の、L-乳酸由来の単位の量は5%未満、好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満である。ポリL-乳酸中の、D-乳酸由来の単位の量、あるいはポリD-乳酸中の、L-乳酸由来の単位の量が上記範囲内であると、ポリL-乳酸またはポリD-乳酸に、後述するスター型ポリマー(B)をブレンドして得られる結晶性樹脂組成物の結晶化速度を向上させる効果が優れている点で好ましい。
- [0022] 乳酸系樹脂(A1)は、乳酸の重縮合、あるいは乳酸の環状二量体であるラクタイド

の開環重合によって合成され、該樹脂の性質を著しく損なわない範囲で乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されている。

[0023] 乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸(例えば、グリコール酸、カプロン酸等)、脂肪族多価アルコール(例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等)や脂肪族多価カルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸等)、があげられる。乳酸系樹脂(A1)がコポリマーの場合、ランダムコポリマー、交替コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等いずれでもよい。

[0024] 本発明で使用するスター形ポリマー(B)は、結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有する点に特徴がある。ここで、本発明で示す結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子とは、結晶性樹脂と溶解度パラメータが類似している高分子をいい、具体的には結晶性樹脂の溶解度パラメーターの値に対して $-2.0\% \sim 2.0\%$ の値を示すものであり、好ましくは $-1.5\% \sim 1.5\%$ の値を示すもの、さらに好ましくは $-1.0\% \sim 1.0\%$ の値を示すものであり、より好ましくは結晶性樹脂(A)と同一の高分子である。具体例をあげれば、結晶性樹脂(A)が、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)等のポリオレフィンの場合は、シンジオタクチックポリプロピレンエチレンゴム(sPER)、およびポリプロピレン自身が挙げられ、好ましくはポリプロピレンである。また結晶性樹脂(A)がポリ乳酸などの乳酸系樹脂(A1)の場合は、ポリ乳酸などの乳酸系ポリマー、およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)が挙げられ、好ましくはポリ乳酸である。さらに、結晶性樹脂(A)がポリ乳酸の場合は、ポリ乳酸およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)が挙げられ、好ましくはポリ乳酸である。

[0025] 本発明で示す結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)とは、そのスター型ポリマーの核となる原子または分子(ユニット)より、 $3 \sim 20$ 、好ましくは $3 \sim 10$ 、更に好ましくは $3 \sim 5$ 、の高分子からなる枝セグメントが分岐しているポリマーであり、かつ、前述の結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有しているポリマーのことである。

[0026] 本発明で示すスター型ポリマー(B)としては、スター型ポリマーを構成する1つの枝セグメント当たりの絡み合い点数(M_x)は、 $2 \sim 20$ であり、好ましくは $3 \sim 15$ であり、さらに好ましくは $4 \sim 10$ である。なお本発明で示す M_x とは、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフ法(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)を、スター型ポリマーを構成する枝セグメント数で除して得られた値を、更に粘弾性測定によって求めた絡み合い点間分子量(Me)で除した値である。なお、前記枝セグメント数とは、スター型ポリマーを構成する核となる原子又分子に含まれる重合開始点となる官能基の総数をいい、例えば後述する、水酸基を3個以上有する多価アルコールとラクタイドを含む環状エステルとの重合によって得られるスター型ポリマーの場合には、枝セグメント数は、その多価アルコールに含まれる水酸基数のことである。上記Mxの範囲で、耐熱性、耐衝撃強度、強度、成形性、加工性が良好となる。なお、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ乳酸のMeは各々9600、5200、18700、5800である。

- [0027] なお本発明で示す重量平均分子量(Mw)とはゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)により測定した値をいう。
- [0028] 上述したように、結晶性樹脂(A)がポリ乳酸などの乳酸系樹脂の場合、本発明で使用するスター形ポリマー(B)としては、ポリ乳酸などの乳酸系ポリマーから枝セグメントが構成されたスター形ポリマー(B)、すなわち、スター型乳酸系ポリマーが好ましい。
- [0029] ここで、本発明で示すスター型乳酸系ポリマーとは、スター型ポリマー(B)を構成する枝セグメントが、後述する乳酸由来の単位を含む高分子鎖(以下、「乳酸系セグメント」という。)より構成されているものをいう。
- [0030] 前記スター型乳酸系ポリマーの一枝分子当たりの単位絡み合い点数(Mx)は、2以上20以下であり、好ましくは3以上15以下であり、更に好ましくは4以上10以下である。
- [0031] 本発明で示すスター型乳酸系ポリマーにおける乳酸系セグメントは、乳酸のホモポリマー、および／または、乳酸と共重合可能な他のモノマーと乳酸とのコポリマー、すなわち乳酸系ポリマーから構成されており、複数のセグメントは、互いに同一でも異なってもよい。
- [0032] 乳酸系セグメントとしては、乳酸を主成分とするポリエステルからなるセグメントが好ましい。すなわち、乳酸系セグメントは、乳酸由来の単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは95モル%以上含有しており、もっとも好ましい乳酸系セグメントは、乳酸由

