

明 細 書

環状カルボジイミドを含有する樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ポリエステルおよび環状カルボジイミドを含有する樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 カルボジイミド化合物をカルボキシル基などの酸性基を末端に有する高分子化合物の末端封止剤として用い、高分子化合物の加水分解を抑制することは既に提案されている（特許文献1および2）。この提案において用いられているカルボジイミド化合物は、線状のカルボジイミド化合物である。

- 線状カルボジイミド化合物を高分子化合物の末端封止剤として用いると、線
15 状カルボジイミド化合物がポリエステルの末端に結合する反応に伴いイソシアネート基を有する化合物が遊離し、イソシアネート化合物の独特の臭いを発生し、作業環境を悪化させることが問題となっている。

- 特許文献3には、マクロ環状カルボジイミド化合物が記載されている。この化合物は、高希釈下で製造されるためマクロ環状カルボジイミド化合物の濃度
20 は低く、ポリマーとの反応には何日もかかり、ポリマーの末端封止剤としての実用性は低い。また、カルボジイミド基に対する分子量が大きくポリマーの末端封止剤としての効率は低い。また、特許文献3には、ポリマーの末端封止に伴うイソシアネート臭の低減についての検討はなされていない。このマクロ環状カルボジイミド化合物は、長鎖を有し高温では分解し易くポリエステルなど
25 の高融点のポリマーの末端封止剤には不適當である。

（特許文献1）特開2008-050584号公報

（特許文献2）特開2005-2174号公報

（特許文献3）米国特許公開第2008/0161554号公報

発明の開示

本発明の目的は、ポリエステルを含有し、遊離のイソシアネート化合物による臭いのない樹脂組成物を提供することにある。

- 5 本発明者らは、ポリエステルの末端に反応しても、イソシアネート化合物を遊離しない構造のカルボジイミド化合物について、鋭意検討した。

その結果、1個の環状構造の中に1個のみのカルボジイミド基を有する化合物は、ポリエステルの末端に反応してもイソシアネート化合物を遊離しないことを見出し、本発明を完成した。

- 10 即ち、本発明は、ポリエステル（A成分）、およびカルボジイミド基を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている環状構造を含む化合物（B成分）を含有する樹脂組成物である。また本発明は、該組成物よりなる成形品を包含する。さらに本発明は、ポリエステル（A成分）と、カルボジイミド基を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されてい
- 15 る環状構造を含む化合物（B成分）とを熔融混練することからなる樹脂組成物の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

<環状カルボジイミド化合物（B成分）>

- 20 本発明において、環状カルボジイミド化合物（B成分）は環状構造を有する。環状カルボジイミド化合物は、環状構造を複数有していてもよい。

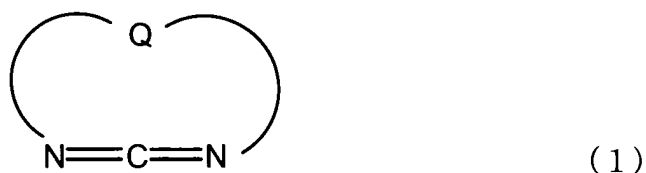
- 環状構造は、カルボジイミド基（ $-N=C=N-$ ）を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている。一つの環状構造中には、1個のカルボジイミド基のみを有する。環状構造中の原子数は、好ましくは8～50、
- 25 より好ましくは10～30、さらに好ましくは10～20、特に好ましくは10～15である。

ここで、環状構造中の原子数とは、環構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、8員環であれば8、50員環であれば50である。環状構造中の原子

数が8より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難となる場合があるためである。また反応性の観点よりは環員数の上限値に関しては特別の制限はないが、50を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためである。かかる観点より環状構造中の原子数は好ましくは、10～30、より好ましくは10～20、特に好ましくは10～15の範囲が選択される。

環状カルボジイミド化合物の分子量は、好ましくは100～1,000である。100より低いと、環状カルボジイミド化合物について構造の安定性や揮発性が問題となる場合がある。また1,000より高いと、環状カルボジイミドの製造上、希釈系での合成が必要となったり、収率が低下するため、コスト面で問題となる場合がある。かかる観点より、より好ましくは100～750であり、さらに好ましくは250～750である。

環状構造は、下記式(1)で表される構造であることが好ましい。



式中、Qは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである2～4価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。この結合基の価のうち2つの価は環状構造を形成するために使用される。Qが3価あるいは4価の結合基である場合、単結合、二重結合、原子、原子団を介して、ポリマーあるいは他の環状構造と結合している。

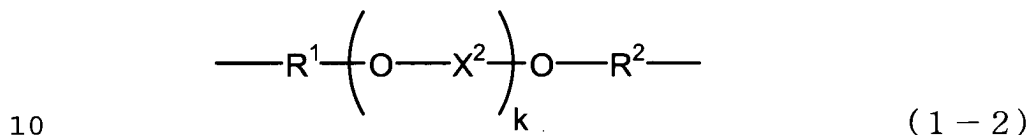
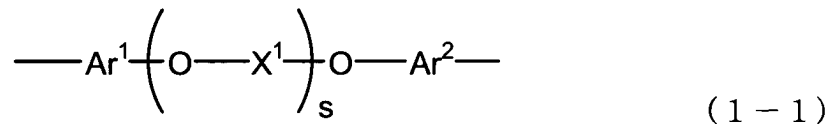
結合基は、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～4価の炭素数3～20の脂環族基、2～4価の炭素数5～15の芳香族基またはこれらの組み合わせであることが好ましい。結合基として、環状構造を形成するための必要炭素数を有するものが選択される。組み合わせの例としては、アルキレン基とアリーレン基が結合した、アルキレン-アリーレン基のような構造などが挙げられる。

結合基を構成する脂肪族基、脂環族基、芳香族基は、各々ヘテロ原子、置換

基を含んでいてもよい。ヘテロ原子とは、O、N、S、Pを指す。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

- 5 本発明においてハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

結合基(Q)は、下記式(1-1)、(1-2)または(1-3)で表される2～4価の結合基であることが好ましい。



式中、 Ar^1 および Ar^2 は各々独立に、2～4価の炭素数5～15の芳香族基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。

- 芳香族基として、炭素数5～15のアリーレン基、炭素数5～15のアレー
 15 ントリイル基、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。アリーレン基(2価)として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。アレーントリイル基(3価)として、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基などが挙げられる。アレーンテトライル基(4価)として、ベンゼンテトライル基、ナフタレントテトライル基などが挙げられる。

- 20 これらの芳香族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。またこれらの芳香族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

- 25 R^1 および R^2 は各々独立に、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～

4 価の炭素数 3 ～ 20 の脂環族基、これらの組み合わせ、またはこれら脂肪族基、脂環族基と 2 ～ 4 価の炭素数 5 ～ 15 の芳香族基の組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。

脂肪族基として、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 20 のアルカ
5 ントリイル基、炭素数 1 ～ 20 のアルカンテトライル基などが挙げられる。アル
キレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペ
ンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシ
レン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基などが挙げられる。アルカントリイ
ル基として、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブ
10 タントリイル基、ペントントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイ
ル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ドデカン
トリイル基、ヘキサデカントリイル基などが挙げられる。アルカンテトライル
基として、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、
ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタ
15 ンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトラ
イル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。

これらの脂肪族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数 1 ～ 20
のアルキル基、炭素数 6 ～ 15 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミ
ド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げら
20 れる。またこれらの脂肪族基はヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子と
して、O、N、S、P が挙げられる。

脂環族基として、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基、炭素数 3 ～ 20 の
シクロアルカントリイル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルカンテトライル基が
挙げられる。シクロアルキレン基として、シクロプロピレン基、シクロブチレ
25 ン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シク
ロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、
シクロヘキサデシレン基などが挙げられる。シクロアルカントリイル基として、
シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペントントリイ

ル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタ
ントリイル基、シクロノナントリイル基、シクロデカントリイル基、シクロド
デカントリイル基、シクロヘキサデカントリイル基などが挙げられる。シクロ
アルカンテトライル基として、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテ
5 トライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シ
クロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテ
トライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロ
ヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。

これらの脂環族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20
10 のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミ
ド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げら
れる。また、これらの脂環族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有してい
てもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

芳香族基として、炭素数5～15のアリーレン基、炭素数5～15のアレー
15 ントリイル基、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。アリー
レン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。アレー
ントリイル基（3価）として、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基な
どが挙げられる。アレーンテトライル基（4価）として、ベンゼンテトライル
基、ナフタレントトライル基などが挙げられる。

20 これら芳香族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20の
アルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド
基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられ
る。

また、これらの芳香族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。
25 ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

X^1 および X^2 は各々独立に、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～
4価の炭素数3～20の脂環族基、2～4価の炭素数5～15の芳香族基、ま
たはこれらの組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。

脂肪族基として、炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 1～20 のアルカ
ントリイル基、炭素数 1～20 のアルカンテトライル基などが挙げられる。ア
ルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペ
ンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシ
5 レン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基などが挙げられる。アルカントリイ
ル基として、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブ
タントリイル基、ペタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイ
ル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ドデカン
トリイル基、ヘキサデカントリイル基などが挙げられる。アルカンテトライル
10 基として、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、
ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタ
ンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトラ
イル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。

これらの脂肪族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数 1～20
15 のアルキル基、炭素数 6～15 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミ
ド基、ヒドロキシ基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げら
れる。またこれらの脂肪族基はヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子と
して、O、N、S、P が挙げられる。

脂環族基として、炭素数 3～20 のシクロアルキレン基、炭素数 3～20 の
20 シクロアルカントリイル基、炭素数 3～20 のシクロアルカンテトライル基が
挙げられる。シクロアルキレン基として、シクロプロピレン基、シクロブチレ
ン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シク
ロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、
シクロヘキサデシレン基などが挙げられる。アルカントリイル基として、シク
25 ロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペタントリイル基、
シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリ
イル基、シクロノナントリイル基、シクロデカントリイル基、シクロドデカン
トリイル基、シクロヘキサデカントリイル基などが挙げられる。アルカンテト

ライル基として、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。

これらの脂環族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの脂環族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

芳香族基として、炭素数5～15のアリーレン基、炭素数5～15のアレーントリイル基、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。アリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。アレーントリイル基（3価）として、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基などが挙げられる。アレーンテトライル基（4価）として、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基などが挙げられる。

これらの芳香族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの芳香族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

s、kは各々独立に、0～10の整数、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0～1の整数である。sおよびkが10を超えると、環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためある。かかる観点より整数は好ましくは0～3の範囲が選択される。なお、sまたはkが2以上であるとき、繰り返し単位としての X^1 、あるいは X^2 が、他の X^1 、あるいは X^2 と異なってもよい。

X^3 は、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～4価の炭素数3～20

の脂環族基、2～4価の炭素数5～15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。

脂肪族基として、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のアルカントリイル基、炭素数1～20のアルカンテトライル基などが挙げられる。アルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基などが挙げられる。アルカントリイル基として、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ドデカントリイル基、ヘキサデカントリイル基などが挙げられる。アルカンテトライル基として、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトライル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。

これら脂肪族基は置換基を含んでもよく、置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの脂肪族基はヘテロ原子を含んでもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

脂環族基として、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルカントリイル基、炭素数3～20のシクロアルカンテトライル基が挙げられる。シクロアルキレン基として、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、シクロヘキサデシレン基などが挙げられる。アルカントリイル基として、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリ

イル基、シクロノナントリイル基、シクロデカントリイル基、シクロドデカントリイル基、シクロヘキサデカントリイル基などが挙げられる。アルカンテトライル基として、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロヘキサデカントテトライル基などが挙げられる。

これら脂環族基は置換基を含んでいてもよく、置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリーレン基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシ基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの脂環族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

芳香族基として、炭素数5～15のアリーレン基、炭素数5～15のアレーントリイル基、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。アリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。アレーントリイル基（3価）として、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基などが挙げられる。アレーンテトライル基（4価）として、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基などが挙げられる。

これらの芳香族基は置換されていても良い。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシ基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの芳香族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。

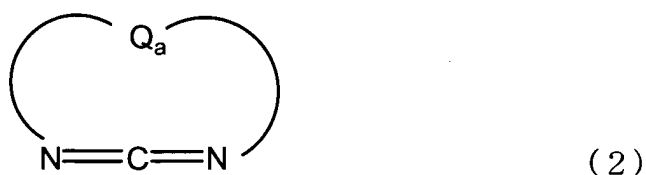
以上のように、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 はヘテロ原子を含有していてもよい。

また、Qが2価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 は全て2価の基である。Qが3価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 の内の一つが3価の基である。Qが4

価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 の内の一つが4価の基であるか、二つが3価の基である。

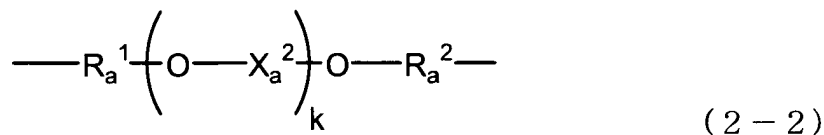
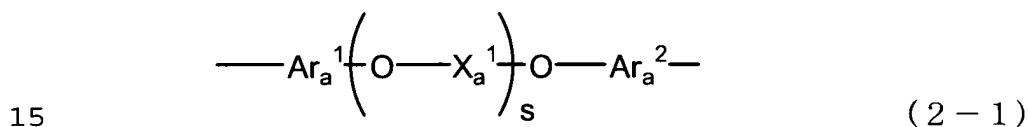
<環状カルボジイミド (a)>

本発明で用いる環状カルボジイミドとして下記式(2)で表される化合物
5 (以下、「環状カルボジイミド (a)」ということがある。)を挙げることができる。



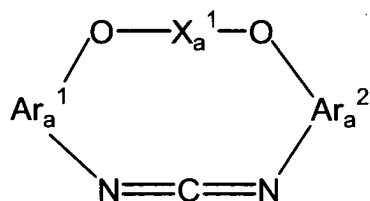
式中、 Q_a は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせで
10 ある2価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。

脂肪族基、脂環族基、芳香族基は、式(1)で説明したものと同一である。
但し、式(2)の化合物においては、脂肪族基、脂環族基、芳香族基は全て2
価である。 Q_a は、下記式(2-1)、(2-2)または(2-3)で表される
2価の結合基であることが好ましい。



式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 R_a^1 、 R_a^2 、 X_a^1 、 X_a^2 、 X_a^3 、sおよびkは、
各々式(1-1)～(1-3)中の Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X
20 3 、sおよびkと同じである。但し、これらは全て2価である。

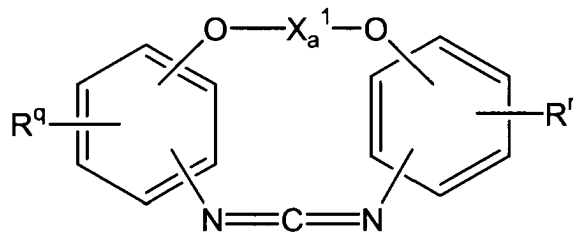
環状カルボジイミド (a) として、下記式(2-1-1)で表される化合物
が好ましい。



(2-1-1)

式中、 X_a^1 は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10のアルキレン基である。アルキレン基として、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。

- 5 式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 は各々独立に、置換されていても良い炭素数5～15のアリーレン基である。アリーレン基としてフェニレン基、ナフタレンジイル基が挙げられる。置換基として炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。
- 10 環状カルボジイミド (a) として、下記式 (2-1-1 a) で表される化合物が好ましい。



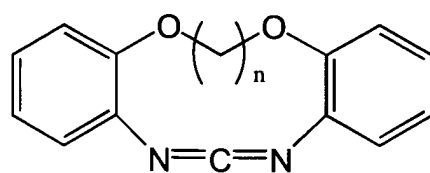
(2-1-1 a)

- 15 式中、 X_a^1 は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキレン基である。アルキレン基として、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。

式中、 R^q 、 R^r は各々独立に、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基または水素原子である。アルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

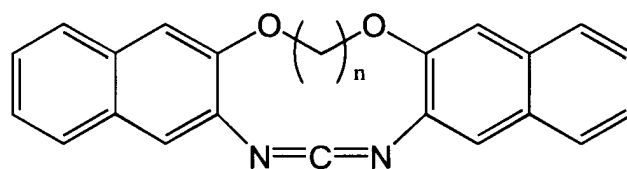
- 20 かかる環状カルボジイミド化合物 (a) としては、以下の化合物が挙げられる。

13

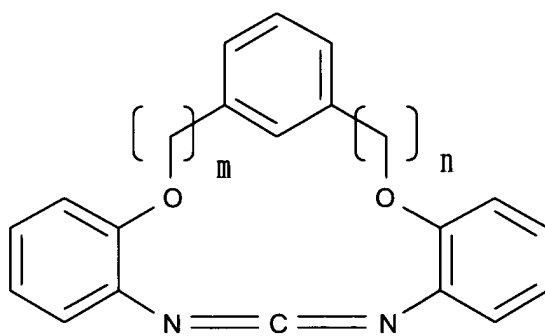


($n = 1 \sim 6$ の整数)

5

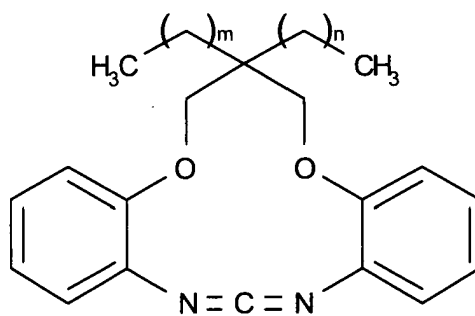


($n = 1 \sim 6$ の整数)



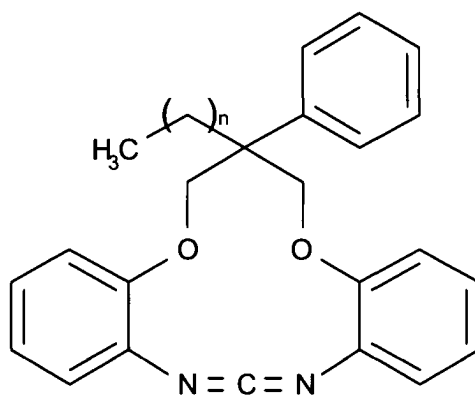
($m=0\sim 3$, $n=0\sim 3$ の整数)

10



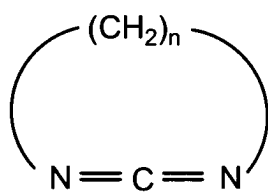
($m = 0 \sim 5$, $n = 0 \sim 5$ の整数)

14

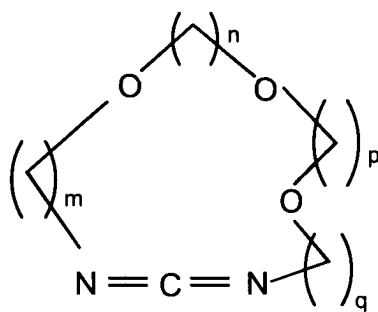


(n = 0 ~ 5 の整数)

