

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988619号  
(P3988619)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 67/04 (2006.01)  
 CO8J 5/18 (2006.01)  
 CO8K 5/05 (2006.01)  
 CO8K 5/09 (2006.01)  
 CO8K 5/10 (2006.01)

CO8L 67/04 ZBP  
 CO8J 5/18 CFD  
 CO8K 5/05  
 CO8K 5/09  
 CO8K 5/10

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-317450 (P2002-317450)  
 (22) 出願日 平成14年10月31日(2002.10.31)  
 (65) 公開番号 特開2004-149692 (P2004-149692A)  
 (43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)  
 審査請求日 平成16年8月23日(2004.8.23)

(73) 特許権者 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 伊藤 由実  
 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合  
 繊株式会社内

審査官 宮本 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸成分(Ⅰ)とジカルボン酸(ⅠⅠa)及びビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を含むジオール(ⅠⅠb)からなるポリエステル成分(ⅠⅠ)を重量比で10:90~90:10の範囲で反応させて得られる乳酸系ポリエステル及びポリ乳酸からなる高分子成分100重量部に対して、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる化合物群から選択された少なくとも一種を0.1~5重量部含むことを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項2】

該高分子成分中のポリ乳酸の含有率が高々99重量%である、請求項1記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】

乳酸系ポリエステルが乳酸成分(Ⅰ)と、セバシン酸、プロピレングリコール及びビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物からなるポリエステル成分(ⅠⅠ)とを重量比で10:90~90:10の範囲で反応させた反応生成物である請求項1又は2に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項4】

脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる化合物群から選択された少なくとも一種がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシス

10

20

テアリン酸アミド、N - オレイルパルミチン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m - キシリレンビスステアリン酸アミド、m - キシリレンビス - 12 - ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 5】

ジカルボン酸 ( I I a ) の合計量に対する脂肪族ジカルボン酸の割合が 30 ~ 100 重量 % の範囲にあり、かつ、ジオール ( I I b ) の合計量に対する脂肪族ジオールの割合が 40 ~ 100 重量 % の範囲にある請求項 1 ~ 4 いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

10

【請求項 6】

厚み 0.3 mm の成形品のヘイズ値が 15 % 以下であり、かつ、示差走査熱量計で 200 から 10 / 分の速度で降温したときに、樹脂の結晶化に伴う発熱ピークが測定されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物よりなり、厚み 0.3 mm の成形品のヘイズ値が 20 % 以下であり、示差走査熱量計で 0 から融点まで 10 / 分の速度で昇温したときに測定される、樹脂の結晶化に伴う発熱量が 15 J / g 以下であることを特徴とする成形品。

20

【請求項 8】

形態がシート状である請求項 7 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸系樹脂組成物及びそれからなる成形品に関する。さらに結晶化速度が高く、耐折強さ及び透明性に優れ、更には非石油系資源である植物を原料とする環境循環型のポリ乳酸系樹脂組成物及びそれからなる透明性、耐熱性に優れた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

30

従来、広く用いられている樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等が知られており、各種容器等の成形品やゴミ袋、包装袋等に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は石油を原料としているため、使用後廃棄する際、焼却により地球上の二酸化炭素を増大させ、地球温暖化を助長させてしまう。また、焼却せずに埋設処理しても、自然環境下で殆ど分解されないために半永久的に地中に残留する。また投棄されたこれらのプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

【0003】

近年、植物由来の原料や微生物により得られる熱可塑性樹脂が注目されている。これらの樹脂は、石油を原料としない、環境循環型の素材であり、焼却しても地球上の二酸化炭素を増大させず、また、焼却せずに埋設処理した場合は、微生物により分解されるため、環境破壊を招くことも少ない。このような樹脂としては、ポリ乳酸やポリヒドロキシ酪酸等があり、特にポリ乳酸はガラス転移点 ( T g ) が最も高く、透明であることなどから、将来性のある素材として、各種成形材料への用途開発が進められている。

40

【0004】

しかしながら、ポリ乳酸の T g は約 60 であり、ポリエチレンテレフタレートに比べると約 15 低く、このため、ポリ乳酸からなる未延伸シートを夏の倉庫内や日当たりの良い室内など高温となる場所で保管あるいは使用すると、軟化、変形してしまう。

【0005】

また、ポリ乳酸は脆く、耐衝撃性が低い。このため、ポリ乳酸からなる成形品は割れやす

50

くなり、またJ I S - P 8 1 1 5による未延伸シートの耐折強さも非常に低いため、例えばポリ乳酸のシートを裁断したり、折り曲げ加工するときにひび割れを生じたりするなど、加工性にも問題がある。

【 0 0 0 6 】

このため、ポリ乳酸からなる成形品の耐熱性を向上させるため、成形品を熱処理して結晶化させる（特開平 9 - 1 2 7 4 8）、あるいは、延伸配向結晶化させる（特開平 7 - 3 0 8 9 6 1）方法が提案されているが、ポリ乳酸は結晶化速度が低く、成形品を熱処理すると不透明になってしまうという問題があり、また延伸配向結晶化による方法では、透明で耐熱性のある成形品ができるが、その形状がシート、フィルム等に限定されてしまうばかりか、このシートから熱成形により成形品を製造する際に、配向結晶化されているために成形しにくいという問題がある。

10

【 0 0 0 7 】

また、特定の結晶核剤をポリ乳酸に添加することで、結晶化速度を高め、加熱結晶化しても透明性を維持する方法が特開平 9 - 2 7 8 9 9 1号公報、特開平 1 1 - 5 8 4 9号公報に開示されているが、ポリ乳酸のもう一つの欠点である脆さの改善についての記載はない。

