

(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2010-37439

(P2010-37439A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 L 67/04 (2006.01)		C O 8 L	67/04 Z B P	4 J O O 2
C O 8 K 7/04 (2006.01)		C O 8 K	7/04	4 J 2 O O
C O 8 K 5/10 (2006.01)		C O 8 K	5/10	
C O 8 L 101/16 (2006.01)		C O 8 L	101/16	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-202081 (P2008-202081)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成20年8月5日 (2008.8.5)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 O号
		(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	岸本 洋昭
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	武中 晃
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】可撓性、剛性及び耐熱性に優れるポリ乳酸樹脂組成物、及び該組成物を成形することにより得られるポリ乳酸樹脂成形体を提供すること。

【解決手段】ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物であって、前記可塑剤が式(I): $A-B_b$ [式中、Aは、炭素数1~10の、結合手が2~10個の脂肪族炭化水素基(但し、エーテル基を含んでいてもよい)、Bは、式(II): $-COO-(R^1O)_c-R^2$ で表される脂肪族有機基、あるいは、式(III): $-(OR^3)_d-OCO-R^4$ で表される脂肪族有機基を示し、bは2~10の整数であり、 $(Aの炭素数-b) \leq 4$ である] で表される化合物を含有してなる、ポリ乳酸樹脂組成物。

【選択図】 なし

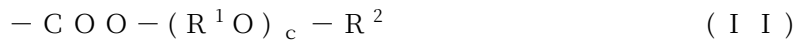
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物であって、前記可塑剤が式(I)：



〔式中、A は、炭素数1～10の、結合手が2～10価の脂肪族炭化水素基(但し、エーテル基を含んでいてもよい)、B は、式(I I)：



〔式中、 R^1O はアルキレンオキシ基を示し、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 c はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、 c 個の R^1 は同一でも異なってもよい)、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基、あるいは、式(I I I)：



〔式中、 OR^3 はアルキレンオキシ基を示し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基、 d はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、 d 個の R^3 は同一でも異なってもよい)、 R^4 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基を示し、 b は2～10の整数であり、 $(A \text{ の炭素数} - b) \leq 4$ である〕

で表される化合物を含有してなる、ポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 2】

式(I)で表される化合物が、コハク酸、アジピン酸又は1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル化合物、及び酢酸とグリセリン又はエチレングリコールのエチレンオキサイド付加物とのエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、結晶核剤を含有してなる、請求項1又は2記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに、芳香族ポリアミド繊維を含有してなる、請求項1～3いずれか記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項1～4いずれか記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなるポリ乳酸樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物に関する。更に詳しくは、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等として好適に使用し得るポリ乳酸樹脂組成物、及び該組成物を成形することにより得られるポリ乳酸樹脂成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

生分解性樹脂の中でもポリ乳酸樹脂は、原料となるL-乳酸がトウモロコシ、芋等から抽出した糖分を用いて発酵法により生産されるため安価であること、原料が植物由来であるために総酸化炭素排出量が極めて少ないこと、また樹脂の特性として剛性が強く透明性が高いことなどの理由のため、現在その利用が期待されている。

【0003】

しかし、ポリ乳酸樹脂は、上記特性に加えて、脆く、硬いことから、可撓性に欠けるといいう特性も有するため、その用途は限定されており、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等の分野における使用実績はほとんどない。また、射出成形体等に成形した場合も、可撓性が不足したり、折り曲げたときの白化やヒンジ特性が劣るなどの問題が生じたりするため、使用されていないのが現状である。

【0004】

一方で、ポリ乳酸樹脂は、結晶化速度が遅く、延伸などの機械的工程を行わない限り射

10

20

30

40

50

出成形後は非晶状態を有する。また、ポリ乳酸樹脂のガラス転移点(Tg)が60℃と低いため、温度が55℃以上となる環境下では一般に使用できず、耐熱性の点で劣るという問題がある。

【0005】

更に、家電部品や自動車部品のような耐久材としての利用には、良好な剛性、及び耐熱性を備えた上で、ある程度の可撓性を有することが求められる。

【0006】

これに対して、ポリ乳酸樹脂を硬質分野に応用する技術として、補強材を添加する方法が種々提案されている(例えば、特許文献1～3参照)。

【特許文献1】特開2005-23250号公報

10

【特許文献2】特開2007-100068号公報

【特許文献3】国際公開第2007/015371号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来技術に拠って、補強材を添加することで、ポリ乳酸樹脂の耐熱性や機械的強度等の剛性を向上させることは可能となる。しかし、その効果は十分ではなく、耐熱性、剛性に加えて、耐衝撃性等の可撓性にも優れる、更なるポリ乳酸樹脂組成物の開発が求められている。

【0008】

20

本発明の課題は、可撓性、剛性及び耐熱性に優れるポリ乳酸樹脂組成物、及び該組成物を成形することにより得られるポリ乳酸樹脂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】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決する為に検討を重ねた結果、ポリ乳酸樹脂組成物がカーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有する場合に、特定の可塑剤を含有させることにより、ポリ乳酸樹脂と該繊維との親和性を向上させることで、可撓性、剛性及び耐熱性に優れるポリ乳酸樹脂組成物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

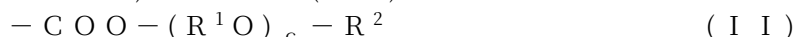
即ち、本発明は、

30

〔1〕 ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物であって、前記可塑剤が式(I)：



〔式中、Aは、炭素数1～10の、結合手が2～10個の脂肪族炭化水素基(但し、エーテル基を含んでいてもよい)、Bは、式(II)：



〔式中、R¹Oはアルキレンオキシ基を示し、R¹は炭素数2～4のアルキレン基、cはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、c個のR¹は同一でも異なってもよい)、R²は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基、あるいは、式(III)：



40

〔式中、OR³はアルキレンオキシ基を示し、R³は炭素数2～4のアルキレン基、dはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、d個のR³は同一でも異なってもよい)、R⁴は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基を示し、bは2～10の整数であり、(Aの炭素数-b)≤4である〕

で表される化合物を含有してなる、ポリ乳酸樹脂組成物、ならびに

〔2〕 前記〔1〕記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなるポリ乳酸樹脂成形体に関する。

【発明の効果】

【0011】

50

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、可撓性、剛性及び耐熱性に優れるという優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するものであって、該可塑剤が特定の化合物を含有することに大きな特徴を有する。本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、補強材としてカーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有する。これは、カーボン繊維やガラス繊維が非常に高い弾性率を有するため、ポリ乳酸樹脂組成物の剛性を向上させることが可能となる。しかし、ポリ乳酸樹脂組成物にこれらの繊維を含有させてもポリ乳酸樹脂と該繊維との親和性が低いために、前記繊維による効果が十分に発揮されない。そこで、特定の可塑剤を使用することにより、ポリ乳酸樹脂と該繊維との親和性を向上させることが可能となり、該繊維による効果が十分発揮されることになる。また、さらに驚くことに、特定の可塑剤によってカーボン繊維やガラス繊維とポリ乳酸樹脂との親和性が向上したことにより、剛性及び耐熱性が向上したことに加え、可塑化効率が良好な特定の可塑剤による樹脂の柔軟化と、詳細な理由は不明なるも、特定可塑剤の繊維と樹脂の親和性の向上による界面強化によって可撓性も向上された樹脂組成物が得られることになる。なお、本明細書において、「可撓性」とは、「耐衝撃性」により表される特性、「剛性」とは、「曲げ強度」により表される特性のことを意味し、各特性の評価は、後述の実施例に記載の試験方法に従って行うことができる。

