

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237177 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/02 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01)

〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017339

(22) 国際出願日: 2024年5月10日(10.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-081389 2023年5月17日(17.05.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西紀透(NISHI Noriyuki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 磯部剛彦(ISOBE Takehiko); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 吉谷耕平(YOSHIYA Kohei); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 横川陽向(YOKOKAWA Hinata);

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1006612 東京都千代田区丸の内1丁目9番2号 グラントウキョウウサウスタワー12階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 生分解性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided are: a biodegradable resin composition having excellent melt fluidity while maintaining favorable mechanical strength; and a molded body using the biodegradable resin composition. This biodegradable resin composition comprises: a polyester (PE) that contains a constitutional unit (A) derived from a monomer represented by general formula (1) and a constitutional unit (B) derived from a monomer represented by general formula (2); and a polyester carbonate (PEC) that contains a constitutional unit (A) derived from a monomer represented by general formula (1) and a constitutional unit (B) derived from a monomer represented by general formula (2). Formula (1): HO-(CH₂)_n-OH (In general formula (1), n represents an integer of 4-16.) Formula (2): R₁OOC-(CH₂)_m-COOR₂

(57) 要約: 良好な機械強度を維持しつつ、熔融流動性に優れた生分解性樹脂組成物、及び当該生分解性樹脂組成物を用いた成形体の提供。下記一般式(1)で表されるモノマー由来の構成単位(A)及び下記一般式(2)で表されるモノマー由来の構成単位(B)を含む、ポリエステル(PE)と、下記一般式(1)で表されるモノマー由来の構成単位(A)及び下記一般式(2)で表されるモノマー由来の構成単位(B)を含む、ポリエステルカーボネート(PEC)と、を含む、生分解性樹脂組成物。HO-(CH₂)_n-OH (1) (一般式(1)中、nは4~16の整数を表す。) R₁OOC-(CH₂)_m-COOR₂ (2)

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：生分解性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、生分解性樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は、ポリエステル及びポリエステルカーボネートを含む、生分解性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、成形材料としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等プラスチック材料が大量に使用され消費されてきた。これらのプラスチック材料の一部はリサイクルされる物もあるが、一般に、回収された後、消却処理や土中埋設処理等の処理を受ける。しかし、回収に多大な労力及び費用を要するため、あるいは回収が困難なため、回収されずに放置される場合がある。これらの環境問題に対して、自然環境の中で分解する高分子素材の開発が要望されるようになり、その中でも特に、微生物によって分解される生分解性プラスチックは、環境適合性材料や新しいタイプの機能性材料として期待が寄せられてきた。

[0003] 生分解性を有するプラスチックとして、ポリエステルカーボネート樹脂（以下「PEC」ともいう）が知られている（例えば、特許文献1～2）。近年、環境問題がさらにクローズアップされ、樹脂の特徴として、生分解性を有することが重要視されている。このような背景から、生分解性樹脂組成物について様々な開発が行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8-193125号公報

特許文献2：特開平8-134196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリエステルカーボネートは、機械強度に優れるものの、例えば、精密成形体を成形する際の溶融流動性に改善の余地があった。そこで、本発明は、良好な機械強度を維持しつつ、溶融流動性に優れた生分解性樹脂組成物、及び当該生分解性樹脂組成物を用いた成形体を提供する。

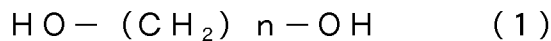
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、一般式（１）で表される構成単位（Ａ）、及び、一般式（２）で表される構成単位（Ｂ）を含有するポリエステル（以下「PE」ともいう）を、一般式（１）で表される構成単位（Ａ）、及び、一般式（２）で表される構成単位（Ｂ）を含有するポリエステルカーボネートに添加することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明に到達した。

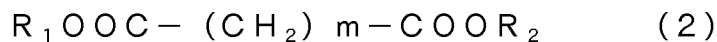
すなわち、本発明は以下の態様を提供する。

<1>下記一般式（１）で表されるモノマー由来の構成単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表されるモノマー由来の構成単位（Ｂ）を含む、ポリエステル（PE）と、