来の単位のみよりなるポリ乳酸からなるセグメント(以下、乳酸由来の単位のみよりなる乳酸系セグメントを「ポリ乳酸セグメント」という。)である。

[0033] 乳酸系セグメントを構成する乳酸由来の単位としては、L-乳酸由来の単位、D-乳酸由来の単位のいずれを含んでもよいが、好ましくはL-乳酸由来の単位またはD-乳酸由来の単位が95モル%、より好ましくはL-乳酸由来の単位またはD-乳酸由来の単位が98モル%、さらに好ましくはL-乳酸由来の単位またはD-乳酸由来の単位が99モル%以上である乳酸系セグメントである。

[0034] 乳酸系セグメントは、乳酸の重縮合、あるいは乳酸の環状二量体であるラクタイドの開環重合によって合成され、該セグメントの性質を著しく損なわない範囲で乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されている。

[0035] 前記乳酸系セグメントとしては乳酸のホモポリマー、すなわちポリ乳酸セグメントが最も好ましい。ポリL-乳酸セグメント中の、D-乳酸由来の単位の量は5%未満、好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満である。また同様にポリD-乳酸セグメントの場合、ポリD-乳酸セグメント中の、L-乳酸由来の単位の量は5%未満、好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満である。なお、本発明では、L-乳酸由来の単位を95モル%以上含んでいるポリ乳酸セグメントをポリL-乳酸セグメント、D-乳酸由来の単位を95モル%以上含んでいるポリ乳酸セグメントをポリD-乳酸セグメントということとする。

[0036] ポリL-乳酸セグメント中の、D-乳酸由来の単位の量、あるいはポリD-乳酸セグメント中の、L-乳酸由来の単位の量が上記範囲内であると、結晶性樹脂(A)、好ましくは乳酸系樹脂、より好ましくはポリ乳酸に、スター型ポリマーをブレンドして得られる結晶性樹脂組成物の結晶化速度を向上させる効果が優れている点で好ましい。

[0037] 乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸(例えば、グリコール酸、カプロン酸等)、脂肪族多価アルコール(例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等)や脂肪族多価カルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸等)、があげられる。なお、乳酸系セグメントを構成する乳酸系ポリマーがコポリマーの場合、ランダムコポリマー、交替コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等のいずれでもよい。

- [0038] またスター型乳酸系ポリマーは、核となる原子または分子である水酸基が3個以上有する多価アルコール(P)に由来のユニット、および枝セグメントである乳酸由来のユニット(q)を含むものが好ましい。
- [0039] この多価アルコール(P)由来のユニットおよび乳酸由来のユニット(q)を含むスター型乳酸系ポリマーは、例えば、水酸基を3個以上有する多価アルコール、乳酸または乳酸の環状二量体であるラクタイド、さらに必要に応じて他のモノマーを重合することによって製造できる。
- [0040] 本発明で示す水酸基を3個以上有する多価アルコールとは、分子内に水酸基を3個以上、好ましくは3～10個、更に好ましくは3～6個で含む化合物である。この水酸基を3個以上有する多価アルコールとしては、例えばトリメチロールプロパン(TMP)、ジトリメチロールプロパン(DTMP)、ペンタエリスリトール(PE)、ジペンタエリスリトール(DPE)、キシリトール(XT)、ネオペンチルグリコール(NPG)、イノシトール(IT)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)、グリセリン(GC)等が挙げられるが、これらの中でも、それ自身の結晶化速度が大きいスター型乳酸系ポリマーが得られ、かつその合成も容易である点で、好ましくは、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリトール、イノシトールであり、更に好ましくはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、イノシトールである。
- [0041] また、本発明で示すスター型乳酸系ポリマーは、対称性を有する多価アルコール、例えば、ペンタエリスリトール由来のユニットを有するスター型ポリマーの場合、スター型ポリマーの構造の対称性が向上することによって、より立体的な絡み合いが形成され、スター型乳酸系ポリマーの結晶化速度が大きくなる。
- [0042] 結晶化速度が大きいスター型ポリマー(B)は、スター型ポリマー(B)を結晶性樹脂(A)にブレンドして得られる結晶性樹脂組成物の結晶化速度を向上させる点で優れた効果を示す。
- [0043] また、スター型乳酸系ポリマーの原料である乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸を単独でまたはこれら両方を任意の割合で混合した混合物で用いてもよいが、好ましくは、乳酸中のL-乳酸含有量が95%、好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上、または乳酸中のD-乳酸含有量が95%、好ましくは98%以上、さらに好ましくは