【0013】

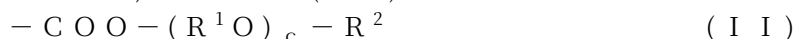
また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、芳香族ポリアミド繊維をさらに含有することにより可撓性のさらなる向上、すなわち、「耐衝撃性」のみならず、「曲げ破断歪み率」の向上が可能となる。芳香族ポリアミド繊維は、非常に切れにくい繊維であるためポリ乳酸樹脂組成物の可撓性を向上させることができるが、剛性に劣る。一方、カーボン繊維やガラス繊維は、非常に高い弾性率を有するため剛性を向上させることができるが可撓性に劣るものとなる。このような特性を有する芳香族ポリアミド繊維とカーボン繊維やガラス繊維を併用しても、両者の短所が現れ、可撓性及び剛性ともにさらに悪化する結果となり、この2つの特性の両立は困難である。しかし、本発明では、特定の可塑剤を使用するため、カーボン繊維及び／又はガラス繊維に加えて、芳香族ポリアミド繊維を使用する場合、ポリ乳酸樹脂と該繊維との親和性をさらに向上させることが可能となるためか、それぞれの繊維による効果が十分発揮される結果となる。なお、「可撓性」は、「耐衝撃性」に加えて「曲げ破断歪み率」によっても表すことができ、「曲げ破断歪み率」の評価は、後述の実施例に記載の試験方法に従って行うことができる。

【0014】

本発明における可塑剤は、式(I)：



〔式中、Aは、炭素数1～10の、結合手が2～10個の脂肪族炭化水素基(但し、エーテル基を含んでいてもよい)、Bは、式(II)：



〔式中、 R^1O はアルキレンオキシ基を示し、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 c はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、 c 個の R^1 は同一でも異なってもよい)、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基、あるいは、式(III)：



〔式中、 OR^3 はアルキレンオキシ基を示し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基、 d はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であり(但し、 d 個の R^3 は同一でも異なってもよい)、 R^4 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す〕

で表される脂肪族有機基を示し、 b は2～10の整数であり、 $(A \text{の炭素数} - b) \leq 4$ である〕で表される化合物を含有する。

【0015】

上記化合物は、特定の炭素数のアルキレン基が付加したアルキレンオキシ基と、エステル基とが連結した構造を、繰り返し構造として有する官能基を有するが、詳細な理由は不明なるも、その特異な構造によりポリ乳酸樹脂と、カーボン繊維及び／又はガラス繊維との相互作用を促進し、また、芳香族ポリアミド繊維をさらに含有する場合には、ポリ乳酸樹脂と、カーボン繊維及び／又はガラス繊維ならびに芳香族ポリアミド繊維との相互作用を促進することにより、樹脂と繊維の親和性が向上し、得られるポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立が可能になるものと考えられる。

【0016】

式(I)におけるAは、炭素数1～10の、結合手が2～10個の脂肪族炭化水素基、即ち、炭素数1～10の、直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基から2～10個の水素原子を除いた残基が挙げられる。このような残基の具体例としては、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、3-メチルペンタン、2-エチルヘキサン、n-オクタン、4-メチルオクタン、n-デカンが挙げられる。また、該残基はエーテル基を含んでもよく、かかる例としては、モノエーテル、ジエーテル、トリエーテル等が挙げられる。Aの炭素数は1～10であるが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性の観点から、2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～4がさらに好ましい。

【0017】

式(I)におけるBは、前記式(II)又は式(III)で表される脂肪族有機基である。一方、bは2～10の整数であるが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性の観点から、2～4が好ましく、2～3がより好ましい。また、bはAの炭素数と次の関係、 $(A \text{ の炭素数} - b) \leq 4$ を満足するが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、 $0 \leq (A \text{ の炭素数} - b) \leq 3$ が好ましい。

【0018】

式(II)において、 R^1O はアルキレンオキシ基を示し、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基であるが、ポリ乳酸樹脂と、カーボン繊維及び／又はガラス繊維との親和性、及び可塑剤の耐揮発性の観点から、エチレン基及びプロピレン基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エチレン基がより好ましい。cはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であるが、同様の観点から、1～4が好ましく、2～3がより好ましい。なお、c個の R^1 は同一でも異なってもよいが、ポリ乳酸樹脂とカーボン繊維及び／又はガラス繊維との親和性、可塑剤の耐揮発性ならびにポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、同一であることが好ましい。また、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子であるが、可塑剤の耐ブリード性の観点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

【0019】

式(III)において、 R^3O はアルキレンオキシ基を示し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基であるが、ポリ乳酸樹脂とカーボン繊維及び／又はガラス繊維との親和性、可塑剤の耐揮発性ならびにポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、エチレン基及びプロピレン基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エチレン基がより好ましい。dはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.5～5の数であるが、同様の観点から、1～4が好ましく、2～3がより好ましい。なお、d個の R^3 は同一でも異なってもよいが、ポリ乳酸樹脂とカーボン繊維及び／又はガラス繊維との親和性、可塑剤の耐揮発性ならびにポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、同一であることが好ましい。また、 R^4 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子であるが、可塑剤の耐ブリード性の観点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

【0020】

上記式(I)で表される化合物の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸等の多塩基酸と、ジエチレングリコールモ

10

20

30

40

50

ノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとのエステル化合物；グリセリン、エチレングリコール、ジグリセリン等の多価アルコールに、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を付加させたアルキレンオキサイド付加物と、酢酸等のアセチル基を有する化合物とのエステル化合物を挙げることができ、これらの化合物は、1種又は2種以上を併せて使用することができる。これらの中では、ポリ乳酸樹脂組成物の柔軟性及び可塑剤の耐揮発性の観点から、コハク酸、アジピン酸又は1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル化合物、及び酢酸とグリセリン又はエチレングリコールのエチレンオキサイド付加物とのエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、コハク酸、アジピン酸又は1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル化合物、及び酢酸とグリセリンのエチレンオキサイド付加物とのエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、コハク酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル化合物がさらに好ましい。

10

【0021】

上記式(I)で表される化合物の調製方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。式(I)におけるBが式(II)で表される脂肪族有機基である場合、例えば、パラトルエンスルホン酸一水和物、硫酸等の酸触媒や、ジブチル酸化スズ等の金属触媒の存在下、炭素数3~12の飽和多塩基酸又はその無水物とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとを直接反応させるか、炭素数3~12の飽和多塩基酸の低級アルキルエステルとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとをエステル交換することにより得られる。より具体的には、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル、飽和二塩基酸、及び触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物を、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル／飽和二塩基酸／パラトルエンスルホン酸一水和物(モル比)=2~4/1/0.001~0.05になるように反応容器に仕込み、トルエンなどの溶媒の存在下又は非存在下、好ましくは非存在下に、常圧又は減圧下、好ましくは減圧下(300~1500Pa)、温度100~130℃で脱水を行うことにより、式(I)におけるBが式(II)で表される脂肪族有機基である化合物を得ることができる。