下記一般式（１）で表されるモノマー由来の構成単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表されるモノマー由来の構成単位（Ｂ）を含む、ポリエステルカーボネート（PEC）と、を含む、生分解性樹脂組成物。



（一般式（１）中、 n は4～16の整数を表す。）



（一般式（２）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数1～5のアルキル基から選択され、 m は2～16の整数を表す。）

<2>前記ポリエステル（PE）と、前記ポリエステルカーボネート（PEC）との質量比（PE：PEC）が、0.1：99.9～50：50である、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>前記ポリエステル（PE）の水酸基価（OH価）が、30～140 mg KOH/gである、<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

<4>前記ポリエステル（PE）の重量平均分子量（Mw）が、3000～8000である、<1>～<3>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<5>前記ポリエステルカーボネート（PEC）の重量平均分子量（Mw）が、100000～300000である、<1>～<4>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<6>前記一般式（1）で表されるモノマーが、1,4-ブタンジオールを含み、

前記一般式（2）で表されるモノマーが、コハク酸又はアジピン酸を含む、<1>～<5>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<7>前記一般式（1）で表されるモノマー及び前記一般式（2）で表されるモノマーの少なくとも一つが、バイオマス資源由来である、<1>～<6>のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

<8><1>～<7>のいずれか一項に記載の生分解性樹脂組成物を含む、成形体。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、良好な機械強度を有し、かつ、熔融流動性に優れた生分解性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、当該生分解性樹脂組成物を用いた成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

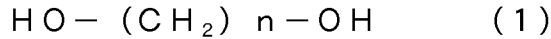
[0008] 以下、本発明をより詳細に説明するが、以下に記載する各構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、本明細書における、下限値又は上限値は、その下限値又は上限値の値を含む範囲を意味する。

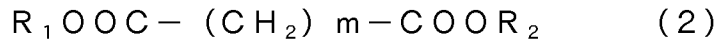
[0009] 〔生分解性樹脂組成物〕

本発明の生分解性樹脂組成物は、下記一般式（1）で表されるモノマー由

来の構成単位（A）及び下記一般式（2）で表されるモノマー由来の構成単位（B）を含む、ポリエステル（PE）と、下記一般式（1）で表されるモノマー由来の構成単位（A）及び下記一般式（2）で表されるモノマー由来の構成単位（B）を含む、ポリエステルカーボネート（PEC）と、を含む。



（一般式（1）中、 n は4～16の整数を表す。）



（一般式（2）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数1～5のアルキル基から選択され、 m は2～16の整数を表す。）

[0010] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物に含まれるポリエステル（PE）及びポリエステルカーボネート（PEC）は、構成単位（A）及び構成単位（B）がともに同一であってもよく、構成単位（A）及び構成単位（B）のいずれか一方が同一であってもよく、構成単位（A）及び構成単位（B）がともに異なってもよい。

本発明の好ましい一態様の生分解性樹脂組成物は、ポリエステル（PE）及びポリエステルカーボネート（PEC）が同一の構成単位（A）及び構成単位（B）を含む。

[0011] また、本発明の一態様において、生分解性樹脂組成物は、前記一般式（1）及び前記一般式（2）で表されるモノマーを、それぞれ、1種単独で含んでもよいし、2種以上を組み合わせ含んでもよい。

[0012] 前記一般式（1）において、 n は、4～16、4～14、4～12、4～10、4～8、4～6、又は4の整数であってもよい。

[0013] 前記一般式（1）で表されるモノマーとして、具体的には、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジ

オール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 15-ペンタデカンジオール、及び1, 16-ヘキサデカンジオール等の脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0014] 前記一般式(2)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数1~5のアルキル基から選択される。 R_1 及び R_2 として選択し得るアルキル基の炭素数は、1~4、1~3、1もしくは2、2~5、2~4、2もしくは3、3~5、3もしくは4、又は、4もしくは5であってもよい。

[0015] R_1 及び R_2 として選択し得るアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のアルキル基であってよく、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等のプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、及び*t*-ブチル基等のブチル基等が挙げられる。

[0016] 前記一般式(2)において、*m*は、2~16、2~14、2~12、2~10、2~8、2~6、2~4、又は2の整数であってもよい。

[0017] また、前記一般式(2)で表されるモノマーとして、具体的には、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、及びドデカン酸(ラウリン酸)等の脂肪族2塩基酸が挙げられる。これらの脂肪族2塩基酸は、それらのエステル又は酸無水物であってもよい。