5



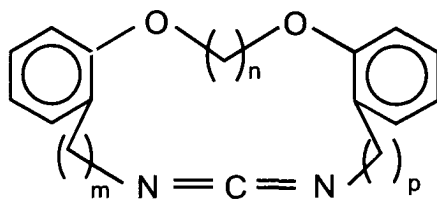
(n = 5 ~ 20 の整数)



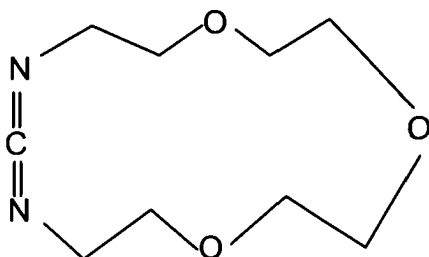
10

(m, n, p, q = 1 ~ 6 の整数)

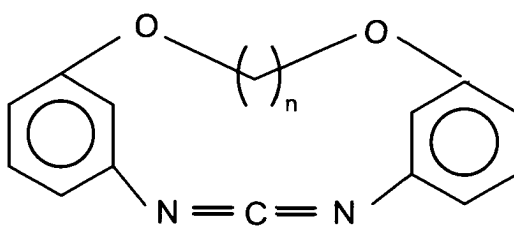
15



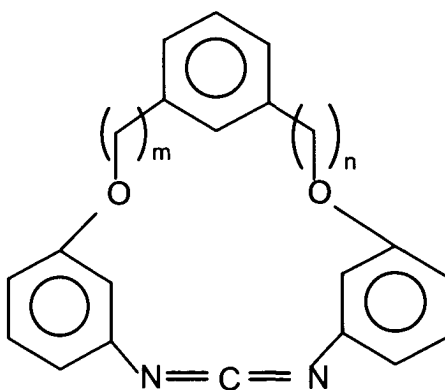
(m、n、p、q = 1 ~ 6 の整数)



5

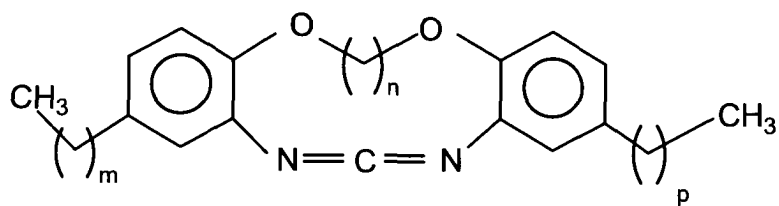


(n = 1 ~ 6 の整数)



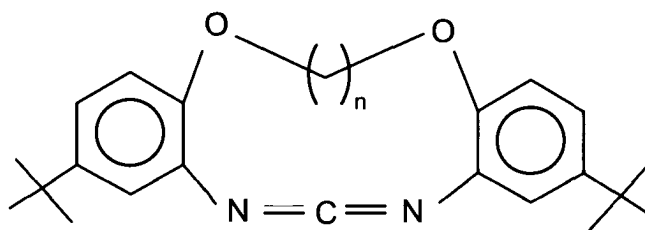
10

(m、n = 0 ~ 3 の整数)

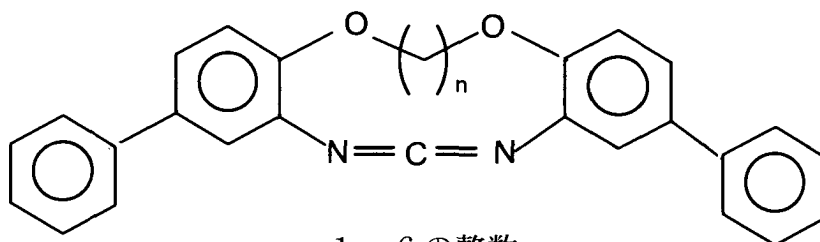


($m, p = 1 \sim 5$, $n = 1 \sim 6$ の整数)

5



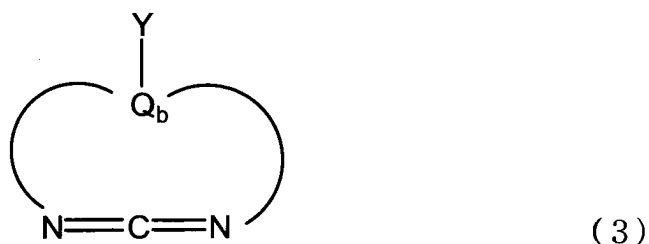
($n = 1 \sim 6$ の整数)



$n = 1 \sim 6$ の整数

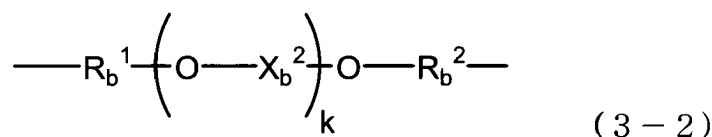
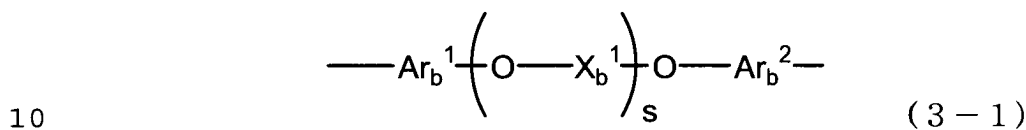
10 <環状カルボジイミド (b)>

さらに、本発明で用いる環状カルボジイミドとして下記式 (3) で表される化合物 (以下、「環状カルボジイミド (b)」ということがある。) を挙げることができる。



式中、 Q_b は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基、またはこれらの組み合わせである3価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。Yは、環状構造を担持する担体である。脂肪族基、脂環族基、芳香族基は、式(1)で説明したものと同一である。但し、式(3)の化合物においては、 Q_b を構成する基の内一つは3価である。

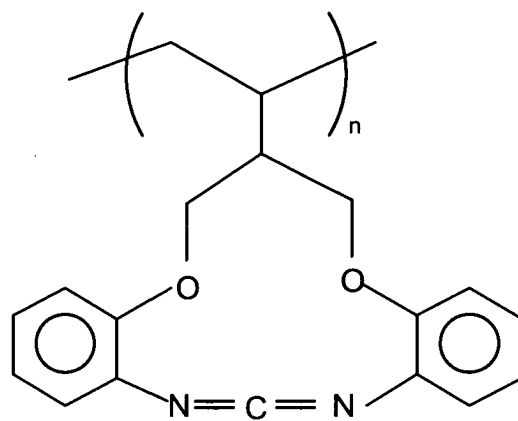
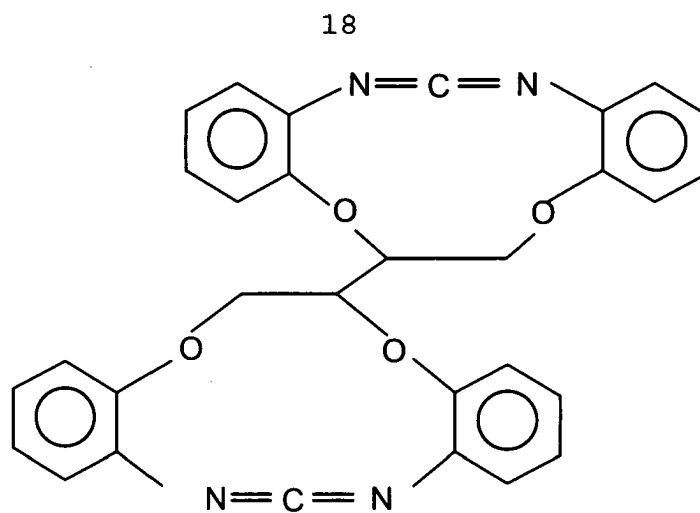
Q_b は、下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)で表される3価の結合基であることが好ましい。



式中、 Ar_b^1 、 Ar_b^2 、 R_b^1 、 R_b^2 、 X_b^1 、 X_b^2 、 X_b^3 、sおよびkは、各々式(1-1)～(1-3)の Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、sおよびkと同じである。但しこれらの内の一つは3価の基である。

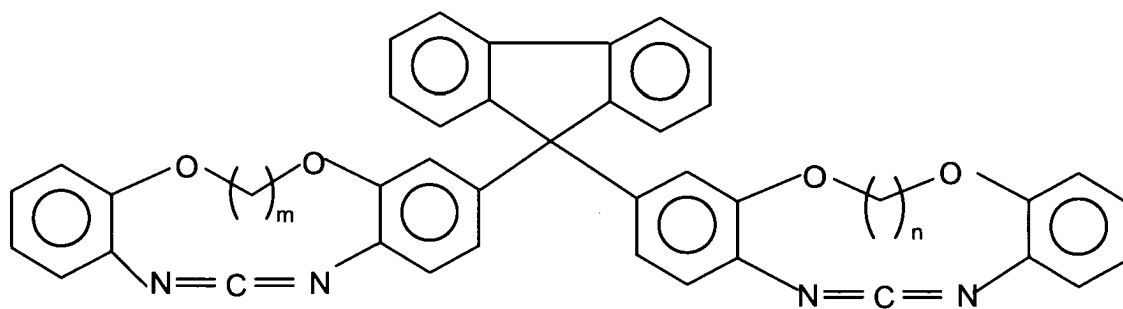
Yは、単結合、二重結合、原子、原子団またはポリマーであることが好ましい。Yは結合部であり、複数の環状構造がYを介して結合し、式(3)で表される構造を形成している。

かかる環状カルボジイミド化合物(b)としては、下記化合物が挙げられる。



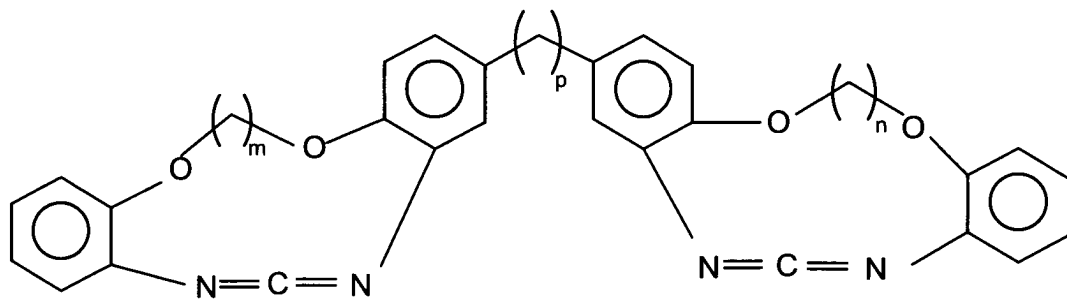
5

(n = 繰返し単位)



m, n = 1 ~ 6 の整数

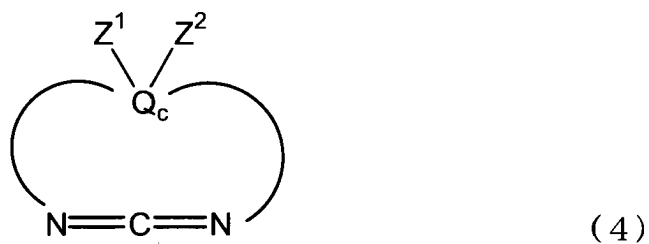
19



(p, m, n = 1 ~ 6 の整数)

<環状カルボジイミド (c)>

本発明で用いる環状カルボジイミドとして下記式(4)で表される化合物
 5 (以下、「環状カルボジイミド(c)」ということがある。)を挙げることができる。



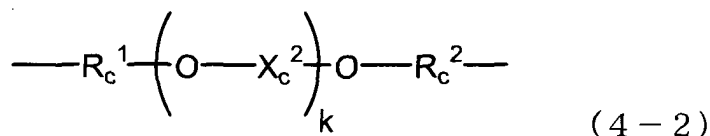
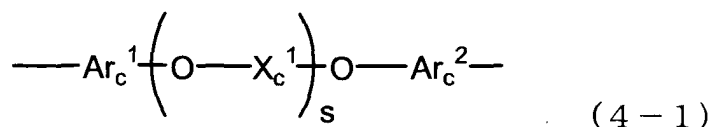
(4)

式中、 Q_c は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせで
 10 ある4価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。 Z^1 および
 Z^2 は、環状構造を担持する担体である。 Z^1 および Z^2 は、互いに結合して
 環状構造を形成していてもよい。

脂肪族基、脂環族基、芳香族基は、式(1)で説明したものと同一である。
 但し、式(4)の化合物において、 Q_c は4価である。従って、これらの基の
 15 内の一つが4価の基であるか、二つが3価の基である。

Q_c は、下記式(4-1)、(4-2)または(4-3)で表される4価の結合基であることが好ましい。

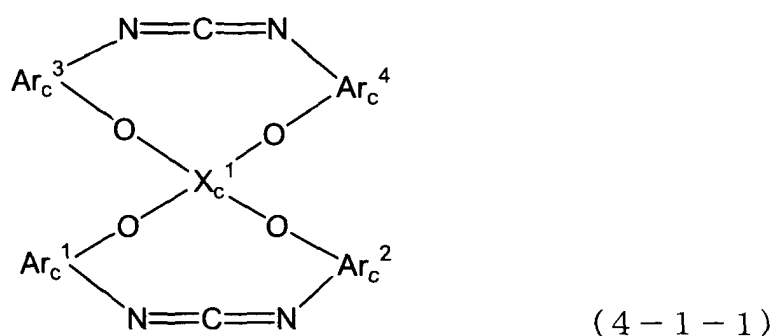
20



- 5 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 R_c^1 、 R_c^2 、 X_c^1 、 X_c^2 、 X_c^3 、 s および k は、各々式(1-1)～(1-3)の、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 s および k と同じである。但し、 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 R_c^1 、 R_c^2 、 X_c^1 、 X_c^2 および X_c^3 は、これらの内の一つが4価の基であるか、二つが3価の基である。

- 10 Z^1 および Z^2 は各々独立に、単結合、二重結合、原子、原子団またはポリマーであることが好ましい。 Z^1 および Z^2 は結合部であり、複数の環状構造が Z^1 および Z^2 を介して結合し、式(4)で表される構造を形成している。

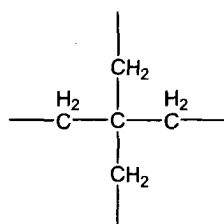
環状カルボジイミド化合物(c)として、下記式(4-1-1)で表される化合物が好ましい。



15

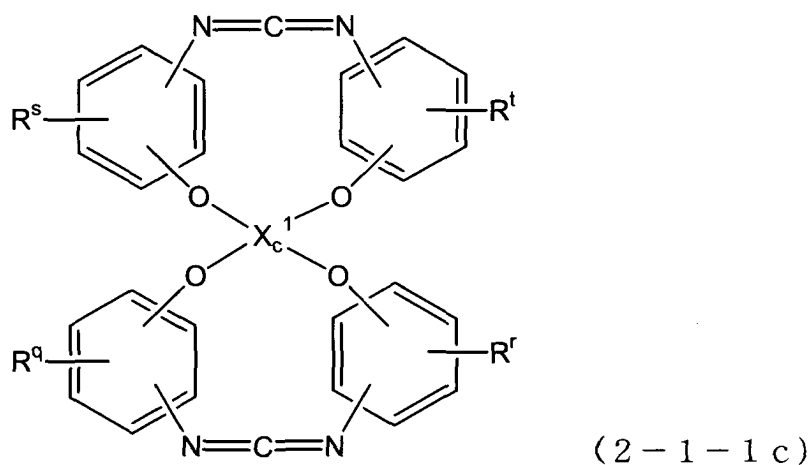
式中、 X_c^1 は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～6のアルカンテトライル基である。アルカンテトライル基として、イソブタンテトライル基、イソペンタントテトライル基、ネオペンタントテトライル基などが挙げられる。好ましくは下記式で表される

20 ネオペンタントテトライル基である。

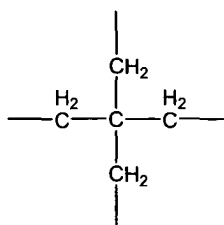


- 式中、 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 Ar_c^3 、 Ar_c^4 は、各々独立に、置換されているも良い炭素数5～15のアリーレン基である。アリーレン基としてフェニレン基、ナフタレンジイル基が挙げられる。置換基として炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

環状カルボジイミド(c)として、下記式(2-1-1c)で表される化合物が好ましい。

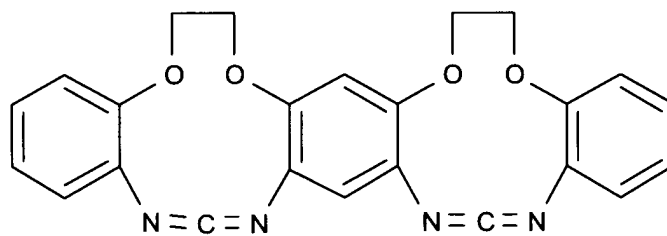
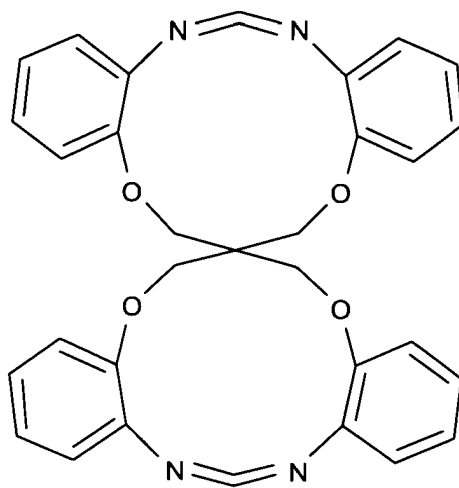


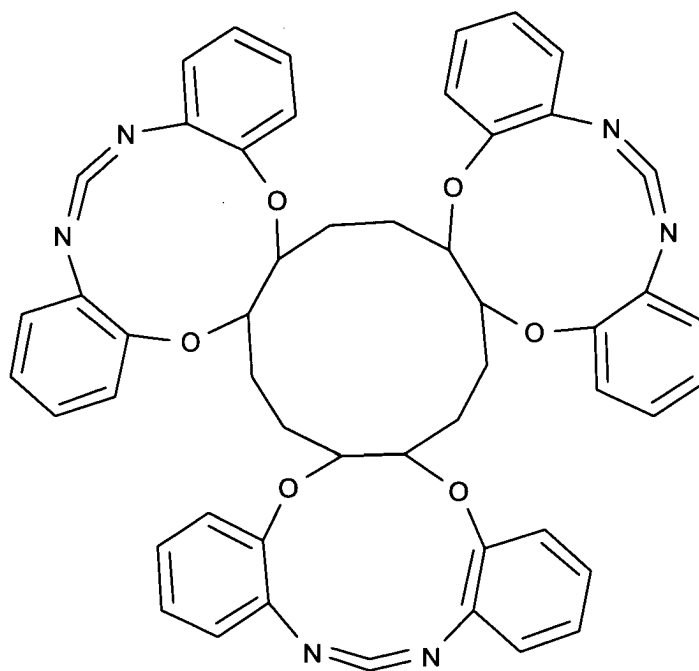
- 10 式中、 X_c^1 は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～6のアルカンテトライル基である。アルカンテトライル基として、イソブタンテトライル基、イソペンタントテトライル基、ネオペンタントテトライル基などが挙げられる。好ましくは下記式で表されるネオペンタントテトライル基である。