【 0 0 0 8 】

ポリ乳酸の脆さの改善については、i ) 可塑剤の添加、i i ) 軟質ポリマーのブレンド等の方法が知られている。このi ) 可塑剤の添加については、特開平 4 - 3 3 5 0 6 0号公報、特開平 1 0 - 3 1 6 8 4 6号公報、特開 2 0 0 2 - 5 9 4 9 9号公報、特開 2 0 0 2 - 6 0 6 0 4号公報、特開 2 0 0 2 - 8 0 7 0 3号公報などに記載されている。しかしながら、可塑剤の添加により、ポリ乳酸樹脂は柔らかくなるが、脆さ、特にJ I S - P 8 1 1 5による未延伸シートの耐折強さの増加はわずかであり、折り曲げ加工などを行う際の加工性や、折り曲げた部分の強度は実用レベルにはほど遠い。

20

【 0 0 0 9 】

またi i ) 軟質ポリマーの添加の方法では、特開平 9 - 1 1 1 1 0 7号公報、特開平 9 - 2 7 2 7 9 4号公報、特開平 1 1 - 2 2 2 5 2 8号公報、特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 6号公報などには、ポリ乳酸にポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステルをブレンドすることにより、ポリ乳酸の耐衝撃性を改善することが記載されている。しかしながら、これらの脂肪族ポリエステルとポリ乳酸の相溶性が低いため、透明性が低いものしか得られない。一方脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの共重合ポリエステルをポリ乳酸にブレンドする方法も特開平 1 1 - 1 2 4 4 9 5号公報、特開 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 3号公報に記載されている。この方法によれば、透明性を有し、かつ耐衝撃性を向上させることができるが、耐熱性向上についての記載はない。

30

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】

特開平 9 - 1 2 7 4 8号公報

【 特許文献 2 】

特開平 7 - 3 0 8 9 6 1号公報

【 特許文献 3 】

特開平 9 - 2 7 8 9 9 1号公報

【 特許文献 4 】

特開平 1 1 - 5 8 4 9号公報

【 特許文献 5 】

特開平 4 - 3 3 5 0 6 0号公報

【 特許文献 6 】

特開平 1 0 - 3 1 6 8 4 6号公報

【 特許文献 7 】

特開 2 0 0 2 - 5 9 4 9 9号公報

【 特許文献 8 】

40

50

特開 2 0 0 2 - 6 0 6 0 4 号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 2 - 8 0 7 0 3 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 9 - 1 1 1 1 0 7 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 9 - 2 7 2 7 9 4 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 1 1 - 2 2 2 5 2 8 号公報

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 6 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 1 1 - 1 2 4 4 9 5 号公報

【特許文献 1 5】

特開 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 3 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、結晶化速度が速く、かつ耐折強さが大きく、透明性に優れたポリ乳酸樹脂組成物およびそれからなる耐熱性に優れた成形品を提供することである。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を行ったところ、特定の乳酸系ポリエステル及びポリ乳酸からなる樹脂組成物に対して、特定の結晶核剤を特定量添加することにより、結晶化速度が速く、かつ耐折強さが大きく、透明性に優れたポリ乳酸樹脂組成物が得られ、これから耐熱性に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 3】

すなわち、本発明は、乳酸成分（Ⅰ）とジカルボン酸（ⅠⅠa）及びビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を含むジオール（ⅠⅠb）からなるポリエステル成分（ⅠⅠ）を重量比で 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 の範囲で反応させて得られる乳酸系ポリエステル及びポリ乳酸からなる高分子成分 1 0 0 重量部に対して、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる化合物群から選択された少なくとも一種を 0 . 1 ~ 5 重量部含むことを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物と、これよりなる特定の透明性と熱的性質を有する成形品である。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

乳酸成分（Ⅰ）としては、乳酸、ラクタイド、ポリ乳酸又はポリラクタイドが挙げられる。ラクタイドは、乳酸 2 分子が環状二量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L - 乳酸 2 分子からなる L - ラクタイド、D - 乳酸 2 分子からなる D - ラクタイド、及び D - 乳酸及び L - 乳酸からなる m e s o - ラクタイドが挙げられる。

【0 0 1 5】

L - ラクタイド又は D - ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。従って、用途に応じて 3 種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることにより、乳酸系ポリエステルの特性を調整することができる。例えば、L / D 比又は D / L 比を重量比で 1 0 0 / 0 ~ 9 0 / 1 0、好ましくは 1 0 0 / 0 ~ 9 5 / 5、特に好ましくは 1 0 0 / 0 ~ 9 8 . 5 / 1 . 5 の範囲とすれば、乳酸系ポリエステルとポリ乳酸との混合により製造されるポリ乳酸系組成物も結晶化しやすくなるため好ましい。

【0 0 1 6】

乳酸成分（Ⅰ）としては、ポリ乳酸又はラクタイドを原料として用いることが好ましい。

原料としてポリ乳酸又はラクタイドを用いた場合、得られる乳酸ポリエステルはブロック共重合体となり、透明性に優れ、かつ優れた耐折強さ付与することができる。

【0017】

ポリエステル成分(II)は、ジカルボン酸(IIa)及びジオール(IIb)をエステル反応させて得られる。

【0018】

ジカルボン酸(IIa)としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸；フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸などの炭素原子数4～45のジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸(IIa)は、これらに限定されるものではない。また、これらのジカルボン酸は2種類以上併用して用いることもできる。

【0019】

これらのジカルボン酸(IIa)の中でも、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸又は水添ダイマー酸の如き不飽和結合を有していても良い炭素原子数4～12のジカルボン酸又は不飽和結合を有していても良い炭素原子数20～45のジカルボン酸が好ましい。

【0020】

ジカルボン酸(IIa)として芳香族ジカルボン酸を用いたポリエステルは、ガラス転移点(Tg)が高くなる傾向にあるので、芳香族ジカルボン酸を用いる場合には、耐折強さを損なわない程度の量と材料を選択することが好ましい。ジカルボン酸(IIa)成分の合計量に対する脂肪族ジカルボン酸の割合は、30～100重量%の範囲が好ましい。