[0018] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、前記一般式(1)中、*n*は4~6の整数を表し、前記一般式(2)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数1~3のアルキル基から選択され、*m*は2~4の整数を表すものである。

[0019] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、前記一般式(1)で表されるモノマーが、1, 4-ブタンジオールを含み、前記一般式(2)で表されるモノマーが、コハク酸又はアジピン酸を含む。

[0020] また、本発明の一態様の生分解性樹脂組成物において、前記一般式(1)で表されるモノマー及び前記一般式(2)で表されるモノマーは、石油、石炭等の化石資源由来の原料を用いたものであってもよいし、植物等のバイオ

マス資源由来の原料を用いたものであってもよい。本発明の好ましい一態様の生分解性樹脂組成物は、前記一般式（１）で表されるモノマー及び前記一般式（２）で表されるモノマーの少なくとも一つが、バイオマス資源由来である。本発明のより好ましい一態様の生分解性樹脂組成物は、前記一般式（１）で表されるモノマー及び前記一般式（２）で表されるモノマーの両方が、バイオマス資源由来である。

[0021] バイオマス資源とは、植物の光合成作用で太陽の光エネルギーがデンプンやセルロースなどの形に変換されて蓄えられたもの、植物体を食べて成育する動物の体や、植物体や動物体を加工してできる製品等が含まれる。具体的には、木材、稲わら、米ぬか、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、そば、大豆、油脂、古紙、製紙残渣、水産物残渣、家畜排泄物、下水汚泥、食品廃棄物等が挙げられる。この中でも、木材、稲わら、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、そば、大豆、油脂、古紙、製紙残渣等の植物資源が好ましく、より好ましくは木材、稲わら、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、芋、油脂、古紙、製紙残渣等が挙げられ、最も好ましくはとうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシが挙げられる。

[0022] 本発明の一態様において、前記ポリエステル（PE）と、前記ポリエステルカーボネート（PEC）との質量比（PE：PEC）は、好ましくは0.1：99.9～50：50であり、0.1：99.9～40：60、1.0：99.0～30：70、1.0：99.0～20：80、1.0：99.0～10：90、又は1.0：99.0～5.0：95.0とすることも好ましい。

PE：PECを上記範囲とすることで、機械強度を良好に維持しつつ、熔融流動性に優れた生分解性樹脂組成物を調製することができる。

[0023] 本発明の一態様において、前記ポリエステル（PE）の重量平均分子量（

Mw) は、好ましくは3000~8000であり、より好ましくは3500~7000であり、更に好ましくは4000~6000である。

Mwを上記範囲とすることで、機械強度を良好に維持しつつ、溶融流動性に優れた生分解性樹脂組成物を調製することができる。

[0024] 本発明の一態様において、前記ポリエステルカーボネート(PEC)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは100000~300000であり、より好ましくは130000~280000であり、更に好ましくは150000~260000である。

また、本発明の一態様の前記ポリエステルカーボネート(PEC)の重量平均分子量(Mw)は、下限値が190000以上、200000以上、又は210000超であってもよい。この場合、Mwの上限値は上記範囲のいずれであってもよい。

Mwを上記範囲とすることで、機械強度を良好に維持しつつ、溶融流動性に優れた生分解性樹脂組成物を調製することができる。

なお、本明細書において、重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算の重量平均分子量を意味し、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0025] 本発明の一態様において、前記ポリエステル(PE)の水酸基価(OH価)は、好ましくは30~140mg KOH/gであり、より好ましくは55~85mg KOH/gであり、更に好ましくは60~80mg KOH/gである。

水酸基価(OH価)を30mg KOH/g以上の範囲とすることで、ポリエステルカーボネート(PEC)との親和性を向上させ、得られる生分解性樹脂組成物の物性を良好に維持することができる。また、水酸基価(OH価)を140mg KOH/g以下の範囲とすることで、得られる生分解性樹脂組成物の加水分解性が高くなり過ぎないようにすることができる。