式中、 R^a 、 R^r 、 R^s 、 R^t は各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～6のアルキル基または水素原子である。アルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

かかる環状カルボジイミド化合物(c)としては、下記化合物を挙げること
5 ができる。

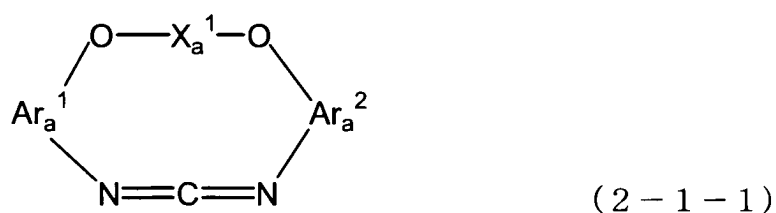




＜環状カルボジイミド化合物の製造方法＞

- 環状カルボジイミド化合物の製造方法として、アミン体からイソシアネート
 5 体を経由して製造する方法、アミン体からイソチオシアネート体を経由して製
 造する方法、アミン体からトリフェニルホスフィン体を経由して製造する方法、
 アミン体から尿素体を経由して製造する方法、アミン体からチオ尿素体を経由
 して製造する方法、カルボン酸体からイソシアネート体を経由して製造する方
 法、ラクタム体を誘導して製造する方法などが挙げられる。
- 10 (単環のカルボジイミド化合物 (f) の製造)

単環の下記式 (2-1-1) で表されるカルボジイミド化合物 (f) は、以
 下の工程 (1) ~ (4) により製造することができる。



(式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 は、各々独立に置換されていても良い炭素数5~1

5のアリーレン基である。 X_a^1 は、炭素数1～20のアルキレン基である。）

工程（1）は、ニトロ体（c）を得る工程である。工程（1）には、工程（1 a）および工程（1 b）の2つの態様がある。工程（2 a）は、ニトロ体（c）からアミド体（d）を得る工程である。工程（3）および工程（4）は、
5 アミド体（d）から単環のカルボジイミド化合物（f）を得る工程である。工程（3）～（4）には、工程（3 a）および工程（4 a）を経由する態様と、工程（3 b）および工程（4 b）を経由する態様がある。

具体的には、カルボジイミド化合物（f）は、以下の経路で製造することができる。

10 スキーム1：工程（1 a）－工程（2 a）－工程（3 a）－工程（4 a）

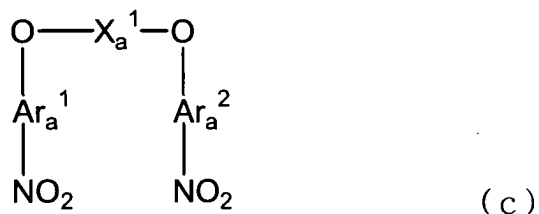
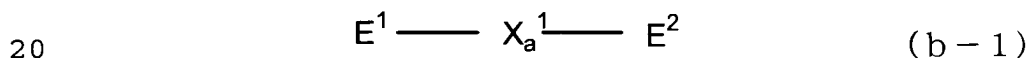
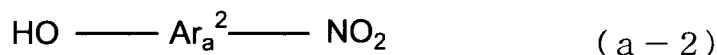
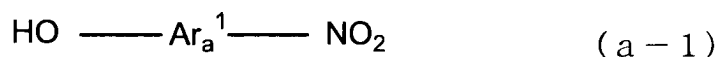
スキーム2：工程（1 a）－工程（2 a）－工程（3 b）－工程（4 b）

スキーム3：工程（1 b）－工程（2 a）－工程（3 b）－工程（4 b）

スキーム4：工程（1 b）－工程（2 a）－工程（3 a）－工程（4 a）

（工程（1 a））

15 工程（1 a）は、下記式（a－1）の化合物、下記式（a－2）の化合物および下記式（b－1）の化合物を反応させ、下記式のニトロ体（c）を得る工程である。



式中、 X_a^1 、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 は上記式（2－1－1）と同じである。

E^1 および E^2 は各々独立に、ハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基およびp－ブロモ
25 ベンゼンスルホニルオキシ基からなる群から選ばれる基である。ハロゲン原子

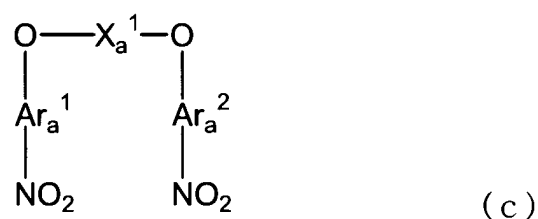
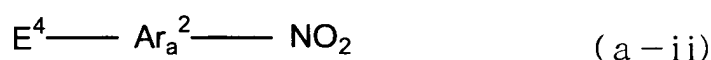
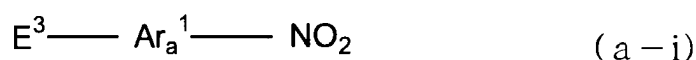
として、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

反応は従来公知なエーテル合成法を用いることができ、例えば (a-1) で表される化合物、(a-2) で表される化合物および式 (b-1) で表される化合物を、塩基性化合物の存在下、溶媒中で反応させるウィリアムソン反応等
5 が使用される。

塩基性化合物としては、水素化ナトリウム、金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等が使用される。溶媒としてはN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン等
10 が使用される。反応温度は25℃～150℃の範囲が好適に使用される。また、反応は上記条件で十分速やかに進行するが、反応を促進させるために相間移動触媒を加えることもできる。

(工程 (1b))

工程 (1b) は、下記式 (a-i) の化合物、下記式 (a-ii) の化合物および下記式 (b-i) の化合物を反応させ下記式のニトロ体 (c) を得る工
15 程である。



20 式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 X_a^1 は式 (2-1-1) と同じである。 E^3 、 E^4 は各々独立に、ハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基およびp-ブロモベンゼンスルホニルオキシ基からなる群から選ばれる基である。

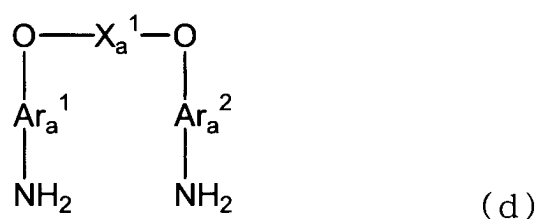
反応は従来公知なエーテル合成法を用いることができ、例えば式 (a-i)
25 で表される化合物、式 (a-ii) で表される化合物および式 (b-i) で表

される化合物を塩基性化合物の存在下、溶媒中で反応させるウィリアムソン反応等が使用される。

塩基性化合物としては、水素化ナトリウム、金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等が使用される。溶媒としてはN，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン等が使用される。反応温度は25℃～150℃の範囲が好適に使用される。また、反応は上記条件で進行するが、反応を促進させるために相間移動触媒を加えることが好ましい。相間移動触媒としては、テトラブチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム塩、クラウンエーテル等が使用される。

(工程 (2 a))

工程（2 a）は、得られたニトロ体（c）を還元して下記式のアミン体（d）を得る工程である。



15 $\text{Ar}_a^1, \text{Ar}_a^2, \text{X}_a^1$ は式(2-1-1)と同じである。

反応は従来公知な方法を用いることができ、例えば、ニトロ体 (c) を、水素および触媒の存在下、溶媒中で接触還元する方法が使用される。

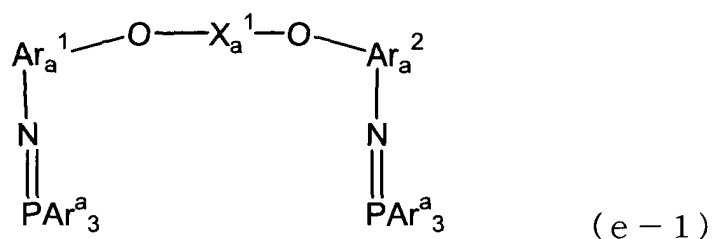
触媒としては、パラジウム炭素、パラジウム炭素－エチレンジアミン複合体、パラジウム－フィブロイン、パラジウム－ポリエチレンジアミン、ニッケル、銅等が使用される。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、N，N－ジメチルホルムアミド等が使用される。反応温度は25℃～100℃の範囲が好適に適用される。また、反応は常圧で進行するが、反応を促進させるために圧力を加えることが好ましい。

25 他にもアミン体 (d) を得る反応としては、ニトロ体 (c) を酸および金属

と反応させる方法あるいはニトロ体 (c) をヒドラジンおよび触媒と反応させる方法等が使用される。

(工程 (3 a))

工程 (3 a) は、得られたアミン体 (d) とトリフェニルホスフィンジプロミドとを反応させ下記式のトリフェニルホスフィン体 (e-1) を得る工程である。

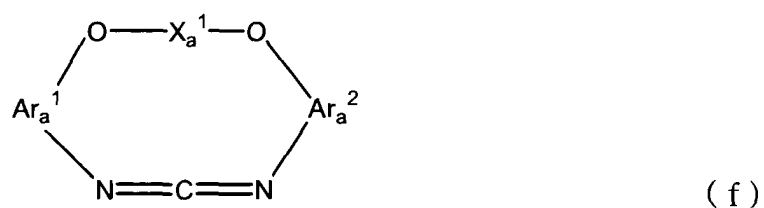


式中 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 X_a^1 は式 (2-1-1) と同じであり、 Ar^a はフェニル基である。

10 反応は従来公知の方法が使用でき、例えば、式 (d) で表されるアミン体とトリフェニルホスフィンジプロミドを、塩基性化合物の存在下、溶媒中で反応させる方法等が使用される。塩基性化合物としては、トリエチルアミン、ピリジン等が使用される。溶媒としてはジクロロエタン、クロロホルム、ベンゼン等が使用される。反応温度は $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ が好適に使用される。

15 (工程 (4 a))

工程 (4 a) は、得られたトリフェニルホスフィン体を反応系中でイソシアネート化した後、直接脱炭酸させ下記式の環状カルボジイミド化合物 (f) を得る工程である。



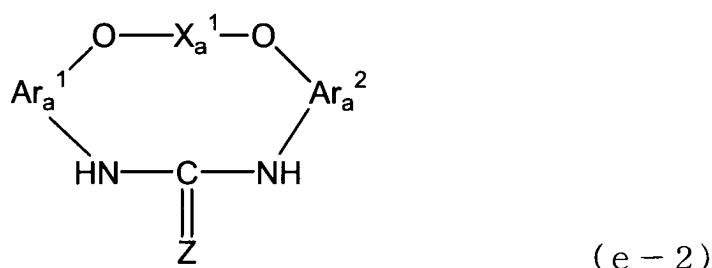
20 式中 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 X_a^1 は式 (2-1-1) と同じである。

反応は従来公知の方法が使用でき、例えば、式 (e-1) のトリフェニルホスフィン体を、ジ-tert-ブチルジカーボネートとN, N-ジメチル-4

ーアミノピリジンの存在下、溶媒中で反応させる方法等が使用される。溶媒としてはジクロロメタン、クロロホルム等が使用される。反応温度は10℃～40℃が好適に使用される。

(工程(3b))

- 5 工程(3b)は、アミン体(d)と二酸化炭素または二硫化炭素とを反応させ下記式(e-2)で表されるウレア体またはチオウレア体を得る工程である。



- 10 式中 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 X_a^1 は式(2-1-1)と同じであり、Zは酸素原子またはイオウ原子である。

ウレア体(e-2)を得る反応は従来公知な方法を用いることができ、例えば、アミン体(d)を、二酸化炭素、リン化合物および塩基性化合物の存在下、溶媒中で反応させる方法が使用される。

- 15 リン化合物としては、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル等が使用される。塩基性化合物としてはトリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ピコリン等が使用される。溶媒としてはピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、クロロベンゼン、トルエン等が使用される。反応温度は0℃～80℃の範囲が好適に使用される。

- 20 他にもウレア体(e-2)を得る反応としては、アミン体(d)と一酸化炭素を反応させる方法あるいはアミン体(d)とホスゲンとを反応させる方法等が使用される。

チオウレア体(e-2)を得る反応は従来公知な方法を用いることができ、例えば、アミン体(d)を、二硫化炭素および塩基性化合物の存在下、溶媒中で反応させる方法等が使用される。

塩基性化合物としてはトリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ピコリン等が使用される。溶媒としてはアセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-ブタノン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が使用される。反応温度は25℃～90℃の範囲が好適に使用される。また、反応は上記条件で十分速やかに進行するが、反応を促進させるために四臭化炭素等を組み合わせることもできる。

(工程(4b))

工程(4b)は、得られたウレア体(e-2)を脱水させ、またはチオウレア体(e-2)を脱硫させ、環状カルボジイミド化合物(f)を得る工程である。

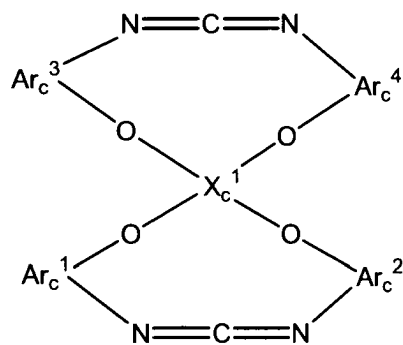
反応は従来公知な方法を用いることができ、例えば、ウレア体(e-2)またはチオウレア体(e-2)を、塩化トルエンスルホンあるいは塩化メチルスルホンの存在下、溶媒中で反応し、ウレア体(e-2)では脱水、チオウレア体(e-2)では脱硫させる方法が使用される。

溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、ピリジン等が使用される。反応温度は0℃～80℃の範囲が好適に使用される。

他にも環状カルボジイミド化合物(f)を得る反応としては、ウレア体(e-2)と酸化水銀を反応させる方法あるいはチオウレア体(e-2)と次亜塩素酸ナトリウムを反応させる方法等が使用される。

(2環のカルボジイミド化合物(F)の製造)

下記式(4-1-1)で表される2環のカルボジイミド化合物(F)は、以下の(1)～(4)の工程により製造することができる。



(4-1-1)

(式中、 X_c^1 は炭素数1～20のアルカントライル基である。 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 Ar_c^3 、 Ar_c^4 は、各々独立に置換されていても良い炭素数5～15のアリーレン基である。)

工程(1)は、ニトロ体(C)を得る工程である。工程(1)には、工程(1A)と工程(1B)の2つの態様がある。工程(2A)は、ニトロ体(C)からアミド体(D)を得る工程である。工程(3)および工程(4)は、アミド体(D)から2環のカルボジイミド化合物(F)を得る工程である。工程(3)～(4)には、工程(3A)および工程(4A)を経由する態様と、工程(3B)および工程(4B)を経由する態様がある。

10 カルボジイミド化合物(F)は、以下の経路で製造することができる。

スキーム1：工程(1A)－工程(2A)－工程(3A)－工程(4A)

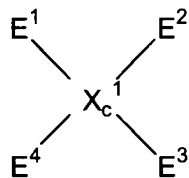
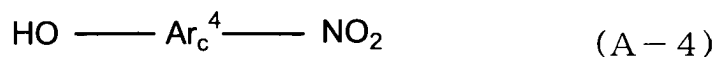
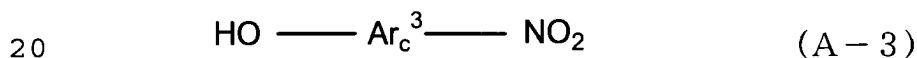
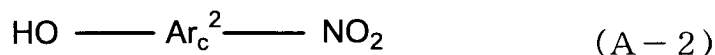
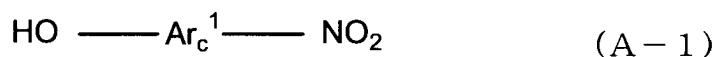
スキーム2：工程(1A)－工程(2A)－工程(3B)－工程(4B)

スキーム3：工程(1B)－工程(2A)－工程(3B)－工程(4B)

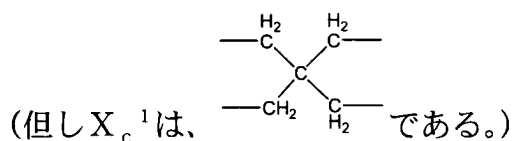
スキーム4：工程(1B)－工程(2A)－工程(3A)－工程(4A)

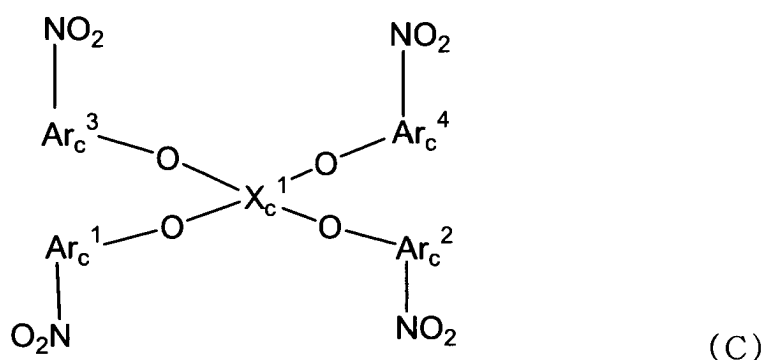
15 (工程(1A))

工程(1A)は、下記式(A-1)～(A-4)の化合物および下記式(B-1)の化合物を反応させ、下記式のニトロ体(C)を得る工程である。



(B-1)

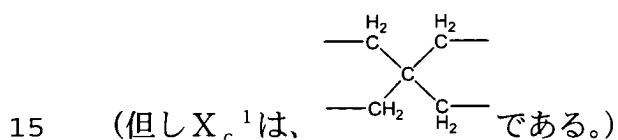
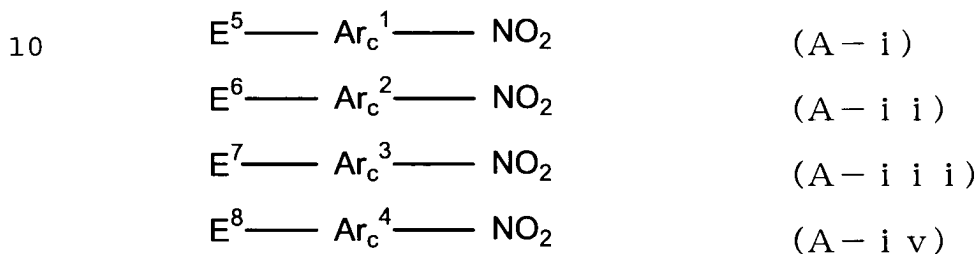