【0021】

ジオール(IIb)としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどの炭素原子数2～45の脂肪族ジオール、ビスフェノールAのEO(エチレンオキシド)付加物などの芳香族ジオールが挙げられる。これらのジオールは、2種類以上併用して使用することもでき、ビスフェノールAのEO付加物を含むジオールを使用する。

【0022】

これらのジオールの中でも、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオールおよびダイマージオールから選ばれる少なくとも1種と、ビスフェノールAのEO(エチレンオキシド)付加物の併用が好ましく、特に好ましくは、プロピレングリコールとビスフェノールAのEO(エチレンオキシド)付加物の併用である。

10

20

30

40

50

**【 0 0 2 3 】**

ジオール（ⅠⅠb）成分の合計量に対する脂肪族ジオールの割合は、40～100重量%の範囲が好ましい。

**【 0 0 2 4 】**

ジカルボン酸（ⅠⅠa）及びジオール（ⅠⅠb）をエステル反応させて得られるポリエステル成分（ⅠⅠ）の重量平均分子量には、特に制限がないが、耐折強さが高いポリ乳酸系樹脂組成物を得るためには、分子量を高くする必要がある、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることが更に好ましく、10,000～200,000の範囲にあることがより好ましく、20,000～150,000の範囲にあることが更に好ましく、20,000～100,000の範囲にあることが特に好ましい。

10

**【 0 0 2 5 】**

分子量100,000以上の高分子量ポリエステル成分（ⅠⅠ）は、ジカルボン酸（ⅠⅠa）及びジオール（ⅠⅠb）をエステル反応させて得られるポリエステルに、さらに、鎖伸長剤として酸無水物あるいはポリイソシアネートを反応させることにより、製造することができる。本発明で使用するポリエステル成分（ⅠⅠ）は、このようにポリイソシアネートを鎖伸長剤として用いて得られるポリイソシアネート変性ポリエステルをも包含する。

**【 0 0 2 6 】**

次に、乳酸系ポリエステルについて説明する。本発明の乳酸系ポリエステルは、乳酸成分（Ⅰ）と、ジカルボン酸（ⅠⅠa）及びジオール（ⅠⅠb）からなるポリエステル成分（ⅠⅠ）とを重量比で（Ⅰ）：（ⅠⅠ）＝90：10～10：90、好ましくは60：40～10：90、より好ましくは50：50～10：90、特に好ましくは50：50～15：85で反応させて得られる乳酸系ポリエステルである。

20

**【 0 0 2 7 】**

乳酸系ポリエステルは、その重量平均分子量が10,000以上のものが好ましい。さらに、ポリ乳酸系樹脂組成物の耐折強度向上のためには、重量平均分子量が20,000～200,000の範囲のものが好ましく、30,000～200,000の範囲のものがより好ましい。一方、分子量の上限は特にないが、一般的に20万以下であり、使用しやすさから150,000以下である。

**【 0 0 2 8 】**

本発明の乳酸系ポリエステルの製造方法としては、例えば、（1）ラクタイドとポリエステル成分（ⅠⅠ）とを、重合触媒の存在下で反応させる方法、（2）乳酸を重縮合してポリ乳酸を得、該ポリ乳酸をポリエステル成分（ⅠⅠ）存在下で更に脱水、重縮合することによってポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法、（3）乳酸又はラクタイドから得られたポリ乳酸とポリエステル成分（ⅠⅠ）とをエステル交換触媒の存在下、溶融混練することによりポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法などが挙げられる。

30

**【 0 0 2 9 】**

また、乳酸成分（Ⅰ）とポリエステル成分（ⅠⅠ）を単に混合あるいは混練しただけではこれらの成分が十分に相溶しないため、得られるポリ乳酸系樹脂組成物の透明性が悪化する。このため、上記のように乳酸成分（Ⅰ）とポリエステル成分（ⅠⅠ）を意図的に反応させることが必要である。

40

**【 0 0 3 0 】**

以上述べた乳酸系ポリエステルとポリ乳酸からなる高分子成分中のポリ乳酸の含有率は高々99重量%、好ましくは30重量%～97重量%、更に好ましくは50重量%～95重量%、特に好ましくは60重量%～95重量%である。ポリ乳酸の含有率が99%を超えると得られるポリ乳酸系樹脂組成物の耐折強さが低下する。

**【 0 0 3 1 】**

次に透明核剤について説明する。本発明では、ポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化速度を高め、かつ該組成物から透明性、耐熱性に優れた成形品を得るために透明核剤を添加する必要

50

がある。本発明において用いられる透明核剤は、ポリ乳酸及び乳酸系ポリエステルとの相溶性が良好である必要があり、かつポリ乳酸及び乳酸系ポリエステルからなるポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化速度を高め、かつ、結晶化した時は透明性を維持するものでなければならない。このような透明核剤としては、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルが挙げられる。

#### 【0032】

本発明で用いられる脂肪族カルボン酸アミドとしては、通常アミド結合と呼ばれる結合を有する化合物であり、融点が40～300の脂肪族カルボン酸アミドであれば、特に制限されない。特に融点が200未満のものであれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と熔融状態で混合できるため、分散性がよく好ましい。さらに融点が150～200であれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と一軸押出機で熔融混合する際、脂肪族カルボン酸アミドが液化することによるポリ乳酸系樹脂組成物のくい込み不良がなく、特に好ましい。本発明における脂肪族カルボン酸アミドとしては、脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類、N-置換尿素類が挙げられる。

10

#### 【0033】

脂肪族カルボン酸アミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族モノカルボン酸アミド類；N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘニン酸アミドのようなN-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族ビスカルボン酸アミド類；N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N,N'-ジステアリルテレフタル酸アミドのようなN-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類；N-ブチル-N-ステアリル尿素、N-プロピル-N-ステアリル尿素、N-ステアリル-N-ステアリル尿素、N-フェニル-N-ステアリル尿素、キシリレンビスステアリル尿素、トリレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素のようなN-置換尿素類が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