なお、本明細書において、水酸基価(OH価)は、JIS K-1557に準じて測定した値を意味する。

[0026] [生分解性樹脂組成物の製造方法]

本発明の生分解性樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、以下に示す前段反応及び後段反応を含む段階的な方法により、本発明の一態様の生分解性樹脂組成物を製造することができる。段階的に生分解性樹脂組成物を得る方法として、例えば、特開平 8-134196 や特開平 8-301999 に記載の方法を参照することができる。

(前段反応)

前記一般式 (1) で表されるモノマー由来の構成単位 (A) を含む化合物と、前記一般式 (2) で表されるモノマー由来の構成単位 (B) を含む化合物とを、触媒の存在下、重縮合反応を行うことにより、プレポリマーとしてポリエステル (PE) を得る。

(後段反応)

前段反応で得たポリエステル (PE) と炭酸ジエステルを、触媒の存在下、重縮合反応を行うことにより、ポリエステルカーボネート (PEC) を得る。

[0027] 前段反応及び後段反応で用いる触媒としては、塩基性化合物触媒、エステル交換触媒又はその双方からなる混合触媒を用いることができる。

塩基性化合物触媒としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等が挙げられる。

エステル交換触媒としては、例えば、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。具体的には、例えば、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ (II)、塩化スズ (IV)、酢酸スズ (II)、酢酸スズ (IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛 (II)、酢酸鉛 (IV) 等が挙げられる。

[0028] 後段反応で用いる炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネ

ート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。

[0029] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物中には、未反応のモノマーや炭酸ジエステルが残存してもよい。許容される残留モノマー濃度は、0 ppm～5000 ppmであるが、好ましくは1 ppm～3000 ppmである。許容される残留炭酸ジエステル濃度は、0 ppm～5000 ppmであるが、好ましくは1 ppm～1000 ppmである。

[0030] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物中には、重縮合反応中に副生するフェノールが残留してもよい。許容される残留フェノール濃度は、1 ppm～5000 ppmであるが、好ましくは10 ppm～3000 ppmである。また、例えば、コハク酸と1,4-ブタンジオールからなる環状2量体が残留してもよい。許容される該環状2量体濃度は、1.0質量%以下、好ましくは0.6質量%以下である。ペレット状の生分解性樹脂組成物を、20℃～100℃未満の水やアセトン等の生分解性樹脂組成物に対して溶解性の少ない溶媒に浸漬、抽出することにより、生分解性樹脂組成物中の該環状2量体濃度を低減させてもよい。

[0031] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、ポリエステル（PE）及びポリエステルカーボネート（PEC）以外の樹脂と混合して用いてもよい。そのような樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロオレフィン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアセタール樹脂及びメチルメタクリレート-スチレン共重合樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂が挙げられる。これらは種々既知のものを用いることができ、1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0032] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、添加剤として酸化防止剤を含む

ことが好ましい。酸化防止剤としては、一般に市販されるものを用いることができるが、例えば、酸フェノール系酸化防止剤及びフォスファイト系酸化防止剤の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0033] フェノール系酸化防止剤として、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、4, 4', 4''-(1-メチルプロパニル-3-イリデン)トリス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、6, 6'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ブチリデンジ-m-クレゾール、オクラデシル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、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、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-テトラオキソスピロ[5.5]ウンデカン、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられ、好ましくは、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]である。

フォスファイト系酸化防止剤として、2-エチルヘキシルジフェニルフォスファイト、イソデシルジフェニルフォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、3, 9-ビス(オクタデシルオキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキシ-3, 9-ジフォスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ[5.5]ウンデカン、2, 2'-メチルエンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルフォスファイト、トリス(

2, 4-ジtert-ブチルフェニル) フォスファイト、トリス(ノニルフェニル) フォスファイト、テトラ-C12-15-アルキル(プロパン-2, 2-ジイルビス(4, 1-フェニルエン)) ビス(フォスファイト)、3, 9-ビス(2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられ、好ましくは、3, 9-ビス(2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ[5.5]ウンデカンである。

