

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-307128

(P2005-307128A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08L 67/04

C08L 67/04

Z B P

4 J O O 2

C08K 3/00

C08K 3/00

4 J 2 O O

C08K 3/26

C08K 3/26

C08K 3/34

C08K 3/34

C08K 7/04

C08K 7/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-130104 (P2004-130104)

(22) 出願日 平成16年4月26日 (2004.4.26)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者 飯島 正章

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

(72) 発明者 荒井 隆

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

(72) 発明者 中西 利秀

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】分散性は良好で耐熱性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物、及び該樹脂組成物よりなる外観及び耐熱性に優れた成形品を提供。

【解決手段】ポリ乳酸系樹脂、結晶性ポリプロピレン樹脂がエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体でグラフト変性された変性ポリプロピレン樹脂を少なくとも0.1重量%含有する結晶性ポリプロピレン樹脂および無機フィラーを含有するポリ乳酸系樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物より成形体を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸系樹脂（Ａ）、結晶性ポリプロピレン系樹脂（Ｂ１）がエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体（Ｂ２）でグラフト変性された変性ポリプロピレン樹脂（Ｂ３）を少なくとも０．１重量％含有する結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（Ｂ）および無機フィラー（Ｃ）を含有するポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリ乳酸系樹脂（Ａ）３～７０重量部、結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（Ｂ）２５～９２重量部、および無機フィラー（Ｃ）１～４０重量部（ここで、（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分の合計は１００重量部である）を含有する請求項１記載のポリ乳酸系樹脂組成物。 10

【請求項 3】

エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体（Ｂ２）がエチレン性不飽和結合含有カルボン酸の無水物である請求項１ないし２のいずれか記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 4】

無機フィラー（Ｃ）がガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルクおよび炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の無機フィラーである請求項１～３のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項１～４のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物からなり荷重０．４５ＭＰａのときの荷重たわみ温度が７０℃以上でありかつ外観が良好な成形体。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリ乳酸系樹脂組成物、それからなる成形品に関する。更に詳しくは、外観および耐熱性に優れ、更に使用後、分解性の良好なポリ乳酸系樹脂組成物、それよりなる成形品に関する。

【背景技術】

【０００２】

地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視されている。優れた成形性を有するポリ乳酸は、とうもろこし等の穀物資源から発酵により得られる乳酸を原料とする、植物由来の樹脂として注目されている。しかしながら、ポリ乳酸は、固くて脆いという欠点に加え、結晶化速度が遅く、耐熱性が低いため、用途展開に限界があった。特に、例えば、ポリ乳酸非晶成形体の場合、熱変形温度が６０℃未満であるため、日常の使用環境下において、白化、変形等を生じやすいという問題点が指摘されている。 30

【０００３】

耐熱性を向上させる技術としては、例えば特開平０４－３２５５２６号公報には成形中または成形後の熱処理によってポリ乳酸を結晶化させることが検討されている。しかしながら、ポリ乳酸樹脂は結晶化速度が遅いため長い成形サイクル時間や成形後の熱処理を必要とすること、および成形時や熱処理時の変形が大きいことなどの実用上問題があった。 40

【０００４】

また、樹脂の物性改良方法として従来から知られているものに、ポリマーブレンドあるいはポリマーアロイと言われる技術がある。種々の樹脂を強制的に混合、混練し、耐衝撃性や柔軟性、剛性、耐熱性の向上が図られている。ポリ乳酸に異種の樹脂を混合して物性を改良する試みもいくつか公知である。例えば、特開平１０－２５１４９８号公報には、ポリ乳酸にシンジオタクティックポリプロピレンを１～１５重量％混合して得られる、耐衝撃性の向上したポリ乳酸系樹脂組成物が開示されている。また、特開平９－３１６３１０号公報には、ポリ乳酸に変性オレフィン化合物を混合し、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上さ 50

せる方法が開示されている。また、特開 2002-37987 号公報には、ポリ乳酸と熱可塑性エラストマー（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）とが混合された、溶融特性、機械特性、耐衝撃性が改善された、ポリ乳酸系組成物が開示されている。