20

30

#### 【0034】

この中でも、脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。

40

#### 【0035】

本発明で透明核剤として用いる脂肪族カルボン酸塩としては、融点が40～300の脂肪族カルボン酸塩であれば、特に制限されない。特に融点が200未満のものであれ

50

ば、ポリ乳酸系樹脂組成物と熔融状態で混合できるため、分散性がよく好ましい。さらに融点が150 ~ 200 であれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と一軸押出機で熔融混合する際、脂肪族カルボン塩が液化することによるポリ乳酸系樹脂組成物のくい込み不良がなく、特に好ましい。本発明で使用する脂肪族カルボン酸塩は下記一般式(1)に示される化合物を包含する。

【0036】

【化1】



(Rは、炭素原子数10 ~ 40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ベリリウム、バリウム、銅、ニッケル、鉛、タリウム、亜鉛及び銀である。)

【0037】

脂肪族カルボン酸塩の具体例としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸水素カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸銀等のラウリン酸塩；ミリスチン酸リチウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸水素カリウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸銀等のミリスチン酸塩；パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉛、パルミチン酸タリウム、パルミチン酸コバルト等のパルミチン酸塩；オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸鉛、オレイン酸タリウム、オレイン酸銅、オレイン酸ニッケル等のオレイン酸塩；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸タリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸ベリリウム等のステアリン酸塩；イソステアリン酸ナトリウム、イソステアリン酸カリウム、イソステアリン酸マグネシウム、イソステアリン酸カルシウム、イソステアリン酸バリウム、イソステアリン酸アルミニウム、イソステアリン酸亜鉛、イソステアリン酸ニッケル等のイソステアリン酸塩；ベヘニン酸ナトリウム、ベヘニン酸カリウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸バリウム、ベヘニン酸アルミニウム、ベヘニン酸亜鉛、ベヘニン酸ニッケル等のベヘニン酸塩；モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸ニッケル等のモンタン酸塩等が挙げられる。

【0038】

これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。特に、ステアリン酸の塩類やモンタン酸の塩類が好適に用いられ、特に、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウムが好適に用いられる。

【0039】

本発明で透明核剤として用いる脂肪族アルコールとしては、融点が40 ~ 300 の脂肪族モノアルコール及び脂肪族多価アルコールであり、一般式(2)で示される化合物である。特に融点が200 未満のものであれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と熔融状態で混合できるため、分散性がよく好ましい。さらに融点が150 ~ 200 であれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と一軸押出機で熔融混合する際、脂肪族アルコールが液化することによるポリ乳酸系樹脂組成物のくい込み不良がなく、特に好ましい。

【0040】

【化2】



(Rは、炭素原子数が6 ~ 40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐若しくは環

10

20

30

40

50

状の炭化水素基であり、X は、水素原子又は水酸基)

【0041】

脂肪族アルコールの具体例としては、例えば、脂肪族モノアルコール類、脂肪族多価アルコール類、環状アルコール類が挙げられる。例えば、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の脂肪族モノアルコール類；1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール等の脂肪族多価アルコール類；シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等の環状アルコール類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。特に脂肪族モノアルコール類が好適に用いられ、特にステアリルアルコールが好適に用いられる。

10

【0042】

本発明で透明核剤として用いられる脂肪族カルボン酸エステルには、融点が40 ~ 300の脂肪族カルボン酸エステルであり、下記一般式(3)で表される脂肪族モノカルボン酸エステル、一般式(4)で表されるエチレングリコールモノエステル及びエチレングリコールジエステル、一般式(5)で表されるグリセリンモノエステル、グリセリンジエステル及びグリセリントリエステルが包含される。特に融点が200未満のものであれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と熔融状態で混合できるため、分散性がよく好ましい。さらに融点が150 ~ 200であれば、ポリ乳酸系樹脂組成物と一軸押出機で熔融混合する際、脂肪族カルボン酸エステルが液化することによるポリ乳酸系樹脂組成物のくい込み不良がなく、特に好ましい。

20

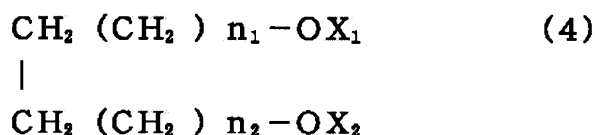
【0043】

【化3】



【0044】

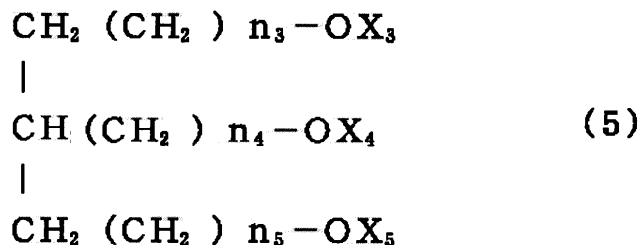
【化4】



30

【0045】

【化5】



40

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、炭素原子数が10~40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>は水素原子又は炭素原子数2~40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の少なくとも一つは、炭素原子数2~40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>の少なくとも一つは、炭素原子数1~40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基である。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>、n<sub>5</sub>は0~4の整数であり、同じであっても異なってもよい。)