20

【0022】

また、式(I)におけるBが式(III)で表される脂肪族有機基である場合、例えば、アルカリ金属触媒存在下、オートクレーブを用いて温度120~160℃で、グリセリンに炭素数2~3のアルキレンオキシ基をグリセリン1モルに対し3~9モル付加させる。そこで得られたグリセリンアルキレンオキサイド付加物1モルに対し、無水酢酸3モルを110℃で滴下し、滴下終了後から110℃、2時間熟成を行い、アセチル化を行う。その生成物を減圧下で水蒸気蒸留を行い、含有する酢酸及び未反応無水酢酸を留去することにより、式(I)におけるBが式(III)で表される脂肪族有機基である化合物を得ることができる。

30

【0023】

式(I)で表される化合物の平均分子量は、ポリ乳酸樹脂組成物の柔軟性、透明性と可塑剤の耐ブリード性、耐揮発性の観点から250以上が好ましく、250~800がより好ましく、300~700がさらに好ましく、330~600がさらに好ましい。なお、平均分子量は、JIS K 0070に記載の方法で鹼化価を求め、次式より計算で求めることができる。

40

$$\text{平均分子量} = 56,108 \times (\text{エステル基の数}) / \text{鹼化価}$$

【0024】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、上記式(I)で表される化合物以外に、他の可塑剤が本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。上記式(I)で表される化合物の含有量は、特に限定されないが、可塑剤中、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%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

【0025】

50

上記式(Ⅰ)で表される化合物の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、5～50重量部が好ましく、7～30重量部がより好ましく、8～20重量部がさらに好ましい。

【0026】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上記可塑剤以外に、ポリ乳酸樹脂、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有する。

【0027】

ポリ乳酸樹脂は、原料モノマーとして乳酸成分のみを縮重合させて得られるポリ乳酸、及び／又は、原料モノマーとして乳酸成分と乳酸以外のヒドロキシカルボン酸成分(以下、単に、ヒドロキシカルボン酸成分ともいう)とを用い、それらを縮重合させて得られるポリ乳酸を含有する。

10

【0028】

乳酸には、L-乳酸(L体)、D-乳酸(D体)の光学異性体が存在する。本発明では、乳酸成分として、いずれかの光学異性体のみ、又は双方を含有してもよいが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに生産性の観点から、いずれかの光学異性体を主成分とする光学純度が高い乳酸を用いることが好ましい。なお、本明細書において「主成分」とは、乳酸成分中の含有量が80モル%以上である成分のことをいう。

【0029】

乳酸成分のみを縮重合させる場合の乳酸成分におけるL体又はD体の含有量、即ち、前記異性体のうちいずれか多い方の含有量は、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、99～100モル%がさらに好ましい。なお、乳酸成分におけるL体及びD体の総含有量は、実質的に100モル%であることから、前記異性体のうちいずれか少ない方の含有量は、乳酸成分中、0～20モル%が好ましく、0～10モル%がより好ましく、0～1モル%がさらに好ましい。

20

【0030】

乳酸成分とヒドロキシカルボン酸成分とを縮重合させる場合の乳酸成分におけるL体又はD体の含有量、即ち、前記異性体のうちいずれか多い方の含有量は、85～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましい。なお、乳酸成分におけるL体及びD体の総含有量は、実質的に100モル%であることから、前記異性体のうちいずれか少ない方の含有量は、乳酸成分中、0～15モル%が好ましく、0～10モル%がより好ましい。

30

【0031】

一方、ヒドロキシカルボン酸成分としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物が挙げられ、1種又は2種以上を組み合わせる利用することができる。これらのなかでも、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸が好ましい。

【0032】

また、本発明においては、上記乳酸及びヒドロキシカルボン酸化合物の2量体が、それぞれの成分に含有されてもよい。乳酸の2量体としては、乳酸の環状二量体であるラクチドが例示され、ヒドロキシカルボン酸化合物の2量体としては、グリコール酸の環状二量体であるグリコリドが例示される。なお、ラクチドにはL-乳酸の環状二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の環状二量体であるD-ラクチド、D-乳酸とL-乳酸とが環状二量化したメソ-ラクチド、及びD-ラクチドとL-ラクチドとのラセミ混合物であるDL-ラクチドがあり、本発明ではいずれのラクチドも用いることができるが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性、ならびにポリ乳酸樹脂の生産性の観点から、D-ラクチド及びL-ラクチドが好ましい。なお、乳酸の2量体は、乳酸成分のみを縮重合させる場合、及び乳酸成分とヒドロキシカルボン酸成分とを縮重合させる場合のいずれの場合の乳酸成分に含有されていてもよい。

40

【0033】

乳酸成分のみの縮重合反応、及び、乳酸成分とヒドロキシカルボン酸成分との縮重合反応は、特に限定はなく、公知の方法を用いて行うことができる。

50

【0034】

かくして、原料モノマーを選択することにより、例えば、L-乳酸又はD-乳酸いずれかの成分85モル%以上100モル%未満とヒドロキシカルボン酸成分0モル%超15モル%以下からなるポリ乳酸が得られるが、なかでも、乳酸の環状二量体であるラクチド、グリコール酸の環状二量体であるグリコリド及びカプロラク톤を原料モノマーとして用いて得られるポリ乳酸が好ましい。

【0035】

また、本発明において、ポリ乳酸として、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性の両立、ならびに成形性の観点から、異なる異性体を主成分とする乳酸成分を用いて得られた2種類のポリ乳酸からなるステレオコンプレックスポリ乳酸を用いてもよい。

10

【0036】

ステレオコンプレックスポリ乳酸を構成する一方のポリ乳酸〔以降、ポリ乳酸(A)と記載する〕は、L体90~100モル%、D体を含むその他の成分0~10モル%を含有する。他方のポリ乳酸〔以降、ポリ乳酸(B)と記載する〕は、D体90~100モル%、L体を含むその他の成分0~10モル%を含有する。なお、L体及びD体以外のその他の成分としては、2個以上のエステル結合を形成可能な官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられ、また、未反応の前記官能基を分子内に2つ以上有するポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート等であってもよい。

【0037】

ステレオコンプレックスポリ乳酸における、ポリ乳酸(A)とポリ乳酸(B)の重量比〔ポリ乳酸(A)/ポリ乳酸(B)〕は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに成形性の観点から、10/90~90/10が好ましく、20/80~80/20がより好ましい。

20

【0038】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物に用いられるポリ乳酸樹脂における、ポリ乳酸の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに成形性の観点から、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは実質的に100重量%であることが望ましい。