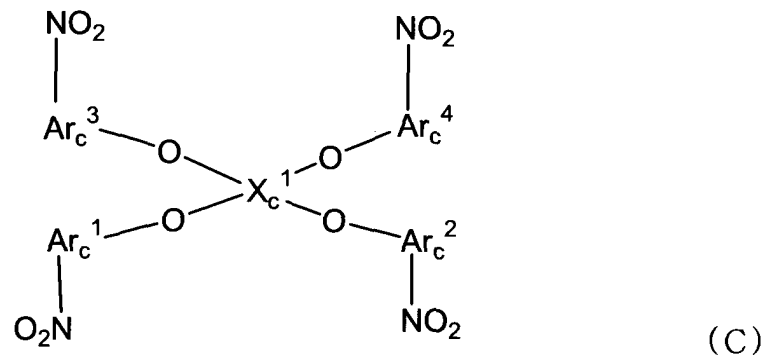


式中、 $Ar_c^1 \sim Ar_c^4$ 、 X_c^1 は式(4-1-1)と同じである。 $E^1 \sim E^4$ は各々独立に、ハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基およびp-ブロモベンゼンスルホニルオキシ基からなる群から選ばれる基である。反応条件は、前述した工程(1a)と同じである。

(工程(1B))

工程(1B)は、下記式(A-i)～(A-iv)の化合物および下記式(B-i)の化合物を反応させ、下記式のニトロ体(C)を得る工程である。

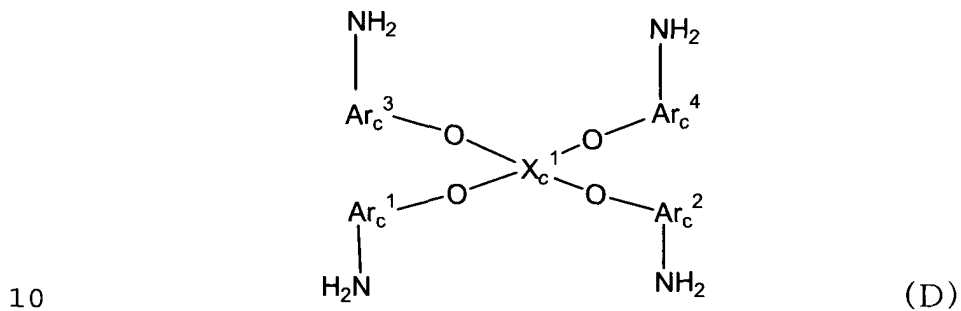




式中、 $Ar_c^1 \sim Ar_c^4$ 、 X_c^1 は式(4-1-1)と同じである。 $E^5 \sim E^8$ は各々独立に、ハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基およびp-ブロモベンゼンスルホニルオキシ基からなる群から選ばれる基である。反応条件は、前述した工程(1b)と同じである。

(工程(2A))

工程(2A)は、得られたニトロ体を還元して下記式のアミン体(D)を得る工程である。



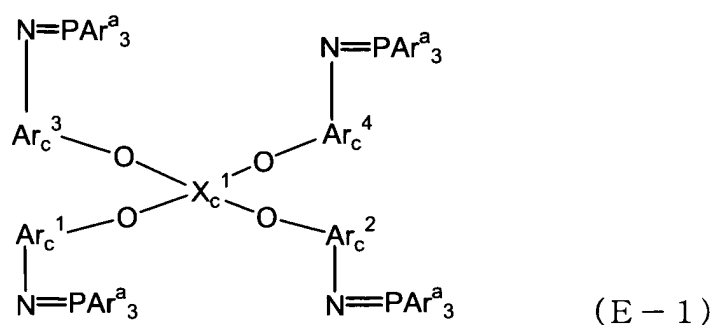
$Ar_c^1 \sim Ar_c^4$ 、 X_c^1 は式(4-1-1)と同じである。

反応条件は、前述した工程(2a)と同じである。

(工程(3A))

工程(3A)は、得られたアミン体(D)とトリフェニルホスフィンジブロミドを反応させ下記式(E-1)のトリフェニルホスフィン体を得る工程である。

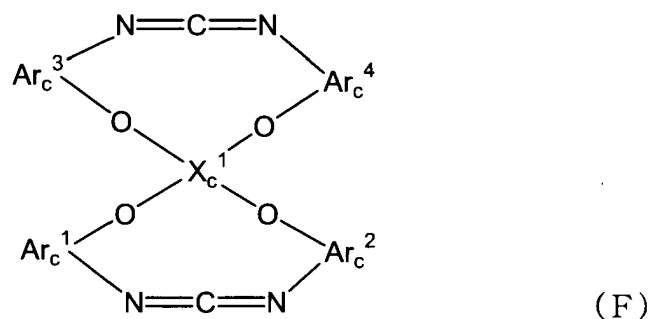
33



式中 $\text{Ar}_c^1 \sim \text{Ar}_c^4$ 、 X_c^1 は式 (4-1-1) と同じであり、 Ar^a はフェニル基である。反応条件は、前述した工程 (3 a) と同じである。

(工程 (4 A))

- 5 工程 (4 A) は、得られたトリフェニルホスフィン体を反応系中でイソシアネート化した後、直接脱炭酸させ、下記式で表される化合物 (F) を得る工程である。

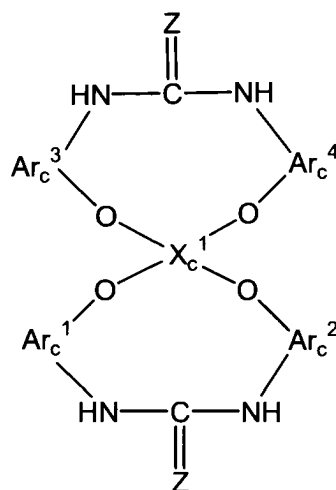


(式中、 $\text{Ar}_c^1 \sim \text{Ar}_c^4$ 、 X_c^1 は式 (4-1-1) と同じである。)

- 10 反応条件は、前述した工程 (4 a) と同じである。

(工程 (3 B))

工程 (3 B) は、アミン体と二酸化炭素あるいは二硫化炭素とを反応させ下記式 (E-2) のウレア体またはチオウレア体を得る工程である。

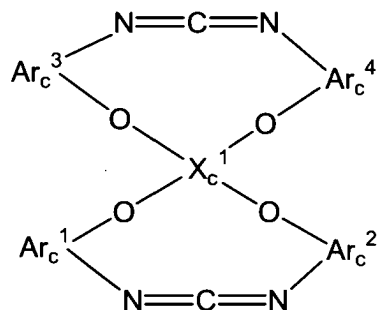


(E-2)

式中 $\text{Arc}^1 \sim \text{Arc}^4$ 、 Xc^1 は式 (4-1-1) と同じであり、Z は酸素原子あるいは硫黄原子である。反応条件は、前述した工程 (3 b) と同じである。

5 (工程 (4 B))

工程 (4 B) は、得られたウレア体を脱水させ、またはチオウレア体を脱硫させ、下記式で表される化合物 (F) を得る工程である。



(F)

(式中、 $\text{Arc}^1 \sim \text{Arc}^4$ 、 Xc^1 は式 (4-1-1) と同じである。)

10 反応条件は、前述した工程 (4 b) と同じである。

環状カルボジイミド化合物は、ポリマーの酸性基を有効に封止することができるが、本発明の主旨に反しない範囲において、所望により、例えば、従来公知のポリマーのカルボキシル基封止剤を併用することができる。かかる従来公知のカルボキシル基封止剤としては、特開 2005-2174 号公報記載の剤、
15 例えば、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物などが例示される。

<ポリエステル (A 成分)>

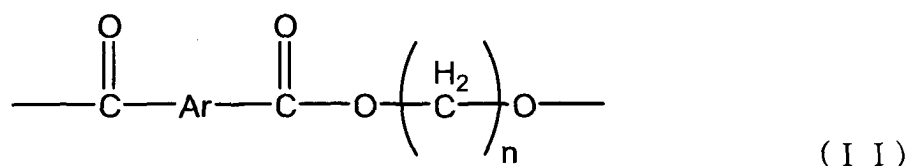
本発明においてポリエステル（A成分）は、（a）ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、（b）ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、（c）ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、（d）ラクトンから選択された1種以上とを重合してなる重合体または共重合体の末端
5 の少なくとも一部がB成分で封止されたものである。

上記（a）ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4，4'-ジフェニルジカルボン酸、4，4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4，4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、1，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、蔞酸、コハク酸、
10 アジピン酸、1，6-ヘキサレンジカルボン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、シクロヘキサン-1，3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1，4-ジカルボン酸、デカリン-2，6-ジカルボン酸、テトラリン-2，6-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

また上記（b）ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2から20個の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1，3-トリメチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ダイマージオールなど、あるいは分子量200から100，000の長鎖グリコール、即ちポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリプロピレン-1，2-グリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、シクロヘキサン-1，2
25

ージオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロール等の脂環式ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また芳香族ジヒドロキシ化合物すなわちキシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどの芳香環を含む芳香族ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

ポリエステル（A成分）は、主鎖が主として下記式（I I）で表される繰り返し単位よりなるポリエステルが好ましい。A成分の末端の少なくとも一部がB成分により封止されている。



式中、nは2から4の整数である。Arは、フェニレン基またはナフタレンジイル基が好ましい。Arは、特に1, 4-フェニレン基、2, 6-ナフタレンジイル基が好ましい。

ポリエステルの還元粘度は、好ましくは0.2~1.5 dl/g、より好ましくは0.3~1.3 dl/gである。

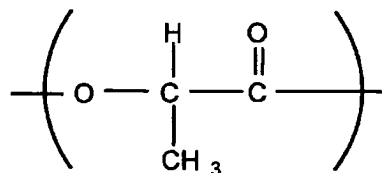
上記（c）ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては例えばグリコール酸、D-乳酸、L-乳酸、ラセミ乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、オリゴあるいはポリカプロラクトンおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

上記ヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体のうちラクトンはポリエステルの製造に好適に適用されるが、かかるラクトン（d）としては、例えばグリコリド、D-ラクチド、L-ラクチド、メソラクチド、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-プロピオラクトン、ピバロラクトン、β-ベン

- ジルマロラクトネート、 γ -ブチロラクトン、1, 4-ジオキサン-2-オン、ウンデカラクトン、1, 4-ジオキセパン-2-オン、(R)-3-メチル-4-オキサー-6-ヘキサノリド、(S)-3-メチル-4-オキサー-6-ヘキサノリドなどを挙げることができる。さらにステアリルアルコール、ベンジル
- 5 アルコール、ステアリン酸、安息香酸、tert-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分や、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分などを用いてもよい。
- 10 具体的には、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ3-ヒドロキシ酪酸、ポリ4-ヒドロキシ酪酸、ポリ4-ヒドロキシ吉草酸、ポリ3-ヒドロキシヘキサン酸またはポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートまたはポリシクロヘキサンジメタノールシクロヘキサンジカルボキシレートなどの脂肪族ポリ
- 15 リエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリ1, 4-メチロールシクロヘキサントレフタレート、ポリエチレン2, 6-ナフタレート、ポリブチレン2, 6-ナフタレート、ポリトリメチレン2, 6-ナフタレートなどの芳香族ポリエステルなどが挙げられ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。
- 20 上記B成分で封止するポリエステルは、従来公知のいずれの製造方法によって得られたものも本発明に適用できる。これらのうち、環境保護等の観点からはヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とする重合体が好ましく、特にポリ乳酸が好ましく使用される。ポリ乳酸は、他のポリエステルに比べ加水分解し易いので環状カルボジイミド化合物（B成分）で末端封止することが好ましい。
- 25 ポリ乳酸にはステレオコンプレックス結晶相を形成するステレオコンプレックスポリ乳酸も含まれる。

ここで、ポリ乳酸は、主鎖が主として下記式（I）で表される乳酸単位からなり、末端の少なくとも一部がB成分により封止されている。本明細書におい

て「主として」とは、好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは98～100モル%の割合である。



(I)

式(I)で表される乳酸単位には、互いに光学異性体であるL-乳酸単位と
5 D-乳酸単位がある。ポリ乳酸の主鎖は主として、L-乳酸単位、D-乳酸単位またはこれらの組み合わせであることが好ましい。

ポリ乳酸は、主鎖が主としてD-乳酸単位よりなるポリD-乳酸、主鎖が主としてL-乳酸単位よりなるポリL-乳酸が好ましい。主鎖を構成する他の単位の割合は、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%、さらに
10 好ましくは0～2モル%の範囲である。

主鎖を構成する他の単位としては、ジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等由来の単位が例示される。

ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。多価アルコールとしてはエチレ
15 ングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、ネオペンチルグリコール、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、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール類あるいはビスフェノールにエチレンオキシドが付加させたものなどの芳香族多価アル
20 コール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸等が挙げられる。ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

ポリ乳酸の重量平均分子量は、成形品の機械物性および成形性を両立させる
25 ため、好ましくは10万～50万、より好ましくは11万～35万、さらに好

ましくは12～25万の範囲である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定、標準ポリスチレンに換算した値である。

ポリ乳酸（A成分）が、ポリD-乳酸またはポリL-乳酸であり、ホモ相ポリ乳酸であるとき、示差走査熱量計（DSC）測定で、150～190℃の間に結晶融解ピーク（T_{mh}）を有し、結晶融解熱（ΔH_{msc}）が10 J/g以上であることが好ましい。かかる結晶融点および結晶融解熱の範囲を満たすことにより耐熱性を高めることができる。

また、ポリ乳酸の主鎖は、ポリL-乳酸単位とポリD-乳酸単位とにより形成されたステレオコンプレックス相を含むステレオコンプレックスポリ乳酸であることが好ましい。ステレオコンプレックスポリ乳酸は、示差走査熱量計（DSC）測定で、190℃以上の結晶融解ピークを示すことが好ましい。

ステレオコンプレックスポリ乳酸は、下記式（i）で規定されるステレオ化度（S）が90～100％であることが好ましい。

$$S = [\Delta H_{ms} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{ms})] \times 100 \quad (i)$$

（但し、ΔH_{ms}は、ステレオコンプレックス相ポリ乳酸の結晶融解エンタルピー、ΔH_{mh}は、ポリ乳酸ホモ相結晶の融解エンタルピーを表す。）

ステレオコンプレックスポリ乳酸は、結晶性を有していることが好ましく、広角X線回折（XRD）測定による回折ピークの強度比によって、下記式（ii）で定義されるステレオ化率（S_c）が50％以上であることがより好ましい。

$$S_c (\%) = [\sum I_{sc_i} / (\sum I_{sc_i} + I_{HM})] \times 100 \quad (ii)$$

（ここで、 $\sum I_{sc_i} = I_{sc1} + I_{sc2} + I_{sc3}$ 、 I_{sc_i} （ $i = 1 \sim 3$ ）はそれぞれ $2\theta = 12.0^\circ$ 、 20.7° 、 24.0° 付近の各回折ピークの積分強度、 I_{HM} は $2\theta = 16.5^\circ$ 付近に現れるホモ相結晶に由来する回折ピークの積分強度 I_{HM} を表す。）

ステレオ化率（S_c）は、好ましくは50～100％、さらに好ましくは60～95％、とりわけ好ましくは65～90％の範囲が選択される。即ち、ポ

り乳酸が上記範囲のS cを有することにより、成形品の耐熱性、耐湿熱性をより好適に満たすことになる。

- ステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶化度、とりわけXRD測定による結晶化度は、好ましくは少なくとも5%、より好ましくは5~60%、さらに好ましくは7~50%、特に好ましくは10~45%の範囲である。

- ステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶融点は、好ましくは190~250℃、より好ましくは200~230℃の範囲である。ステレオコンプレックスポリ乳酸のDSC測定による結晶融解エンタルピーは、好ましくは20J/g以上、より好ましくは20~80J/g、さらに好ましくは30~80J/gの範囲である。ステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶融点が190℃未満であると、耐熱性が悪くなる。また250℃を超えると、250℃以上の高温において成形することが必要となり、樹脂の熱分解を抑制することが困難となる場合がある。従って、本発明の樹脂組成物は、示差走査熱量計（DSC）測定で、190℃以上の結晶融解ピークを示すことが好ましい。

- ステレオコンプレックスポリ乳酸において、ポリD-乳酸とポリL-乳酸の重量比は90/10~10/90であることが好ましい。より好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは30/70~70/30、とりわけ好ましくは40/60~60/40の範囲であり、理論的には1/1にできるだけ近い方が好ましい。

- ステレオコンプレックスポリ乳酸の重量平均分子量は、好ましくは10万~50万、より好ましくは11万~35万、さらに好ましくは12~25万の範囲である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定、標準ポリスチレンに換算した値である。

- ポリL-乳酸およびポリD-乳酸は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、L-またはD-ラクチドを金属含有触媒の存在下、開環重合することにより製造することができる。また金属含有触媒を含有する低分子量のポリ乳酸を、所望により結晶化させた後、あるいは結晶化させることなく、減圧下または常圧から加圧化、不活性ガス気流の存在下、あるいは非存在下、固相

重合させ製造することもできる。さらに有機溶媒の存在または非存在下、乳酸を脱水縮合させる直接重合法により製造することができる。

重合反応は、従来公知の反応容器で実施可能であり、例えば開環重合あるいは直接重合法においてはヘリカルリボン翼等、高粘度用攪拌翼を備えた縦型反応器あるいは横型反応器を単独、または並列して使用することができる。また、
5 回分式あるいは連続式あるいは半回分式のいずれでも良いし、これらを組み合わせせてもよい。

重合開始剤としてアルコールを用いてもよい。かかるアルコールとしては、ポリ乳酸の重合を阻害せず不揮発性であることが好ましく、例えばデカノール、
10 ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスルトールなどを好適に用いることができる。固相重合法で使用するポリ乳酸プレポリマーは、予め結晶化させることが、樹脂ペレット融着防止の面から好ましい実施形態と言える。プレポリマーは固定された縦型或いは横型反応容器、またはタンブラー
15 やキルンの様に容器自身が回転する反応容器（ロータリーキルン等）中、プレポリマーのガラス転移温度から融点未満の温度範囲で、固体状態で重合される。

金属含有触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属類、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタン等の脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラート
20 等が例示される。なかでもスズ、アルミニウム、亜鉛、カルシウム、チタン、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウムおよび希土類元素より選択される少なくとも一種の金属を含有する脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラートが好ましい。

触媒活性、副反応の少なさからスズ化合物、具体的には塩化第一スズ、臭化
25 第一スズ、ヨウ化第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第二スズ、ミリスチン酸スズ、オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、テトラフェニルスズ等のスズ含有化合物が好ましい触媒として例示でされる。なかでも、スズ（I I）化合物、具体的にはジエトキシスズ、ジノニルオキシスズ、ミリスチン酸スズ（I I）、オク