【0005】

ポリ乳酸に異種樹脂を混合して耐熱性を向上させる方法はほとんど知られていない。特にポリ乳酸に例えば結晶化速度の速いポリプロピレンをブレンドして耐熱性を向上させる試みは知られていない。上記特開平 10-251498 号公報では、ブレンドするポリプロピレンは、低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレン（結晶化度 40% 以下）を少量使用することが記載されている。通常の高結晶性ポリプロピレン（結晶化度 60～70%）を使用すると混合分散状態が不良となり好ましくないとしている。また、シンジオタクティックポリプロピレンの使用量は 15 重量% 以下に限定されており、15 重量% を超えると均一な組成物が得られないことが記載されている。ポリ乳酸に低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレンを 15 重量% 以下の少量混合しただけでは、十分な耐熱性を実現することは不可能である。ポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂の相溶性は極端に低く、単に両者をブレンド、混練しただけでは、相分離、非相溶となり、期待する物性（特に耐熱性）を得ることは困難である。

10

【特許文献 1】特開平 04-325526 号公報

【特許文献 2】特開平 10-251498 号公報

【特許文献 3】特開平 9-316310 号公報

【特許文献 4】特開 2002-37987 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、外観および耐熱性に優れ、分散性が良好な乳酸系樹脂組成物及びその成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ポリ乳酸系樹脂（A）、結晶性ポリプロピレン系樹脂（B1）がエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体（B2）でグラフト変性された変性ポリプロピレン樹脂（B3）を少なくとも 0.1 重量% 含有する結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（B）および無機フィラー（C）を含有するポリ乳酸系樹脂組成物を提供する。

30

【0008】

ポリ乳酸系樹脂（A）3～65 重量部、結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（B）35～92 重量部、および無機フィラー（C）1～40 重量部（ここで、（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計は 100 重量部である）を含有する前記ポリ乳酸系樹脂組成物は本発明の好ましい形態である。

【0009】

エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体（B2）がエチレン性不飽和結合含有カルボン酸の無水物である前記ポリ乳酸系樹脂組成物も本発明の好ましい形態である。

40

【0010】

無機フィラー（C）がガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルクおよび炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機フィラーである前記ポリ乳酸系樹脂組成物も本発明の好ましい形態である。

【0011】

本発明はまた前記ポリ乳酸系樹脂組成物からなり荷重 0.45 MPa のときの荷重たわみ温度が 70℃ 以上でありかつ外観が良好な成形体も提供する。

【発明の効果】

【0012】

50

本発明により、外観および耐熱性に優れ、分散性が良好な乳酸系樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる成形品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】

【0013】

本発明においてポリ乳酸系樹脂（A）とは乳酸を主成分とするポリエステルであって、好ましくは乳酸を50%以上、特に好ましくは75%以上含有し、本発明の目的を損なわない範囲においてその他の成分として乳酸以外の炭素数2～10の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、または脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオールなどからなるもの、また、テレフタル酸などの芳香族化合物を含有するものであっても良い。これらを主成分とするホモポリマー、コポリマー、ならびにこれらの混合物を含む。

10

【0014】

ポリ乳酸系樹脂（A）の原料に用いられる乳酸類としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物または乳酸の環状2量体であるラクタイドを使用することができる。また乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類としては、炭素数2～10の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸類が好ましく、具体的にはグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などを好適に使用することができ、更にヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンも使用できる。

【0015】

20

脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数2～30の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、具体的には、シュウ酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1,4-フェニレンジ酢酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

【0016】

脂肪族ジオールとしては、炭素数2～30の脂肪族ジオールが好ましく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。また少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて共重合させても良く、またジイソシアネート化合物等のような結合剤(高分子鎖延長剤)を用いて分子量を上げてよい。ポリ乳酸系樹脂としては特にポリ乳酸が好ましい。

30

【0017】

ポリ乳酸系樹脂（A）は、上記原料を直接脱水重縮合する方法、または上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、例えばラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラクトンのような環状エステル中間体を開環重合させる方法により得られる。

40

【0018】

ポリ乳酸系樹脂（A）を直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を、脂肪族ジカルボン酸類及び脂肪族ジオール類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合する。ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、7万≤重量平均分子量<300万が好ましい。さらに好ましくは10万≤重量平均分子量≤150万の範囲が好ましい。

