

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090484 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) C08L 51/08 (2006.01)
C08F 283/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038547
- (22) 国際出願日: 2023年10月25日(25.10.2023)
- (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 2022-172436 2022年10月27日(27.10.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 園山 亜里紗(SONUYAMA, Arisa).
- (74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition that comprises 40-99 parts by weight of a polylactic acid (A), and 1-60 parts by weight [provided that the total amount of (A) and (B) being 100 parts by weight] of crosslinked resin particles (B) containing a polyhydroxyalkanoate-based resin and having a gel fraction of 50% or higher. The polyhydroxyalkanoate-based resin may be a poly(3-hydroxyalkanoate)-based resin. The crosslinked resin particles (B) may have a volume-average particle size of 0.1-10 μm inclusive. The thermoplastic resin composition can be formed into a molded body.

(57) 要約: ポリ乳酸 (A) 40~99重量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子 (B) 1~60重量部 [但し、(A)と(B)の合計量を100重量部とする]、を含む、熱可塑性樹脂組成物。前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂であってよい。前記架橋樹脂粒子 (B) は体積平均粒子径が0.1 μm以上10 μm以下であってよい。前記熱可塑性樹脂組成物は、成形体とすることができる。



明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリ乳酸を含む熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリ乳酸は、デンプンなど植物由来の再生可能原料から微生物発酵によって得た乳酸を重合して製造可能な、生分解性を有するポリエステル樹脂である。近年の循環型社会の構築や、二酸化炭素排出量増大による気候変動の抑制などの観点から、ポリ乳酸の利用は注目されている。

[0003] 特許文献1では、ポリ乳酸に対し、ポリカプロラクトンや、ブタンジオールとコハク酸の縮合体といった脂肪族ポリエステルを配合することにより、ポリ乳酸の耐衝撃性を改善する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-111107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されている技術によると、樹脂組成物全体としての生分解性を担保しながら、ポリ乳酸の耐衝撃性を改善することができるが、未だ十分なものとは言えず、更なる改善の余地がある。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、ポリ乳酸の衝撃強度が改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成され特定のゲル分率を満たす架橋樹脂粒子をポリ乳酸に配合することで、ポリ乳酸の衝撃強度が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、ポリ乳酸（A）40～99重量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）1～60重量部〔但し、（A）と（B）の合計量を100重量部とする〕、を含む、熱可塑性樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ポリ乳酸の衝撃強度が改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、ポリ乳酸と、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子とを含むものであるため、生分解性の観点で有利である。

前記架橋樹脂粒子は、ポリ乳酸の改質剤又は耐衝撃性改良剤として利用することができる。

本発明の好適な態様によれば、衝撃強度に加えて、引張伸びが良好な熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] 本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、少なくとも、ポリ乳酸（A）、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含みゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）、を含有するものである。当該熱可塑性樹脂組成物では、ポリ乳酸（A）の衝撃強度が改善され、良好な耐衝撃性を示すことができる。

まず、架橋樹脂粒子（B）について説明する。

[0012] <架橋樹脂粒子（B）>

架橋樹脂粒子（B）は、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を主要樹脂成分として構成される粒子である。以下では、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を「PHA」と略する場合がある。

[0013] <PHA>

「PHA」は、ヒドロキシアリカン酸をモノマーユニットとする重合体の総称であり、一般的に生分解性を有する。PHAは、脂肪族ポリエステルであって、好ましくは芳香環を含まないポリエステルである。

[0014] PHAとしては特に限定されないが、例えば、ポリグリコール酸、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂、ポリ（4-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂等が挙げられる。PHAとしては、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。このうち、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂が好ましい。以下では、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂を「P3HA」と略する場合がある。

[0015] 前記P3HAは、式： $[-CHR-CH_2-CO-O-]$ で示される3-ヒドロキシアリカン酸繰り返し単位（式中、Rは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基で、nは1以上15以下の整数である。）を必須の繰り返し単位として含むポリヒドロキシアリカノエートである。前記P3HAは、前記3-ヒドロキシアリカン酸繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（100モル%）のうち50モル%以上含むものが好ましく、70モル%以上含むものがより好ましい。

[0016] P3HAとしては特に限定されず、前述の繰り返し単位を含む単独重合体であってもよいし、前述の繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。前記共重合体としては、例えば、3-ヒドロキシブタン酸（以下、「3HB」と称する場合もある。）と、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシペンタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシヘプタン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシノナン酸、3-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシウンデカン酸、3-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシトリデカン酸、3-ヒドロキシテトラデカン酸、3-ヒドロキシヘキサデカン酸及び3-ヒドロキシオクタデカン酸からなる群から選択される1種以上のモノマーと、の共重合体が挙げられる。前記共重合体の他の例としては、3HBと、4-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシペンタン酸、4-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシヘプタン酸、4-ヒドロキシオクタン

酸、4-ヒドロキシノナン酸、4-ヒドロキシデカン酸、4-ヒドロキシウンデカン酸、4-ヒドロキシドデカン酸、4-ヒドロキシトリデカン酸、4-ヒドロキシテトラデカン酸、4-ヒドロキシヘキサデカン酸及び4-ヒドロキシオクタデカン酸からなる群から選択される1種以上のモノマーと、の共重合体が挙げられる。

[0017] 前記共重合体の具体例としては限定されないが、ポリ(3-ヒドロキシブチレート) (略称:P3HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) (略称:P3HB3HH)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート) (略称:P3HB4HB) 等が挙げられる。

P3HAとしては、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0018] 本明細書において「ポリ(X-コ-Y)」とは、X繰り返し単位及びY繰り返し単位を含む共重合体であり、X繰り返し単位の由来となるモノマーと、Y繰り返し単位の由来となるモノマーとを共重合してなる共重合体を指す。

また、P3HAの生産中に、微量(1モル%未満程度)のモノマーが共重合される場合があるが、得られたP3HAの物性に大きな影響を与えない場合は、そのモノマーは共重合されていないものとみなし、そのモノマーを含まない名称で呼ぶこととする。

[0019] P3HAは微生物によって産生され得る。このような微生物産生P3HAは、通常、D体(R体)のヒドロキシアルカン酸繰り返し単位のみから構成されるP3HAである。微生物産生P3HAの中でも、工業的生産が容易である点から、P3HB、P3HB3HH、P3HB4HBが好ましく、P3HB3HH、P3HB4HBがより好ましい。

[0020] P3HAが3-ヒドロキシブタン酸(3HB)繰り返し単位を含むものである場合、柔軟性と強度のバランスの観点から、全モノマー繰り返し単位(100モル%)中、3HB繰り返し単位の組成比が60~99モル%である

ことが好ましく、61～97モル%がより好ましく、62～95モル%が更に好ましい。3HB繰り返し単位の組成比が60モル%以上であることにより、架橋樹脂粒子(B)の取り扱いが容易になる。一方、3HB繰り返し単位の組成比が99モル%以下であることにより、架橋樹脂粒子(B)の柔軟性が確保しやすい傾向がある。なお、P3HAのモノマー組成比は、ガスクロマトグラフィー等によって測定することができる(例えば、国際公開第2014/020838号参照)。P3HAとしては、3HB繰り返し単位の組成比が互いに異なる2種類以上を併用してもよい。