【0039】

なお、ポリ乳酸樹脂は、上記方法により合成することができるが、市販の製品としては、例えば、レイシアH-100、H-280、H-400、H-440等の「レイシアシリーズ」(三井化学社製)、3001D、3051D、4032D、4042D、6201D、6251D、7000D、7032D等の「Nature Works」(ネイチャーワークス社製)、エコプラスチックU'z S-09、S-12、S-17等の「エコプラスチックU'zシリーズ」(トヨタ自動車社製)が挙げられる。これらのなかでも、ポリ乳酸樹脂組成物の耐熱性の観点から、レイシアH-100、H-280、H-400、H-440(三井化学社製)、3001D、3051D、4032D、4042D、6201D、6251D、7000D、7032D(ネイチャーワークス社製)、エコプラスチックU'z S-09、S-12、S-17(トヨタ自動車社製)が好ましい。

30

【0040】

ポリ乳酸樹脂の融点(T_m)($^{\circ}\text{C}$)は、可塑剤及び結晶核剤等の分散性の観点、ならびにポリ乳酸樹脂組成物の劣化、生産性の観点から、好ましくは140~250 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは150~240 $^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは160~230 $^{\circ}\text{C}$ である。なお、本明細書において、ポリ乳酸樹脂が2種以上のポリ乳酸からなる場合も、融点が上記範囲内となることが好ましい。その場合の融点とは、混合物の融点として、あるいは、加重平均融点として求めることができる。各成分の融点は、JIS-K7121に基づく示差走査熱量測定(DSC)の昇温法による結晶融解吸熱ピーク温度より求められる値である。

40

【0041】

また、本明細書において、ポリ乳酸樹脂のガラス転移点は、動的粘弾性測定における損失弾性率(E'')のピーク温度より求められる値であり、その値は、実施例に記載された動

50

的粘弾性の測定法より測定される値である。

【0042】

ポリ乳酸樹脂組成物には、前記ポリ乳酸樹脂以外に、他の樹脂が本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。他の樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、スチレン、ポリカーボネート、ABS等が挙げられ、ポリ乳酸樹脂とこれら樹脂とを混練して得られるポリマーアロイとして用いても良い。前記ポリ乳酸樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリ乳酸樹脂組成物中、50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましい。

【0043】

カーボン繊維は、アクリル繊維又はピッチ(石油、石炭、コールタールなどの副生成物)を原料に高温で炭化して作った繊維である。ガラス繊維は、ガラスを高温で融かして繊維状に加工したものである。

【0044】

カーボン繊維の具体例としては、東邦テナックス社製「HTA-C6-S」、「HTA-C6-US」、「HTA-C6-NR」、三菱レイヨン社製「TRO6UB4E」等が挙げられる。また、ガラス繊維の具体例としては、日本電気硝子社製「T187」、「T717」、「T249」等が挙げられる。

【0045】

カーボン繊維及びガラス繊維の直径は、ポリ乳酸樹脂組成物の剛性向上の観点から、3 μm 以上が好ましく、4 μm 以上がより好ましく、5 μm 以上がさらに好ましい。またポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに作業性の向上の観点から、50 μm 以下が好ましく、40 μm 以下がより好ましく、30 μm 以下がさらに好ましい。かかる観点から、カーボン繊維及びガラス繊維の直径は3~50 μm が好ましく、4~40 μm がより好ましく、5~30 μm がさらに好ましく、5~20 μm がさらにより好ましい。

【0046】

なお、カーボン繊維及びガラス繊維の直径は、当該繊維断面を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の直径を50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0047】

カーボン繊維及びガラス繊維の長さは、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、1mm以上が好ましく、2mm以上がより好ましく、3mm以上がさらに好ましい。またポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに作業性の向上の観点から、20mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましく、10mm以下がさらに好ましい。かかる観点から、カーボン繊維及びガラス繊維の長さは1~20mmが好ましく、2~15mmがより好ましく、3~10mmがさらに好ましい。

【0048】

なお、カーボン繊維及びガラス繊維の長さは、当該繊維を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の長さを50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0049】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、上記カーボン繊維及びガラス繊維以外に、他の無機繊維が本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。他の無機繊維としては、グラファイト繊維、ワラスナイト、チタン酸カリウムウィスカー、珪素系ウィスカー等が挙げられる。

【0050】

カーボン繊維及びガラス繊維の総含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、2~50重量部が好ましく、2~50重量部が好ましく、3~30重量部がより好ましく、5~20重量部がさらに好ましい。

【0051】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、前記ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびにカーボン繊維

10

20

30

40

50

及び／又はガラス繊維以外に、さらに、結晶核剤、カーボン繊維及びガラス繊維以外の無機充填剤、有機繊維、難燃剤、加水分解抑制剤等が適宜含有されていてもよい。

【0052】

結晶核剤としては、脂肪酸モノアミド、脂肪酸ビスアミド、芳香族カルボン酸アミド、ロジン酸アミド等のアミド類；ヒドロキシ脂肪酸エステル類；芳香族スルホン酸ジアルキルエステルの金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、リン酸エステルの金属塩、ロジン酸類金属塩等の金属塩類；カルボヒドラジド類、N－置換尿素類、有機顔料類等が挙げられる。なかでも、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、耐熱性、耐衝撃性及び結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、結晶核剤は、分子中に水酸基とアミド基とを有する有機化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、これらの少なくとも1種とフェニルホスホン酸金属塩とを含有することがより好ましく、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物とフェニルホスホン酸金属塩を含有することがさらに好ましい。

10

【0053】

分子中に水酸基とアミド基とを有する有機化合物の具体例としては、1,2-ヒドロキシステアリン酸モノエタノールアミド等のヒドロキシ脂肪酸モノアミド、メチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド等のヒドロキシ脂肪酸ビスアミド等が挙げられる。これらのなかでも、ポリ乳酸樹脂との相溶性を向上させる観点から、水酸基を2つ以上有し、アミド基を2つ以上有する脂肪酸ビスアミドが好ましく、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、剛性、可撓性及び結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、メチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド等のアルキレンビスヒドロキシステアリン酸アミドがより好ましく、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドがさらに好ましい。

20

【0054】

分子中に水酸基とアミド基とを有する有機化合物の融点は、混練時の結晶核剤の分散性を向上させ、またポリ乳酸樹脂組成物の結晶化速度を向上させる観点から、65℃以上が好ましく、70～220℃がより好ましく、80～190℃がさら好ましい。

【0055】

ヒドロキシ脂肪酸エステルの具体例としては、1,2-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライド、1,2-ヒドロキシステアリン酸ジグリセライド、1,2-ヒドロキシステアリン酸モノグリセライド、ペンタエリスリトールモノ-1,2-ヒドロキシステアレート、ペンタエリスリトールジ-1,2-ヒドロキシステアレート、ペンタエリスリトールトリ-1,2-ヒドロキシステアレート等のヒドロキシ脂肪酸エステルが挙げられる。ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、可撓性、剛性、耐熱性及び結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、1,2-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライドが好ましい。