酸化防止剤として、上述のいずれか1種類のみを用いても、2種類以上の混合物を用いてもよい。

[0034] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物において、酸化防止剤は、生分解性樹脂組成物の全重量を基準として、1重量ppm~3000重量ppm含まれることが好ましい。酸化防止剤の含有量は、より好ましくは50重量ppm~2500重量ppmであり、更に好ましくは100重量ppm~2000重量ppmであり、特に好ましくは150重量ppm~1500重量ppmであり、より一段と好ましくは200重量ppm~1200重量ppmである。

[0035] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、添加剤として離型剤を含むことが好ましい。

離型剤として、エステル化合物、例えば、グリセリン脂肪酸のモノ・ジグリセリド等のグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のグリコール脂肪酸エステル、高級アルコール脂肪酸エステル、脂肪族多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのフルエステルあるいはモノ脂肪酸エステル等が挙げられる。

離型剤として、脂肪族多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルを用いる場合、モノエステル、フルエステル等、いずれも採用できるが、例えばモノエステル等のフルエステル以外であってもよい。

[0036] 離型剤の具体例として、以下のものが挙げられる。

すなわち、ソルビタン ステアレート、ソルビタン ラウレート、ソルビタン オレート、ソルビタン トリオレート、ソルビタン トリベヘネート、ソルビタン ステアレート、ソルビタン トリステアレート、ソルビタン カプリレート等のソルビタン脂肪酸エステル；

プロピレングリコール モノステアレート、プロピレングリコール モノオレート、プロピレングリコール モノベヘネート、プロピレングリコール モノラウレート、プロピレングリコール モノパルミテート等のプロピレングリコール脂肪酸エステル；

ステアリル ステアレート等の高級アルコール脂肪酸エステル；

グリセリン モノステアレート、グリセリン モノ1,2-ヒドロキシステアレート等のグリセリン モノヒドロキシステアレート、グリセリン モノオレート、グリセリン モノベヘネート、グリセリン モノカプリレート、グリセリン モノカプレート、グリセリン モノラウレート等のモノグリセライド：グリセリンモノ・ジステアレート、グリセリンモノ・ジステアレート、グリセリンモノ・ジベヘネート、グリセリンモノ・ジオレート等のモノ・ジグリセライド：を含む、グリセリン脂肪酸エステルモノグリセライド；

グリセリン ジアセトモノ ラウレート等のグリセリン脂肪酸エステルアセチル化モノグリセライド；

クエン酸脂肪酸 モノグリセライド、コハク酸脂肪酸 モノグリセライド、ジアセチル酒石酸脂肪酸 モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル有機酸モノグリセライド；

ジグリセリン ステアレート、ジグリセリン ラウレート、ジグリセリン オレート、ジグリセリン モノステアレート、ジグリセリン モノラウレート、ジグリセリン モノミリステート、ジグリセリン モノオレート、テトラグリセリン ステアレート、デカグリセリン ラウレート、デカグリセリン オレート、ポリグリセリン ポリリシノレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0037] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物において、離型剤は、樹脂組成物の

全重量を基準として、1重量ppm～5000重量ppm含まれることが好ましい。離型剤の含有量は、より好ましくは50重量ppm～4000重量ppmであり、さらに好ましくは100重量ppm～3500重量ppmであり、特に好ましくは500重量ppm～13000重量ppmであり、より一段と好ましくは1000重量ppm～2500重量ppmである。

[0038] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、上述の酸化防止剤及び離型剤以外にも、その他の添加剤を加えてもよい。例えば、配合剤、触媒失活剤、熱安定剤、可塑剤、充填剤、紫外線吸収剤、防錆剤、分散剤、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、滑剤、染料、顔料、ブルーイング剤、核剤、透明化剤（具体的には、ソルビトール誘導体、ヒドロキシ脂肪酸系アミド、トリアミノベンゼン系化合物、のノニール系化合物、各種セルロース等）、澱粉（具体的にはコーンスターチ、ワキシーコーンスターチ、ハイアマミロースコーンスターチ、小麦澱粉、米澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、タピオカ澱粉、エンドウ澱粉等）、耐光剤（具体的には、デカンニ酸ビス（2，2，6，6-テトラメチル-1（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステル、1，1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンとの反応生成物、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）[[3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、メチル1，2，2，6，6-ペンタメチル-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）セバケート、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]エチル]-4-[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、ポリ[[6-(1，1，3，3-テトラメチルブチル)アミノ-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル] [(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン{(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]等のヒンダードアミ