[0021] P3HAを生産する微生物としては、P3HAの生産能を有する微生物であれば特に限定されない。例えば、P3HB生産菌としては、1925年に発見された*Bacillus megaterium*が最初で、他にもカプリアビダス・ネケイター(*Cupriavidus necator*) (旧分類: アルカリゲネス・ユートロファス(*Alcaligenes eutrophus*、ラルストニア・ユートロファ(*Ralstonia eutropha*))、アルカリゲネス・ラタス(*Alcaligenes latus*)などの天然微生物が知られている。これらの微生物ではP3HBが菌体内に蓄積される。

[0022] また、3HBとその他のヒドロキシアルカノエートとの共重合体の生産菌としては、P3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キャビエ(*Aeromonas caviae*)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス(*Alcaligenes eutrophus*)などが知られている。特に、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32株(*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997))が好ましい。このような微生物を適切な条件で培養して菌体内にP3HAを蓄積させた微生物菌体が用いられる。また上記以

外にも、生産したいP3HAに合わせて、各種P3HA合成関連遺伝子を導入した遺伝子組換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

[0023] PHAの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が50,000～3,000,000であることが好ましく、100,000～2,000,000が好ましく、150,000～1,500,000がより好ましい。重量平均分子量を50,000以上とすることにより、架橋樹脂粒子の強度が低くなる傾向を避ける、又は低分子量成分によりべとつく傾向を避けることができる。一方、重量平均分子量が3,000,000を超えるPHAは、それ自体を作製したり、本発明の目的で取り扱うことが難しい場合がある。当該重量平均分子量の数値は、PHAの架橋処理を行う前に測定される値である。

[0024] 前記重量平均分子量の測定方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（島津製作所製「高速液体クロマトグラフ20Aシステム」）を用い、カラムにポリスチレンゲル（昭和電工社製「K-G 4A」、「K-806M」など）を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めることができる。この際、検量線は重量平均分子量31,400、197,000、668,000、1,920,000のポリスチレンを使用して作成することができる。当該GPCにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0025] <ゲル分率>

架橋樹脂粒子（B）は、PHAの分子鎖同士が結合した架橋構造を有するものである。このような架橋構造を一定量以上有するため、架橋樹脂粒子（B）は高いゲル分率を示し、具体的には50%以上のゲル分率を示す。このように高いゲル分率を示すことで、ポリ乳酸（A）の衝撃強度を改善する効果を高めることができる。

[0026] 前記ゲル分率の値は、衝撃強度を改善する観点から、60%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましく、

80%以上が特に好ましい。また、85%以上であってもよく、90%以上であってもよい。前記ゲル分率の上限は特に限定されず、100%以下であればよいが、架橋樹脂粒子（B）の生産効率の観点及び衝撃強度改善の観点から、99.5%以下であることが好ましく、99%以下がより好ましい。また、98%以下であってもよいし、97%以下であってもよいし、96%以下であってもよい。

[0027] 前記ゲル分率は以下のようにして測定される値である。架橋樹脂粒子（B）の乾燥物を、クロロホルムに対し0.7重量%の濃度になるように添加し、60℃で30分間溶解させてクロロホルム溶液を得る。その後、室温にて3時間静置した後、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターで前記クロロホルム溶液をろ過する。フィルター上に残ったゲルを乾燥させて、フィルターと共に重量を測定し、下記式にてゲル分率を算出する。

式：ゲル分率＝（乾燥ゲルを含むフィルターの重量－フィルターのみ重量）／測定に用いた架橋樹脂粒子の重量×100（%）

[0028] <平均粒子径>

架橋樹脂粒子（B）は、その体積平均粒子径が0.1 μm以上10 μm以下の範囲内にあることが好ましい。このような粒径を有することによって、ポリ乳酸（A）の衝撃強度をより改善することができる。前記粒子径の下限値は、実用的な使用機会の観点から、0.1 μm以上であることが好ましく、0.3 μm以上がより好ましく、0.5 μm以上がさらに好ましい。また、前記粒子径の上限値は、生産性の観点（PHAの生産や架橋処理など）から、8 μm以下であることが好ましく、5 μm以下がより好ましい。但し、架橋樹脂粒子（B）をポリ乳酸（A）と熔融混練することで、架橋樹脂粒子（B）本来の形状が崩壊し、体積平均粒子径が低下する場合がある。

[0029] 前記体積平均粒子径は、架橋樹脂粒子（B）が水系溶媒に分散した状態で測定した値である。測定装置としては、汎用の測定装置を使用することができ、そのような装置の一例として、日機装株式会社製のMicrotrac MT3300EXIIが挙げられる。

[0030] <過酸化物>

架橋樹脂粒子（B）における架橋形式は特に限定されないが、過酸化物を用いて架橋されたものであることが好ましい。過酸化物を用いると、過酸化物の分解によって発生したラジカルがPHAの分子に作用してPHAの分子鎖同士が直接結合することによって、前記架橋構造が形成され得る。

[0031] 前記過酸化物は、有機過酸化物であってもよいし、無機過酸化物であってもよい。より効率よくゲル分率を高めることができるため、有機過酸化物が好ましい。

[0032] 前記有機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度や時間などを考慮して、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、及びパーオキシジカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つを使用することが好ましい。

[0033] このような有機過酸化物として、具体的には、ブチルパーオキシネオドデカノエート、オクタノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、サクシニックパーオキサイド、トルオイルパーオキサイドとベンゾイルパーオキサイドとの混合物、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）トリメチルシクロヘキサン、ブチルパーオキシラウレート、ジメチルジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）メチルシクロヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ブチルパーオキシベンゾエート、ブチルビス（ブチルパーオキシ）バレレート、ジクミルパーオキサイド、ジ t -ヘキシルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシメチルモノカーボネート、 t -ペンチルパーオキシメチルモノカーボネート、 t -ヘキシルパーオキシメチルモノカーボネート、 t -ヘプチルパーオキシメチルモノカーボネート、 t -オクチルパーオキシメチルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシメチルモノカー

ボネート、*t*-ブチルパーオキシエチルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシエチルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシエチルモノカーボネート、*t*-ヘプチルパーオキシエチルモノカーボネート、*t*-オクチルパーオキシエチルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシエチルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、*t*-ヘプチルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、*t*-オクチルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ*n*-プロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘプチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-オクチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ*n*-ブチルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシ*n*-ブチルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ*n*-ブチルモノカーボネート、*t*-ヘプチルパーオキシ*n*-ブチルモノカーボネート、*t*-オクチルパーオキシ*n*-ブチルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ*sec*-ブチルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシ*sec*-ブチルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ*sec*-ブチルモノカーボネート、*t*-ヘプチルパーオキシ*sec*-ブチルモノカーボネート、*t*-オクチルパーオキシ*sec*-ブチルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチ

ルブチルパーオキシsec-ブチルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、t-ペンチルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、t-ヘプチルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、t-オクチルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシt-ブチルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ペンチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘプチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-オクチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、ジイソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジコハク酸パーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 6-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニロキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシア

セテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシ、3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン等が挙げられる。有機過酸化物は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] これらの中でも、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ペンチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエートは、PHAの架橋を効率よく進めることができるため、好ましい有機過酸化物である。

[0035] 前記過酸化物は、架橋処理時の加熱温度を低く設定できるため、1時間半減期温度が200℃以下を示す化合物であることが好ましく、170℃以下であることがより好ましく、140℃以下であることがさらに好ましい。下限は、50℃以上であってよく、60℃以上であってよく、70℃以上であってよい。

[0036] このような1時間半減期温度を示す有機過酸化物として*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソ

ブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエートが特に好ましい。

[0037] 前記過酸化物が無機過酸化物である場合、当該無機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度や時間を考慮して、例えば、過酸化水素、過酸化カリウム、過酸化カルシウム、過酸化ナトリウム、過酸化マグネシウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。中でも、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが、取り扱い易さや、架橋処理時の加熱温度に適した分解温度を有する点で好ましい。無機過酸化物は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、有機過酸化物と無機過酸化物を組み合わせ用いてもよい。

[0038] <多官能性化合物>

架橋樹脂粒子(B)における架橋構造は、過酸化物のみを用いて導入されたものであってもよいが、過酸化物と多官能性化合物の双方を用いて導入されたものであってもよい。後者の方が、架橋樹脂粒子(B)のゲル分率を、少ない過酸化物量で高めることが可能になる。

[0039] 前記多官能性化合物は、PHAを架橋できる官能基を1分子中に2個以上有する化合物を指す。特に限定されないが、過酸化物から発生したラジカルとの反応性を有する化合物が好ましく、ラジカル反応性基を1分子中に2個以上有する化合物が特に好ましい。ラジカル反応性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、又はメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0040] このような多官能性化合物としては特に限定されないが、例えば、アリル(メタ)アクリレート；アリルアルキル(メタ)アクリレート類；アリルオ

キシアルキル（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等の、（メタ）アクリル基を2個以上有する多官能（メタ）アクリレート類；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。好ましくはアリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンであり、特に好ましくはアリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートである。

[0041] 多官能性化合物の存在下で架橋構造を形成した場合、得られた架橋樹脂粒子（B）には、通常、当該多官能性化合物に由来する構造が含まれ得る。この場合、PHAの分子鎖同士が、当該多官能性化合物に由来する構造を介して結合することになる。

[0042] 架橋樹脂粒子（B）は、架橋構造を有するPHAのみから構成されるものであってもよいし、架橋構造を有するPHA以外の成分をさらに含有するものであってもよい。架橋構造を有するPHA以外の成分としては、例えば、PHA以外の樹脂、酸化防止剤、加水分解抑制剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、滑剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0043] 架橋樹脂粒子（B）中のPHAの割合は、特に限定されないが、50重量%以上であって良く、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がより更に好ましく、95重量%以上が特に好ましい。99重量%以上であってよい。上限は特に限定されず、100重量%以下であればよい。

[0044] PHA以外の樹脂としては、例えば、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ乳酸（PLA）、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルや、脂肪族化合物と芳香族化合物の両方をモ

ノマーとする脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。前者の例としては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。後者の例としては、ポリ（ブチレンアジペート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBAT）、ポリ（ブチレンセバケート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンアゼレート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンサクシネート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBST）等が挙げられる。前記他の樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0045] 架橋樹脂粒子（B）は、国際公開第2007/049694号及び国際公開第2019/146555号に開示されているような発泡樹脂粒子とは相違しており、発泡していないものであって、即ち、粒子内部に気泡を実質的に含まないものであることが好ましい。

[0046] 発泡していない場合、架橋樹脂粒子（B）の見掛け密度は比較的大きい値を示し、 0.6 g/cm^3 を超えることが好ましく、 0.7 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 0.9 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。架橋樹脂粒子（B）の見掛け密度は、JIS K0061（化学製品の密度及び比重測定方法）、又は、JIS Z8807（固体の密度及び比重の測定方法）に記載の方法で決定できる。

[0047] 架橋樹脂粒子（B）の1粒あたりの平均重量は特に限定されないが、架橋樹脂粒子（B）は体積平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下と粒径が小さいものであるため、 0.1 mg を遥かに下回る値である。

[0048] 架橋樹脂粒子（B）は、乾燥したものであってよい。乾燥後の形状は、乾燥方法によって、粉末状、ペレット状、クラム状、シート状などの形状を有するものになり得る。

[0049] <架橋樹脂粒子（B）の製造方法>

架橋樹脂粒子（B）を製造する方法の一例を具体的に説明する。架橋樹脂粒子（B）は、架橋処理前のPHA粒子を含む水分散液中、過酸化物の存在下で、PHAを架橋させることにより製造できる。PHAを効率良く架橋させるには、過酸化物を含むPHA粒子の水分散液を、過酸化物の分解に適した温度に加熱することが好ましい。

[0050] より具体的には、架橋樹脂粒子（B）の製造方法は、架橋処理前のPHA粒子が水に分散しているPHA粒子の水分散液を準備する工程（1）、該PHA粒子の水分散液に過酸化物を添加して過酸化物をPHA粒子に含浸させる工程（2）、及び、過酸化物が含浸したPHA粒子の水分散液を加熱温度に加熱してPHAを架橋させる工程（3）を含むことが好ましい。更に、過酸化物をすべて添加した後に前記加熱温度を維持する工程（4）を含むことがより好ましい。

[0051] 工程（1）において、PHA粒子の水分散液は、PHA産生微生物を培養してPHAを菌体内に蓄積させた後、培養液中の該菌体を破壊して菌体成分を分離除去して得られた水分散液、あるいは、当該水分散液を濃縮又は希釈して得られた水分散液であってよい。このような方法によると、PHA産生微生物の培養でPHA粒子を作製してから架橋処理までの間を、PHA粒子を水から分離することなく実施することができる。

[0052] また、PHA粒子の水分散液は、乾燥したPHA粒子を水に分散させることによっても作製できる。該水分散液は、水に加えて、上述した水に相溶性のある有機溶媒を含むものであってもよい。

[0053] 前記水分散液において、PHA粒子の体積平均粒子径は、上述した架橋樹脂粒子（B）の体積平均粒子径と同じ範囲内にあることが好ましい。PHA産生微生物が産生したPHA粒子の場合、その体積平均粒子径は通常、前記範囲内にあり得るので、粒径を調節するための特別な工程を実施しなくても、望ましい体積平均粒子径を有するPHA粒子の水分散液を得ることができる。

[0054] 水分散液中のPHA粒子の濃度は特に限定されず、適宜設定することがで

きるが、例えば、1～70重量%程度であってよく、5～50重量%程度が好ましい。

[0055] PHA粒子の水分散液は、PHA粒子の分散性を高めて架橋反応を均一に進行させるため、分散剤を含むことが好ましい。分散剤としては、例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ソーダ、オレイン酸ソーダ等のアニオン性界面活性剤；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等の非イオン性界面活性剤；ポリビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子等が挙げられる。これら分散剤は1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0056] 分散剤を使用する場合、その添加量は特に限定されないが、PHA粒子100重量部に対し、例えば、0.1～10重量部であってよく、0.5～5重量部であることが好ましい。