30

【0056】

フェニルホスホン酸金属塩は、置換基を有しても良いフェニル基とホスホン基($-PO(OH)_2$)を有するフェニルホスホン酸の金属塩であり、フェニル基の置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基の炭素数が1～10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。フェニルホスホン酸の具体例としては、無置換のフェニルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、プロピルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ジメトキシカルボニルフェニルホスホン酸、ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸等が挙げられ、無置換のフェニルホスホン酸が好ましい。

40

【0057】

フェニルホスホン酸の金属塩としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、バリウム、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル等の塩が挙げられ、亜鉛塩が好ましい。

【0058】

50

本発明において結晶核剤が、分子中に水酸基とアミド基とを有する有機化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種と、フェニルホスホン酸金属塩とを含有する場合、これらの割合は、本発明の効果を発現する観点から、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種／フェニルホスホン酸金属塩(重量比)=20/80~80/20が好ましく、30/70~70/30がより好ましく、40/60~60/40がさらに好ましい。

【0059】

結晶核剤における、分子中に水酸基とアミド基とを有する有機化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルの総含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは実質的に100重量%であることが望ましい。

10

【0060】

また、結晶核剤の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、可撓性、剛性及び耐熱性を得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部が好ましく、0.10~3重量部がより好ましく、0.20~2重量部がさらに好ましい。

【0061】

カーボン繊維及びガラス繊維以外の無機充填剤(以下、単に、無機充填剤と記載する)としては、タルク、スメクタイト、カオリン、マイカ、モンモリロナイト等のケイ酸塩、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物が挙げられる。無機充填剤の平均粒径は、良好な分散性を得る観点から、0.1~20 μm が好ましく、0.1~10 μm がより好ましい。無機充填剤の中でも、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性及び耐熱性の観点からケイ酸塩が好ましく、タルク又はマイカがより好ましく、タルクがさらに好ましい。また、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性及び透明性の観点からは、シリカが好ましい。

20

【0062】

無機充填剤の平均粒径は、回折・散乱法によって体積中位粒径を測定することにより求めることができる。例えば市販の装置としてはコールター社製レーザー回折・光散乱法粒度測定装置LS230等が挙げられる。

【0063】

無機充填剤の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、3~50重量部がより好ましく、5~40重量部がさらに好ましい。

30

【0064】

有機繊維としては、ポリエチレン繊維、ポリケトン繊維、PET繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリフェニレンサルファイド(PPS)繊維、ポリイミド繊維、フッ素繊維等を好適に用いることができるが、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、芳香族ポリアミド繊維を用いることが好ましい。

【0065】

芳香族ポリアミド繊維は、アラミド繊維とも呼ばれるものであり、通常、アラミド原料である芳香族ポリアミドを硫酸やN-メチルピロリドンに溶解させ、湿式紡糸することにより得られる。

40

【0066】

芳香族ポリアミドとしては、ポリパラフェニレンテレフタラミド、コポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレン・テレフタラミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド等が挙げられ、これらの中では、ポリパラフェニレンテレフタラミドが好ましい。

【0067】

湿式紡糸の方法としては、特に限定されず公知の方法を使用することができ、例えば、アラミド原料を硫酸やN-メチルピロリドンに溶解させる溶液紡糸法や、液晶(エアギャップ)紡糸法が挙げられる。

【0068】

かくして得られる芳香族ポリアミド繊維の形態は、ステーブル、カットフィラメント、

50

チョップドストランド、チョップドストランドマット、パルプ等、任意の形態をとることができる。

【0069】

芳香族ポリアミド繊維の具体例としては、デュポン社製「ケブラー」、帝人テクノプロダクツ社製「テクノーラ」、「トワロン」等が挙げられる。

【0070】

芳香族ポリアミド繊維の直径は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性の両立、嵩密度の上昇による作業性の向上や繊維の価格等の経済性の観点から、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性の両立の観点から、 $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。かかる観点から、芳香族ポリアミド繊維の直径は $1\sim 40\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 20\mu\text{m}$ がより好ましい。

10

【0071】

なお、芳香族ポリアミド繊維の直径は、当該繊維断面を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の直径を50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0072】

芳香族ポリアミド繊維の長さは、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性の両立の観点から、 0.5mm 以上が好ましく、 1.0mm 以上がより好ましく、 2.0mm 以上がさらに好ましい。また良好な作業性や溶融特性を得る観点から、 10mm 以下が好ましく、 6mm 以下がより好ましく、 4mm 以下がさらに好ましい。かかる観点から、芳香族ポリアミド繊維の長さは $0.5\sim 10\text{mm}$ が好ましく、 $1.0\sim 6\text{mm}$ がより好ましく、 $2.0\sim 4\text{mm}$ がさらに好ましい。

20

【0073】

なお、芳香族ポリアミド繊維の長さは、当該繊維を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の長さを50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0074】

芳香族ポリアミド繊維の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性及び剛性の両立の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、 $1\sim 50$ 重量部が好ましく、 $1\sim 20$ 重量部がより好ましい。

【0075】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物に用いられる有機繊維における、芳香族ポリアミド繊維の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは実質的に100重量%であることが望ましい。

30

【0076】

また、有機繊維、カーボン繊維及びガラス繊維の総含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、 $5\sim 50$ 重量部が好ましく、 $7\sim 30$ 重量部がより好ましく、 $8\sim 30$ 重量部がさらに好ましい。

【0077】

難燃剤としては、ハロゲン系の臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン系難燃剤、ノンハロゲン系の水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネートシリケート、ホウ酸亜鉛等を好適に用いることができる。難燃剤の含有量は、難燃剤の効果を見ながら決められるが、良好な難燃効果を得、また加工時の流動特性や、成形体の強度や、組成物の可撓性、剛性及び耐熱性の低下を抑制する観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、 $10\sim 60$ 重量部が好ましく、 $15\sim 55$ 重量部がより好ましい。

40

【0078】

加水分解抑制剤としては、ポリカルボジイミド化合物やモノカルボジイミド化合物等のカルボジイミド化合物が挙げられ、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性の観点からポリカルボジイミド化合物が好ましく、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、モノカルボジイミド化合物が好ましい。

50

【0079】

上記カルボジイミド化合物は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、可撓性、剛性、耐熱性及び結晶核剤の耐ブルーム性を満たすために、単独又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0080】

加水分解抑制剤の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.05～3重量部が好ましく、0.10～2重量部がより好ましい。

【0081】

また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、上記以外に、更にヒンダードフェノール又はフォスファイト系の酸化防止剤、又は炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤である滑剤等の他の成分を含有することができる。酸化防止剤、及び滑剤のそれぞれの含有量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.05～3重量部が好ましく、0.10～2重量部がより好ましい。

10

【0082】

さらに、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上記以外の他の成分として、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

【0083】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、前記ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびにカーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するものであれば特に限定なく調製することができる。

20

【0084】

ポリ乳酸樹脂組成物のガラス転移点(T_g)($^{\circ}C$)は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性の観点から、好ましくは $-20\sim 50^{\circ}C$ 、より好ましくは $-10\sim 45^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $0\sim 30^{\circ}C$ である。なお、本明細書において、ポリ乳酸樹脂組成物のガラス転移点は、動的粘弾性測定における損失弾性率(E'')のピーク温度より求められる値であり、その値は、実施例に記載された動的粘弾性の測定法より測定される値である。