チル酸スズ (I I)、ステアリン酸スズ (I I)、塩化スズ (I I) などが好適に例示される。

触媒の使用量は、ラクチド 1 Kg 当たり $0.42 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ (モル) でありさらに反応性、得られるポリラクチド類の色調、安定性を考慮すると $1.68 \times 10^{-4} \sim 42.1 \times 10^{-4}$ (モル)、特に好ましくは $2.53 \times 10^{-4} \sim 16.8 \times 10^{-4}$ (モル) 使用される。

ポリ乳酸の重合に使用された金属含有触媒は、ポリ乳酸使用に先立ち、従来公知の失活剤で不活性化しておくのが好ましい。かかる失活剤として、イミノ基を有し且つ重合金属触媒に配位し得るキレート配位子の群からなる有機リガンドが挙げられる。

またジヒドリドオキソリン (I) 酸、ジヒドリドテトラオキソニリン (I I, I I) 酸、ヒドリドトリオキソリン (I I I) 酸、ジヒドリドペンタオキソニリン (I I I) 酸、ヒドリドペンタオキソニ (I I, I V) 酸、ドデカオキソ六リン (I I I) 酸、ヒドリドオクタオキソ三リン (I I I, I V, I V) 酸、
15 オクタオキソ三リン (I V, I I I, I V) 酸、ヒドリドヘキサオキソニリン (I I I, V) 酸、ヘキサオキソニリン (I V) 酸、デカオキソ四リン (I V) 酸、ヘンデカオキソ四リン (I V) 酸、エネアオキソ三リン (V, I V, I V) 酸等の酸価数 5 以下の低酸化数リン酸が挙げられる。

また式 $xH_2O \cdot yP_2O_5$ で表され、 $x/y = 3$ のオルトリン酸が挙げられる。
20 また $2 > x/y > 1$ であり、縮合度よりニリン酸、三リン酸、四リン酸、五リン酸等と称せられるポリリン酸およびこれらの混合物が挙げられる。また $x/y = 1$ で表されるメタリン酸、なかでもトリメタリン酸、テトラメタリン酸が挙げられる。また $1 > x/y > 0$ で表され、五酸化リン構造の一部をのこした網目構造を有するウルトラリン酸 (これらを総称してメタリン酸系化合物
25 と呼ぶことがある。) が挙げられる。またこれらの酸の酸性塩が挙げられる。またこれらの酸の一価、多価のアルコール類、あるいはポリアルキレングリコール類の部分エステル、完全エステルが挙げられる。またこれらの酸のホスホ置換低級脂肪族カルボン酸誘導体などが例示される。

触媒失活能から、式 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ で表され、 $x/y = 3$ のオルトリン酸が好ましい。また $2 > x/y > 1$ であり、縮合度より二リン酸、三リン酸、四リン酸、五リン酸等と称せられるポリリン酸およびこれらの混合物が好ましい。また $x/y = 1$ で表されるメタリン酸、なかでもトリメタリン酸、テトラ

5 メタリン酸が好ましい。また $1 > x/y > 0$ で表され、五酸化リン構造の一部を残した網目構造を有するウルトラリン酸（これらを総称してメタリン酸系化合物と呼ぶことがある。）が好ましい。またこれらの酸の酸性塩が好ましい。またこれらの酸の一価、多価のアルコール類、あるいはポリアルキレングリコール類の部分エステルが好ましい。

- 10 本発明で使用するメタリン酸系化合物は、3～200程度のリン酸単位が縮合した環状のメタリン酸あるいは立体網目状構造を有するウルトラ領域メタリン酸あるいはそれらの（アルカル金属塩、アルカリ土類金属塩、オニウム塩）を包含する。なかでも環状メタリン酸ナトリウムやウルトラ領域メタリン酸ナトリウム、ホスホノ置換低級脂肪族カルボン酸誘導体のジヘキシルホスホノエ
- 15 チルアセテート（以下DHPAと略称することがある）などが好適に使用される。

ポリ乳酸は、含有ラクチド量が1～5,000重量ppmのものが好ましい。ポリ乳酸中に含有するラクチドは熔融加工時、樹脂を劣化させ、色調を悪化させ、場合によっては製品として使用不可能にする場合がある。

- 20 熔融開環重合された直後のポリLーおよび／またはポリDー乳酸は通常1～5重量%のラクチドを含有するが、ポリLーおよび／またはポリDー乳酸重合終了の時点からポリ乳酸成形までの間の任意の段階において、従来公知のラクチド減量法により、即ち一軸あるいは多軸押出機での真空脱揮法、あるいは重合装置内での高真空処理等を単独であるいは組み合わせて実施することにラク
- 25 チドを好適な範囲に低減することができる。

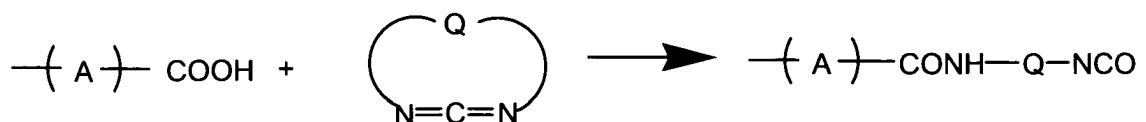
ラクチド含有量は少ないほど、樹脂の熔融安定性、耐湿熱安定性は向上するが、樹脂熔融粘度を低下させる利点もあり、所望の目的に合致した含有量にするのが合理的、経済的である。即ち、実用的な熔融安定性が達成される1～1,

000重量ppmに設定するのが合理的である。さらに好ましくは1～700重量ppm、より好ましくは2～500重量ppm、特に好ましくは5～100重量ppmの範囲が選択される。ポリ乳酸成分がかかる範囲のラクチド含有量を有することにより、本発明成形品の熔融成形時の樹脂の安定性を向上せしめ、成形品の製造を効率よく実施できる利点および成形品の耐湿熱安定性、低ガス性を高めることが出来る。

ステレオコンプレックスポリ乳酸は、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを重量比で10/90～90/10の範囲で接触させることにより、好ましくは熔融接触させることにより、より好ましくは熔融混練させることにより得ることができる。接触温度はポリ乳酸の熔融時の安定性およびステレオ化度の向上の観点より、好ましくは220～290℃、より好ましくは220～280℃、さらに好ましくは225～275℃の範囲である。

熔融混練の方法は特に限定されるものではないが、従来公知のバッチ式或いは連続式の熔融混合装置が好適に使用される。たとえば、熔融攪拌槽、一軸、二軸の押出し機、ニーダー、無軸籠型攪拌槽（フィニッシャー）、住友重機械工業（株）製バイボラック、三菱重工業（株）製N-SCR、（株）日立製作所製めがね翼、格子翼あるいはケニックス式攪拌機、あるいはズルツァー式SMLXタイプスタチックミキサー具備管型重合装置などを使用できるが、生産性、ポリ乳酸の品質とりわけ色調の点でセルフクリーニング式の重合装置である無軸籠型攪拌槽、N-SCR、2軸押し出しルーダーなどが好適に使用される。

本発明の樹脂組成物は、B成分の環状カルボジイミド化合物がポリエステルの末端に結合した構造を有する末端封止されたポリエステル（A成分）を含有する。環状カルボジイミド化合物は、ポリエステルのカルボキシル基と以下のように反応しポリエステルの末端に以下の構造を形成する。



(Aはポリエステルの主鎖で、Qはカルボジイミド基の第一窒素と第二窒素とを結ぶ結合基である。)

後述するように本発明の樹脂組成物は、ポリエステルと環状カルボジイミド化合物（B成分）とを混合することにより製造することができる。環状カルボジイミド化合物は、ポリエステルの末端と反応し末端を封止する。余剰の環状カルボジイミド化合物は未反応のまま樹脂組成物中に残留する。

従って本発明の樹脂組成物中には、末端が封止されたポリエステル（A成分）および環状カルボジイミド化合物（B成分）を含有する。また、末端変性の反応の程度により、末端が封止されていないポリエステルも含有することもある。

未反応のまま樹脂組成物中に残留する環状カルボジイミド化合物（B成分）の含有量は、ポリエステル（A成分）100重量部あたり、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.1～1重量部である。

15 <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物は、ポリエステル（A成分）と、カルボジイミド基を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている環状構造を含む化合物（B成分）とを熔融混練して製造することができる。

なお、ポリエステルとしてポリ乳酸を採用した場合には、A成分のポリL-乳酸、ポリD-乳酸、およびB成分の環状カルボジイミド化合物を混合し、ステレオコンプレックスポリ乳酸を形成されると共に、本発明の樹脂組成物を製造することができる。また、本発明の樹脂組成物は、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを混合しステレオコンプレックスポリ乳酸（A成分）を形成させた後、環状カルボジイミド化合物（B成分）を混合して製造することもできる。

25 環状カルボジイミド化合物をポリエステルに添加、混合する方法は特に限定なく、従来公知の方法により、溶液、融液あるいは適用するポリエステルのマスターバッチとして添加する方法、あるいは環状カルボジイミド化合物が溶解、分散または熔融している液体にポリエステルの固体を接触させ環状カルボジイ

ミド化合物を浸透させる方法などをとることができる。

溶液、融液あるいは適用するポリエステルのマスターバッチとして添加する方法をとる場合には、従来公知の混練装置を使用して添加する方法をとることができる。混練に際しては、溶液状態での混練法あるいは熔融状態での混練法
5 が、均一混練性の観点より好ましい。混練装置としては、とくに限定なく、従来公知の縦型の反応容器、混合槽、混練槽あるいは一軸または多軸の横型混練装置、例えば一軸あるいは多軸のルーダー、ニーダーなどが例示される。高分子化合物との混合時間は特に指定はなく、混合装置、混合温度にもよるが、0.
1 1分から2時間、好ましくは0.2分から60分、より好ましくは0.2分
10 から30分が選択される。

溶媒としては、ポリエステルおよび環状カルボジイミド化合物に対し、不活性であるものを用いることができる。特に、両者に親和性を有し、両者を少なくとも部分的に溶解する溶媒が好ましい。

溶媒としてはたとえば、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒などを用いることができる。
15

炭化水素系溶媒として、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、デカンなどが挙げられる。ケトン系溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどが挙げられる。

エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸メチル、コハク酸エチル、炭酸メチル、安息香酸エチル、ジエチレングリコールジアセテートなどが挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。
20
25 ハロゲン系溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを挙げるることができる。アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミ

ド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単一であるいは所望により混合溶媒として使用することができる。

本発明において、溶媒は、ポリエステルと環状カルボジイミド化合物の合計 100 重量部あたり 1～1,000 重量部の範囲で適用される。1 重量部より
5 少ないと、溶媒適用に意義がない。また、溶媒使用量の上限値は、特にないが、操作性、反応効率の観点より 1,000 重量部程度である。

環状カルボジイミド化合物が溶解、分散または溶融している液体にポリエステルの固体を接触させ環状カルボジイミド化合物を浸透させる方法をとる場合には、上記のごとき溶剤に溶解した環状カルボジイミド化合物に固体のポリエ
10 ステルを接触させる方法や、環状カルボジイミド化合物のエマルジョン液に固体のポリ乳酸を接触させる方法などをとることができる。接触させる方法としては、ポリエステルの浸漬する方法や、ポリエステルの塗布する方法、散布する方法などを好適にとることができる。

環状カルボジイミド化合物による封止反応は、室温（25℃）～300℃程
15 度の温度で可能であるが、反応効率の観点より 50～280℃、より好ましくは 100～280℃の範囲ではより促進される。ポリエステルは、溶融している温度ではより反応が進行しやすいが、環状カルボジイミド化合物の揮散、分解などを抑制するため、300℃より低い温度で反応させることが好ましい。またポリエステルの溶融温度を低下、攪拌効率を上げるためにも、溶媒を適用
20 することは効果がある。

反応は無触媒で十分速やかに進行するが、反応を促進する触媒を使用することもできる。触媒としては、従来の線状カルボジイミド化合物で使用される触媒が適用できる。これらは 1 種または 2 種以上使用することができる。触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸と環状カルボジイミドの
25 合計 100 重量部に対し、0.001～1 重量部が好ましく、また 0.01～0.1 重量部がより好ましく、さらには 0.02～0.1 重量部が最も好ましい。

環状カルボジイミド化合物の適用量は、酸性基 1 当量あたり、環状カルボジ

イミド化合物に含まれるカルボジイミド基が0.5～100当量の範囲が選択される。0.5当量より過少に過ぎると、カルボジイミド適用の意義がない場合がある。また100当量より過剰に過ぎると、基質の特性が変成する場合がある。かかる観点より、上記基準において、好ましくは0.6～75当量、より好ましくは0.65～50当量、さらに好ましくは0.7～30当量、とりわけ好ましくは0.7～20当量の範囲が選択される。

<安定剤>

本発明の樹脂組成物には、安定剤を含有することができる。安定剤としては通常の熱可塑性樹脂の安定剤に使用されるものを用いることができる。例えば

10 酸化防止剤、光安定剤等を挙げることができる。これらの剤を配合することで機械的特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物等を挙げることができる。

ヒンダードフェノール系化合物としては、n-オクタデシル-3-(3',

15 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-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、1,

6-ヘキサンジオール-ビス[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]、1, 4-ブタンジオール-ビス[3-

20 -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-

25 -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]メタン、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)ウンデカン等が

挙げられる。

- ヒンダードアミン系化合物として、N, N' -ビス-3-(3', 5'-ジ
tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレ
ンジアミン、N, N' -テトラメチレン-ビス [3-(3'-メチル-5'-
5 tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ジアミン、N,
N' -ビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ
ル) -プロピオニル] ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒ
ドラジン、3-(N-サリチロイル) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N,
N' -ビス [2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
10 エニル) プロピオニルオキシ} エチル] オキシアミド等を挙げることができる。
好ましくは、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-tert-ブチル-
5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート]、およびテトラキ
ス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
エニル) プロピオネート] メタン等が挙げられる。
- 15 ホスファイト系化合物としては、少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に
結合しているものが好ましく、具体的には、トリス (2, 6-ジ-tert-
ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 6-ジ-tert-ブチル
フェニル) 4, 4'-ビフェニレンホスファイト、ビス (2, 6-ジ-tert-
tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、
20 2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホ
スファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-tert-ブチ
ルフェニル-ジ-トリデシル) ホスファイト、1, 1, 3-トリス (2-メチ
ル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、
トリス (ミックスドモノおよびジ-ノニルフェニル) ホスファイト、トリス
25 (ノニルフェニル) ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス (フェニ
ル-ジアルキルホスファイト) 等が挙げられる。

なかでもトリス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、

2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホ

スファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、テトラキス（2，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）4，4'-ビフェニレンホスファイト等が好ましく使用できる。

- 5 チオエーテル系化合物の具体例として、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ドデシルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-オクタデシルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ミリスチルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ステア
- 10 アリルチオプロピオネート）等が挙げられる。

- 光安定剤としては、具体的には例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蔞酸アニリド系化合物、
- 15 シアノアクリレート系化合物およびヒンダードアミン系化合物等を挙げることができる。

- ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、
- 20 2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノ
- 25 ン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシ）ベンゾフェノン等が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(4'-オクトキシ-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のアルキルフェニルサリシレート類が挙げられる。

蔞酸アニリド系化合物としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。

シアノアクリレート系化合物としては、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

ヒンダードアミン系化合物としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-オクタデシル

- オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-「2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジメタノールとの縮合物等を挙げることができる。本発明において安定剤成分は1種類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。また安定剤成分として、ヒンダードフェノール系化合物および/またはベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。

安定剤の含有量はポリエステル（A成分）100重量部当たり、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.03～2重量部である。

<結晶化促進剤>

本発明の樹脂組成物は、有機若しくは無機の結晶化促進剤を含有することができる。結晶化促進剤を含有することで、機械的特性、耐熱性、および成形性に優れた成形品を得ることができる。

即ち、結晶化促進剤の適用により、成形性、結晶性が向上し、通常の射出成形においても十分に結晶化し耐熱性、耐湿熱安定性に優れた成形品を得ることができる。加えて、成形品を製造する製造時間を大幅に短縮でき、その経済的効果は大きい。

本発明で使用する結晶化促進剤は一般に結晶性樹脂の結晶化核剤として用いられるものを用いることができ、無機系の結晶化核剤および有機系の結晶化核剤のいずれをも使用することができる。

無機系の結晶化核剤として、タルク、カオリン、シリカ、合成マイカ、クレイ、ゼオライト、グラファイト、カーボンプラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫化カルシウム、窒化ホウ素、モンモリロナイト、酸化ネオジム、酸化アルミニウム、フェニルフォスフォネート金属塩等が挙げられる。これらの無機系の結晶化核剤は組成物中での分散性およびその効果を高めるために、各種分散助剤で処理され、一次粒子径が0.01～0.5 μm 程度の高度に分散状態にあるものが好ましい。

有機系の結晶化核剤としては、安息香酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カリウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、蔞酸カルシウム、テレフタル酸ジナトリウム、テレフタル酸ジリチウム、テレフタル酸ジカリウム、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、ミリスチン酸バリウム、オクタコ酸ナトリウム、オクタコ酸カルシウム、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、 β -ナフトエ酸ナトリウム、 β -ナフトエ酸カリウム、シクロヘキサンカルボン酸ナトリウム等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等の有機スルホン酸金属塩が挙げられる。

また、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
10 ス（tert-ブチルアミド）等の有機カルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキルシラン、高融点ポリ乳酸、エチレン-アクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩（い
15 ゆるアイオノマー）、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、例えばジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。

これらのなかでタルク、および有機カルボン酸金属塩から選択された少なくとも1種が好ましく使用される。本発明で使用する結晶化促進剤は1種のみでもよく、2種以上を併用しても良い。

20 結晶化促進剤の含有量は、ポリエステル（A成分）100重量部当たり、好ましくは0.01～30重量部、より好ましくは0.05～20重量部である。

<充填剤>

本発明の樹脂組成物は、有機若しくは無機の充填剤を含有することができる。充填剤成分を含有することで、機械的特性、耐熱性、および金型成形性に優れた
25 た成形品を得ることができる。

有機充填剤として、粉殻、木材チップ、おから、古紙粉碎材、衣料粉碎材等のチップ状のもの、綿繊維、麻繊維、竹繊維、木材繊維、ケナフ繊維、ジュート繊維、バナナ繊維、ココナツ繊維等の植物繊維もしくはこれらの植物繊維か

ら加工されたパルプやセルロース繊維および絹、羊毛、アンゴラ、カシミア、ラクダ等の動物繊維等の繊維状のもの、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維等の合成繊維、紙粉、木粉、セルロース粉末、籾殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質、澱粉等の粉末状のものが挙げられる。成形性の観点から紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末、籾殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質粉末、澱粉等の粉末状のものが好ましく、紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末が好ましい。紙粉、木粉がより好ましい。特に紙粉が好ましい。

これら有機充填剤は天然物から直接採取したものを使用してもよいが、古紙、
10 廃材木および古衣等の廃材をリサイクルしたものを使用してもよい。

また木材として、松、杉、檜、もみ等の針葉樹材、ブナ、シイ、ユーカリ等の広葉樹材等が好ましい。

紙粉は成形性の観点から接着剤、とりわけ、紙を加工する際に通常使用される酢酸ビニル樹脂系エマルジョンやアクリル樹脂系エマルジョン等のエマルジ
15 ョン系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリアミド系接着剤等のホットメルト接着剤等を含むものが好ましく例示される。