【0046】

50

脂肪族カルボン酸エステル具体例としては、例えば、ラウリン酸セチルエステル、ラウリン酸フェナシルエステル、ミリスチン酸セチルエステル、ミリスチン酸フェナシルエステル、パルミチン酸イソプロピリデンエステル、パルミチン酸ドデシルエステル、パルミチン酸テトラドデシルエステル、パルミチン酸ペンタデシルエステル、パルミチン酸オクタデシルエステル、パルミチン酸セチルエステル、パルミチン酸フェニルエステル、パルミチン酸フェナシルエステル、ステアリン酸セチルエステル、ベヘニン酸エチルエステル等の脂肪族モノカルボン酸エステル類；モノラウリン酸グリコール、モノパルミチン酸グリコール、モノステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのモノエステル類；ジラウリン酸グリコール、ジパルミチン酸グリコール、ジステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのジエステル類；モノラウリン酸グリセリンエステル、モノミリスチン酸グリセリンエステル、モノパルミチン酸グリセリンエステル、モノステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのモノエステル類；ジラウリン酸グリセリンエステル、ジミリスチン酸グリセリンエステル、ジパルミチン酸グリセリンエステル、ジステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのジエステル類；トリラウリン酸グリセリンエステル、トリミリスチン酸グリセリンエステル、トリパルミチン酸グリセリンエステル、トリステアリン酸グリセリンエステル、パルミトジオレイン、パルミトジステアリン、オレオジステアリン等のグリセリンのトリエステル類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。この中でもエチレングリコールのジエステル類が好適であり、特にエチレングリコールジステアレートが好適に用いられる。

10

#### 【0047】

20

これらの化合物の高分子成分に対する添加量は、高分子成分100重量部に対して、0.1～5重量部であり、好ましくは、0.3～2重量部、さらに好ましくは0.5～1.5重量部、最も好ましくは0.8～1.2重量部である。0.1重量部より小さいと、透明核剤としての効果が不十分となり、ポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化速度が低くなるばかりか、結晶化したときの透明性も悪化する。逆に5重量部より大きくなると、さらなる透明核剤としての効果は得られなくなるばかりか、透明結晶核剤が樹脂に完全に溶解しないため、ポリ乳酸系樹脂組成物の透明性が悪化する。

#### 【0048】

本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物には、目的（例えば、引張強度、耐熱性、耐候性等の向上）に応じて各種添加剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料等滑剤）などを添加することができる。例えば、Tダイ成形、インフレーション成形等、フィルムやシートの成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤を添加することが推奨される。

30

#### 【0049】

無機添加剤としては、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカが好適である。又、これ等は一様又は二種以上の混合物として用いることもできる。

無機添加剤の添加量は、一般的には、高分子成分（A）100重量部に対し0.05～15重量部であり、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部がよい。その添加量は目的とするシート、フィルム成形時の成形性、得られたフィルムの耐ブロッキング性、フィルムの滑り性が良好となる最適量が適宜選択される。

40

#### 【0050】

本発明の乳酸系樹脂組成物は、乳酸系ポリエステルとポリ乳酸からなる高分子成分と透明結晶核剤を、場合によっては他の添加剤とともに、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法により製造することができる。本発明のポリ乳酸系樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

#### 【0051】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物のヘイズは、厚さ0.3mmの成形品で測定した値で、1

50

5 % 以下であり、好ましくは 10 % 以下、更に好ましくは 7 % 以下、特に好ましくは 5 % 以下である。さらに、このポリ乳酸系樹脂組成物を示差走査熱量計で 200 から 10 / 分で降温したときに、樹脂の結晶化に伴う発熱ピークが測定される。この発熱量 ( H ) は、好ましくは 1 J / g 以上、特に好ましくは 5 J / g 以上である。発熱ピークが出ない場合は、この樹脂組成物から耐熱性のある成形品を得ることは難しい。

#### 【0052】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から、透明性、耐熱性に優れた成形品が得られる。この成形品のヘイズは、厚さ 0.3 mm の成形品で測定した値で、20 % 以下であり、好ましくは 17 % 以下、更に好ましくは 12 % 以下、特に好ましくは 7 % 以下である。この成形品は、示差走査熱量計で 0 から融点まで 10 / 分で昇温したときに、樹脂の結晶化に伴う発熱ピークが測定される。この発熱量 ( H ) は 15 J / g 以下であり、好ましくは 10 J / g 以下、特に好ましくは 5 J / g 以下である。この発熱量が 15 J / g を超えると耐熱性が低下する。

10

#### 【0053】

次に、本発明の目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法について以下に説明する。本発明は、前述したポリ乳酸系樹脂組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる事で、透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法である。成形方法としては、一般に射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等の通常の方法が挙げられるが、本発明で示すポリ乳酸系樹脂組成物においては、いずれの成形方法にも適応でき、何ら制限はない。但し、成形時、又は成形後において、成形体を何らかの方法（例えば、熱処理）で結晶化させる必要がある。ポリ乳酸系樹脂組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる具体例としては、例えば、成形時に該組成物の熔融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法（以下、金型内結晶化法という）、及び該組成物の非晶性の成形体を熱処理する方法（以下、後結晶化法という）を挙げることができる。この金型内結晶化法及び後結晶化法では、成形体を結晶化する際の最適の温度条件は異なる。

20

#### 【0054】

金型内結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物の示差走査熱量分析における結晶化開始温度から、結晶化終了温度までの温度範囲が好ましく、結晶化ピークの頂点付近の温度がより好ましい。結晶化開始温度より高い温度では、結晶化速度が著しく小さくなり、生産性、操作性が悪くなったり、さらには結晶化しなくなり、目的とする成形品が得られない場合があり、逆に結晶化終了温度より低い温度では結晶化速度が著しく小さく、目的とする成形品が得られない場合がある。この方法では、金型内の保持時間は、該組成物によっても異なるが、金型内で、成形品が十分に結晶化するにたる時間以上であれば、特に制限はない。

30

#### 【0055】

一方、後結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物のガラス転移点 ( T<sub>g</sub> ) から融点 ( T<sub>m</sub> ) までの温度範囲、より好ましくは、( T<sub>g</sub> + 5 ) から ( T<sub>m</sub> - 20 ) 、さらに好ましくは ( T<sub>g</sub> + 10 ) から ( T<sub>m</sub> - 40 ) までの温度範囲がよい。設定温度が T<sub>m</sub> より高い場合は、短時間で結晶化させても透明性を損ねたり、形状が歪んだりする場合があります、さらに長時間加熱すると融解する場合があります。逆に T<sub>g</sub> より低い温度では、結晶化速度が著しく小さく、目的とする結晶性の成形品が得られない場合がある。この方法では成形体を熱処理する時間は、組成物により異なるが、成形品が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限されない。