[0057] 工程（2）では、工程（1）で得られたPHA粒子の水分散液に過酸化物を添加して過酸化物をPHA粒子に含浸させる。過酸化物としては上述したものを使用することができる。過酸化物は、固体状や液体状など様々な形態のものを添加することができる。また、希釈剤等によって希釈された液体状のものを添加してもよい。過酸化物は一括して添加してもよく、連続的に又は分割して添加してもよい。

[0058] 過酸化物と前記多官能性化合物を併用する場合には、この工程（2）において、多官能性化合物もPHA粒子の水分散液に添加することが好ましい。多官能性化合物としては上述したものを使用することができる。多官能性化

合物は、固体状や液体状など様々な形態のものを添加することができる。また、希釈剤等によって希釈された液体状のものを添加してもよい。多官能性化合物は一括して添加してもよく、連続的に又は分割して添加してもよい。

[0059] 過酸化物及び任意の多官能性化合物を P H A 粒子に含浸させるには、これら化合物を P H A 粒子の水分散液に添加した後、又は添加しながら、水分散液の温度を、例えば 0℃以上、次の工程（3）で採用する過酸化物の分解に適した温度未満に設定し、水分散液を攪拌しつつ、当該温度を、例えば 1 分間～5 時間程度保持すればよい。含浸時の水分散液の温度は、具体的には、1 0～6 0℃程度であってよい。

[0060] 過酸化物の使用量は、架橋樹脂粒子（B）のゲル分率を考慮して適宜設定することができるが、例えば、P H A 粒子 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1～1 0 重量部であることが好ましく、0. 1～8 重量部がより好ましく、0. 3～5 重量部がさらに好ましく、0. 5～3 重量部が特に好ましい。

[0061] 過酸化物を用いて P H A 粒子を水分散液中で架橋させる製造方法によると、架橋前の粒子径（体積）を維持したままで架橋を進行させ、架橋樹脂粒子を得ることが容易である。一方、過酸化物の存在下で熔融混練して樹脂を架橋させる方法では、これを達成することが難しい場合がある。

また、過酸化物を用いて P H A 粒子を水分散液中で架橋させる製造方法によると、架橋反応中に生ずる熱による温度上昇を制御しやすく、安全かつ安定した架橋構造（品質）を有する架橋樹脂粒子を効率よく得る上で有利である。

[0062] また、多官能性化合物の使用量も、架橋樹脂粒子（B）のゲル分率を考慮して適宜設定すればよく、例えば、P H A 粒子 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1～2 0 重量部であることが好ましく、0. 0 5～1 5 重量部がより好ましく、0. 1～1 0 重量部がさらに好ましく、0. 2～5 重量部がより更に好ましく、0. 3～3 重量部が特に好ましい。

[0063] 工程（3）では、過酸化物が含浸した P H A 粒子の水分散液を、過酸化物の分解に適した温度まで加熱する。該加熱温度は、前述した過酸化物が示す

1時間半減期温度を基準とし、上下25℃程度の範囲内であることが好ましい。具体的には、該加熱温度は、30～140℃であることが好ましく、50～135℃がより好ましく、60～130℃がさらに好ましい。本方法によると、PHAの熔融温度よりも低い温度でPHAを架橋させることが可能であるので、架橋処理時の加熱によるPHAの劣化を回避することができる。

[0064] 続く工程(4)では、前記加熱温度を維持することが好ましい。これにより、過酸化物を用いた架橋反応を十分に進めることができる。前記加熱温度を維持する時間は特に限定されないが、1分間～15時間が好ましく、1時間～10時間がより好ましい。

[0065] 架橋反応の終了後、水分散液から架橋樹脂粒子(B)を分離し、水を除去することによって、乾燥した架橋樹脂粒子(B)を得ることができる。架橋樹脂粒子(B)を分離する方法は特に限定されず、例えば、濾過、遠心分離、加熱乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等を用いることができる。例えば噴霧乾燥を用いると、水分散液から直接、乾燥した架橋樹脂粒子(B)を取得することができる。また、水分散液から分離した後に架橋樹脂粒子(B)を単独で押出することで、残存水分を完全に除去しつつ、ペレット形状で架橋樹脂粒子(B)を取得することもできる。また、凝固剤や、pH調整による凝集工程を実施しても良い。

[0066] 本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物において、架橋樹脂粒子(B)の配合量は、ポリ乳酸(A)と架橋樹脂粒子(B)の合計100重量部に対して、1～60重量部である。架橋樹脂粒子(B)を前記範囲で使用すると、ポリ乳酸(A)の衝撃強度を改善することができる。前記配合量は、2重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましく、5重量部以上が特に好ましい。また、前記配合量の上限は、55重量部以下が好ましく、50重量部以下がより好ましく、45重量部以下が特に好ましい。

[0067] <ポリ乳酸(A)>

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、マトリクス樹脂である熱可塑性

樹脂として、ポリ乳酸（A）を含有する。ポリ乳酸は、乳酸を構成モノマーとするポリエステル樹脂であり、生分解性を有する。

[0068] ポリ乳酸としては、従来公知のポリ乳酸を使用することができ、結晶性、非晶性いずれであってもよい。

ポリ乳酸は、乳酸の単独重合体であってもよいし、乳酸と他のモノマーとの共重合体であってもよい。また、これらのブレンド物であってもよい。

前記他のモノマーとしては、乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、多官能多糖類などが挙げられる。

[0069] ポリ乳酸を構成する乳酸は、L-体とD-体とのいずれか一方でもよいし、両方を含んでもよい。後者の場合、L-体とD-体の比率も特に限定されない。

前記単独重合体であるポリ乳酸は、ポリ（L-乳酸）樹脂、ポリ（D-乳酸）樹脂、及び、ポリ（DL-乳酸）樹脂の内のいずれであってもよい。また、これらのブレンド物であってもよい。

[0070] 前記乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、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等が挙げられる。また、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトンなどのラクトン類も使用することができる。

[0071] 前記脂肪族多価アルコールとしては、例えば、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、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、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、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、グリセリン、ペンタエリスリトール、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

レングリコール等が挙げられる。

[0072] 前記脂肪族多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。脂肪族多価カルボン酸は、無水物であってもよい。

[0073] 前記多官能多糖類としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュプラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロース、デンプン、アクロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガムなどが挙げられる。

[0074] ポリ乳酸が乳酸と他のモノマーとの共重合体である場合、ポリ乳酸の結晶性の観点から、前記他のモノマーの含有割合は、ポリ乳酸に含まれる単量体全体に対し、0～3モル%程度であることが好ましく、0～2モル%がより好ましい。

[0075] ポリ乳酸を製造するための乳酸原料としても特に限定されず、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物や、L-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、又はそれらの混合物等を使用することができる。デンプンなど植物由来の再生可能原料から微生物発酵によって得た乳酸を好適に利用することができる。