ン系安定剤等)、末端封止剤、無機フィラー(具体的には、無水シリカ、雲母、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ藻土、アロフェン、ベントナイト、チタン酸カリウム、ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、カオリン、カオリナイト、ガラス、石灰石、カーボン、ワラストナイト、焼成パーライト、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム等の珪酸塩、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸第二鉄、酸化亜鉛、酸化鉄、リン酸アルミニウム、硫酸バリウム等の塩類等)等が挙げられる。

[0039] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物における、酸化防止剤及び離型剤以外のその他の添加剤の含有量は、好ましくは10重量ppm~5.0重量%であり、より好ましくは100重量ppm~2.0重量%であり、さらに好ましくは1000重量ppm~1.0重量%であるが、これには限定されない。

上述の添加剤は、透過率に悪影響を与える可能性があり、過剰に添加しないことが好ましく、例えば、合計の添加量は上述の範囲内である。

[0040] [生分解性樹脂組成物の用途]

本発明の生分解性樹脂組成物は、土中、コンポスト中、海水・河川・湖沼中などで容易に微生物により分解されるため、例えば、リサイクルが困難な場合に広く利用できる。また成形性に優れることから、例えば、フィルム、シート、ラミネート、繊維、不織布、糸、積層体等、各種成形体に加工して用いることができる。

[0041] 以下に具体的に利用され得る用途を例示する。

具体的には、ショッピングバッグ等の各種袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装材、フレキシブルディスク包装材、製版用材、包装用バンド、粘着テープ、テープ、ヤーン、コップ、トレー、カートン、弁当箱、惣菜用容器、食品・菓子包装材、食品用ラップ材、飲食用パックの内部コーティング材、ペットボトルのシュリンクフィルム、生鮮食品のトレー、ファーストフードの容器や弁当箱、ゴミ袋、コップ、皿、箸、スプーン、

フォーク、ストロー、化粧品・化粧品用ラップ材、レジ袋、おむつ、生理用ナプキン、医薬品用ラップ材、製薬用包装資材、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用包装資材、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装材、人工毛髪やかつらの部材の一部、人工芝、ボディバッグ等が挙げられ、フィルム状の形状を有する場合は、ヒートシールも可能である。

[0042] 農業用マルチフィルムとしては、土壌表面を被覆して土壌の保温や除草を行う、害虫被害を防ぐ、フィルム表面に細かい凹凸をつけて太陽の光を拡散し、野菜や果物の栽培や育苗に敵適した環境を作る等の目的で用いられる。ハウスの外側に展張するフィルムは、霧や霽の発生を抑える、保温性を向上する、防塵する等の目的で用いられる。

その他農業用資材として、多目的フィルム、植木用の鉢や紐、肥料のコーティング材料、徐放性被覆材、園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、移植用苗ポット、育苗ポット、防水シート、土嚢用袋、建築用フィルム、雑草防止シート、テープやヤーンからなる植生ネット、荒れ地や砂漠の緑化用保水フィルム、土のう、植生ネット、釣り糸、漁網、ノリ網、疑似餌など、農業・土木・水産分野で用いられる資材が挙げられる。その他、ゴミ袋、コンポストバッグとしても用途などに利用できる。

[0043] 医療、衛生用品として、例えば、縫合糸、包帯などの医療用材料、紙おむつ、生理用品の一部（高分子吸収体、防水フィルム）などの衛生材料として利用できる。

ゴルフ、釣り、マリンスポーツなどレジャー用品などの使い捨て用品や、沈殿剤、分散剤、洗剤などの水処理用資材としても利用できる。

[0044] [生分解性樹脂組成物の物性]

本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、重量平均分子量（Mw）が150000以上であることが好ましく、155000以上であることがより好ましく、160000以上であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量（Mw）は、300000以下であることが好ましく、280000以

下であることがより好ましく、260000以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物は、重量平均分子量（Mw）が160000以上であることが好ましく、170000以上であることがより好ましく、180000以上であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量（Mw）は、250000以下であることが好ましく、240000以下であることがより好ましく、230000以下であることがさらに好ましい。