【0019】

本発明でいう結晶性ポリプロピレン系樹脂（B1）は、プロピレンの単独重合体（ポリ

50

プロピレン)、過半重量のプロピレンと他の α -オレフィン(例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等)、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル)、芳香族ビニル単量体(例えば、スチレン)、ビニルシラン(例えば、ビリルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン)等との二元以上のブロックないしはグラフト共重合体であり、これらの混合物であってもよい。結晶性ポリプロピレン系樹脂(B1)全体のメルトフローレート(MFR、230℃、2.16kg荷重)は、0.1~300g/10分が好ましく、10~200g/10分のものがとりわけ好ましい。

【0020】

なかでも、プロピレン・エチレン-ランダム共重合体や結晶性ポリプロピレン部(x単位部)とエチレン・プロピレン-ランダム共重合部(y単位部)を含有するプロピレン・エチレン-ブロック共重合体が好ましく、プロピレン・エチレン-ブロック共重合体ととりわけ好ましい。プロピレン・エチレン-ブロック共重合体のなかでは、結晶性ポリプロピレン単独重合部分(x単位部)が60~95重量%、好ましくは65~92重量%と、重量平均分子量(Mw)が200,000~1,200,000、好ましくは250,000~1,000,000、特に好ましくは300,000~800,000であるエチレン・プロピレン-ランダム共重合部(y単位部)を、5~40重量%、好ましくは8~35重量%を含有し、全体のMFRが10~200g/10分、好ましくは15~100g/10分、特に好ましくは20~80g/10分である。

【0021】

y単位部含有量は、1gの試料を沸騰キシレン300ml中に30分間浸漬して溶解させた後、室温まで冷却して、それをガラスフィルターで濾過乾燥して求めた固相重量から逆算した値である。y単位部のMwは、上記のガラスフィルターで濾過(通過)した溶解物を大量のアセトン中に投入し、析出した不溶解物を乾燥し、それをゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)に供して測定したものである。y単位部固有粘度は、1gの試料を沸騰キシレン300ml中に30分間浸漬して溶解させた後、室温まで冷却して、それをガラスフィルターで濾過(通過)した溶解物を大量のアセトン中に投入し、析出した不溶解物を乾燥し、135℃のデカリン中で測定した。前記MFRは、JIS-K7210(230℃、2.16kg)に準拠して測定したものである。

【0022】

本発明で用いる結晶性ポリプロピレン系樹脂(B1)及び/または結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物(B)は、ガラス曇りを抑制し、耐熱劣化を防ぎ、加工安定性・耐久性を向上のために下記の酸化防止剤または/および脂肪酸の非アルカリ金属塩成分を含有させてもよい。含有方法は特に制限されないが、通常重合パウダーに混合後、押出機にて溶融混練して含有させることができる。

【0023】

結晶性ポリプロピレン系樹脂(B1)及び/または結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物(B)に含有させることのできる酸化防止剤としては公知のものを用いることができる。好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であり、さらに好ましくは105℃以上の融点を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤である。105℃以上の融点を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド);1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン;トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート;1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート;(2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-tert-ブチルフェノール]);3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等を挙げることができる。結晶性ポリ

プロピレン系樹脂 (B1) 及び/または結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物 (B) 100重量部当たり0.01~0.5重量部、とりわけ0.04~0.2重量部用いるのが好ましい。

【0024】

結晶性ポリプロピレン系樹脂 (B1) 及び/または結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物 (B) に含有させることのできる脂肪酸の非アルカリ金属塩は、600以上の分子量、110℃以上の融点を有する脂肪酸の非アルカリ金属塩が好ましい。600以上の分子量、110℃以上の融点を有する脂肪酸の非アルカリ金属塩としては、ステアリン酸アルミニウム；ステアリン酸カルシウム；ステアリン酸亜鉛；オレイン酸アルミニウム；ベヘン酸カルシウム；ベヘン酸マグネシウム；ベヘン酸亜鉛；1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム；1,2-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム；1,2-ヒドロキシステアリン酸亜鉛等を挙げることができる。結晶性ポリプロピレン系樹脂 (B1) 及び/または結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物 (B) 100重量部当たり0.01~3重量部、とりわけ0.04~0.5重量部用いるのが好ましい。