ポリ乳酸を製造する方法としては、脱水縮重合法や開環重合法など公知の方法を適用することができ、特に限定されない。

[0076] ポリ乳酸(A)の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が50,000～1,000,000であることが好ましく、70,000～700,000が好ましく、100,000～400,000がより好ましい。重量平均分子量を50,000以上とすることにより、本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物において十分な剛性や強度を得ることができる。一方、重量

平均分子量が1,000,000を超えるポリ乳酸は、それ自体を作製したり、本発明の目的を達成する為に取り扱うことが難しい場合がある。

[0077] <他の樹脂>

前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリ乳酸に加えて、ポリ乳酸以外の熱可塑性樹脂を含有してもよい。そのような熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリル酸等のアクリル系樹脂、AS樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエステル系樹脂、環状ポリオレフィン等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0078] ポリ乳酸以外の熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂が特に好ましい。当該ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリグリコール酸、P3HA、ポリ(4-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂等のPHA；脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルや、脂肪族化合物と芳香族化合物の両方をモノマーとする脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。PHA以外の脂肪族ポリエステルの例としては、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。脂肪族芳香族ポリエステルの例としては、ポリ(ブチレンアジペート-co-ブチレンテレフタレート)(PBAT)、ポリ(ブチレンセバケート-co-ブチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンアゼレート-co-ブチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンテレフタレート)(PBST)等が挙げられる。これらポリエステル系樹脂は1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0079] ポリ乳酸以外の熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリ乳酸（A）100重量部に対して、例えば0～100重量部程度であってよい。また、前記含有量は50重量部以下であってもよいし、30重量部以下であってもよいし、10重量部以下であってもよいし、5重量部以下であってもよいし、1重量部以下であってもよい。

[0080] <結晶核剤>

前記熱可塑性樹脂組成物は、結晶核剤をさらに含有するものであってもよい。前記熱可塑性樹脂組成物が結晶核剤を含有することにより、ポリ乳酸（A）が結晶性の樹脂の場合、成形加工する際の結晶化が促進され、成形加工性、生産性等が向上し得る。さらに、耐熱性または機械物性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

[0081] 前記結晶核剤としては特に限定されず、従来公知のものを使用することができるが、例えば、タルク、カオリナイト、モンモリナイト、マイカ、合成マイカ、クレイ、ゼオライト、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、窒化ホウ素、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、硫酸バリウム、塩化ナトリウム、金属リン酸塩等の無機物；エリスリトール、ペンタエリスリトール、ガラクトール、マンニトール、アラビトール等の天然物由来の糖アルコール化合物；キチン、キトサン等の多糖類；脂肪族アルコール（ポリオール）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等のポリオール類；安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム

、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウム β -ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、エチレンスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス（*t*-ブチルアミド）などのカルボン酸アミド、ラウリン酸エステル、パルミチン酸エステル、オレイン酸エステル、ステアリン酸エステル、エルカ酸エステル、*N*-オレイルパルミチン酸エステル、*N*-オレイルオレイン酸エステル、*N*-オレイルステアリン酸エステル、*N*-ステアリルオレイン酸エステル、*N*-ステアリルステアリン酸エステル、*N*-ステアリルエルカ酸エステル、メチレンビスステアリン酸エステル、エチレンビスラウリン酸エステル、エチレンビスカプリン酸エステル、エチレンビスオレイン酸エステル、エチレンビスステアリン酸エステル、エチレンビスエルカ酸エステル、エチレンビスイソステアリン酸エステル、ブチレンビスステアリン酸エステル、*p*-キシリレンビスステアリン酸エステル等のカルボン酸エステル；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルセバケート等のジカルボン酸誘導体；インジゴ、キナクリドン、キナクリドンマゼンタ等の官能基C=Oと、NH、SおよびOから選ばれる官能基と、を分子内に有する環状化合物；ビスベンジリデンソルビトール、ビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール等のソルビトール系誘導体；ピリジン、トリアジン、イミダゾール等の窒素含有ヘテロ芳香族核を含む化合物；リン酸エステル化合物、高級脂肪酸のビスアミドおよび高級脂肪酸の金属塩；分岐状ポリ乳酸；低分子量ポリ3-ヒドロキシブチレート等が挙げられる。これらの結晶核剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0082] 前記結晶核剤の含有量は、ポリ乳酸（A）の結晶化を促進できれば特に限

定されないが、ポリ乳酸（A）100重量部に対して0.05～12重量部であることが好ましく、0.1～10重量部がより好ましく、0.5～8重量部がさらに好ましい。結晶核剤の含有量が前記範囲内にあると、成形加工時の粘度や成形体の物性の低下を抑制しつつ、結晶核剤としての効果を得ることができる。

[0083] <滑剤>

前記熱可塑性樹脂組成物は、滑剤をさらに含有するものであってもよい。滑剤を含有することにより、得られる成形体の表面平滑性が向上し得る。前記滑剤としては、特に限定されないが、例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミドメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド；ポリエチレンワックス、酸化ポリエステルワックス、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノラウレート等のグリセリンモノ脂肪酸エステル；コハク酸飽和脂肪酸モノグリセライド等の有機酸モノグリセライド；ソルビタンベヘネート、ソルビタンステアレート、ソルビタンラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ジグリセリンステアレート、ジグリセリンラウレート、テトラグリセリンステアレート、テトラグリセリンラウレート、デカグリセリンステアレート、デカグリセリンラウレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル；ステアシルステアレート等の高級アルコール脂肪酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されない。滑剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] 前記滑剤の含有量（滑剤を複数使用する場合は、その合計含有量）は、成形体に滑性を付与できれば特に限定はないが、ポリ乳酸（A）100重量部に対して0.01～20重量部であることが好ましく、0.05～10重量部がより好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましく、0.2～5重量部がより更に好ましく、0.3～4重量部が特に好ましい。滑剤の含有量が前記範囲内にあると、成形体表面への滑剤のブリードアウトを回避しつつ、

滑剤としての効果を得ることができる。

[0085] <その他の成分>

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、得られる成形体の機能を損なわない範囲で、可塑剤；有機充填材；無機充填剤；酸化防止剤；加水分解抑制剤；紫外線吸収剤；染料、顔料等の着色剤；帯電防止剤等の他の成分を含有することができる。

[0086] 前記可塑剤としては特に限定されないが、ポリプロピレングリコールセバシン酸エステル等のポリエステル系可塑剤；アジピン酸ジ-1-ブチル、セバシン酸ジ-n-ブチルおよびアゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノデカノエート等のグリセリン系可塑剤；アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシルやアセチルクエン酸トリブチル等の多価カルボン酸エステル系可塑剤；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（エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド）ブロックおよび／またはランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール系可塑剤；リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシルやリン酸ジフェニルオクチル等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油脂肪酸ブチルエステル等のエポキシ系可塑剤；ヒマシ油脂肪酸エステル、メチルリシノレート、エチルリシノレート、イソプロピルリシノレート、ブチルリシノレート、エチレングリコールモノリシレート、プロピレングリコールモノリシレート、トリメチロールプロパンモノリシレート、ソルビタンモノリシレート、ヒマシ油脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、ヒマシ油エチレンオキシド付加物、ヒマシ油系ポリオール、ヒマシ油系トルオールまたはヒマシ油系ジオール等のヒマシ油系可塑剤等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] 前記有機充填材としては特に限定されないが、例えば、木屑、木粉、オガ屑などの木質系材料、米殻、米粉、澱粉、コーンスターチ、稲わら、麦わら