99%以上である。上記含有量のL-乳酸またはD-乳酸を原料として得られるスター型乳酸系ポリマーを含む本発明の結晶性樹脂組成物は、結晶化速度に優れる。

[0044] 本発明で示すスター型乳酸系ポリマーとしては、前記水酸基を3個以上有する多価アルコール(P)とラクタイドを含む環状エステルとの重合によって得られるものが好ましい。

[0045] 環状エステルとしてはラクタイドのほか、グリコライド、カプロラクトン、1,4-ジオキサンがあげられる。これらは単独、または2種以上で用いてもよい。環状エステル中のラクタイドの重量比が80%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは100%ラクタイドである。

[0046] 前記ラクタイドとしては、L-ラクタイド、D-ラクタイド、メソラクタイドが挙げられ、本発明のスター型乳酸系ポリマーの原料としては、これらを単独でまたは2種以上で用いることができるが、好ましくはL-ラクタイドまたはD-ラクタイドを用いることができる。

[0047] 多価アルコールとラクタイドを含む環状エステルとの重合によるスター型乳酸系ポリマーの製造方法は特に限定されないが、例えば、多価アルコールおよび環状エステルと必要に応じて触媒を共存させ、環状エステルが溶融する温度以上、好ましくは環状エステルの融点+100~50℃の範囲、さらに好ましくは環状エステルの融点+50~30℃の範囲で重合を行う。多価アルコールとラクタイドとの重量比は、ラクタイド100重量部に対して、通常、多価アルコール0.0001~0.01重量部であり、好ましくは0.0002~0.005重量部であり、さらに好ましくは0.0005~0.002重量部である。前記スター型乳酸系ポリマーの製造に用いる触媒としては、例えばオクタン酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)、ジラウリン酸ジブチルスズ、塩化スズ等のスズ系触媒、塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド等のチタン系触媒、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、等の亜鉛系触媒、その他公知公用の触媒が挙げられるが、これらの中でも、好ましくはスズ系触媒であり、さらに好ましくは、オクタン酸スズである。触媒の使用量は、ラクタイド100重量部に対して、通常、触媒0.001~5重量部であり、好ましくは0.003~1重量部であり、さらに好ましくは0.005~0.1重量部である。重合時間は、用いる環状エステルの種類、重合温度、触媒量により異なるが、通常、0.1~24時間、好

ましくは0.5～12時間、さらに好ましくは1～6時間である。重合終了後は公知公用の方法で後処理を行ってスター型乳酸系ポリマーを取り出すことができる。たとえば重合後得られた重合物をクロロホルム等に溶解させて多量のアルコール中で析出させ、ろ過、乾燥をする。

[0048] 本発明にかかる結晶性樹脂組成物とは、前記結晶性樹脂(A)および前記結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)を含む結晶性樹脂組成物のことをいう。その結晶性樹脂(A)とスター型ポリマー(B)との重量比としては、結晶性樹脂(A)/スター型ポリマー(B)=99.999/0.001～1/99であり、好ましくは99.995/0.005～50/50、さらに好ましくは99.998/0.002～90/10であり、より好ましくは99.998/0.002～95/5である(但し、結晶性樹脂とスター型ポリマーの合計を100とする)。結晶性樹脂(A)とスター型ポリマー(B)との重量比が前記範囲内であると、結晶化速度向上に優れた効果が得られる。この際、用いる結晶性樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)は通常、5万～100万、好ましくは10万～50万であり、さらに好ましくは10万～30万である。結晶性樹脂(A)の重量平均分子量が前記範囲内にあると、結晶化速度が大きくなり、本発明の結晶性樹脂組成物の成型加工性、本発明の結晶性樹脂組成物およびその組成物から得られる成形体の耐熱性が向上する。

[0049] なお、結晶性樹脂(A)としてポリ乳酸、スター型ポリマー(B)として枝セグメントがポリ乳酸であるスター型乳酸系ポリマーを使用する場合には、結晶化速度を向上する観点からは、結晶性樹脂(A)とスター型ポリマー(B)との重量比 結晶性樹脂(A)/スター型ポリマー(B)は、通常90/10～99.8/0.2、好ましくは、91/9～99.8/0.2、さらに好ましくは96/4～99.8/0.2、特に好ましくは、99/1～99.8/0.2である。