【0025】

結晶性ポリプロピレン系樹脂 (B1) は、公知の方法で製造されたものを用いることができ、例えば高立体規則性触媒を用いてスラリー重合、気相重合あるいは液相塊状重合により製造されるもので重合方法としてはバッチ重合、連続重合のどちらの方法も採用することができる。

【0026】

本発明で使用するエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) は、1分子内にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基および/またはその誘導体基とを合わせ持つ化合物である。エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシスービスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2, 3-ジカルボン酸 (ナジック酸、商標)、メチルーエンドシスービスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸 (メチルナジック酸、商標) 等の不飽和カルボン酸；これらの不飽和カルボン酸の無水物；不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミドおよび不飽和カルボン酸のエステル等の誘導体などがあげられる。酸無水物および誘導体のより具体的なものとしては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートおよびメタクリル酸メチルなどをあげることができる。

【0027】

エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) としては、不飽和カルボン酸の無水物が好ましく、特に無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸が好ましい。エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

【0028】

本発明で使用する変性ポリプロピレン樹脂 (B3) は前記結晶性ポリプロピレン樹脂 (B1) にエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) がグラフト重合したグラフト変性ポリプロピレン樹脂であって、135℃デカリン中で測定される変性ポリプロピレン樹脂 (B3) の固有粘度 $[\eta]$ を $[\eta]$ MPP (dl/g) とした場合、 $[\eta]$ MPPは $0.2 \leq [\eta] \text{ MPP} \leq 3 \cdots (i)$ が好ましく、さらに、好ましくは $0.3 \leq [\eta] \text{ MPP} \leq 2 \cdots (i')$ の範囲にある。

また変性ポリプロピレン樹脂 (B3) 中のエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) のグラフト量を MG (mol/変性ポリプロピレン樹脂 (B3) 100g) とした場合、MGの値と $[\eta]$ MPPの値との積が

10

20

30

40

50

(MG) × ([η] MPP) ≥ 0.0050 … (ii) が好ましく
 さらに好ましくは (MG) × ([η] MPP) ≥ 0.0060 … (ii')
 の範囲である。

【0029】

前記関係式を満足する変性ポリプロピレン樹脂 (B3) を使用することにより、本発明の範囲内の成形品を得ることができる。

【0030】

前記MG (mol / 変性ポリプロピレン樹脂 (B3) 100g) は変性ポリプロピレン樹脂 (B3) 中のエチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) のグラフト量であり、以下の方法で求められる値である。エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) の極性基がカルボン酸無水物基の場合は、変性ポリプロピレン樹脂 (B3) を熱キシレンに溶解した後、アセトン中で再沈殿させて精製し、この精製グラフト変性物を再度熱キシレンに溶解し、次にN/20濃度のKOH溶液 (2-プロパノール) を過剰量加えてグラフトしたモノマーをケン化した後、指示薬としてチモルブルーを用いて過剰KOHをN/20濃度のHCl溶液 (2-プロパノール) で逆滴定して求められる値である。極性基がカルボン酸無水物基以外の場合は、上記と同じ方法で精製した変性ポリプロピレン樹脂を¹³C-NMR (135℃、o-ジクロロベンゼン) を用いて極性基に由来する炭素を定量して求められる値である。

【0031】

変性ポリプロピレン樹脂 (B3) を得る方法は公知の方法で行うことが可能である。例えば結晶性ポリプロピレン樹脂 (B1)、エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) をトルエン等の溶剤に加熱溶解し、有機過酸化物を溶解させた溶剤を添加する溶液法や、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して結晶性ポリプロピレン樹脂 (B1)、エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) および有機過酸化物を溶融混練することにより、変性ポリプロピレン樹脂 (B3) を容易に得ることができる。

【0032】

溶液法では反応温度100～150℃、好ましくは110℃～140℃、反応時間は4～8時間、好ましくは5～7時間とするのが好ましい。溶融混練する時の温度は160～270℃、好ましくは180～240℃、時間は0.01～10分間、好ましくは0.1～5分間とするのが望ましい。

【0033】

変性ポリプロピレン樹脂 (B3) を製造する際、結晶性ポリプロピレン系樹脂 (B1) 100重量部に対して、前記エチレン性不飽和結合含有カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) 0.3～25重量部、好ましくは0.5～20重量部および有機過酸化物0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部を反応させるのが望ましい。エチレン性不飽和結合カルボン酸、その無水物または誘導体 (B2) と有機過酸化物との配合割合は (B2) / 有機過酸化物のモル比が25～0.5、好ましくは20～0.7であるのが特に好ましい。