【0085】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、加工性が良好で、例えば $200^{\circ}C$ 以下の低温で加工することができるため、可塑剤の分解が起こり難い利点があり、フィルムやシートに成形して、各種用途に用いることができる。

30

【0086】

＜ポリ乳酸樹脂成形体及びその製造方法＞

本発明のポリ乳酸樹脂成形体は、本発明のポリ乳酸樹脂組成物を成形することにより得られる。具体的には、例えば、押出し機等を用いてポリ乳酸樹脂、可塑剤ならびにカーボン繊維及び／又はガラス繊維を溶融させながら、必要により結晶核剤やカーボン繊維及びガラス繊維以外の無機充填剤、有機繊維等を混合し、次に得られた溶融物を射出成形機等により金型に充填して成形する。

【0087】

本発明のポリ乳酸樹脂成形体の好ましい製造方法は、ポリ乳酸樹脂、可塑剤、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物を溶融混練する工程(以下工程(1)という)と、工程(1)で得られた溶融物を $110^{\circ}C$ 以下の金型内に充填して成形する工程(以下工程(2)という)を含む方法である。

40

【0088】

工程(1)の具体例としては、例えば、ポリ乳酸樹脂、ならびに、カーボン繊維及び／又はガラス繊維を、溶融混練機を用いて $160\sim 250^{\circ}C$ で溶融混練する工程等が挙げられる。溶融混練機としては、特に限定はなく、2軸押出機等が例示される。また、溶融混練温度は、ポリ乳酸樹脂組成物の成型性及び劣化防止の観点から、 $160\sim 250^{\circ}C$ が好ましく、 $170\sim 240^{\circ}C$ がより好ましく、 $175\sim 230^{\circ}C$ がさらに好ましい。

【0089】

工程(2)の具体例としては、例えば、射出成形機等によりポリ乳酸樹脂組成物を $110^{\circ}C$

50

以下の金型内に充填し、成形する工程等が挙げられる。工程(2)における金型温度は、結晶化速度向上、ポリ乳酸樹脂組成物の可撓性と、剛性及び耐熱性との両立、ならびに作業性向上の観点から、110℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましく、80℃以下がさらに好ましい。また30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましい。かかる観点から、金型温度は30～110℃が好ましく、40～90℃がより好ましく、60～80℃がさらに好ましい。

【実施例】

【0090】

〔ポリ乳酸樹脂の融点〕

ポリ乳酸樹脂の融点は、J I S - K 7 1 2 1に基づく示差走査熱量測定D S C、パーキンエルマー社製ダイヤモンドD S C)の昇温法による結晶融解吸熱ピーク温度より求められる。融点の測定は、昇温速度10℃/分で20℃から250℃まで昇温して行う。

10

【0091】

〔ポリ乳酸樹脂のガラス転移点〕

ポリ乳酸樹脂のガラス転移点は、動的粘弾性測定(D M S、セイコーインスツル社製DMS 6100)における損失弾性率(E'')のピーク温度より求められる値であり、動的粘弾性測定は、昇温速度2℃/分で-100℃から150℃まで昇温して行う。

【0092】

〔可塑剤の平均分子量〕

平均分子量は、J I S K 0 0 7 0に記載の方法で鹼化価を求め、次式より計算で求める。

20

$$\text{平均分子量} = 56,108 \times (\text{エステル基の数}) / \text{鹼化価}$$

【0093】

〔有機繊維、カーボン繊維、及びガラス繊維の繊維直径〕

繊維断面を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の直径を50点測定し、これらの相加平均によって求める。

【0094】

〔有機繊維、カーボン繊維、及びガラス繊維の繊維長さ〕

繊維を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を撮影後、この顕微鏡写真に写っている各繊維の長さを50点測定し、これらの相加平均によって求める。

30

【0095】

〔結晶核剤の融点〕

融点は、D S C装置(パーキンエルマー社製、ダイヤモンドD S C)を用い、昇温速度10℃/分で20℃から500℃まで昇温して測定を行う。

【0096】

<可塑剤の製造例1(コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル)>

攪拌機、温度計、脱水管を備えた3Lフラスコに、無水コハク酸500g、トリエチレングリコールモノメチルエーテル2463g、パラトルエンスルホン酸一水和物9.5gを仕込み、空間部に窒素(500mL/分)を吹き込みながら、減圧下(4～10.7kPa)、110℃で15時間反応させた。反応液の酸価は1.6(KOHmg/g)であった。反応液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学工業社製)27gを添加して80℃、2.7kPaで45分間攪拌してろ過した後、液温115～200℃、圧力0.03kPaでトリエチレングリコールモノメチルエーテルを留去し、80℃に冷却後、残液を減圧ろ過して、ろ液として、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステルを得た。得られたジエステルは、酸価0.2(KOHmg/g)、鹼化価276(KOHmg/g)、水酸基価1以下(KOHmg/g)、色相A P H A 2 0 0であった。

40

【0097】

<可塑剤の製造例2(アジピン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル)>

攪拌機、温度計、脱水管を備えた3Lフラスコに、アジピン酸620g、トリエチレングリコ

50

ールモノメチルエーテル2463g、パラトルエンスルホン酸一水和物9.5gを仕込み、空間部に窒素(500mL/分)を吹き込みながら、減圧下(4~10.7kPa)、110℃で15時間反応させた。反応液の酸価は1.6(KOHmg/g)であった。反応液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学工業社製)27gを添加して80℃、2.7kPaで45分間攪拌してろ過した後、液温115~200℃、圧力0.03kPaでトリエチレングリコールモノメチルエーテルを留去し、80℃に冷却後、残液を減圧ろ過して、ろ液として、アジピン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステルを得た。得られたジエステルは、酸価0.2(KOHmg/g)、鹼化価262(KOHmg/g)、水酸基価1以下(KOHmg/g)、色相APHA200であった。

【0098】

<可塑剤の製造例3(コハク酸とトリプロピレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル)>

10

攪拌機、温度計、脱水管を備えた3Lフラスコに、無水コハク酸500g、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル3139g、パラトルエンスルホン酸一水和物9.5gを仕込み、空間部に窒素(500mL/分)を吹き込みながら、減圧下(4~10.7kPa)、110℃で15時間反応させた。反応液の酸価は1.6(KOHmg/g)であった。反応液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学工業社製)27gを添加して80℃、2.7kPaで45分間攪拌してろ過した後、液温115~200℃、圧力0.03kPaでトリプロピレングリコールモノメチルエーテルを留去し、80℃に冷却後、残液を減圧ろ過して、ろ液として、コハク酸とトリプロピレングリコールモノメチルエーテルとのジエステルを得た。得られたジエステルは、酸価0.2(KOHmg/g)、鹼化価234(KOHmg/g)、水酸基価1以下(KOHmg/g)、色相APHA200であった。