本発明の更に別の態様の生分解性樹脂組成物は、重量平均分子量（Mw）が150000以上であることが好ましく、155000以上であることがより好ましく、160000以上であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量（Mw）は、200000以下であることが好ましく、190000以下であることがより好ましく、180000以下であることがさらに好ましい。

本発明のまた更に別の態様の生分解性樹脂組成物は、重量平均分子量（Mw）が90000以上であることが好ましく、100000以上であることがより好ましく、120000以上であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量（Mw）は、200000以下であることが好ましく、190000以下であることがより好ましく、180000以下であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物は、メルトボリュウムフローレイト（MVR）が $5.50\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $6.00\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以上であることがより好ましく、 $6.50\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以上であることがさらに好ましい。MVRの上限は特に制限されないが、成形性の観点から、 $20\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物は、メルトボリュウムフローレ

イト (MVR) が $15.0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $15.2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上であることがより好ましい。MVRの上限は特に制限されないが、成形性の観点から、 $40 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以下であることが好ましく、 $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以下であることがより好ましく、 $25 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以下であることがさらに好ましい。

本発明の更に別の態様の生分解性樹脂組成物は、メルトポリウムフローレート (MVR) が $4.50 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $5.00 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上であることがより好ましく、 $7.50 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上であることがさらに好ましい。MVRの上限は特に制限されず、後述する実施例のとおり、MVRが $100 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ を超える場合であっても成形することができるが、例えば、 $200 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以下、 $150 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以下であってよい。

MVRの測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0046] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張伸度 (%) が 170% 以上であることが好ましく、 172% 以上であることがより好ましく、 174% 以上であることがさらに好ましい。また、引張伸度 (%) は、 200% 以下であることが好ましく、 195% 以下であることがより好ましく、 192% 以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張伸度 (%) が 175% 以上であることが好ましく、 185% 以上であることがより好ましく、 195% 以上であることがさらに好ましい。また、引張伸度 (%) は、 230% 以下であることが好ましく、 220% 以下であることがより好ましく、 215% 以下であることがさらに好ましい。

本発明の更に別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張伸度 (%) が 200% 以上であることが好ましく、 250% 以上であることがより好ましい。また、引張伸度 (%) は、 500% 以下であることが好ましく、 480% 以下であることがより好ましい。なお、後述する実施例のとおり、前記成形体は、引張伸度が小さいものが必ずしも劣るわけではない。

。例えば、引張伸度が小さくても、曲げ弾性率が高い成形体は有用性が高い場合がある。そのため、一態様の前記成形体は、引張伸度（％）が５％以上、１０％以上、又は１１％以上であってもよく、また、５０％以下、３０％以下、又は２０％以下であってもよい。

引張伸度（％）の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0047] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張最大強度（MPa）が３３．５MPa以上であることが好ましく、３４．０MPa以上であることがより好ましく、３４．２MPaであることがさらに好ましい。また、引張最大強度（MPa）は、３８．０MPa以下であることが好ましく、３７．５MPa以下であることがより好ましく、３７．０MPaであることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張最大強度（MPa）が３０．０MPa以上であることが好ましく、３１．５MPa以上であることがより好ましく、３３．０MPa以上であることがさらに好ましい。また、引張最大強度（MPa）は、４５．０MPa以下であることが好ましく、４４．５MPa以下であることがより好ましく、４３．０MPaであることがさらに好ましい。

引張最大強度（MPa）の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0048] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張降伏強度（MPa）が３２．０MPa以上であることが好ましく、３２．５MPa以上であることがより好ましく、３２．８MPa以上であることがさらに好ましい。また、引張降伏強度（MPa）は、３６．０MPa以下であることが好ましく、３５．５MPa以下であることがより好ましく、３５．０MPa以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、引張降伏強度（MPa）が２８．０MPa超であることが好ましく、２８．５MPa以上であることがより好ましく、３０．０MPa以上であることがさら

に好ましい。また、引張降伏強度 (MPa) は、35.0 MPa 以下であることが好ましく、33.5 MPa 以下であることがより好ましく、32.0 MPa 以下であることがさらに好ましい。