【0034】

グラフト重合で使用する上記有機過酸化物として具体的には、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バラレート、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) ブタン等のペルオキシケタール類；ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、α, α'-ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキシノー-3等のジアルキルペルオキシド類；アセチルペルオキシド、イソブチルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメ

チルヘキサノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2, 5-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トリオイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類；t-ブチルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウリレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、t-ブチルペルオキシマレックアシッド、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシオクテート等のペルオキシエステル類；ジ（2-エチルヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）ペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類；t-ブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド等のハイドロペルオキシド類などをあげることができる。これらの中では、t-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシドなどが好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

本発明で使用する結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（B）は、前記変性ポリプロピレン樹脂（B3）を0.1重量%以上、好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%、未変性の結晶性ポリプロピレン系樹脂（A1）を99.9重量%以下、好ましくは99.5～70重量%、さらに好ましくは99.5～90重量%含有する結晶性ポリプロピレン樹脂である。

【0036】

前記未変性の結晶性ポリプロピレン樹脂（B1）と変性ポリプロピレン樹脂（B3）とは、本発明のポリ乳酸系樹脂組成物を調製する前に予めドライブレンドまたは溶融混練しておくこともできるし、ポリ乳酸系樹脂組成物を調製する際に別々に添加することもできる。

【0037】

本発明で用いる無機フィラー（C）としては、従来からポリプロピレンに配合されている公知の無機フィラーが制限なく使用できる。具体的なものとしては、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、酸化チタン、ガラスビーズ、カーボンブラック、水酸化マグネシウム等の粒状フィラー；チタン酸カリウム、モスハイジ等のウィスカー状フィラー；マイカ等の板状フィラー；ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の繊維状フィラーなどがあげられる。その他にもクレー、ケイソウ土、ワラストナイト、ハイドロタルサイト、水酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、多孔質シリカ、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、シラスバルーンおよびガラスバルーンなどがあげられる。好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルクおよび炭酸カルシウムである。これらは、1種単独または2種以上の組み合わせで用いることもできる。

【0038】

本発明におけるポリ乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸系樹脂（A）、結晶性ポリプロピレン系樹脂（B）組成物および無機フィラー（C）を含有する樹脂組成物であって、その含有割合は、ポリ乳酸系樹脂（A）3～65重量部、好ましくは5～55重量部、結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（B）35～92重量部、好ましくは40～85重量部、無機フィラー（B）1～40重量部、好ましくは5～30重量部である。各成分の配合割合が上記範囲であれば、外観および耐熱性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物が得られる。（いずれの場合も、（A）と（B）と（C）の合計100重量部とする。）

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物に対しては、本発明の目的を損なわない範囲で、安定剤（酸化防止剤、光安定剤など）、難燃剤（臭素系難燃剤、燐系難燃剤、メラミン化合物など）、滑剤、離形剤、染料や顔料を含む着色剤、核化剤（有機カルボン酸金属塩など）および可塑剤、末端封鎖剤（エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物

）、その他樹脂などを添加できる。

【0039】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物の製造方法については公知の方法を用いることができる。たとえば、ポリ乳酸系樹脂（A）、結晶性ポリプロピレン系樹脂組成物（B）および無機フィラー（C）、および必要に応じてその他の樹脂、添加剤等を予めブレンドした後、樹脂の融点以上において、1軸または2軸押出機を用いて均一に熔融混練する方法をあげることができる。分散をよくする意味で二軸押出機を用いることが好ましい。

【0040】

また本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は公知公用の射出成形や押出成形などの方法によって、各種成形品に加工し利用することができる。例えば射出成形法により各種形状の成形体

10

を製造する場合、射出成形時のシリンダー温度は、好ましくは180～240℃、更に好ましくは180～220℃の範囲である。金型温度は予めポリ乳酸系樹脂（A）のガラス転移温度（T_g）以下に保ち冷却してもよいし、金型温度をT_g+20℃以上、ポリ乳酸の融点-40℃以下の範囲で所定時間保った後にポリ乳酸のT_g以下に冷却してもよい。