40

#### 【0056】

以下に、本発明に係る、成形体に透明性と結晶性を同時に付与することができる成形体の成形方法の態様を説明する。

#### 【0057】

##### 1. 射出成形（金型内結晶化法）

射出成形（金型内結晶化法）においては、例えば、ポリ乳酸系樹脂組成物のペレットの溶

50

融物を、結晶化開始温度（１３５）から結晶化終了温度（６５）の温度範囲内に保持された金型内に充填し保持することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。

【００５８】

２．射出成形（後結晶化法）

射出成形（後結晶化法）においては、例えば、ポリ乳酸系樹脂組成物を用いて金型温度２０で成形して得られた非晶性な成形体を、 $T_g$ （５９）から $T_m$ （１６３）の温度範囲内の雰囲気下に保持したり、又は適当な熱媒体と接触させることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する射出成形体を成形することができる。

【００５９】

３．押出成形（後結晶化法）

押出成形（後結晶化法）においては、例えば、ポリ乳酸系樹脂組成物を、一般的なＴダイ押出成形機で成形した非晶性のフィルムやシートを、 $T_g$ （５９）から $T_m$ （１６３）の範囲内に保持されたオープン（加熱炉）中や温水中に連続的に通過させ熱処理したり、あるいはバッチ的に熱処理したりすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するシートやフィルムを成形することができる。

【００６０】

４．ブロー成形（後結晶化法）

ブロー成形（後結晶化法）においては、ポリ乳酸系樹脂組成物を、一般的なブロー成形機で溶融して金型に充填することにより非晶性な予備成形体を得た後、得られた予備成形体をオープン（加熱炉）中で加熱した後に、 $T_g$ （５９）から $T_m$ （１６３）の範囲内に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するブローボトルを成形することができる。ここで、圧力空気として、高温〔例えば、室温（２５）以上から $T_m$ （１６３）以下の温度〕のものをを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【００６１】

５．真空成形・真空圧空成形（金型内結晶化法）

上記の押出成形と同様な方法により成形した非晶性なフィルムを、一般的な真空成形機により、結晶化開始温度（１３５）から結晶化終了温度（６５）の範囲内に保持された金型内で真空成形又は真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。ここで、圧力空気として、高温〔例えば、室温（２５）以上から $T_m$ （１６３）以下の温度〕のものをを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【００６２】

６．真空成形・真空圧空成形（結晶性フィルムの真空成形）

上記の押出成形と同様な方法により成形した結晶性のフィルムを、真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。以上のような成形方法により成形して得られた本発明のポリ乳酸系樹脂組成物成形体は、結晶性と透明性を併有し、高い耐熱性を有する。

【００６３】

本発明の透明性、結晶性（耐熱性）及び耐折強さを有するポリ乳酸系樹脂組成物成形体は、公知、公用の成形法で得られる射出成形品、フィルム、袋、チューブ、シート、カップ、ボトル、トレイ、糸等を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関して何ら制限はない。

【００６４】

具体的には、本発明の成形体は、食品包装用袋、食器やフォーク及びスプーン等の食品用の容器やトレイ、乳製品や清涼飲料水及び酒類等用のボトル、ラップフィルム、化粧品容器、ゴミ袋、かさ、テント、防水シート、（粘着）テープ、エアーマット、漂白剤用の容器、液体洗剤類用のボトル、医療器具や医療材料用の容器や包装材、医薬品用容器や包装材、つり糸、魚網、農業用品の容器や包装材及びカプセル、肥料用の容器や包装材及びカ

10

20

30

40

50

プセル、種苗用の容器や包装材及びカプセル、農園芸用フィルム、製品包装用フィルム、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム等に用いることができる。この他、本発明の方法で得られるフィルムやシートは、紙や他のポリマー等の他の材質のシートと、接着剤や熱融着によるラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。

#### 【0065】

特に、従来、ポリ乳酸やポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体のような透明性に優れている脂肪族ポリエステル系の非晶性のフィルムを、例えば、紙等に熱ラミネーションした場合、ラミネーション時の熱により、結晶化し、不透明になるという問題があった。したがって、透明性が要求される用途の場合、熱ラミネーション時の熱処理条件を限定したり、接着剤を用いるラミネーション方法が好ましく用いられ、さらには、透明性と耐熱性を要求される用途の場合は、該樹脂組成物を用いることはできなかった。

10

#### 【0066】

しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いた場合、例えば、透明な非晶性フィルムをそのまま紙等に熱ラミネーションし、紙等への貼り合わせと該組成物の結晶化を同時に行ってもよい。また、一旦熱ラミネーションした積層体をさらに熱処理して結晶化させてもよい。いずれの条件下でも、その透明性を維持し、さらには、耐熱性を付与した積層体を得ることができる。本発明の成形品を得るためには、成形後、示差走査熱量計により測定されるポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化温度付近で加熱結晶化する必要がある。その方法については特に共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなる多層フィルムや本発明のポリ乳酸系樹脂組成物と他種のポリマーからなる多層フィルムを、高い生産性で製造することができる。

20

#### 【0067】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0068】

実施例で行った測定は以下の通りである。

##### (分子量測定)

30

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置(以下、GPCと省略する。東ソー株式会社製HLC8120、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒)によりポリスチレン標準サンプルとの比較で測定した。

#### 【0069】

(透明性測定; 以下、「ヘイズ」と省略する。)

厚さ約0.3mmのシートについて、

ヘイズメーター(日本電色工業株式会社製NDH-2000)にて測定した。

#### 【0070】

(耐折回数)

厚さ約250μmのシートを用い、MIT耐撓疲労試験機((株)東洋精機製作所)により、JIS P-8115に基づいて測定した。尚、耐折強さは耐折回数の常用対数である。

40

#### 【0071】

(降温結晶化温度( $T_c'$ )と発熱量( $H$ ))