[0050] 結晶性樹脂(A)がポリL-乳酸の場合には、スター型ポリマー(B)としては、スター型乳酸系ポリマーが好ましいが、このスター型乳酸系ポリマーの中でも、その枝セグメントが乳酸由来の単位のみで構成されているポリ乳酸セグメントであり、かつ、L-乳酸由来の単位を95%以上、さらに好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上、もっとも好ましくは100%含むスター型乳酸系ポリマーがより好ましい。

- [0051] 一方、結晶性樹脂(A)がポリD-乳酸の場合には、スター型ポリマー(B)としては、スター型乳酸系ポリマーが好ましいが、このスター型乳酸系ポリマーの中でも、その枝セグメントが乳酸由来の単位のみで構成されているポリ乳酸セグメントであり、かつ、D-乳酸由来の単位を95%以上、さらに好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上、もっとも好ましくは100%含むスター型乳酸系ポリマーがより好ましい。
- [0052] スター型ポリマー(B)と結晶性樹脂(A)とをブレンドする方法、およびそのブレンドに用いる機器は特に制限されない。例えば、ブレンドに用いる機器としては公知公用の機器を用いることができ、その機器は、バッチ式、連続式のいずれもよい。連続式の機器としては、一般的に押出機が使用できるが、単軸押出機、二軸押出機の何れでも使用可能である。スター型ポリマー(B)と結晶性樹脂(A)とをブレンドして本発明の結晶性樹脂組成物を製造する際には、スター型ポリマー(B)と結晶性樹脂(A)とを直接ブレンドして本発明の結晶性樹脂組成物を製造してもよいし、スター型ポリマー(B)と結晶性樹脂(A)とからマスターバッチを製造し、そのマスターバッチに、更に結晶性樹脂(A)に加えて製造してもよい。
- [0053] 本発明で示す結晶性樹脂組成物は、前述のスター型ポリマーを含んでなる樹脂組成物であり、結晶性樹脂(A)より結晶化速度が大きく優れたものである。
- [0054] 本発明で示す結晶化速度とは、示差走査熱量測定(DSC)分析において、ポリマーを昇温し融解した後、一定速度で所定の温度まで冷却し、その所定の温度でポリマーを保持した際に、その保持をはじめた時点から結晶化のための発熱ピークが最大値となる時点までの時間のことをいう。この時間が短ければ、結晶化速度は大きいこと(高結晶化速度)になる。前記所定の温度とは、測定するポリマーによって適宜選択される。例えば、スター型ポリマーが乳酸由来のユニットにより構成されている場合、パーキンエルマー製DSC-7型でフィルム状のポリマーを5~6mg秤量し、窒素シールしたパンに計り込み、窒素シールされた予め30℃に設定されたDSC測定部に装入した後、100℃/minの昇温速度で昇温し230℃、5分間溶融した後、100℃/minの冷却速度で所定の温度まで冷却し、その所定の温度で保持した時、所定の温度まで冷却された時点から結晶化のための発熱ピークが最大値となる時の時間のことをいう。

- [0055] 前記所定の温度とは、測定するポリマーによって適宜選択され、スター型ポリマーが、乳酸由来のユニットにより構成されている場合、前記所定の温度は100℃であり、プロピレン由来のユニット、あるいはエチレン由来のユニットにより構成されている場合には120～135℃程度が適宜選択される。
- [0056] 本発明に係る結晶性樹脂(A)および結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)を含む結晶性樹脂組成物は、結晶性樹脂(A)そのものよりも結晶化速度が大きいものである。本発明にかかる結晶性樹脂組成物の結晶化速度(V)と結晶性樹脂(A)の結晶化速度(VA)の結晶化速度比(V/VA)は、2以上であり、好ましくは4以上であり、さらに好ましくは5以上である。
- [0057] また、結晶性樹脂(A)がポリ乳酸、スター型ポリマー(B)の枝セグメントが乳酸由来のユニットで構成されている場合、その結晶化速度比(V/VA)は、2以上であり、好ましくは4以上であり、さらに好ましくは5以上である。
- [0058] 本発明の結晶性樹脂組成物、およびそれよりなる成形体においては、本発明の特性を損なわない範囲において必要により、他の樹脂、耐加水分解剤や他の添加剤(熱可塑性樹脂、SBR、NBR、SBS型熱可塑性エラストマー等の各種エラストマー、アンチブロッキング剤、滑剤、離型剤、可塑剤、末端封止剤、静電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑り防止剤、抗菌剤、染料や顔料等)を含んでいてもよい。
- [0059] さらに本発明の結晶性樹脂組成物、およびそれよりなる成形体においては、無機または有機の結晶核剤を含んでいてもよい。無機の結晶核剤としてはタルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト等があげられ、有機の結晶核剤としてはソルビトール系、磷酸エステル系、マレイミド系化合物等が上げられる、これらの中でもタルク、ソルビトール系やマレイミド系化合物が好ましく、さらに好ましくはタルク、マレイミド系化合物である。
- [0060] 核剤の添加量は特に制限されないが、結晶性樹脂組成物100重量部に対して結晶核剤0.1～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～2重量部である。
- [0061] 本発明における結晶性樹脂組成物からなる成形体とは、公知公用の成形加工法に