20

【0041】

本発明によるポリ乳酸系樹脂組成物は、ASTM D648に準じて、荷重0.45MPaの条件下で測定した荷重たわみ温度は70℃以上であり、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは85℃以上である。

【0042】

本発明によるポリ乳酸系樹脂組成物はASTM D790に準じて、スパン間50mm、試験速度1.5mm/min、23℃、50RH%条件下で測定した曲げ強度は45MPa以上であり、好ましくは50MPa以上である。また曲げ弾性率は1500MPa以上であり、好ましくは2000MPa以上である。

【0043】

上記の樹脂組成物から得られる本発明の成形品としては、射出成形品、押し出し成形品、ブロー成形品、フィルム、シート、ボトルおよび繊維などが挙げられ、未延伸フィルム、シート、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、ラミネートフィルム、発泡シートなどの各種フィルム・シートおよび未延伸糸、延伸糸、などの各種繊維として、これらの成形品は電気・電子部品、建築土木部材、自動車部品、農業資材、包装材料、衣料および日用品など各種用途に利用することができる。

30

【実施例】

【0044】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

40

なお、本発明において各種物性は下記の方法で測定し評価した。

【0045】

成形体の物性評価方法は次の通りである。

（1）荷重たわみ温度

ASTM D648に準じて実施した。荷重0.45MPa条件下で測定した。

耐熱性は下記基準によって評価した。

良好：荷重たわみ温度が70℃以上。

不良：荷重たわみ温度が70℃未満。

（2）外観

成形品の外観を目視観察し、下記標準によって評価した。

50

良好：成形品表面にフローマークが見られない

不良：成形品表面にフローマークが見られる

（３）曲げ特性

A S T M D 7 9 0 に準じて実施した。スパン間 5 0 m m、試験速度 1 . 5 m m / m i n、2 3 ℃、5 0 % R H 条件下での曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

【 0 0 4 6 】

〔製造例 1〕

1 0 リッターの攪拌機付き反応容器にトルエン 5 リッター、M F R = 1 4 g / 1 0 m i n、固有粘度 $[\eta] = 1.8 \text{ dl/g}$ の結晶性ポリプロピレン単独重合体 1 0 0 0 g および無水マレイン酸 1 1 0 g を投入し、攪拌しながら 1 4 0 ℃ に昇温して 1 時間保持した。これに 2 2 g のジクミルペルキシドを溶解したトルエン溶液 0 . 5 リッターを 1 時間かけて滴下し、その後 1 4 0 ℃ で 3 時間反応させた。反応終了後、反応液を室温に冷却し、1 5 リッターのエタノール中に投入した後、析出物をろ別した。この析出物をエタノールで洗浄したのち乾燥し、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン樹脂（B 3 - 1）を得た。得られた無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン樹脂は固有粘度 $[\eta] \text{ M P P} = 0.4 \text{ dl/g}$ 、M G 値 = 0 . 0 3 0 であった。

【 0 0 4 7 】

〔実施例 1〕

ポリ乳酸系樹脂としてポリ乳酸（A - 1）（H - 1 0 0（三井化学（株）販売、重量平均分子量 1 7 万、L 体 / D 体 = 9 8 . 2 / 1 . 8）、結晶性ポリプロピレン系樹脂（B 1）としてブロックポリプロピレン（樹脂（B 1 - 1））（M F R = 2 5 g / 1 0 m i n、エチレン・プロピレンランダム共重合部（y 単位部含有量 = 1 0 . 8 w t %、y 単位部固有粘度 $[\eta] = 6.7 \text{ dl/g}$ ）、グラフト変性された変性ポリプロピレン樹脂（B 3）として製造例 1 の無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン（樹脂 B 3 - 1）（固有粘度 $[\eta] \text{ M P P} = 0.4 \text{ dl/g}$ M G 値 = 0 . 0 3 0）、および無機フィラーとしてタルク（C - 1）（L M P - 3 5 0（富士タルク（株）製）を重量比 4 5 : 4 4 : 1 : 1 0 でブレンドし、T E M 3 5 B S 二軸押出機（東芝機械株式会社製）でペレット化し、乳酸系ポリマー組成物を得た。次に T i - 8 0 G 2 射出成形機（東洋機械金属株式会社製）で、シリンダー設定温度 1 7 0 ~ 2 0 0 ℃、金型温度 3 0 ℃、冷却時間 3 0 秒の条件にて射出成形し、3 . 2 m m 厚の A S T M 試験片を得た。得られた機械物性結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