20

【0099】

<可塑剤の製造例4(1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのトリエステル)>

トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸、及び触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物を、トリエチレングリコールモノメチルエーテル/1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸/パラトルエンスルホン酸一水和物(モル比)=4/1/0.02になるように反応容器に仕込み、減圧下で、温度120℃で脱水を行うことにより、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのトリエステルを得た。

【0100】

30

<可塑剤の製造例5(酢酸とグリセリンにエチレンオキシドを3モル付加させたエチレンオキシド付加物とのトリエステル)>

オートクレーブに花王社製化粧品用濃グリセリン1モルに対しエチレンオキシド3モルのモル比で規定量仕込み、1モル%のKOHを触媒として反応圧力0.3MPaの定圧付加し、圧力が一定になるまで150℃で反応した後、80℃まで冷却し、触媒未中和の生成物を得た。この生成物に触媒の吸着剤としてキョーワード600S(協和化学工業社製)を触媒重量の8倍添加し、窒素微加圧下で80℃、1時間吸着処理をおこなった。さらに処理後の液をNo.2のろ紙にラジオライト#900をプレコートしたヌツツェで吸着剤を濾過し、グリセリンエチレンオキシド3モル付加物(以下POE(3)グリセリンという)を得た。これを四つ口フラスコに仕込み、105℃に昇温して300r/minで攪拌し、無水酢酸をPOE(3)グリセリン1モルに対し3.6モルの比率で規定量を約1時間で滴下し反応させた。滴下後110℃で2時間熟成し、さらに120℃で1時間熟成した。熟成後、減圧下で未反応の無水酢酸及び副生の酢酸をトッピングし、さらにスチーミングして、POE(3)グリセリントリアセテートを得た。

40

【0101】

実施例1~8及び比較例1~5

表1に示すポリ乳酸樹脂組成物の原料を、2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-45)にて190℃で熔融混練し、ストランドカットを行い、ポリ乳酸樹脂組成物A~M(実施例1~8及び比較例1~5)のペレットを得た。なお、得られたペレットは、70℃減圧下で1日乾燥し、水分量を500ppm以下とした。

50

【0102】

得られたペレットを、シリンダー温度を200℃とした射出成形機(日本製鋼所製 J75E-D)を用いて射出成形し、金型温度80℃、成形時間10分でテストピース〔角柱状試験片(125mm×12mm×6mm、及び、63mm×12mm×5mm)〕を成形し、実施例1～8及び比較例1～5のポリ乳酸樹脂組成物の成形体を得た。

【0103】

なお、表1における原料は以下の通りである。

〔ポリ乳酸樹脂〕

LACEA H-400：三井化学社製、融点166℃、ガラス転移点62℃

〔ガラス繊維〕

T187(3)：日本電気硝子社製、繊維長さ3mm、繊維直径12μm

〔カーボン繊維〕

HTA-C6-S：東邦テナックス社製、繊維長さ3mm、繊維直径7μm

〔可塑剤〕

(MeEO₃)₂SA：コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル化合物、平均分子量410

(MeEO₃)₂AA：アジピン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル化合物、平均分子量444

(MePO₃)₂SA：コハク酸とトリプロピレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル化合物、平均分子量506

(MeEO₃)₃TA：1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのトリエステル化合物、平均分子量545

(AcEO₃)₃Gly：酢酸とグリセリンにエチレンオキシドを3モル付加させたエチレンオキシド付加物とのトリエステル化合物、平均分子量503

ATBC：アセチルトリブチルクエン酸(田岡化学社製)、平均分子量115

〔結晶核剤〕

スリパックスH：エチレンビス12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成社製、融点145℃)

エコプロモート：無置換のフェニルホスホン酸亜鉛塩(日産化学工業社製、融点無し)

【0104】

実施例1～8及び比較例1～5のポリ乳酸樹脂組成物の成形体の物性を、以下の試験例1～3の方法に従って調べた。結果を表1に示す。

【0105】

〔試験例1〕(曲げ強度)

角柱状試験片(125mm×12mm×6mm)について、JIS K7203に基づいて、テンシロン(オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1210A)を用いて、クロスヘッド速度を3mm/minに設定して曲げ試験を行い、最大点応力である曲げ強度を求めた。数値が高いほど、曲げ強度が優れていることを示す。

【0106】

〔試験例2〕(耐衝撃性)

角柱状試験片(63mm×12mm×5mm)について、JIS K7110に基づいて、衝撃試験機(株式会社上島製作所製 863型)を使用して、Izod衝撃強度(J/m)を測定した。Izod衝撃強度(J/m)が高いほど耐衝撃性に優れることを示す。

【0107】

〔試験例3〕(耐熱性)

角柱状試験片(125mm×12mm×6mm)について、JIS K7191に基づいて、熱変形温度測定機(東洋精機製作所製 B-32)を使用して、荷重1.81MPaにおいて0.25mmたわむときの温度(℃)(熱変形温度)を測定した。この熱変形温度(℃)が高い方が耐熱性に優れていることを示す。

【0108】

【表 1】

表 1

		実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5		
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)		
ポリ乳酸樹脂組成物の原料(重量部)	ポリ乳酸樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	ガラス繊維	6.5	---	13	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	13	6.5	13	---		
	カーボン繊維	---	6.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
	可塑剤	HTA-C6-S	10	10	10	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	
		(MeO ₃) ₂ SA	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
		(MeO ₃) ₂ AA	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
		(MePO ₃) ₂ SA	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---	---	
		(MeO ₃) ₃ TA	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---	
	結晶核剤	(AcEO ₃) ₃ Gly	---	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	
		ATBC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	10	10	10	
スリパ [®] ツカシ		---	---	---	---	---	---	---	0.5	---	---	---	---	---		
特性	結晶核剤	---	---	---	---	---	---	---	0.5	---	---	---	---	---		
	剛性	46	54	55	44	43	45	44	52	40	42	39	39	30		
	可撓性	82	81	87	82	81	80	80	93	30	25	41	36	63		
	耐熱性	84	96	102	84	85	83	83	103	50	61	40	45	49		

注)各使用量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対する重量部を示す。

表 1 の結果から明らかなように、ガラス繊維、及び／又はカーボン繊維、ならびに前記式 (I) で表される可塑剤を含有した本発明のポリ乳酸樹脂組成物 (実施例 1 ～ 8) の成形体は、高い曲げ強度、耐衝撃性及び熱変形温度を示している。更にポリ乳酸樹脂、ガラス繊維、前記式 (I) で表される可塑剤及び結晶核剤を含有したポリ乳酸樹脂組成物 (実施例 8) は、結晶核剤の併用により、更に曲げ強度、耐衝撃性、及び熱変形温度を向上させることができた。

【0110】

一方、可塑剤を含有せず、ガラス繊維のみを含有したポリ乳酸樹脂組成物 (比較例 1 ～ 2) の成形体は、ガラス繊維の添加量を増量しても、曲げ強度、耐衝撃性、及び熱変形温度を大幅に向上させることができなかった。また、前記式 (I) で表される可塑剤以外の可塑剤を含有したポリ乳酸樹脂組成物 (比較例 3 ～ 4) の成形体も、ガラス繊維の添加量を増量しても、曲げ強度、耐衝撃性、及び熱変形温度を向上させることができなかった。比較例 5 に関しては、特定の可塑剤及びガラス繊維を含有していないため、曲げ強度及び熱変形温度などの剛性が更に劣っている。