本発明において有機充填剤の配合量は特に限定されるものではないが、成形性および耐熱性の観点から、ポリエステル（A成分）100重量部当たり、好ましくは1～300重量部、より好ましくは5～200重量部、さらに好ましくは10～150重量部、特に好ましくは15～100重量部である。有機充填剤の配合量が1重量部未満であると、組成物の成形性向上効果が小さく、300重量部を超える場合には充填剤の均一分散が困難になり、あるいは成形性、耐熱性以外にも材料としての強度、外観が低下する可能性があるため好ましくない。

25 本発明の組成物は、無機充填剤を含有することが好ましい。無機充填剤含有により、機械特性、耐熱性、成形性の優れた組成物を得ることができる。本発明で使用する無機充填剤としては、通常の熱可塑性樹脂の強化に用いられる繊維状、板状、粉末状のものをを用いることができる。

- 具体的には例えば、カーボンナノチューブ、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、イモゴライト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾ
- 5 ノライト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維およびホウ素繊維等の繊維状無機充填剤、層状珪酸塩、有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレイ、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、粉末珪
- 10 酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、珪酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土フラーレンなどのカーボンナノ粒子等の板状や粒子状の無機充填剤が挙げられる。
- 15 層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロサイト、カネマイト、ケニヤイト等の各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Li型四珪素フッ素雲母、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられる。これらは
- 20 天然のものであっても合成のものであって良い。これらのなかでモンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物やLi型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好ましい。

- これらの無機充填剤のなかでは繊維状もしくは板状の無機充填剤が好ましく、特にガラス繊維、ワラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸
- 25 カリウムウイスキー、マイカ、およびカオリン、陽イオン交換された層状珪酸塩が好ましい。また繊維状充填剤のアスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがさらに好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

かかる充填剤はエチレン／酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆または収束処理されていてもよく、またアミノシランやエポキシシラン等のカップリング剤で処理されていても良い。

無機充填剤の配合量は、ポリエステル（A成分）100重量部に対し、好ましくは0.1～200重量部、より好ましくは0.5～100重量部、さらに好ましくは1～50重量部、特に好ましくは1～30重量部、最も好ましくは1～20重量部である。

<離型剤>

本発明の樹脂組成物は、離型剤を含有することができる。本発明において使用する離型剤は通常の熱可塑性樹脂に用いられるものを使用することができる。離型剤として具体的には、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、パラフィン、低分子量のポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸部分鹼化エステル、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変性シリコーン等を挙げることができる。これらを配合することで機械特性、成形性、耐熱性に優れたポリ乳酸成形品を得ることができる。

脂肪酸としては炭素数6～40のものが好ましく、具体的には、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、パルミチン酸、モンタン酸およびこれらの混合物等が挙げられる。脂肪酸金属塩としては炭素数6～40の脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が好ましく、具体的にはステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、等が挙げられる。

オキシ脂肪酸としては1, 2-オキシステアリン酸、等が挙げられる。パラフィンとしては炭素数18以上のものが好ましく、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等が挙げられる。

低分子量のポリオレフィンとしては例えば分子量5,000以下のものが好ましく、具体的にはポリエチレンワックス、マレイン酸変性ポリエチレンワッ

クス、酸化タイプポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。脂肪酸アミドとしては炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。

- 5 アルキレンビス脂肪酸アミドとしては炭素数6以上のものが好ましく、具体的には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、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリン酸アミド等が挙げられる。脂肪酸族ケトンとしては炭素数6以上のものが好ましく、高級脂肪酸族ケトン等が挙げられる。
- 10 脂肪酸部分鹼化エステルとしてはモンタン酸部分鹼化エステル等が挙げられる。脂肪酸低級アルコールエステルとしてはステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、アジピン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキドン酸エステル、モンタン酸エステル、イソステアリン酸エステル等が挙げられる。
- 15 脂肪酸多価アルコールエステルとしては、グリセロールトリステアレート、グリセロールジステアレート、グリセロールモノステアレート、ペンタエリスルトールテトラステアレート、ペンタエリスルトールトリステアレート、ペンタエリスルトールジステアレート、ペンタエリスルトールモノステアレート、ペンタエリスルトールアジペートステアレート、ソルビタンモノベヘネート等
- 20 が挙げられる。脂肪酸ポリグリコールエステルとしてはポリエチレングリコール脂肪酸エステルやポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。
- 変性シリコーンとしてはポリエーテル変性シリコーン、高級脂肪酸アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン等が挙げられる。
- 25 そのうち脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、が好ましく、脂肪酸部分鹼化エステル、アルキレンビス脂肪酸アミドがより好ましい。なかでもモンタン酸エステル、モンタン酸

部分鹼化エステル、ポリエチレンワックス、酸価ポリエチレンワックス、ソルビタン脂肪酸エステル、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましく、特にモンタン酸部分鹼化エステル、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

- 5 離型剤は、1種類で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。離型剤の含有量は、ポリエステル（A成分）100重量部に対し、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.03～2重量部である。

<帯電防止剤>

- 本発明の樹脂組成物は、帯電防止剤を含有することができる。帯電防止剤として、（ β -ラウラミドプロピオニル）トリメチルアンモニウムスルフェート、
10 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの第4級アンモニウム塩系、スルホン酸塩系化合物、アルキルホスフェート系化合物等が挙げられる。

- 本発明において帯電防止剤は1種類で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。帯電防止剤の含有量は、ポリエステル（A成分）100重量
15 部に対し、好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。

<可塑剤>

- 本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有することができる。可塑剤としては一般に公知のものを使用することができる。例えば、ポリエステル系可塑剤、グ
20 リセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤、およびエポキシ系可塑剤、等が挙げられる。

- ポリエステル系可塑剤として、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の酸成分と
25 エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のジオール成分からなるポリエステルやポリカプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これ

らのポリエステルは単官能カルボン酸または単官能アルコールで末端封止されていても良い。

グリセリン系可塑剤として、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート、グリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

多価カルボン酸系可塑剤として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシル等のトリメリット酸エステル、アジピン酸イソデシル、アジピン酸-n-デシル-n-オクチル等のアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル、アゼライン酸ビス(2-エチルヘキシル)等のアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)等のセバシン酸エステルが挙げられる。

リン酸エステル系可塑剤として、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

ポリアルキレングリコール系可塑剤として、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、ポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ブロックおよびまたはランダム共重合体、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体等のポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物および末端エーテル変性化合物等の末端封止剤化合物等が挙げられる。

エポキシ系可塑剤として、エポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリド、およびビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするエポキシ樹脂が挙げられる。

その他の可塑剤の具体的な例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエ

ート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールービス
 （２－エチルブチレート）等の脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステア
 リン酸アミド等の脂肪酸アミド、オレイン酸ブチル等の脂肪酸エステル、アセ
 チルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル等のオキシ酸エステル、
 5 ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコ
 ーンオイル、およびパラフィン類等が挙げられる。

可塑剤として、特にポリエステル系可塑剤およびポリアルキレン系可塑剤か
 ら選択された少なくとも１種よりなるものが好ましく使用でき、１種のみでも
 良くまた２種以上を併用することもできる。

10 可塑剤の含有量は、ポリエステル（Ａ成分）１００重量部当たり、好ましく
 は０．０１～３０重量部、より好ましくは０．０５～２０重量部、さらに好ま
 しくは０．１～１０重量部である。本発明においては結晶化核剤と可塑剤を
 各々単独で使用してもよいし、両者を併用して使用することがさらに好ましい。

<耐衝撃改良剤>

15 本発明の樹脂組成物は、耐衝撃改良剤を含有することができる。耐衝撃改良
 剤とは熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良に用いることができるものであり、特に制
 限はない。例えば以下の耐衝撃改良剤の中から選択される少なくとも１種を用
 いることができる。

耐衝撃改良剤の具体例としては、エチレンープロピレン共重合体、エチレン
 20 ープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテンー１共重合体、各種
 アクリルゴム、エチレンーアクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（い
 わゆるアイオノマー）、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、
 エチレンーアクリル酸エステル共重合体（例えばエチレンーアクリル酸エチル
 共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体）、変性エチレンープロピレ
 25 ン共重合体、ジエンゴム（例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロ
 ロプレン）、ジエンとビニル共重合体（例えばスチレンーブタジエンランダム
 共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンー
 スチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレ

ン-イソプレンプロック共重合体、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合させたもの、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体)、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエンまたはイソブレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、
5 ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム等が挙げられる。

さらに各種架橋度を有するものや各種マイクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するものやコア層とそれを覆う1以上のシェル層とから構成され、また隣接する層が異種重合体から構成されるいわゆるコアシェル型と呼ばれる
10 多層構造重合体等も使用することができる。

さらに上記具体例に挙げた各種の(共)重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体およびブロック共重合体等のいずれであっても、本発明の耐衝撃改良剤として用いることができる。

耐衝撃改良剤の含有量は、ポリエステル(A成分)100重量部に対して、
15 好ましくは1~30重量部、より好ましくは5~20重量部、さらに好ましくは10~20重量部である。

<その他>

また本発明の樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない範囲において、フェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含有させても良い。また本発明の樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない範囲において、臭素系、リン系、シリコーン系、アンチモン化合物等の難燃剤を含有させても良い。また有機、無機系の染料、顔料を含む着色剤、例えば、二酸化チタン等の酸化物、アルミナホワイト等の水酸化物、硫化亜鉛等の硫化物、紺青等のフェロシアン化物、ジンクロメート等のクロム酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、炭酸カルシウム等の炭酸塩、群青等の珪酸塩、マンガンバイオレット等のリン酸塩、カーボンブラック等の炭素、
20 ブロンズ粉やアルミニウム粉等の金属着色剤等を含有させても良い。また、ナフトールグリーンB等のニトロソ系、ナフトールイエローS等のニトロ系、ナ

- フトールレッド、クロモフタルイエロー等のアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルー等のフタロシアニン系、インダントロンブルー等の縮合多環系着色剤等、グラファイト、フッソ樹脂等の摺動性改良剤等の添加剤を含有させても良い。これらの添加剤は単独であるいは2種以上を併用することもできる。

＜成形品＞

- 本発明の樹脂組成物よりなる成形品は、射出成形、押し出し成形、真空、圧空成形およびブロー成形等により成形できる。成形品として、ペレット、繊維、布帛、繊維構造体、フィルム、シート、シート不織布などが挙げられる。
- 10 本発明の樹脂組成物よりなるペレットは、その熔融成形法は何ら限定されず、公知のペレット製造法により製造されたものが好適に使用できる。即ち、ストランド、あるいは板状におしだされた樹脂組成物を、樹脂が完全に固化した後、あるいは完全には固化されないで、いまだ熔融状態にあるとき、空气中、あるいは水中でカッティングする等の手法が従来公知であるが、本発明においては
- 15 いずれも好適に適用できる。

- 射出成形は、ポリエステルの種類によって、成形条件を適宜設定すればよいが、射出成形時、成形品の結晶化、成形サイクルを上げる観点から、例えばポリエステルがポリ乳酸であれば、金型温度は好ましくは30℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。しかし、成形品の変
- 20 形を防ぐ意味において、金型温度は、好ましくは140℃以下、より好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。

またこれらの成形品は、各種ハウジング、歯車、ギア等の電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品（内装、外装部品等）および日用部品などを挙げることができる。

- 25 本発明の樹脂組成物からなる繊維および繊維構造体は通常の熔融紡糸およびその後の後加工により得られた材料を好適に使用することができる。

即ち、ポリエステル（A成分）はエクストルーダー型やプレッシャーメルター型の熔融押出し機で熔融された後、ギアポンプにより計量され、パック内で

濾過された後、口金に設けられたノズルからモノフィラメント、マルチフィラメント等として吐出される。

- 口金の形状、口金数は特に制限されるものではなく、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。吐出された糸は直ちに冷却・固化された後集束され、油剤を付与されて巻き取られる。巻き取り速度は特に限定されるものではないがポリエステル（A）成分がステレオコンプレックスポリ乳酸のときには、ステレオコンプレックス結晶が形成され易くなることにより300m/分～5,000m/分の範囲が好ましい。

- また延伸性の観点からは未延伸糸のステレオ化率（Sc）が0%となる巻き取り速度が好ましい。巻き取られた未延伸糸はその後延伸工程に供されるが、紡糸工程と延伸工程は必ずしも分離する必要はなく、紡糸後いったん巻き取ることなく引き続き延伸を行う直接紡糸延伸法を採用しても構わない。

- 延伸は1段延伸でも、2段以上の多段延伸でも良く、高強度の繊維を作製する観点から、延伸倍率は3倍以上が好ましく、さらには4倍以上が好ましい。好ましくは3～10倍が選択される。しかし、延伸倍率が高すぎると繊維が失透し白化し繊維の強度が低下したり破断伸度が小さくなりすぎ繊維用途としては小さくなり過ぎたりして好ましくない。

- 延伸の予熱方法としては、ロールの昇温のほか、平板状あるいはピン状の接触式加熱ヒータ、非接触式熱板、熱媒浴などが挙げられるが、通常用いられる方法を用いればよい。

- 延伸に引き続き、巻き取り前にはポリエステル（A成分）のガラス転移温度（Tg）以上、融点未満の温度で、熱処理が行われることが好ましい。熱処理にはホットローラーのほか、接触式加熱ヒータ、非接触式熱板など任意の方法を採用することができる。延伸温度は例えば、ポリエステル（A成分）がポリ乳酸であれば、ガラス転移温度（Tg）から170℃、好ましくは70℃～140℃、特に好ましくは80～130℃の範囲が選択される。

また、ポリエステル（A成分）がステレオコンプレックスポリ乳酸であるときには、延伸後、テンション下、170℃～220℃で熱固定することにより、

高いステレオ化率（S c）、低い熱収縮性を有するとともに強度3.5 cN/dTex以上のポリ乳酸繊維を得ることもできる。

本発明の樹脂組成物から得られる繊維は様々な繊維構造体の形態をとることができる。具体的には縫い糸、刺繍糸、紐類などの糸形態製品、織物、編み物、
5 不織布、フェルト、等の布帛、シャツ、ブルゾン、パンツ、コート、セーター、ユニホームなどの外衣、下着、パンスト、靴下、裏地、芯地、スポーツ衣料、婦人衣料やフォーマルウェアなどの高付加価値衣料製品、カップ、パッド等の衣料製品、カーテン、カーペット、椅子張り、マット、家具、鞆、家具張り、壁材、各種のベルトやスリング等の生活資材用製品、さらに帆布、ベルト、ネ
10 ット、ロープ、重布、袋類、フェルト、フィルター等の産業資材製品、車両内装製品、人工皮革製品などの各種繊維製品を含む。

本発明の樹脂組成物からなる繊維および繊維構造体は、樹脂組成物からなる繊維単独で使用してもよく、他種繊維と混用することもできる。混用の態様としては、他種繊維からなる繊維構造体との各種組み合わせのほか、他の繊維と
15 の混織糸、複合仮撚糸、混紡糸、長短複合糸、流体加工糸、カバリングヤーン、合撚、交織、交編、パイル織物、混綿つめ綿、長繊維や短繊維の混合不織布、フェルトなどが例示される。混用する場合、ポリエステル（A成分）の特徴を発揮するため混用比率は1重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上の範囲が選択される。

20 混用される他の繊維としてはたとえば、綿、麻、レーヨン、テンセルなどのセルロース繊維、ウール、絹、アセテート、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ビニロン、ポリオレフィン、ポリウレタンなどを挙げることができる。

また、本発明のフィルム、シートは従来公知の方法により成形されたものである。例えばフィルム、シートにおいては、押し出し成形、キャスト成形等の
25 成形手法を用いることができる。即ち、Tダイ、円形ダイ等が装着された押出機等を用いて、未延伸フィルムを押し出し、さらに延伸、熱処理して成形することができる。このとき、未延伸のフィルムはシートとしてそのまま実用に供することもできる。フィルム化に際し、事前に樹脂組成物および前述した各種

成分を熔融混練した材料を用いることもできれば、押し出し成形時に熔融混練を経て成形することもできる。未延伸フィルムを押し出し時、熔融樹脂にスルホン酸四級ホスホニウム塩などの静電密着剤を配合し表面欠陥の少ない未延伸フィルムを得ることができる。

- 5 また、樹脂組成物および添加剤成分を共通溶媒、例えばクロロホルム、二塩化メチレン等の溶媒を用いて、溶解、キャスト、乾燥固化することにより未延伸フィルムをキャスト成形することもできる。

未延伸フィルムを機械的流れ方向に縦一軸延伸、機械的流れ方向に直交する方向に横一軸延伸することができ、またロール延伸とテンター延伸の逐次2軸
10 延伸法、テンター延伸による同時2軸延伸法、チューブラー延伸による2軸延伸法等によって延伸することにより2軸延伸フィルムを製造することができる。さらに該フィルムは、熱収縮性などの抑制のため延伸後、通常熱固定処理を行う。かくして得られた延伸フィルムには、所望により従来公知の方法で、表面活性化処理、たとえばプラズマ処理、アミン処理、コロナ処理を施すことも可能
15 である。

本発明のフィルム、シートは単一の形態である以外、他種類のフィルム、シートと混用することもできる。混用の態様としては、他種材料からなるフィルム、シートとの各種組み合わせ、例えば、積層、ラミネートなどのほか、他種
20 形態たとえば射出成形品、繊維構造体などとの組み合わせが例示できる。

20

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。各種特性は以下の方法で測定した。

(1) ポリマーの重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n):

ポリマーの重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定、標準ポリスチレンに換算した。
25

GPC測定は、以下の検出器およびカラムを使用し、クロロホルムを溶離液とし温度40℃、流速1.0 ml/minにて、濃度1 mg/ml (1%ヘキサフルオロイソプロパノールを含むクロロホルム) の試料を10 μ l 注入し測

定した。

検出器；示差屈折計（（株）島津製作所製）RID-6A。

カラム；東ソー（株）TSKgelG3000HXL、TSKgelG400
 5 0HXL、TSKgelG5000HXLとTSKguardcolumnHXL-Lを直列に接続したもの、あるいは東ソー（株）TSKgelG2000HXL、TSKgelG3000HXLとTSKguardcolumnHXL-Lを直列に接続したもの。

（2）カルボキシル基濃度：

10 試料を精製o-クレゾールに窒素気流下溶解、ブロモクレゾールブルーを指示薬とし、0.05規定水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。