〔実施例 2 ~ 3〕

実施例 2 ~ 3 では、表 1 に示す組成物を実施例 1 と同様に成形し評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

〔比較例 1〕

ポリ乳酸（A - 1）とブロックポリプロピレン（B 1 - 1）を 5 0 : 5 0 の重量比でブレンドし、T E M 3 5 B S 二軸押出機でペレット化しポリ乳酸系樹脂組成物を得た以外は、実施例 1 と同様の方法で成形した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

〔比較例 2〕

ポリ乳酸（A - 1）、ブロックポリプロピレン（B - 1）およびタルク（C - 1）を 4 5 : 4 5 : 1 0 の重量比でブレンドし、T E M 3 5 B S 二軸押出機でペレット化しポリ乳酸系樹脂組成物を得た以外は、実施例 1 と同様の方法で成形した。

【 0 0 5 1 】

〔比較例 3〕

ポリ乳酸（A - 1）、ブロックポリプロピレン（B - 1）およびタルク（C - 1）を 1 0 : 8 0 : 1 0 の重量比でブレンドし、T E M 3 5 B S 二軸押出機でペレット化しポリ乳酸系樹脂組成物を得た以外は、実施例 1 と同様の方法で成形した。

【0052】

[比較例4]

ポリ乳酸(A-1)を実施例1と同様の方法で成形した。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

	ポリ乳酸系樹脂組成物				成形品評価			
	ポリ乳酸系樹脂 (A) (重量部)	樹脂 (B1) (重量部)	樹脂 (B3) (重量部)	無機フィラー (C) (重量部)	荷重たわみ 温度 (°C)	曲げ 強度 (MPa)	曲げ 弾性率 (MPa)	外観
実施例1	ポリ乳酸(A-1) 45	樹脂(B1-1) 44	樹脂(B3-1) 1	タルク(C-1) 10	90 良好	60	2700	○
実施例2	ポリ乳酸(A-1) 25	樹脂(B1-1) 64	樹脂(B3-1) 1	タルク(C-1) 10	125 良好	52	2300	○
実施例3	ポリ乳酸(A-1) 45	樹脂(B1-1) 44.5	樹脂(B3-1) 0.5	タルク(C-1) 10	91 良好	60	2700	○
比較例1	ポリ乳酸(A-1) 50	樹脂(B1-1) 50	—	—	60 不良	56	2050	×
比較例2	ポリ乳酸(A-1) 45	樹脂(B1-1) 45	—	タルク(C-1) 10	73 良好	57	2900	×
比較例3	ポリ乳酸(A-1) 10	樹脂(B1-1) 80	—	タルク(C-1) 10	124 良好	44	2000	×
比較例4	ポリ乳酸(A-1) 100	—	—	—	55 不良	100	3300	○

ポリ乳酸(A):ポリ乳酸(H-100、三井化学(株)販売、重量平均分子量17万、L体/D体=98.2/1.8)

樹脂(B1):結晶性ポリプロピレン系樹脂

樹脂(B3):グラフト変性された変性ポリプロピレン樹脂

樹脂(B1-1):ブロックポリプロピレン (MFR=25g/10min、y単位部固有粘度 $[\eta]$ =6.7dl/g、y単位部含有量 10.8wt)

樹脂(B3-1):製造例1で製造した無水マレイン酸変性ポリプロピレン

タルク(C-1):タルクLMP-350(富士タルク(株)販売)

成形品外観: ○:フローマークが見られない、 ×:フローマークが見られる

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明によれば、分散性が良好で耐熱性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物、および該樹脂組成物より外観に優れたその成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/12	C O 8 L 23/12	
C O 8 L 23/28	C O 8 L 23/28	
// C O 8 L 101/16	C O 8 L 101/16	

(72)発明者 杉 正浩

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB12X BB213 CF18W DA016 DE236 DJ046 DJ056 DL006 FA046 FD016
FD030 FD070 FD130 GA00 GC00 GG02 GL00 GN00
4J200 AA04 BA14 BA22 DA01 DA12 DA16 DA17 DA24 DA28 EA05
EA11 EA21