【0111】

以上の結果から、ポリ乳酸樹脂と、ガラス繊維あるいはカーボン繊維、のみにより構成される組成物では、該繊維の効果を十分に発現できなかったが、前記式 (I) で表される可塑剤を用いることでポリ乳酸樹脂とガラス繊維あるいはカーボン繊維との親和性を向上させ、可撓性と、剛性及び耐熱性とを両立することができたと考えられる。また、ポリ乳酸樹脂、ガラス繊維及び／又はカーボン繊維、ならびに及び前記式 (I) で表される可塑剤を含有した本発明のポリ乳酸樹脂組成物に、結晶核剤を併用すると、ポリ乳酸樹脂の結晶が微細になり、更に前記両立効果を発揮させることができたと考えられる。

【0112】

次に、ポリ乳酸樹脂、可塑剤、カーボン繊維及び／又はガラス繊維に加えて、芳香族ポリアミド繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物について試験を行った。

【0113】

実施例 9 ～ 14 及び比較例 6 ～ 8

表 2 に示すポリ乳酸樹脂組成物の原料を、2 軸押出機 (池貝鉄工社製、PCM-45) にて 190℃ で溶融混練し、ストランドカットを行い、ポリ乳酸樹脂組成物 N ～ V (実施例 9 ～ 14 及び比較例 6 ～ 8) のペレットを得た。なお、得られたペレットは、70℃ 減圧下で 1 日乾燥し、水分量を 500ppm 以下とした。

【0114】

得られたペレットを、シリンダー温度を 200℃ とした射出成形機 (日本製鋼所製 J75E-D) を用いて射出成形し、金型温度 80℃、成形時間 10 分でテストピース [角柱状試験片 (125mm × 12mm × 6mm、及び、63mm × 12mm × 5mm)] を成形し、実施例 9 ～ 14 及び比較例 6 ～ 8 のポリ乳酸樹脂組成物の成形体を得た。

【0115】

なお、表 2 における原料は以下の通りである。

[ポリ乳酸樹脂]

L A C E A H - 4 0 0 : 三井化学社製、融点 166℃、ガラス転移点 62℃

[可塑剤]

(M e E O₃)₂ S A : コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル化合物、平均分子量 410

(A c E O₃)₃ G l y : 酢酸とグリセリンにエチレンオキシドを 3 モル付加させたエチレンオキシド付加物とのトリエステル化合物、平均分子量 503

A T B C : アセチルトリブチルクエン酸 (田岡化学社製)、平均分子量 115

[芳香族ポリアミド繊維]

テクノーラ : テクノーラ Z C F 3 - 1 2 T 3 2 2 E H (帝人テクノプロダクツ社製、アラミド繊維、繊維長さ 3mm、繊維直径 12 μm)

[カーボン繊維]

10

20

30

40

50

H T A - C 6 - S : 東邦テナックス社製、繊維長さ3mm、繊維直径7 μ m
〔ガラス繊維〕

T 1 8 7 (3) : 日本電気硝子社製、繊維長さ3mm、繊維直径12 μ m

T 1 8 7 (6) : 日本電気硝子社製、繊維長さ6mm、繊維直径12 μ m
〔結晶核剤〕

スリパックスH : エチレンビス 1 2 - ヒドロキシステアリン酸アミド (日本化成社製、融点145°C)

エコプロモート : 無置換のフェニルホスホン酸亜鉛塩 (日産化学工業社製、融点無し)

【 0 1 1 6 】

実施例 9 ~ 1 4 及び比較例 6 ~ 8 のポリ乳酸樹脂組成物の成形体の物性を、上記試験例 1 ~ 3 の方法に従って調べた。結果を表 2 に示す。なお、上記試験例 1 の曲げ試験を行う際に、曲げ破断歪み率も同時に求めた。曲げ破断歪み率は、数値が高いほど優れていることを示す。

【 0 1 1 7 】

【表 2】

表 2

		実施例								比較例		
		9 (N)	10 (O)	11 (P)	12 (Q)	13 (R)	14 (S)	6 (T)	7 (U)	8 (V)		
ポリ乳酸樹脂組成物の原料(重量部)	ポリ乳酸樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	可塑剤	10	10	---	10	10	10	10	---	---		
		---	---	10	---	---	---	---	---	---		
		---	---	---	---	---	---	---	---	---		
	芳香族ポリアミド繊維	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
		6.5	6.5	6.5	6.5	13	6.5	6.5	6.5	6.5		
		---	6.5	---	---	---	---	---	---	---		
	ガラス繊維	6.5	---	6.5	---	13	6.5	---	6.5	6.5		
		---	---	---	6.5	---	---	---	---	---		
		---	---	---	---	---	0.5	---	---	---		
特 性	剛性	62	72	61	75	85	81	39	51	45		
		11.0	10.5	10.0	10.5	9.0	13.5	8.0	4.5	6.0		
	可撓性	201	207	190	203	214	230	177	118	141		
		100	112	102	120	143	130	73	91	83		
	耐熱性											

注)各使用量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対する重量部を示す。

【0118】

表2の結果から明らかなように、カーボン繊維及び／又はガラス繊維、アラミド繊維ならびに特定の可塑剤を含有した本発明のポリ乳酸樹脂組成物(実施例9～14)の成形体は、高い曲げ破断歪み率、耐衝撃性、曲げ強度及び熱変形温度を示している。このようにカーボン繊維及び／又はガラス繊維とアラミド繊維とを併用した場合でも可撓性と、剛性及び耐熱性とを両立させることができる。更にポリ乳酸樹脂、ガラス繊維及びアラミド繊維

10

20

30

40

50

、可塑剤及び結晶核剤を含有したポリ乳酸樹脂組成物(実施例14)の成形体は、結晶核剤の併用により、更に曲げ破断歪み率、耐衝撃性、曲げ強度及び熱変形温度を向上させることができた。

【0119】

一方、アラミド繊維を単体で含有し、特定の可塑剤を含有したポリ乳酸樹脂成形体(比較例6)は、実施例と比較しても、曲げ破断歪み率、耐衝撃性、曲げ強度及び熱変形温度を向上させることができなかった。つまり可撓性と剛性の両立ができなかった。特定の可塑剤を含有せず、ガラス繊維及びアラミド繊維を併用し含有したポリ乳酸樹脂成形体(比較例7～8)は、曲げ破断歪み率、耐衝撃性、曲げ強度及び熱変形温度を向上させることができなかった。

10

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等の様々な工業用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF181 CH022 CL003 DA017 DL007 EF066 EG028 EH046 EH048 EH056
EH058 EH086 EH096 EP018 EP028 EQ028 EV258 EW128 FA047 FD010
FD022 FD026 FD070 FD130 FD200 FD202 FD203 FD207 FD208 GC00
GN00 GQ00
4J200 AA04 BA14 DA24 DA28 EA05 EA09