（3）ステレオ化度〔S（%）〕、結晶融解温度などのDSC測定：

DSC（TAインストルメント社製，TA-2920）を用いて試料を、第一サイクルにおいて、窒素気流下、10℃/分で250℃まで昇温し、ガラス
 15 転移温度（T_g）、ステレオコンプレックス相ポリ乳酸結晶融解温度（T_m*）およびステレオコンプレックス相ポリ乳酸結晶融解エンタルピー（ΔH_{ms}）およびホモ相ポリ乳酸結晶融解エンタルピー（ΔH_{mh}）を測定した。

また結晶化開始温度（T_c*）、結晶化温度（T_c）は上記測定試料を急速冷却し、さらに引き続き、同じ条件で第二サイクル測定を行い測定した。ステ
 20 レオ化度は上記測定で得られたステレオコンプレックス相およびホモ相ポリ乳酸結晶融解エンタルピーより、下記式（i i）により求めた値である。

$$S = [\Delta H_{ms} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{ms})] \times 100 \quad (i i)$$

（但し、ΔH_{ms}はステレオコンプレックス相結晶の融解エンタルピー、ΔH_{mh}はホモ相ポリ乳酸結晶の融解エンタルピー）

25 （4）環状カルボジイミド構造のNMRによる同定およびポリエステル組成物中の環状カルボジイミドの定量：

合成した環状カルボジイミド化合物は¹H-NMR、¹³C-NMRによって確認した。NMRは日本電子（株）製JNR-EX270を使用した。溶媒は

重クロロホルムを用いた。

(5) 環状カルボジイミドのカルボジイミド骨格のIRによる同定：

合成した環状カルボジイミド化合物のカルボジイミド骨格の有無は、FT-IRによりカルボジイミドに特徴的な2, 100~2, 200 cm^{-1} の確認
5 を行った。FT-IRはサーモニコレー（株）製Magna-750を使用した。

(6) 加水分解に対する安定性：

脂肪族ポリエステルについては試料を恒温恒湿機にて、80℃、95%RHにて100時間処理したときの還元粘度保持率を評価した。

10 また、芳香族ポリエステルについては試料をプレッシャークッカーにて、120℃、100%RHにて50時間処理したときの還元粘度保持率を評価した。

樹脂組成物の耐加水分解安定性は、還元粘度保持率が80から90%未満であるとき「合格」、90%から95%未満であるとき「優秀合格」、95%から100%のとき「とりわけ優秀合格」と判断される。

15 還元粘度 (η_{sp}/c) の測定は試料1.2mgを〔テトラクロロエタン／フェノール＝(6／4) wt%混合溶媒〕100mlに溶解、35℃でウベローデ粘度管を使用して測定し、還元粘度保持率は、分子を試料処理後の還元粘度、分母を試料処理前の還元粘度として求めた。

(7) イソシアネート臭の発生の有無：

20 芳香族ポリエステルを含有する樹脂組成物においては、300℃、5分間、試料を溶融したとき、脂肪族ポリエステルを含有する樹脂においては260℃、5分間、試料を溶融したとき、官能評価により、測定者がイソシアネート臭を感じるかどうかで判定した。イソシアネート臭を感じないとき、合格と判断した。

25 (8) 作業環境の良否：

樹脂組成物の製造時、作業環境がイソシアネート臭により悪化するかどうかにより判定した。悪化しない場合には良と評価した。

(9) イソシアネートガス発生の定性・定量評価：

試料を、260℃で8分間加熱し、熱分解GC/MS分析により定性・定量した。尚、定量はイソシアネートで作成した検量線を用いて行った。GC/MSは日本電子（株）製GC/MS Jms Q1000GC K9を使用した。

以下、本発明で使用する化合物を説明する。環状カルボジイミド化合物として以下の化合物を製造、使用した。

製造例1 環状カルボジイミドCC1

CC1 : MW = 252

10



15 o-ニトロフェノール（0.11mol）と1,2-ジブロモエタン（0.05mol）、炭酸カリウム（0.33mol）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）200mlを攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時間反応後、DMFを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200mlに溶かし、水100mlで3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物A（ニトロ体）を得た。

20 次に中間生成物A（0.1mol）と5%パラジウムカーボン（Pd/C）（1g）、エタノール/ジクロロメタン（70/30）200mlを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/C
25 を回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物B（アミン体）が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置、滴下ロートを設置した反応装置に、N₂雰囲気下、トリフェニルホスフィンジブロミド（0.11mol）と1,2-ジクロロエタン150mlを仕込み攪拌させる。そこに中間生成物B（0.05m

o 1) とトリエチルアミン (0. 25 mol) を 1, 2-ジクロロエタン 50 ml に溶かした溶液を 25℃ で徐々に滴下する。滴下終了後、70℃ で 5 時間反応させる。その後、反応溶液をろ過し、ろ液を水 100 ml で 5 回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム 5 g で脱水し、1, 2-ジクロロエタンを減圧により除去し、中間生成物 C (トリフェニルホスフィン体) が得られた。

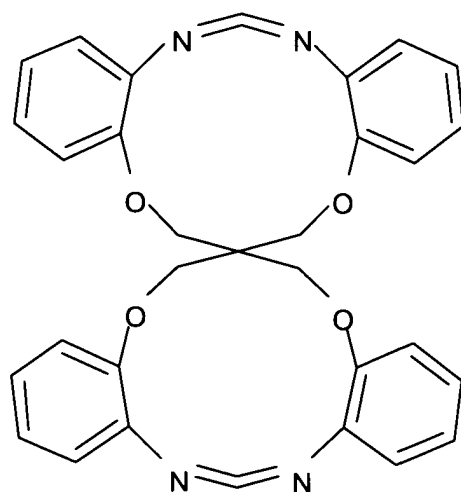
次に、攪拌装置および滴下ロートを設置した反応装置に、N₂ 雰囲気下、ジ-tert ブチルジカーボネート (0. 11 mol) と N, N-ジメチル-4-アミノピリジン (0. 055 mol)、ジクロロメタン 150 ml を仕込み攪拌させた。そこに、25℃ で中間生成物 C (0. 05 mol) を溶かしたジクロロメタン 100 ml をゆっくりと滴下させた。滴下後、12 時間反応させる。その後、ジクロロメタンを除去し得られた固形物を精製することで、CC 1 を得た。CC 1 の構造は NMR, IR により確認した。

製造例 2 環状カルボジイミド CC 2

15

CC 2 : MW = 516

20



25 o-ニトロフェノール (0. 11 mol) とペンタエリトリチルテトラブロミド (0. 025 mol)、炭酸カリウム (0. 33 mol)、N, N-ジメチルホルムアミド 200 ml を攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置に N₂ 雰囲気下仕込み、130℃ で 12 時間反応後、DMF を減圧により除去し、

得られた固形物をジクロロメタン200mlに溶かし、水100mlで3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物D（ニトロ体）を得た。

次に中間生成物D（0.1mol）と5%パラジウムカーボン（Pd/C）
5 （2g）、エタノール/ジクロロメタン（70/30）400mlを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了した。Pd/Cを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物E（アミン体）が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置、滴下ロートを設置した反応装置に、N₂雰囲気下、トリフェニルホスフィンジブロミド（0.11mol）と1,2-ジクロロエタン150mlを仕込み攪拌させた。そこに中間生成物E（0.025mol）とトリエチルアミン（0.25mol）を1,2-ジクロロエタン50mlに溶かした溶液を25℃で徐々に滴下した。滴下終了後、70℃で5時間反応させる。その後、反応溶液をろ過し、ろ液を水100mlで5回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、1,2-ジクロロエタンを減圧により除去し、中間生成物F（トリフェニルホスフィン体）が得られた。
10
15

次に、攪拌装置および滴下ロートを設置した反応装置に、N₂雰囲気下、ジ-tert-ブチルジカーボネート（0.11mol）とN,N-ジメチル-4-アミノピリジン（0.055mol）、ジクロロメタン150mlを仕込み攪拌させる。そこに、25℃で中間生成物F（0.025mol）を溶かしたジクロロメタン100mlをゆっくりと滴下させた。滴下後、12時間反応させる。その後、ジクロロメタンを除去し得られた固形物を、精製することで、CC2を得た。CC2の構造はNMR、IRにより確認した。
20

以下のポリエステルを使用した。

25 （1）ポリエステル（A1）：芳香族ポリエステル

帝人ファイバー（株）製のポリエチレンテレフテレート（PET）「TR-8580」を用いた。還元粘度は0.35dl/gであった。カルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。

(2) ポリエステル (A 2) : 芳香族ポリエステル

アルドリッチ社製のポリブチレンテレフタレート (P B T) (融点 2 2 7℃、粘度平均分子量 3 8, 0 0 0、T g 6 6℃) を用いた。還元粘度は 1. 2 1 d l / g であった。カルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

(3) ポリエステル (A 3) : 脂肪族ポリエステル

L-ラクチド ((株) 武蔵野化学研究所製、光学純度 1 0 0 %) 1 0 0 重量部に対し、オクチル酸スズを 0. 0 0 5 重量部加え、窒素雰囲気下、攪拌翼のついた反応器にて、1 8 0℃で 2 時間反応し、オクチル酸スズに対し触媒失活剤として、1. 2 倍当量の燐酸を添加しその後、1 3. 3 P a で残存するラクチドを除去し、チップ化し、ポリ L-乳酸 (P L L A) を得た。得られたポリ L-乳酸の重量平均分子量は 1 5. 2 万、ガラス転移温度 (T g) 5 5℃、融点は 1 7 5℃であった。カルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

(4) ポリエステル (A 4) : 脂肪族ポリエステル

上述のポリエステル (A 3) の製造において、L-ラクチドを D-ラクチド ((株) 武蔵野化学研究所製、光学純度 1 0 0 %) に変更し、他は同じ条件で重合を行い、ポリ D-乳酸 (P D L A) を得た。得られたポリ D-乳酸の重量平均分子量は 1 5. 1 万、ガラス転移温度 (T g) 5 5℃、融点は 1 7 5℃であった。カルボキシル基含有量および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

実施例 1 C C 2 を含有する樹脂組成物

ポリエステル (A 3) 1 0 0 重量部を、1 1 0℃、5 時間真空乾燥した後、2 軸混練機の第一供給口より供給し、シリンダー温度 2 1 0℃でベント圧、1 3. 3 P a で真空排気しながら熔融混練後、環状カルボジイミド (C C 2) 1 重量部を第二供給口より供給しシリンダー温度 2 1 0℃で熔融混練し、水槽中にストランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、D S C による結晶融解温度、1 7 5℃の組成物 (M 1) を得た。組成物製造時イソシアネート臭

の発生は感じられなかった。また、260℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。

実施例2 CC1を含有する樹脂組成物

- 5 実施例1において、ポリエステル(A3)をポリエステル(A4)に代え、
ポリエステル(A4)100重量部と、結晶化核剤として、リン酸エステル金
属塩((株)ADEKA製「アデカスタブ」NA-11)0.3重量部および
(MAP6:日本タルク(株)製 微粉タルク、「Micro Ace」P-
6)0.5重量部をブレンダーで混合、110℃、5時間真空乾燥した後、2
10 軸混練機の第一供給口より供給し、シリンダー温度210℃でベント圧、13.
3Paで真空排気しながら熔融混練後、環状カルボジイミド(CC1)1重量
部を第二供給口より供給しシリンダー温度210℃で熔融混練し、水槽中にス
トランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、DSCによる結晶融解
温度、175℃の組成物(M2)を得た。

- 15 組成物の製造時イソシアネート臭の発生は感じられなかった。また、26
0℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成
物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。

比較例1 線状ポリカルボジイミド(LA-1)を含有する樹脂組成物

- 20 実施例1において、カルボジイミド化合物を線状カルボジイミドLA-1
(日清紡績(株)製、「カルボジライト」LA-1)に変更したこと以外は同
様にして、DSCによる結晶融解温度、174℃の組成物(M7)を得た。組
成物の製造時イソシアネート臭を強く感じ、作業環境は不良と判断した。また
260℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は不合格であった。こ
の組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に
25 示す。

実施例3 CC2を含有する樹脂組成物

実施例1と同様にして、ただしポリエステル(A3)、ポリエステル(A4)、
各50重量部とリン酸エステル金属塩((株)ADEKA製「アデカスタブ」

- NA-11) 0.3重量部をブレンダーで混合、110℃、5時間真空乾燥した後、混練機の第一供給口より、シリンダー温度230℃、ベント圧13.3 Paで真空排気しながら熔融混練後、環状カルボジイミド(CC2) 1重量部を第二供給口より供給しシリンダー温度230℃で熔融混練し、水槽中にストランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、ステレオ化度(S)は100%、結晶融解温度216℃の組成物(M3)を得た。組成物の製造時、イソシアネート臭を感じることもなく作業環境は良好に維持された。また260℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。
- 5 ランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、ステレオ化度(S)は100%、結晶融解温度216℃の組成物(M3)を得た。組成物の製造時、イソシアネート臭を感じることもなく作業環境は良好に維持された。また260℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。
- 10 この組成物について、GC/MSによりイソシアネートガス発生量を確認したところ、イソシアネートガスは検出されなかった。

実施例4 CC1を含有する樹脂組成物

- 実施例3において、環状カルボジイミド(CC1)を用いたこと以外は同様にして、ステレオ化度(S)99%、結晶融解温度215℃の組成物(M4)
- 15 を得た。組成物製造時、イソシアネート臭を感じることもなく作業環境は良好に維持された。また260℃、5分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。

- この組成物において、NMRにより組成物中の環状カルボジイミド(CC1)の含有量を確認したところ、樹脂組成物中のCC1の含有量は組成物100重量部あたり0.6重量部であった。また、この組成物について、GC/MSによりイソシアネートガス発生量を確認したところ、イソシアネートガスは検出されなかった。
- 20 1)の含有量を確認したところ、樹脂組成物中のCC1の含有量は組成物100重量部あたり0.6重量部であった。また、この組成物について、GC/MSによりイソシアネートガス発生量を確認したところ、イソシアネートガスは検出されなかった。

比較例2 環状カルボジイミド未添加の樹脂

- 実施例3において、環状カルボジイミド(CC2)を供給しなかったこと以外は同様の操作を行い、ステレオ化度(S)は100%、結晶融解温度217℃の樹脂(M8)を得た。この組成物カルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。
- 25 実施例3において、環状カルボジイミド(CC2)を供給しなかったこと以外は同様の操作を行い、ステレオ化度(S)は100%、結晶融解温度217℃の樹脂(M8)を得た。この組成物カルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表1に示す。

比較例 3 線状カルボジイミド (S b-I) を含有する樹脂組成物

実施例 3 において、カルボジイミド化合物を線状カルボジイミド S b-I (ラインケミージャパン (株) 製「スタバクゾール」I) に変更したこと以外は同様に、ステレオ化度 (S) 100%、結晶融解温度 215℃ の組成物 (M9) を得た。本組成物は製造時、イソシアネート臭の発生が強く、排気装置の設置が必要であった。また 260℃、5 分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は不合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

比較例 4 線状カルボジイミド (L A-1) を含有する樹脂組成物

10 実施例 3 において、カルボジイミド化合物を線状カルボジイミド L A-1 (日清紡績 (株) 製、「カルボジライト」L A-1) に変更したこと以外は同様に、ステレオ化度 (S) 98%、結晶融解温度 213℃ の組成物 (M10) を得た。本組成物は製造時、イソシアネート臭の発生が強く、排気装置の設置が必要であった。また 260℃、5 分間熔融したとき、イソシアネート臭
15 評価は不合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。この組成物について、GC/MS によりイソシアネートガス発生量を確認したところ、L A-1 に由来するイソシアネートが 430 ppm 検出された。

実施例 5 CC2 を含有する樹脂組成物

20 ポリエステル (A1) 100 重量部を、110℃、5 時間真空乾燥した後、2 軸混練機の第一供給口より供給し、シリンダー温度 270℃ でベント圧、13.3 Pa で真空排気しながら熔融混練後、環状カルボジイミド (CC2) 1.5 重量部を第二供給口より供給しシリンダー温度 270℃ で熔融混練し、水槽中にストランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、組成物 (M5)
25 を得た。組成物製造時イソシアネート臭の発生は感じられなかった。また、300℃、5 分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

比較例 5 線状カルボジイミド (L A-1) を含有する樹脂組成物

実施例 5 において、カルボジイミド化合物を線状カルボジイミド LA-1 (日清紡績 (株) 製、「カルボジライト」 LA-1) に変更したこと以外は同様に、組成物 (M11) を得た。本組成物は製造時、イソシアネート臭の発生が強く、排気装置の設置が必要であった。また 300℃、5 分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は不合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

実施例 6 CC2 を含有する樹脂組成物

ポリエステル (A2) 100 重量部を、110℃、5 時間真空乾燥した後、2 軸混練機の第一供給口より供給し、シリンダー温度 270℃でベント圧、13.3 Pa で真空排気しながら熔融混練後、環状カルボジイミド (CC2) 2 重量部を第二供給口より供給しシリンダー温度 270℃で熔融混練し、水槽中にストランド押し出し、チップカッターにてチップ化して、組成物 (M6) を得た。組成物製造時イソシアネート臭の発生は感じられなかった。また、300℃、5 分間熔融したとき、イソシアネート臭評価は合格であった。この組成物のカルボキシル基濃度および加水分解に対する安定性の結果を表 1 に示す。

表 1

		A1	A2	A3	A4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリエステル／樹脂組成物	略号	PET	PBT	PLLA	PDLA	PLLA	PDLA	PLLA50wt% PDLA50wt%	PLLA50wt% PDLA50wt%	PET
カルボジイミド	種類	-	-	-	-	CC2	CC1	CC2	CC1	CC2
	wt%	-	-	-	-	1	1	1	1	1.5
結晶核剤	種類	-	-	-	-	-	NA-11	NA-11	NA-11	-
	wt%	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	-
カルボキシシル基濃度	eq/ton	31	50	14	15	0.5	0.8	0.4	0.7	1.2
ステレオ化度(S)	%	-	-	-	-	-	-	100	99	-
還元粘度保持率	%	71.8	85.1	9.5	9.1	98	96.5	100	97	93
作業環境		-	-	-	-	良	良	良	良	良

表 1 (つづき)

	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリエステル／樹脂組成物	略号	M7	M8	M9	M10	M11
ポリエステル	種類	PLLA	PLLA50wt% PDLA50wt%	PLLA50wt% PDLA50wt%	PLLA50wt% PDLA50wt%	PET
	種類	LA-1	-	Sb-I	LA-1	LA-1
カルボジイミド	wt%	1	-	1	1	1.5
	種類	-	NA-11	NA-11	NA-11	-
結晶核剤	wt%	-	0.3	0.3	0.3	-
	eq/ton	2.1	11.3	0.7	0.5	1.5
カルボキシル基濃度	%	-	100	100	98	-
ステレオ化度(S)	%	98	10	95	98	92
還元粘度保持率		良	良	否	否	否
作業環境		否	否	否	否	否