より得られる成形体を包含する。例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、異型押出成形、インフレ成形、プレス成形などの公知公用の成形加工法によって製造される成形体である。

[0062] 本発明に係る結晶性樹脂組成物からなる成形体は、好ましくは、射出成形、インフレ成形、押し出し成形により得られた成形体である。

[0063] 本発明に係る結晶性樹脂組成物は、結晶化速度が大きいこと、成形加工性(成形サイクルが速くなること)に優れ、その結晶性樹脂組成物からなる成形体は、加熱による耐変形性等に優れる。したがって、本発明に係る結晶性樹脂組成物からは、適当な成形加工法により種々の用途を有する成形体が製造でき、本発明の成形体は、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、箸、割り箸、フォーク、スプーン、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレイ、牛乳・ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトル、炭酸飲料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトル、ビール・ウィスキー等の酒類ドリンク用のボトル、シャンプーや液体石鹸用のポンプ付きまたはポンプなしのボトル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、浄水器カートリッジの包装材、人工腎臓や人工肝臓等の包装材、注射筒の包装材、活性炭(あるいはそれを応用した脱臭材、浄水器交換カートリッジ等)の包装材としても好適に使用することができる。また、本発明に係る結晶性樹脂組成物からなる成形体は、食品・菓子包装用容器、食品用容器、医薬品(例えば塩酸ブロムヘキシン、酢酸トコフェロール等)用容器、生薬(例えば、胃腸薬等)用容器、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用容器、化粧品・香粧品用容器、農薬用容器等として好適に使用することができる。さらに、本発明に係る結晶性樹脂組成物からなる成形体は、例えば、経口医薬品用カプセルまたはその包装材、肛門・腔用座薬用包装材、皮膚・粘膜用貼付剤用包装材、農薬用カプセルまたはその包装材、肥料用カプセルまたはその包装材、種苗用カプセルまたはその包装材等として使用することができる。

[0064] 本発明に係る結晶性樹脂組成物を成形して得られるシート、フィルムは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、

食品用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フレキシブルディスク包装用フィルム、フェンス、海洋用・河川用・湖沼用オイルフェンス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適に使用することができる。本発明の成形体の一態様であるフィルムまたはシートは、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィルム、農薬品用ラップフィルム、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、製版用フィルム、トレーシングフィルム、等に、特に、好適に使用することができる。本発明の成形体の一態様であるフィルムまたはシートは、その特性を活かし、耐熱性、分解性が要求される用途に、特に、好適に使用することができる。

実施例

[0065] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれらに何ら限定されるものではない。

[0066] 尚、本発明の測定値は、下記の方法にて測定した。

[0067] (重量平均分子量(Mw)の測定方法)

ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)により測定した。使用した装置は、Shodex社GPC System-11を用い、ポリスチレンによる通常の検量線法により換算した。なお、GPC測定条件には、AMR社製Plgel(粒子サイズ $5\mu\phi$)のゲルを長さ300mm、径7.5mmのカラムに充填し、クロロホルム溶媒を用いて40℃、1.0ml/minの条件で行った。

[0068] (スター型ポリマーの一枝セグメント当たりの絡み合い点数(Mx)の測定方法)

重量平均分子量(Mw)をスター型ポリマーを構成する枝セグメント数で除した値を更に粘弾性測定によって求めた絡み合い点間分子量(Me)で除して求めた。

[0069] なお、前記枝セグメント数とは、スター型ポリマーを構成する核となる原子又分子に含まれる重合開始点となる官能基の総数をいい、トリメチロールプロパンを用い製造したスター型ポリマーの場合その数は3であり、ペンタエリスリトールを用いた場合は、4とした。また、ポリ乳酸の粘弾性測定によって求めた絡み合い点間分子量(Me)は