、天然ゴム等の天然由来の材料から構成される充填材；植物性天然繊維、動物性天然繊維、合成繊維等の有機繊維；ポリエステル、ポリアクリル、ポリアミド、ナイロン、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアセタール、アラミド、PBO（ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）、ポリフェニレンスルフィド、アセチルセルロース、ポリベンザゾール、ポリアリレート、ポリビニルアセテート、合成ゴム等の合成樹脂の材料から構成される充填材が挙げられる。

[0088] 前記植物性天然繊維としては、例えば、ケナフ繊維、アバカ繊維、竹繊維、ジュート繊維、麻繊維、リネン繊維、ヘネケン（サイザル麻）、ラミー繊維、ヘンプ、綿、バナナ繊維、ココナッツ繊維、ヤシ、パーム、コウゾ、ミツマタ、バガス等が挙げられる。また、植物繊維から加工されたパルプやセルロース繊維、レーヨン等の再生繊維も挙げられる。動物性天然繊維としては、羊毛、絹、カシミア、モヘヤ等が挙げられる。

[0089] 前記無機充填剤としては特に限定されないが、例えば、石英、ヒュームドシリカ、無水ケイ酸、熔融シリカ、結晶性シリカ、アモルファスシリカ、アルコキシシランを縮合してなるフィラー、超微粉無定型シリカ等のシリカ系無機フィラー、アルミナ、ジルコン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ガラス、シリコーンゴム、シリコーンレジン、酸化チタン、炭素繊維、マイカ、黒鉛、カーボンブラック、フェライト、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マンガンを、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、銀粉等が挙げられる。これらは、樹脂組成物中での分散性を上げるために表面処理されたものであってもよい。また、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 前記酸化防止剤としては特に限定されないが、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0091] 前記加水分解抑制剤としては特に限定されないが、例えば、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0092] 前記紫外線吸収剤としては特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン系化合物類、ベンゾトリアゾール系化合物類、トリアジン系化合物類、サリチル酸系化合物類、シアノアクリレート系化合物類、ニッケル錯塩系化合物類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0093] 前記顔料、染料等の着色剤としては特に限定されないが、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化クロム、亜酸化銅、珪酸カルシウム、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト、チタンイエロー、コバルトブルー等の無機系着色剤、レーキレッド、リソールレッド、ブリリアントカーミン等の溶性アゾ顔料、ジニトリアンオレンジ、ファストイエロー等の不溶性アゾ顔料、モノクロロフタロシアニンブルー、ポリクロロフタロシアニンブルー、ポリブロモフタロシアニングリーン等のフタロシアニン顔料、インジゴブルー、ペリレンレッド、イソインドリノンイエロー、キナクリドンレッド等の縮合多環系顔料、オラセトイエロー等の染料等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0094] 前記帯電防止剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪酸エステル化合物、脂肪族エタノールアミン化合物、脂肪族エタノールアミド化合物、等の低分子型帯電防止剤や、高分子型帯電防止剤等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0095] また、本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、触媒失活剤（ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物、ビタミン系化合物、トリアゾール系化合物、多価アミン系化合物、ヒドラジン誘導体系化合物、リン系化合物など）、離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワック

スなど)、着色防止剤(亜リン酸塩、次亜リン酸塩など)、シランカップリング剤(エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤など)、難燃剤(赤燐、燐酸エステル、ブロム化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、メラミンおよびシアヌール酸またはその塩、シリコン化合物など)、導電剤(カーボンブラックなど)、摺動性改良剤(グラファイト、フッ素樹脂など)、エポキシ化合物(グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジル化合物をグラフトまたは共重合した高分子化合物など)、酸無水物化合物(無水マレイン酸、無水コハク酸、酸無水物をグラフトまたは共重合した高分子化合物など)、カルボジイミド化合物(N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ポリカルボジイミドなど)等を含むこともできる。

[0096] 以上説明した他の成分それぞれの含有量は、発明の効果を奏する限り特に限定されず、当業者により適宜設定され得る。

[0097] [熱可塑性樹脂組成物の製造方法]

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、公知の方法により製造することができる。具体的には、ポリ乳酸(A)、架橋樹脂粒子(B)、並びに、その他の任意成分を、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、混練ロール等を用いて溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練する場合、熱分解による分子量低下に注意して混合することが好ましい。また、可溶溶媒中に各成分を溶解した後に、溶媒を除去することにより、前記熱可塑性樹脂組成物を製造することもできる。

[0098] 溶融混練によって製造する場合、各成分をそれぞれ個別に押出機などに投入してもよいし、各成分を予め混合してから押出機などに投入してもよい。例えば、ポリ乳酸(A)の水分散液と、架橋樹脂粒子(B)の水分散液を混合した後、乾燥させて混合粉末を得、当該混合粉末を押出機などに投入して

もよい。

[0099] 押出機により熔融混練した場合、得られた熱可塑性樹脂組成物を、ストランド状に押し出した後にカットすることで、バー状、円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状等の粒子形状に加工してもよい。

[0100] 熔融混練時の樹脂温度は、使用する樹脂の融点や熔融粘度等によるため一概には規定できないが、ポリ乳酸（A）の熱分解を回避しつつ架橋樹脂粒子（B）を均一に分散させる観点から、140～250℃であることが好ましく、150～230℃がより好ましく、160～210℃がさらに好ましい。

[0101] <成形体の製造方法>

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物から、成形体を製造することができる。成形方法は特に限定されず、一般的に用いられている成形方法を適用できるが、具体的には、インフレーションフィルム成形、押出ブロー成形、インジェクションブロー成形、押出成形、カレンダー成形、真空成形、射出成形、プレス成形などが挙げられる。

[0102] 本実施形態によれば、これら成形方法において、良好な生産性にて、耐衝撃性が改善された成形体、具体的には、シート、フィルム、ブロー成形品、押出成形品、真空成形品、射出成形品を製造することができる。

[0103] 本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物から構成される成形体は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、食品産業、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に用いることができる。

[0104] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目1]

ポリ乳酸（A）40～99重量部、及び、

ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）1～60重量部〔但し、（A）と（B）の合計量を100重量部とする〕、を含む、熱可塑性樹脂組成物。

[項目 2]

前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂が、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂である、項目 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 3]

前記架橋樹脂粒子（B）は体積平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、項目 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 4]

前記架橋樹脂粒子（B）が、過酸化物を用いて架橋されたものである、項目 1～3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 5]

前記架橋樹脂粒子（B）が、更に多官能性化合物の存在下で架橋されたものである、項目 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 6]

前記架橋樹脂粒子（B）が発泡していないものである、項目 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 7]

前記架橋樹脂粒子（B）中の前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂の割合が、80重量%以上である、項目 1～6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 8]

結晶核剤および／または滑剤を更に含む、項目 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[項目 9]