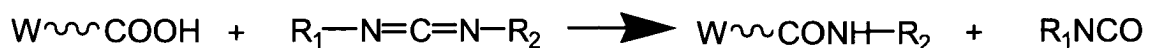
発明の効果

本発明によれば、イソシアネート化合物を遊離させず、環状カルボジイミド化合物により、ポリエステル末端を封止することができる。その結果、遊離のイ
 5 ソシアネート化合物による悪臭の発生を抑制することができ作業環境を向上させることができる。

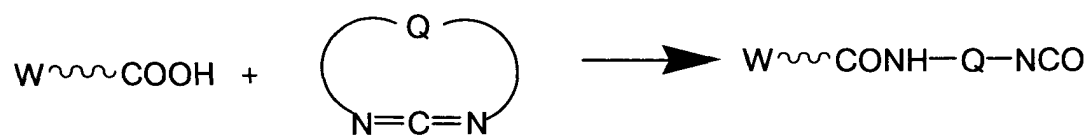
また、環状カルボジイミド化合物により、ポリエステルの末端を封止すると、ポリエステルの末端にイソシアネート基が形成され、そのイソシアネート基の反
 応により、ポリエステルの高分子量化が可能となる。また環状カルボジイミド化
 10 合物は、ポリエステル中の遊離単量体やその他酸性基を有する化合物を捕捉する作用も有する。さらに本発明によれば、環状カルボジイミド化合物は、環状構造を有することにより、線状カルボジイミド化合物に比較して、より温和な条件で、末端封止できる利点を有する。

末端封止の反応機構における、線状カルボジイミド化合物と環状カルボジイミ
 15 ド化合物との相違点は以下に説明する通りである。

線状カルボジイミド化合物 ($R_1-N=C=N-R_2$) を、カルボキシ基末端を有するポリエステルの末端封止剤として用いると以下の式で表されるような反応となる。式中Wはポリエステルの主鎖である。線状カルボジイミド化合物がカルボキシ基と反応することにより、ポリエステルの末端にはアミド基が形成され、
 20 イソシアネート化合物 (R_1NCO) が遊離される。



一方、環状カルボジイミド化合物を、カルボキシ基末端を有するポリエステ
 25 の末端封止剤として用いると以下の式で表されるような反応となる。環状カルボジイミド化合物がカルボキシ基と反応することにより、ポリエステルの末端にはアミド基を介してイソシアネート基 (—NCO) が形成され、イソシアネート化合物が遊離されないことが分かる。



(式中、Qは脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組合せである2～4価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。)

5 産業上の利用可能性

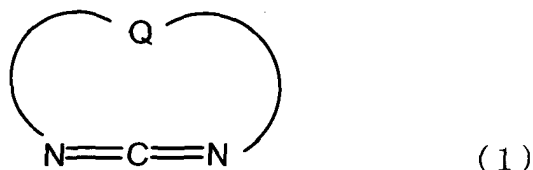
本発明の樹脂組成物は各種成形品の原料として有用である。

請求の範囲

1. ポリエステル（A成分）、およびカルボジイミド基を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている環状構造を含む化合物（B成分）
5 を含有する樹脂組成物。

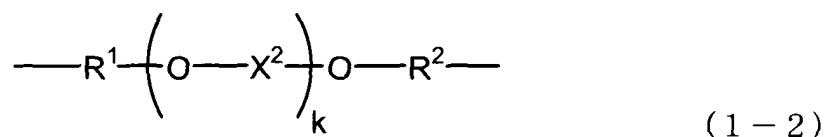
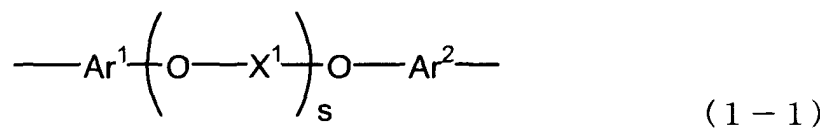
2. B成分の環状構造を形成する原子数が8～50である請求項1記載の樹脂組成物。

- 10 3. B成分の環状構造が、下記式（1）で表される請求項1記載の樹脂組成物。



（式中、Qは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである2～4価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。）

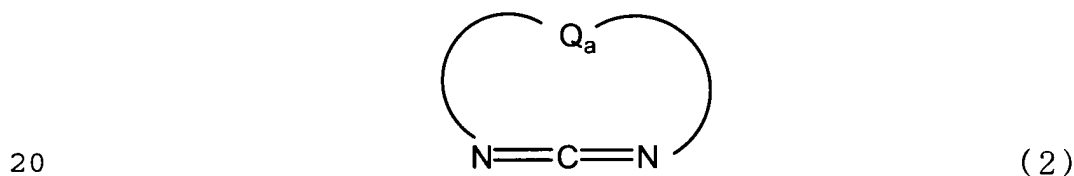
- 15 4. Qは、下記式（1-1）、（1-2）または（1-3）で表される2～4価の結合基である請求項3記載の樹脂組成物。



（式中、 Ar^1 および Ar^2 は各々独立に、2～4価の炭素数5～15の芳香族基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。 R^1 および R^2 は各々独立

に、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～4価の炭素数3～20の脂環族基、これらの組み合わせ、またはこれら脂肪族基、脂環族基と2～4価の炭素数5～15の芳香族基の組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。 X^1 および X^2 は各々独立に、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～4価の炭素数3～20の脂環族基、2～4価の炭素数5～15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。 s は0～10の整数である。 k は0～10の整数である。なお、 s または k が2以上であるとき、繰り返し単位としての X^1 、あるいは X^2 が、他の X^1 、あるいは X^2 と異なってもよい。 X^3 は、2～4価の炭素数1～20の脂肪族基、2～4価の炭素数3～20の脂環族基、2～4価の炭素数5～15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。また、 Q が2価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 は全て2価の基である。 Q が3価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 の内の一つが3価の基である。 Q が4価の結合基であるときは、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 および X^3 の内の一つが4価の基であるか、二つが3価の基である。）

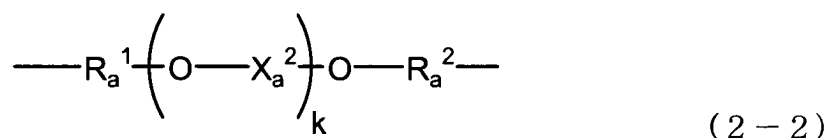
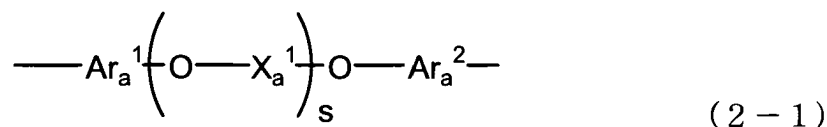
5. B成分の環状構造を含む化合物が、下記式(2)で表される請求項1記載の樹脂組成物。



(式中、 Q_a は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである2価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。)

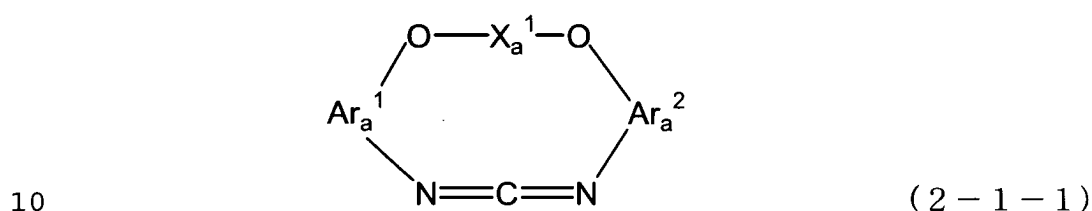
6. Q_a は、下記式(2-1)、(2-2)または(2-3)で表される2価の結合基である請求項5記載の樹脂組成物。

25



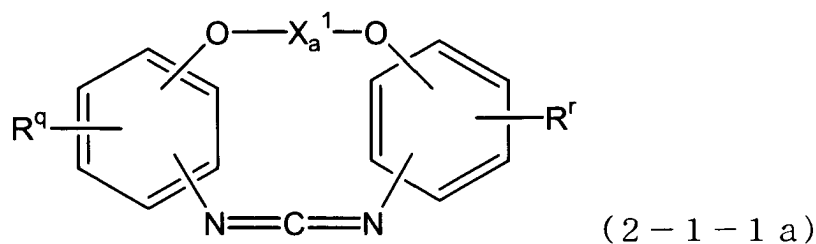
(式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 、 R_a^1 、 R_a^2 、 X_a^1 、 X_a^2 、 X_a^3 、 s および k は、
 5 各々式(1-1)～(1-3)中の Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 s および k と同じである。)

7. 環状構造を含む化合物が、下記式(2-1-1)で表される化合物である
 請求項5記載の樹脂組成物。



(式中、 Ar_a^1 、 Ar_a^2 は、各々独立に置換されていても良い、炭素数5～1
 5のアリーレン基である。 X_a^1 は、炭素数1～20のアルキレン基である。)

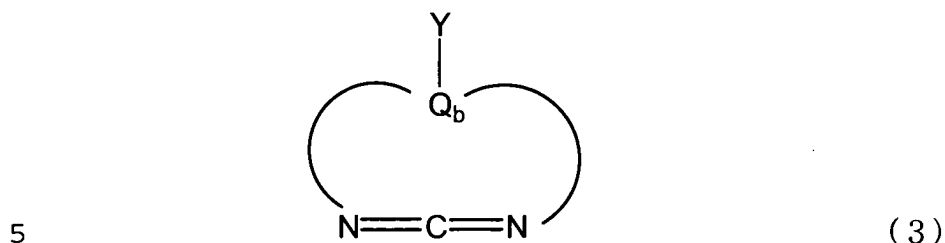
8. 環状構造を含む化合物が、下記式(2-1-1a)で表される化合物であ
 15 る請求項5記載の樹脂組成物。



(式中、 R^q 、 R^r は各々独立に、水素原子または炭素数1～20のアルキル基

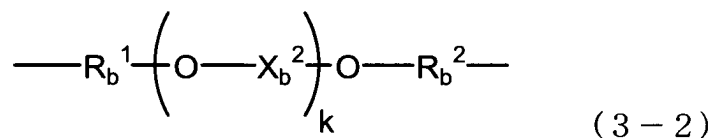
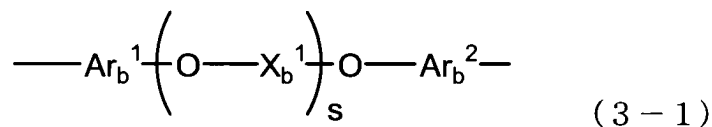
である。X_a¹は、炭素数1～20のアルキレン基である。

9. B成分の環状構造を含む化合物が、下記式(3)で表される請求項1記載の樹脂組成物。



(式中、Q_bは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである3価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでもよい。Yは、環状構造を担持する担体である。)

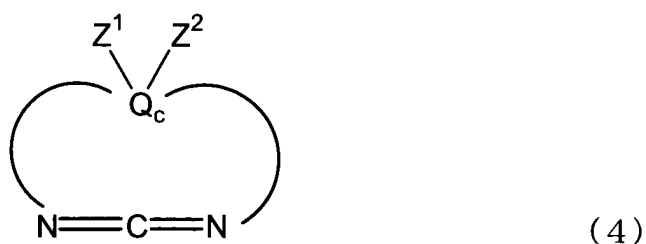
10 10. Q_bは、下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)で表される3価の結合基である請求項9記載の樹脂組成物。



15 (式中、Ar_b¹、Ar_b²、R_b¹、R_b²、X_b¹、X_b²、X_b³、sおよびkは、各々式(1-1)～(1-3)のAr¹、Ar²、R¹、R²、X¹、X²、X³、sおよびkと同じである。但しこれらの内の一つは3価の基である。)

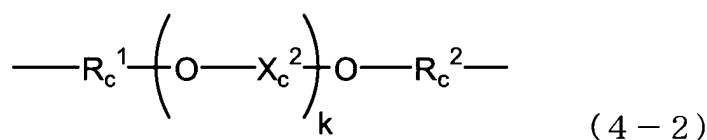
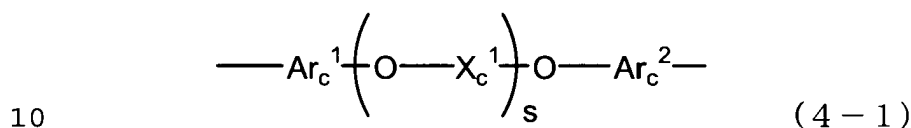
11. Yは、単結合、二重結合、原子、原子団またはポリマーである請求項9
20 記載の樹脂組成物。

1 2. B成分の環状構造を含む化合物が、下記式(4)で表される請求項1記載の樹脂組成物。



(式中、 Q_c は、脂肪族基、芳香族基、脂環族基またはこれらの組み合わせである4価の結合基であり、ヘテロ原子を保有していてもよい。 Z^1 および Z^2 は、環状構造を担持する担体である。)

1 3. Q_c は、下記式(4-1)、(4-2)または(4-3)で表される4価の結合基である請求項1 2記載の樹脂組成物。

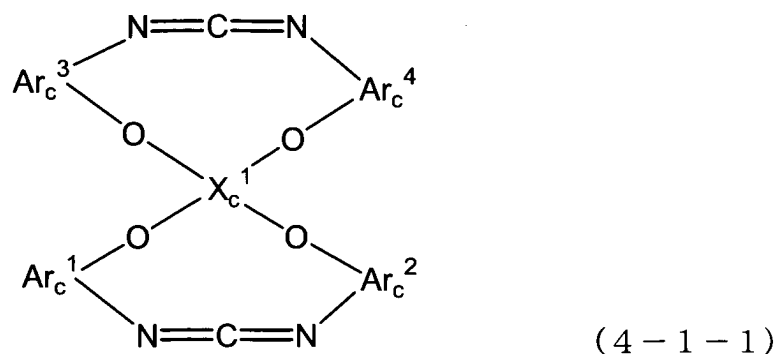


(式中、 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 R_c^1 、 R_c^2 、 X_c^1 、 X_c^2 、 X_c^3 、sおよびkは、各々式(1-1)～(1-3)の、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、sおよびkと同じである。但し、これらの内の一つが4価の基であるか、二つが3価の基である。)

1 4. Z^1 および Z^2 は各々独立に、単結合、二重結合、原子、原子団またはポリマーである請求項1 2記載の樹脂組成物。

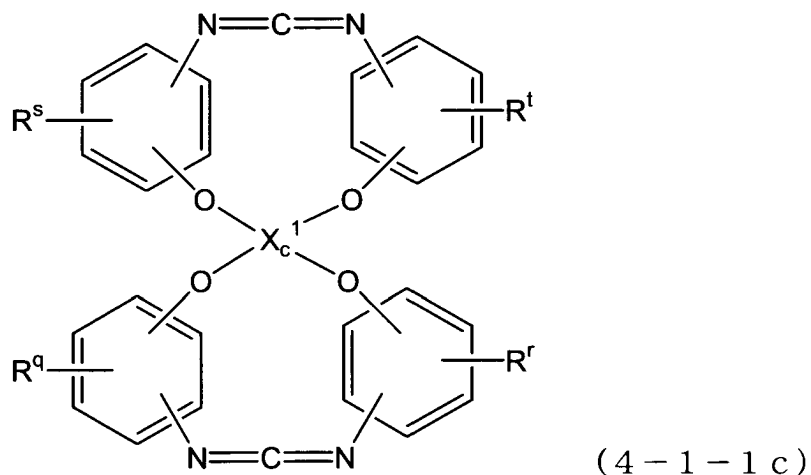
1 5. 環状構造を含む化合物が、下記式(4-1-1)で表される化合物であ

る請求項 1 2 記載の樹脂組成物。



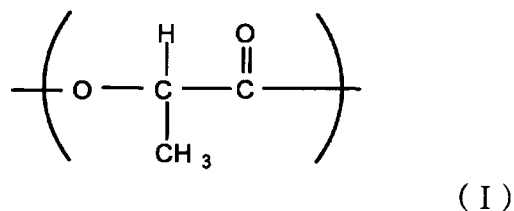
(式中、 X_{c1} は炭素数 1～20 のアルカンテトライル基である。 Ar_c^1 、 Ar_c^2 、 Ar_c^3 、 Ar_c^4 は、各々独立に置換されていても良い、炭素数 5～15 のアリーレン基である。)

1 6. 環状構造を含む化合物が、下記式 (4-1-1c) で表される化合物である請求項 1 3 記載の樹脂組成物。



10 (式中、 X_{c1} は炭素数 1～20 のアルカンテトライル基である。 R^q 、 R^r 、 R^s 、 R^t は各々独立に、水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基である。)

1 7. ポリエステル (A 成分) は、主鎖が主として下記式 (I) で表される乳酸単位からなり、末端の少なくとも一部が B 成分により封止されている請求項 1 5 記載の樹脂組成物。



18. ポリエステル（A成分）の主鎖は主として、L-乳酸単位、D-乳酸単位またはこれらの組み合わせである請求項17記載の樹脂組成物。

5

19. ポリエステル（A成分）は、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とにより形成されたステレオコンプレックス相を含む請求項17記載の樹脂組成物。

20. 示差走査熱量計（DSC）測定で、190℃以上の結晶融解ピークを示す請求項17記載の樹脂組成物。

10

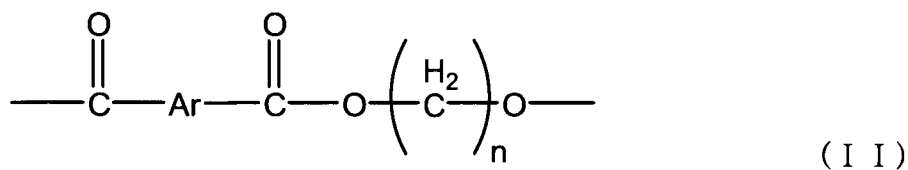
21. 下記式（i）で規定されるステレオ化度（S）が90～100%である請求項17記載の樹脂組成物。

$$S = [\Delta H_{ms} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{ms})] \times 100 \quad (\text{i})$$

15 （但し、 ΔH_{ms} は、ステレオコンプレックス相ポリ乳酸の結晶融解エンタルピー、 ΔH_{mh} は、ポリ乳酸ホモ相結晶の融解エンタルピーを表す。）

22. ポリエステル（A成分）は、主鎖が主として下記式（II）で表される繰り返し単位からなり、末端の少なくとも一部がB成分により封止されている請求項1記載の樹脂組成物。

20



（式中、nは2から4の整数、Arは1,4-フェニレン基、2,6-ナフタレンジイル基を表す。）

23. B成分の含有量が、100重量部のポリエステル（A成分）あたり0.001～10重量部である請求項1記載の樹脂組成物。

5 24. 請求項1～23のいずれか一項に記載の樹脂組成物よりなる成形品。

25. ポリエステル（A成分）と、カルボジイミド基を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている環状構造を含む化合物（B成分）とを熔融混練することからなる樹脂組成物の製造方法。

10

26. ポリエステル（A成分）のカルボキシル基1当量あたり、0.5～100当量のカルボジイミド基に相当する量のB成分を熔融混練する請求項21記載の製造方法。