5800である。

[0070] (測定用フィルムの製造方法)

樹脂組成物をプレス成形機で240℃、5分間熔融後、同温度で100Kg/cm²の圧力を付与してプレスを行い、2分保持の後予め30℃に保持された別のプレス機に迅速に移動し同じ圧力をかけたまま冷却を行い、十分冷却された10分後に取り出し、厚み約200 μmの測定用フィルムを得た。

[0071] (結晶化速度の測定方法)

パーキンエルマー製DSC-7型で行った。得られた測定用フィルムを5～6mg秤量し、窒素シールしたパンに計り込み、窒素シールされた予め30℃に設定されたDSC測定部に装入した後、100℃/minの昇温速度で昇温し230℃、5分間熔融した。その後100℃/minの冷却速度で100℃まで冷却し、100℃で保持し、熱量変化を測定した。100℃に保持しはじめた時点から結晶化のための発熱ピークが最大値となる時までの時間を測定し、この時間を結晶化速度とした。また結晶化のための発熱量も併せ測定した。

[0072] (スター型乳酸系ポリマー(以下、S-PLAという)の製造)

[製造例1]

L-ラクタイド(Purac製)50.4g、トリメチロールプロパン(東京化成製)335mg、オクタン酸スズ(和光純薬製)0.54mg(0.5wt%キシレン溶液として108mg)を300mlセパラブルフラスコに入れ、窒素を流しながら180℃の条件下で3時間重合を行った。重合終了後、反応物をクロロホルム300mlに溶解させ、メタノール中で攪拌しながら沈殿させて、よく攪拌して残存するL-ラクタイドを除去し、吸引ろ過を行った。メタノールでリンス洗浄をして、60℃、2kPaで24時間乾燥させて、重量平均分子量37800のS-PLA(1)を51.6g得た。M_xは2.2であり、結晶化速度は4.83分、結晶化熱は38.1J/gであった。

[0073] [製造例2]

製造例1のトリメチロールプロパン335mgを113mgに変更した以外は、製造例1と同様な操作を行って、重量平均分子量92400のS-PLA(2)を50.1g得た。M_xは5.3であり、結晶化速度は3.15分、結晶化熱は34.0J/gであった。

[0074] [製造例3]

製造例1のトリメチロールプロパン335mgをペンタエリスリトール(東京化成製)102mgに変更した以外は、製造例1と同様な操作を行って、重量平均分子量99000のS-PLA(3)を50.1g得た。Mxは4.3であり、結晶化速度は5.15分、結晶化熱は33.7J/gであった。

[0075] [製造例4]

製造例1のトリメチロールプロパン335mgをペンタエリスリトール48mgに変更した以外は、製造例1と同様な操作を行って、重量平均分子量152000のS-PLA(4)を46.8g得た。Mxは6.6であり、結晶化速度は2.32分、結晶化熱は34.6J/gであった。

[0076] [実施例1-1]

製造例1で得たS-PLA(1)を10重量部、PLA(1)(三井化学社製ポリ乳酸、銘柄;レイシアH100:重量平均分子量Mw:15.6万、D体含有量2.2%)90重量部をラボプラストミルにて溶融混練して乳酸系樹脂組成物(1-1)を得た。得られた乳酸系樹脂組成物(1-1)を前記方法にて測定用フィルムを作製し、結晶化速度を測定した。

[0077] [実施例1-2、1-3、1-4]

PLA(1)、S-PLA(1)を表1に示す重量部に変更した以外は実施例1-1と同様の操作を行なってそれぞれ乳酸系樹脂組成物(1-2、1-3、1-4)を得、実施例1-1と同様に、測定用フィルムの作製、結晶化速度の測定を行った。

[0078] [実施例1-5]

S-PLA(1)を1重量部、PLA(1)を99重量部に、タルク(富士タルク製)を1重量部加えた以外は実施例1-3と同様の操作を行ない、乳酸系樹脂組成物(1-5)を得た。実施例1-1と同様に、測定用フィルムの作製、結晶化速度の測定を行った。

[0079] [実施例2-1~2-5、3-1~3-6、4-1~4-6]

表1に示す結晶性樹脂、スター型ポリマー、必要に応じてタルクを重量部で実施例1-1に示す方法で結晶性樹脂組成物を得、実施例1-1と同様に、測定用フィルムの作製、結晶化速度の測定を行った。

[0080] 結果を表1にまとめた。

[0081] [比較例1]