項目 1～8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の成形体。

[項目 10]

シート、フィルム、ブロー成形品、押出成形品、真空成形品、又は、射出成形品である、項目 9 に記載の成形体。

[項目 11]

ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）を含む、ポリ乳酸の改質剤。

実施例

[0105] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0106] [1] 測定条件

1-1. 重量平均分子量

測定対象の樹脂をクロロホルムに溶解させて60℃の温水槽中で30分間加温し、可溶分をPTFE製0.45μm孔径ディスパーザブルフィルターにてろ過した後、そのろ液を用いて、以下の条件でGPC測定を行うことにより測定し、重量平均分子量を求めた。

GPC測定装置：島津製作所製高速液体クロマトグラフ20Aシステム

カラム：昭和電工社製K-G 4A（1本）、K-806M（2本）

試料濃度：1mg/ml

遊離液：クロロホルム溶液

遊離液流量：1.0ml/分

試料注入量：100μL

分析時間：30分

標準試料：標準ポリスチレン

[0107] 1-2. 体積平均粒子径

架橋樹脂粒子又は未架橋樹脂粒子の体積平均粒子径は、粒子ラテックスの状態にて測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMicrotrac MT3300EXIIを使用した。

[0108] 1-3. ゲル分率

架橋樹脂粒子又は未架橋樹脂粒子の乾燥物を、クロロホルムに対し0.7重量%の濃度になるように添加し、60℃で30分間溶解させてクロロホルム溶液を得た。その後、室温にて3時間静置した後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターで前記クロロホルム溶液をろ過した。容器内部やフィル

ター上にクロロホルムを複数回かけて十分洗浄しながらろ過することで、ロスを防いだ。フィルター上に残ったゲルを乾燥させて、フィルターと共に重量を測定し、下記式にてゲル分率を算出した。

式：ゲル分率＝（乾燥ゲルを含むフィルターの重量－フィルターのみ重量）／測定に用いた架橋樹脂粒子又は未架橋樹脂粒子の重量×100（％）

[0109] [2] 架橋樹脂粒子の原料

2-1. 未架橋樹脂粒子

PHA-1：ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート）：（3-ヒドロキシブチレート）／（3-ヒドロキシヘキサノエート）＝72／28（mol／mol）、重量平均分子量Mw：50～100万

2-2. 過酸化物

PO-1：t-ブチルパーオキシピバレート（アルケマ吉富株式会社製「ルペロックス11」、1時間半減期温度：76℃）

PO-2：t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート（日本油脂株式会社製「パーブチルE」、1時間半減期温度：119℃）

PO-3：ジ（セカンダリーブチル）パーオキシジカーボネート（アルケマ吉富株式会社製「ルペロックス225」、1時間半減期温度：69℃）

PO-4：t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（アルケマ吉富株式会社製「ルペロックス26」、1時間半減期温度：95℃）

2-3. 多官能性化合物

CA-1：アリルメタクリレート

CA-2：トリアリルイソシアヌレート

[0110] [3] 架橋樹脂粒子の製造方法

表1に記載した種類の原料を表1に記載の量で使用し、以下に記載する手順で製造例1～5の架橋樹脂粒子を製造した。

攪拌機、バッフル、窒素吹込／放出口、及び温度計を備えたオートクレーブに、未架橋樹脂粒子が水中に分散している水分散液（固形分で100重量

部)、脱イオン水200重量部、所定量の過酸化物、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム2重量部、所定量の多官能性化合物を添加し、室温にて攪拌を開始すると同時にオートクレーブ内を窒素置換した。

その後、表1に記載の含浸条件の温度及び時間で、オートクレーブ中の内容物を攪拌して、過酸化物と多官能性化合物を未架橋樹脂粒子の内部に含浸させた後、表1に記載の架橋条件の反応温度まで昇温した。当該反応温度に到達後、当該反応温度で、表1に記載の架橋条件の反応時間をかけて反応させることにより、架橋樹脂粒子が水中に分散した水分散液を得た。

水分散液のpHを調整後、オープンで乾燥させることで、固形化した架橋樹脂粒子を取得した。

各製造例で得られた架橋樹脂粒子の体積平均粒子径およびゲル分率を上述の方法によって測定し、その結果を表1に示す。

[0111] 前記架橋反応を実施する前の未架橋樹脂粒子について、体積平均粒子径およびゲル分率を上述の方法によって測定し、その結果を参考例1として表1に示す。当該未架橋樹脂粒子を表2に記載の比較例5で使用した。

[0112] [表1]

			参考例	製造例	製造例	製造例	製造例	製造例
			1	1	2	3	4	5
原料	未架橋樹脂粒子		PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1
	過酸化物	種類	--	PO-1	PO-2	PO-3	PO-3	PO-4
		使用量(重量部)	--	2	2	2	2	2
	多官能性化合物	種類	--	CA-1	CA-2	CA-2	CA-1	CA-2
使用量(重量部)		--	5	0.5	0.5	1	1	
製造条件	含浸条件	温度(°C)	--	室温	50	室温	室温	50
		時間(h)	--	1	1	1	1	1
	架橋条件	反応温度(°C)	--	94	119	75	75	85
		反応時間(h)	--	1	3	3.5	3.5	6
架橋樹脂粒子の体積平均粒子径(μm)			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
架橋樹脂粒子のゲル分率(%)			0	75	98	95	89	93

[0113] [4] 物性評価

4-1. 試験片の各成分

(a) ポリ乳酸 (A) : 表2に記載の量 (重量部)

ポリ乳酸 : ネイチャーワークス社製 2003D

(b) 製造例1~5で作製した架橋樹脂粒子 (B)、PBAT、又は、参考例1の未架橋樹脂粒子 : 表2に記載の量 (重量部)

PBAT : ポリ (ブチレンアジペート-*c o*-ブチレンテレフタレート) (BASF社製 *E c o f l e x C 1 2 0 0*)

[0114] 4-2. 試験片の作製方法

(実施例1~8及び比較例1~5)

前記 (a) 及び (b) の混合物を、バレル温度を175℃に加熱した二軸小型混練機 (DSM社製 *X p l o r e M C 5*) にてスクリュウ回転数1000rpmの条件で180秒間混練し、混練物を得た。この混練物を乾燥機にて90℃で2時間乾燥し、十分水分量を減らした後、170℃にて所定の厚みにプレス成形し、試験片を作製した。

[0115] 4-3. 引張試験条件

前述した方法で作製した厚さ200µmのシートを、23℃50%RHの条件下で7日間養生した後、引張試験機 (島津製作所製 : *E Z - L X 1 k N*) にてJIS K 7127に準拠する方法によって、テストスピード100mm/min. にて、23℃での引張特性を測定した。結果を表2に示す。

[0116] 4-4. 引張衝撃強度測定条件

前述した方法で作製した厚さ500µmのシートを、23℃50%RHの条件下で7日間養生した後、JIS K 71603形の試験片に打ち抜き、JIS K 7160 A法に準拠する方法によって、引張衝撃試験を行った。結果を表2に示す。

[0117]

[表2]