パーキンエルマー社製示差走査熱量計(DSC-7)に、樹脂組成物を約10mg入れ、200℃まで昇温し、5分間保持する。その後10℃/分で0℃まで降温したときに測定される発熱ピーク温度である。そして発熱量( $H$ )はこのピークとベースラインとで囲まれる面積から求めた。

#### 【0072】

(昇温結晶化温度( $T_c$ )と発熱量( $H$ ))

50

パーキンエルマー社製示差走査熱量計（DSC-7）に、樹脂組成物を約10mg入れ、0 から10 /分で200 まで昇温したときに測定される発熱ピーク温度である。そして発熱量（H）はこのピークとベースラインとで囲まれる面積から求めた。

#### 【0073】

（成形品の耐熱性）

60 の恒温槽に2時間入れたときの成形品の変形を目視にて評価した。

：変形小

×：変形大

#### 【0074】

製造例1（乳酸系ポリエステルP-1の合成）

10

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ダイマー酸1モル当量とプロピレングリコール1.4モル当量を仕込み、窒素気流下で150 から1時間に10 ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220 まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシド70ppmを添加し、0.1kPaまで減圧して3時間攪拌して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（Mn）が18,000、重量平均分子量（Mw）が30,000の脂肪族ポリエステルを得た。この脂肪族ポリエステル20重量部及びL-ラクタイド80重量部をセパラブルフラスコに入れ、180 で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、180 で3.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート500ppmを添加して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（Mn）が29,000、重量平均分子量（Mw）が57,000、ガラス転移点（Tg）が53 の乳酸系ポリエステル（P-1）を得た。

20

#### 【0075】

製造例2～6（乳酸系ポリエステルP-2～P-6の合成）

ジカルボン酸、ジオール、ラクタイドの種類、添加量を表1～3のように変えた以外は、製造例1と同様にして、乳酸系ポリエステル（P-2～P-6）を合成した。

各ポリマーの数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ガラス転移点（Tg）についても表1～3に示す。

#### 【0076】

製造例7（乳酸系ポリエステル組成物P-7の作製）

30

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ダイマー酸1モル当量とプロピレングリコール1.4モル当量を仕込み、窒素気流下で150 から1時間に10 ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220 まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシド70ppmを添加し、0.1kPaまで減圧して3時間攪拌して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（Mn）が18,000、重量平均分子量（Mw）が30,000の脂肪族ポリエステルを得た。この脂肪族ポリエステル20重量部とL体とD体の重量比（L/D）が100/0のポリ乳酸80重量部を二軸混練機（日本製鋼所、TEX30 ）を用い、230 で混練し、乳酸系ポリエステル組成物（P-7）を得た。このポリエステル樹脂組成物の数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ガラス転移点（Tg）を表4に示す。

40

#### 【0077】

比較例1

ポリ乳酸90重量部、乳酸系ポリエステル（P-1）10重量部、及び透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド（日本油脂（株）、アルフローAD-212）1重量部を東洋精機社製ラボプラストミルに供給し、Tダイより押し出して、厚さ約300μmのシートを作製した。ヘイズは3.5%、耐折性は320回。降温結晶化温度（Tc'）は101 であり、その発熱量（H）は6.4J/gであった。そしてこのシートを100 で5分間熱処理した後のヘイズは9.5%であり、昇温結晶化温度（Tc）は84 、その発熱量（H）は3J/gであった。そしてこのシートを60 の恒温槽中に2時間入れておいたところ、変形はみられず良好であった。

50

【 0 0 7 8 】

実施例 1, 2、比較例 2 ~ 1 0

ポリ乳酸、乳酸系ポリエステル、透明核剤の種類、添加量を表 5 ~ 表 8 のように変えた以外は比較例 1 と同様に実施した。評価結果を表 5 ~ 表 8 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

		製造例 1	製造例 2
ポリエステル	グリコール	プロピレン グリコール	プロピレン グリコール
	組成比(モル比)	—	—
	ジカルボン酸	ダイマー酸	ダイマー酸
	組成比(モル比)	—	—
	Mw	30000	30000
	Mn	18000	18000
ラクタイド	L/D	100/0	100/0
ポリエステル /ラクタイド重量比		20/80	8/92
乳酸系 ポリエステル	Mw	57000	80000
	Mn	29000	39000
	Tg(°C)	53	52
	ポリマー名	P-1	P-2

10

20

【 0 0 8 0 】

【表 2】

		製造例 3	製造例 4
ポリエステル	グリコール	プロピレン グリコール	プロピレン グリコール
	組成比(モル比)	—	—
	ジカルボン酸	ダイマー酸	セバシン酸
	組成比(モル比)	—	—
	Mw	30000	78000
	Mn	18000	41000
ラクタイド	L/D	100/0	100/0
ポリエステル /ラクタイド重量比		92/8	50/50
乳酸系 ポリエステル	Mw	33000	102000
	Mn	17000	58000
	Tg(°C)	53	53
	ポリマー名	P-3	P-4

30

40

【 0 0 8 1 】

【表 3】

		製造例 5	製造例 6
ポリエステル	グリコール	プロピレングリコール/ビスフェノールAのEO付加物	プロピレングリコール/ビスフェノールAのEO付加物
	組成比(モル比)	40/60	30/70
	ジカルボン酸	セバシン酸	セバシン酸
	組成比(モル比)	—	—
	Mw	46000	50000
	Mn	25000	28000
ラクタイド	L/D	70/30	100/0
ポリエステル/ラクタイド重量比		50/50	50/50
乳酸系 ポリエステル	Mw	51000	60000
	Mn	27000	31000
	Tg(°C)	55	57
	ポリマー名	P-5	P-6

10

【 0 0 8 2 】

20

【 表 4 】

		製造例 7
ポリエステル	グリコール	プロピレングリコール
	組成比(モル比)	—
	ジカルボン酸	ダイマー酸
	組成比(モル比)	—
	Mw	30000
	Mn	18000
ポリ乳酸	L/D	100/0
ポリエステル/ラクタイド重量比		20/80
乳酸系 ポリエステル	Mw	49000
	Mn	28000
	Tg(°C)	57
	ポリマー名	P-7