PLA(1) (三井化学社製ポリ乳酸、銘柄;レイシアH100:重量平均分子量Mw:15.6万、D体含有量2.2%)を実施例1に示す方法にて測定用フィルムを作成し、結晶化速度を測定した。

[0082] 実施例、比較例における樹脂組成物の組成比および測定結果を表1に示す。

[0083] [表1]

	結晶性樹脂組成物							結晶化 速度比
	結晶性樹脂 (A)		スター型ポリマー (B)		タルク	結晶化速度	$\Delta H_{c-i s o}$	
		重量部		重量部	重量部	分	J/g	V/VA
実施例1-1	PLA (1)	90	s-PLA (1)	10	0	4.65	37.5	2.84
実施例1-2	PLA (1)	95	s-PLA (1)	5	0	4.35	34.9	3.03
実施例1-3	PLA (1)	99	s-PLA (1)	1	0	4.19	33.6	3.15
実施例1-4	PLA (1)	99.5	s-PLA (1)	0.5	0	4.31	34.7	3.06
実施例1-5	PLA (1)	99	s-PLA (1)	1	1	1.65	28.1	8.00
実施例2-1	PLA (1)	90	s-PLA (2)	10	0	4.12	34.5	3.20
実施例2-2	PLA (1)	95	s-PLA (2)	5	0	3.88	34.0	3.41
実施例2-3	PLA (1)	99	s-PLA (2)	1	0	3.70	33.1	3.57
実施例2-4	PLA (1)	99.5	s-PLA (2)	0.5	0	2.54	31.3	5.20
実施例2-5	PLA (1)	99	s-PLA (2)	1	1	1.76	27.9	7.50
実施例3-1	PLA (1)	90	s-PLA (3)	10	0	3.85	33.9	3.43
実施例3-2	PLA (1)	95	s-PLA (3)	5	0	3.69	33.5	3.58
実施例3-3	PLA (1)	99	s-PLA (3)	1	0	3.23	33.5	4.09
実施例3-4	PLA (1)	99.5	s-PLA (3)	0.5	0	3.45	34.1	3.83
実施例3-5	PLA (1)	99.8	s-PLA (3)	0.2	0	4.16	34.7	3.17
実施例3-6	PLA (1)	99	s-PLA (3)	1	1	1.65	28.5	8.00
実施例4-1	PLA (1)	90	s-PLA (4)	10	0	2.95	34.3	4.47
実施例4-2	PLA (1)	95	s-PLA (4)	5	0	2.83	33.0	4.67
実施例4-3	PLA (1)	99	s-PLA (4)	1	0	2.64	33.4	5.00
実施例4-4	PLA (1)	99.5	s-PLA (4)	0.5	0	2.22	37.4	5.95
実施例4-5	PLA (1)	99.8	s-PLA (4)	0.2	0	5.17	34.8	2.55
実施例4-6	PLA (1)	99	s-PLA (4)	1	1	1.55	23.7	8.53
比較例1	PLA (1)	100	—	0	0	13.20	32.0	1.00

結晶化速度比 (V/VA) : 結晶性樹脂組成物の結晶化速度/PLA (1) の結晶化速度

$\Delta H_{c-i s o}$: 結晶化熱量

[0084] [比較例2]

PLA(1)を100℃で2分間、等温結晶化させたものでは、HDT(加熱変形温度、Heat Deflection Temperature)は、66℃であった。また、PLA(1)を100℃で5分間、等温結晶化させると、HDTは80℃であり、100℃で18分間、等温結晶化するとHDTは116℃にまで上がった。

[0085] なお、HDTは、以下のようにして測定した。加熱浴槽の中に、所定の寸法(長さ128mm、厚み3mm、幅8mm)の試験片を長さ100mmの支持ジグに幅方向を垂直に乗せ、中央部に荷重(0.451Pa)をかけた状態で浴槽の温度を上昇させた(2℃/min)。試験片に一定のたわみ(、0.254mm)が生じた時の温度を、荷重たわみ温度(単位:℃)として耐熱性の指標とした。

[0086] [実施例5]

製造例4で得られたペンタエリスリートを骨格とするスター型ポリマーS-PLA(4)とPLA(1)を[実施例1-1]と同様の方法で熔融混練し、S-PLA(4)を0.5%、1%、2%含む3種の乳酸系樹脂組成物を得た。

[0087] これら3種の乳酸系樹脂組成物を、比較例2と同様にして、等温結晶化させる時間を変えてHDTを測定した。その結果、2分間等温結晶化した場合は、HDTは、それぞれ72℃(S-PLA(4):0.5%)、79℃(S-PLA(4):1%)、71℃(S-PLA(4):2%)であった。また、5分間等温結晶化した場合は、それぞれ111℃(S-PLA(4):0.5%)、116℃(S-PLA(4):1%)、112℃(S-PLA(4):2%)となった。