	比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		実施例		実施例		実施例		実施例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8		
ポリ乳酸(A)	100	95	90	80	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	95	90	80	60	90	90	90	
PBAT		5	10	20																			
未架橋樹脂粒子					10																		
製造例1の架橋樹脂粒子(B)						10																	
製造例2の架橋樹脂粒子(B)							10																
製造例3の架橋樹脂粒子(B)															5	10	20	40					
製造例4の架橋樹脂粒子(B)																						10	
製造例5の架橋樹脂粒子(B)																							10
弾性率 (MPa)	4351	--	3411	--	3590	3841	3646	--	3241	--	--	3501	3692										
伸び (%)	2	--	92	--	42	98	88	--	88	--	--	118	77										
引張衝撃強度(kJ/m ²)	61	72	98	140	87	98	180	130	270	430	480	200	140										

[0118] 表2より、ポリ乳酸(A)に架橋樹脂粒子(B)を配合した実施例1~8では、ポリ乳酸(A)のみの比較例1と比較して引張衝撃強度の値が大きく

、架橋樹脂粒子（B）の配合によってポリ乳酸の耐衝撃性が改善されていることが分かる。

また、実施例1～8では、架橋樹脂粒子（B）の代わりにPBAT又は未架橋樹脂粒子を配合した比較例2～5と比較して引張衝撃強度の値が同等以上であり、架橋樹脂粒子（B）によるポリ乳酸の耐衝撃性改善効果が良好であることが分かる。比較例4と実施例4を比較すると、架橋樹脂粒子（B）10重量部配合時の引張衝撃強度が、PBAT20重量部配合時の引張衝撃強度を大きく上回っていることから、架橋樹脂粒子（B）の耐衝撃性改善効果が高いことが分かる。

更に、実施例1～8では、比較例1及び5と比較して引張伸びが大きく向上していることも分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ乳酸（A）40～99重量部、及び、
 ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）1～60重量部〔但し、（A）と（B）の合計量を100重量部とする〕、を含む、熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂が、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記架橋樹脂粒子（B）は体積平均粒子径が0.1 μm 以上10 μm 以下である、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記架橋樹脂粒子（B）が、過酸化物を用いて架橋されたものである、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記架橋樹脂粒子（B）が、更に多官能性化合物の存在下で架橋されたものである、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記架橋樹脂粒子（B）が発泡していないものである、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記架橋樹脂粒子（B）中の前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂の割合が、80重量%以上である、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項8] 結晶核剤および／または滑剤を更に含む、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形体。
- [請求項10] シート、フィルム、ブロー成形品、押出成形品、真空成形品、又は、射出成形品である、請求項9に記載の成形体。
- [請求項11] ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率が50%以上である架橋樹脂粒子（B）を含む、ポリ乳酸の改質剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 67/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 283/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 51/08</i> (2006.01)i FI: C08L67/04 ZBP; C08F283/02; C08L51/08		
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) C08L67/04; C08F283/02; C08L51/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-242044 A (KANEKA CORP) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0110], [0119], [0135]-[0136], [0140]-[0141], production example 1, examples 1, 3, table 2	1-11
A	JP 2021-102669 A (KANEKA CORP) 15 July 2021 (2021-07-15) claims, paragraphs [0057]-[0058]	1-11
A	WO 2022/014408 A1 (KANEKA CORP) 20 January 2022 (2022-01-20) claims, paragraphs [0077]-[0078]	1-11
P, X	WO 2023/190185 A1 (KANEKA CORP) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples 23-29	1-11
P, X	WO 2023/190184 A1 (KANEKA CORP) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, paragraphs [0065]-[0067], examples 1-4	1-11
P, A	WO 2023/190183 A1 (KANEKA CORP) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples 1-29, paragraphs [0070]-[0071]	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 19 December 2023		Date of mailing of the international search report 09 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/038547

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-242044	A	28 October 2010	(Family: none)	
JP	2021-102669	A	15 July 2021	(Family: none)	
WO	2022/014408	A1	20 January 2022	EP 4183828 A1 claims, paragraphs [0077]- [0078] CN 115803381 A claims, paragraphs [0095]- [0096]	
WO	2023/190185	A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO	2023/190184	A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO	2023/190183	A1	05 October 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 67/04(2006.01)i; C08F 283/02(2006.01)i; C08L 51/08(2006.01)i FI: C08L67/04 ZBP; C08F283/02; C08L51/08</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L67/04; C08F283/02; C08L51/08</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-242044 A (株式会社カネカ) 28.10.2010 (2010 - 10 - 28) 段落[0110], [[0119], [0135]-[0136], [0140]-[0141], 製造例1, 実施例1,3, 表2</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-102669 A (株式会社カネカ) 15.07.2021 (2021 - 07 - 15) 特許請求の範囲, 段落[0057]-[0058]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/014408 A1 (株式会社カネカ) 20.01.2022 (2022 - 01 - 20) 請求の範囲, 段落[0077]-[0078]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2023/190185 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例23-29</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2023/190184 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 段落[0065]-[0067], 実施例1-4</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2023/190183 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例1-29, 段落[0070]-[0071]</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	A	JP 2010-242044 A (株式会社カネカ) 28.10.2010 (2010 - 10 - 28) 段落[0110], [[0119], [0135]-[0136], [0140]-[0141], 製造例1, 実施例1,3, 表2	1-11	A	JP 2021-102669 A (株式会社カネカ) 15.07.2021 (2021 - 07 - 15) 特許請求の範囲, 段落[0057]-[0058]	1-11	A	WO 2022/014408 A1 (株式会社カネカ) 20.01.2022 (2022 - 01 - 20) 請求の範囲, 段落[0077]-[0078]	1-11	P, X	WO 2023/190185 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例23-29	1-11	P, X	WO 2023/190184 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 段落[0065]-[0067], 実施例1-4	1-11	P, A	WO 2023/190183 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例1-29, 段落[0070]-[0071]	1-11
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 請求項の番号																					
A	JP 2010-242044 A (株式会社カネカ) 28.10.2010 (2010 - 10 - 28) 段落[0110], [[0119], [0135]-[0136], [0140]-[0141], 製造例1, 実施例1,3, 表2	1-11																					
A	JP 2021-102669 A (株式会社カネカ) 15.07.2021 (2021 - 07 - 15) 特許請求の範囲, 段落[0057]-[0058]	1-11																					
A	WO 2022/014408 A1 (株式会社カネカ) 20.01.2022 (2022 - 01 - 20) 請求の範囲, 段落[0077]-[0078]	1-11																					
P, X	WO 2023/190185 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例23-29	1-11																					
P, X	WO 2023/190184 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 段落[0065]-[0067], 実施例1-4	1-11																					
P, A	WO 2023/190183 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例1-29, 段落[0070]-[0071]	1-11																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.12.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.01.2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>宮内 弘剛 4J 2365</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038547

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-242044 A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
JP 2021-102669 A	15.07.2021	(ファミリーなし)	
WO 2022/014408 A1	20.01.2022	EP 4183828 A1 請求の範囲, 段落[0077]- [0078] CN 115803381 A 請求の範囲, 段落[0095]- [0096]	
WO 2023/190185 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/190184 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/190183 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	