30

【 0 0 8 3 】

【 表 5 】

	比較例 1	比較例 2
ポリ乳酸添加量 (重量部)	90	90
乳酸系ポリエステル 添加量(重量部)	P-1 10	P-4 10
透明核剤	エチレンビス ラウリン酸アミ ド	エチレンビス ラウリン酸アミ ド
添加量(重量部)	1	1
ヘイズ(%)	3.5	6.0
耐折回数(回)	320	520
Tc'(°C)	98	102
$\Delta H(J/g)$	7.0	7.3
熱処理	100°C、 5分	100°C、 5分
ヘイズ(%)	9.5	11.8
Tc(°C)	84	86
$\Delta H(J/g)$	3	2
耐熱性	○	○

10

20

【 0 0 8 4 】

【 表 6 】

	実施例 1
ポリ乳酸添加量 (重量部)	90
乳酸系ポリエステル 添加量(重量部)	P-5 10
透明核剤	エチレンビス ラウリン酸アミ ド
添加量(重量部)	1
ヘイズ(%)	6.0
耐折回数(回)	250
Tc'(°C)	99
$\Delta H(J/g)$	7.4
熱処理	100°C、 5分
ヘイズ(%)	7.2
Tc(°C)	83
$\Delta H(J/g)$	7.4
耐熱性	○

30

40

【 0 0 8 7 】

【 表 7 】

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリ乳酸添加量 (重量部)	100	100	90	90	90
乳酸系ポリエステル 添加量(重量部)	—	—	P-4	P-2	P-3
透明核剤	—	エチレンビス ラウリン酸アミド	—	エチレンビス ラウリン酸アミド	エチレンビス ラウリン酸アミド
添加量(重量部)	0	1	0	1	1
ヘイズ(%)	2.1	1.6	6.2	6.4	28.6
耐折回数(回)	0	3	710	50	980
T <sub>c</sub> '(°C)	検出されず	97	検出されず	99	—
ΔH(J/g)	—	12.1	—	10.0	—
熱処理	100°C、 5分	100°C、 5分	100°C、 5分	100°C、 5分	—
ヘイズ(%)	2.9	3.1	7.8	7.9	—
T <sub>c</sub> (°C)	117	83	115	83	—
ΔH(J/g)	33.1	6.8	29.2	5.8	—
耐熱性	×	○	×	○	—

10

【 0 0 8 8 】

20

【 表 8 】

	実施例 2	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ポリ乳酸添加量 (重量部)	90	90	90	90
乳酸系ポリエステル 添加量(重量部)	P-6	P-4	P-4	P-7
透明核剤	エチレンビス ラウリン酸アミド	エチレンビス ラウリン酸アミド	エチレンビス ラウリン酸アミド	エチレンビス ラウリン酸アミド
添加量(重量部)	1	0.05	7	1
ヘイズ(%)	12.5	6.8	20.5	14.5
耐折回数(回)	150	630	180	275
T <sub>c</sub> '(°C)	100	検出されず	—	99
ΔH(J/g)	6.1	0	—	7.5
熱処理	100°C、 5分	100°C、 5分	—	100°C、 5分
ヘイズ(%)	18.4	30.8	—	19.2
T <sub>c</sub> (°C)	81	99.8	—	82
ΔH(J/g)	5.1	4.8	—	4.3
耐熱性	○	○	—	○

30

【 0 0 8 9 】

実施例のポリ乳酸系樹脂組成物は、ヘイズ 15% 以下と透明であり、かつ当該組成物から得られるシートの耐折回数も 100 回以上と割れにくい。結晶化速度も速く、加熱処理によりヘイズ 20% 以下の比較的透明で耐熱性が良好な成形品を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

一方、比較例においては、乳酸系ポリエステル及び透明核剤を添加しない場合は耐折回数は 0 回と堅くて脆く、また耐熱性が低い成形品しか得られない(比較例 3)。また、乳酸系ポリエステルの添加しない場合は、耐熱性のある成形品が得られるが、耐折回数は 3 回と、樹脂の脆さは改善されていない(比較例 4)。さらに、透明結晶核剤を添加しない場合は、耐折回数は 500 回以上と脆さは改善されているが、耐熱性のある成形品は得られ

40

50

ない（比較例 5）。

【0091】

さらに、乳酸系ポリエステルにおいて、ポリエステル／ラクタイドの比率が10／90未満の場合は、得られるポリ乳酸系樹脂組成物の耐折回数が低下する（比較例 6）。一方、90／10を超える場合は、ポリ乳酸との相溶性が低下するため、ポリ乳酸系樹脂組成物のヘイズが高くなってしまう（比較例 7）。

【0092】

また、透明結晶剤の添加量が0．1重量％未満の場合は結晶性が低くなり、かつ成形品を熱処理すると透明性が悪化してしまう（比較例 8）。

さらに5重量％を超える場合は、ポリ乳酸系樹脂組成物の透明性が低下する（比較例 9） 10

【0093】

【発明の効果】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は結晶化速度が高く、耐折強さ及び透明性に優れており、このポリ乳酸系樹脂組成物からは透明で耐熱性に優れた成形品を得ることができる。従って、このポリ乳酸系樹脂組成物はおよびそれからなる成形品は、各種容器やトレイ、更にはクリアケース、カレンダー立て等の用途に好適である。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 K 5/20 (2006.01) C 0 8 K 5/20  
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 1 2 4 4 9 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 7 8 9 9 1 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 0 5 8 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 9 2 6 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 6 7 4 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 3 ( J P , A )  
国際公開第 0 2 / 0 0 6 4 0 0 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 6 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 2 2 5 2 8 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 7 2 7 9 4 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 1 1 1 0 7 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08L 67/04