[0088] 同一の等温結晶化時間で比較すると、S-PLA(4)を0.5%、1%、2%含む3種の乳酸系樹脂組成物では、比較例2のPLA(1)に比べて大幅にHDTが向上した。

請求の範囲

- [1] 結晶性樹脂(A)および結晶性樹脂(A)と相溶性を有する高分子を枝セグメントとして有するスター型ポリマー(B)を含む結晶性樹脂組成物であり、
結晶性樹脂(A)とスター型ポリマー(B)との重量比が結晶性樹脂(A)／スター型ポリマー(B) = 99.999／0.001～1／99(但し(A)と(B)との合計量を100とする)であり、かつ
前記結晶性樹脂組成物が、結晶性樹脂(A)よりも大きな結晶化速度を有することを特徴とする結晶性樹脂組成物。
- [2] 前記スター型ポリマー(B)が、結晶性樹脂(A)を枝セグメントとして有するスター型ポリマーであることを特徴とする請求項1記載の結晶性樹脂組成物。
- [3] 前記結晶性樹脂(A)が乳酸系樹脂(A1)であり、かつ、前記スター型ポリマー(B)が乳酸系ポリマーを枝セグメントとして有するスター型乳酸系ポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の結晶性樹脂組成物。
- [4] 前記スター型乳酸系ポリマーが水酸基を3個以上有する多価アルコール(P)由来のユニット(p)および乳酸(Q)由来のユニット(q)を含んでなることを特徴とする請求項3記載の結晶性樹脂組成物。
- [5] 前記スター型乳酸系ポリマーが水酸基を3個以上有する多価アルコール(P)とラクタイドを含む環状エステル(R)の重合によって得られるスター型ポリマーであることを特徴とする請求項3または4に記載の結晶性樹脂組成物。
- [6] 上記乳酸系樹脂(A1)がポリ乳酸であり、上記スター型乳酸系ポリマーを構成する枝セグメントがポリ乳酸であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の結晶性樹脂組成物。
- [7] 請求項1～6のいずれかに記載の結晶性樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/00-C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-277423 A (The Foundation for the Promotion of Industrial Science), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-212269 A (Office Media), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-192446 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 July, 2001 (17.07.01), Full text & WO 2001/30883 A1 & US 6528617 B1 & EP 1148075 A1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2007 (06.04.07)Date of mailing of the international search report
17 April, 2007 (17.04.07)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-100057 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 April, 1996 (16.04.96), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 60-137967 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 July, 1985 (22.07.85), Full text (Family: none)	1-7

<Subject of search>

Claims 1 and 2 include great many "crystalline resins" and "star polymers" within their scopes. However, among these "crystalline resins" and "star polymers", those which are disclosed in the meaning within PCT Article 5 are limited to an extremely small part of the "crystalline resin" and the "star polymer" as claimed. Therefore, these claims are not fully supported in the meaning within PCT Article 6.

Such being the case, a search was made on a part disclosed in and supported by the description, namely a part wherein "the crystalline resin is a lactate resin and the star polymer is a lactate star polymer having a lactate polymer as a branch segment". Regarding claims 3-6, a complete search was made. Regarding claim 7, a search was only made on a part depending on claims 3-6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L23/00-C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-277423 A（財団法人生産技術研究奨励会）2003.10.02, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2003-212269 A（オフィス・メディア株式会社）2003.07.30, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2001-192446 A（三井化学株式会社）2001.07.17, 全文 & W0 2001/30883 A1 & US 6528617 B1 & EP 1148075 A1	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

辰己 雅夫

4 J

2 9 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-100057 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996. 04. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 60-137967 A (日本ペイント株式会社) 1985. 07. 22, 全文 (ファ ミリーなし)	1-7

＜調査の対象について＞

クレーム 1、2 は、非常に多数の「結晶性樹脂」、「スター型ポリマー」を包含している。しかしながら、P C T 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた「結晶性樹脂」、「スター型ポリマー」のごくわずかな部分にすぎず、P C T 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、「結晶性樹脂が乳酸系樹脂であり、スター型ポリマーが乳酸系ポリマーを枝セグメントとして有するスター型乳酸系ポリマーである」ものについて行った。また、クレーム 3～6 については、完全な調査を行った。クレーム 7 については、クレーム 3～6 の従属部分についてのみ調査を行った。