引張降伏強度 (MPa) の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0049] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ弾性率 (MPa) が630 MPa 以上であることが好ましく、632 MPa 以上であることがより好ましく、634 MPa 以上であることがさらに好ましい。また、曲げ弾性率 (MPa) は、670 MPa 以下であることが好ましく、668 MPa 以下であることがより好ましく、664 MPa 以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ弾性率 (MPa) が590 MPa 以上であることが好ましく、592 以上であることがより好ましく、594 以上であることがさらに好ましい。また、曲げ弾性率 (MPa) は、615 MPa 以下であることが好ましく、613 MPa 以下であることがより好ましく、610 MPa 以下であることがさらに好ましい。

本発明の更に別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ弾性率 (MPa) が430 MPa 以上であることが好ましく、450 以上であることがより好ましく、465 以上であることがさらに好ましい。また、曲げ弾性率 (MPa) は、615 MPa 以下であることが好ましく、613 MPa 以下であることがより好ましく、610 MPa 以下であることがさらに好ましい。曲げ弾性率 (MPa) の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0050] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ応力 (MPa) が34.0 MPa 以上であることが好ましく、34.4 MPa 以下であることがより好ましく、34.7 MPa 以上であることがさらに好ましい。また、曲げ応力 (MPa) は、37.0 MPa 以下であることが好ま

しく、36.8 Mpa以下であることがより好ましく、36.6 Mpa以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ応力 (Mpa) が33.7以上であることが好ましく、33.7 Mpa以上であることがより好ましく、34.0 Mpa以上であることがさらに好ましい。また、曲げ応力 (Mpa) は、35.5 Mpa以下であることが好ましく、35.0 Mpa以下であることがより好ましく、34.8 Mpa以下であることがさらに好ましい。

本発明の更に別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、曲げ応力 (Mpa) が26.0以上であることが好ましく、26.5 Mpa以上であることがより好ましく、28.0 Mpa以上であることがさらに好ましい。また、曲げ応力 (Mpa) は、35.5 Mpa以下であることが好ましく、35.0 Mpa以下であることがより好ましく、34.8 Mpa以下であることがさらに好ましい。

曲げ応力 (Mpa) の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

[0051] 本発明の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) が8.8 KJ/m^2 超であることが好ましく、8.9 KJ/m^2 以上であることがより好ましく、9.0 KJ/m^2 以上であることがさらに好ましい。また、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) は、12.0 KJ/m^2 以下であることが好ましく、11.5 KJ/m^2 以下であることがより好ましく、11.0 KJ/m^2 以下であることがさらに好ましい。

本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) が8.3 KJ/m^2 超であることが好ましく、8.4 KJ/m^2 以上であることがより好ましく、8.5 KJ/m^2 以上であることがさらに好ましい。また、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) は、10.0 KJ/m^2 以下であることが好ましく、9.5 KJ/m^2 以下であることがより好ましく、9.0 KJ/m^2 以下であることがさら

に好ましい。

本発明の更に別の一態様の生分解性樹脂組成物から作製された成形体は、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) が $7.5 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $8.0 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $10.0 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) は、 $15.0 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $14.0 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $13.0 \text{KJ}/\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

ノッチ付シャルピー衝撃強度 (KJ/m^2) の測定方法は、後述の実施例に記載のとおりである。

実施例

[0052] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。実施例中の測定値は、以下の方法あるいは装置を用いて測定した。

[0053] <各種物性及び特性の測定方法>

(1) 水酸基価 (OH価)

水酸基価は、JIS K-1557に準じて測定した。

[0054] (2) ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)

装置：東ソー株式会社製 高速GPC HLC-8320 GPC

カラム：東ソー株式会社製 GPCカラム SuperMultiporeHZ-M(4.6mmI.D. × 150mm)、3本を直列で使用。

流量：0.35 mL / min

溶離液：クロロホルム

試料濃度：0.2w/v%

検出部：ブライス型示差屈折計 (RI検出器)

[0055] (3) 引張特性 (引張伸度・引張最大強度・引張降伏強度)

JIS K 7139 : 2009に準じ、得られた樹脂をダンベル型試験片 (A12型試験片) に成形し、JIS K 7161-2 : 2014に準じ、引張伸度、引張最大強度、及び引

張降伏強度を測定した。試験片及び測定方法の詳細条件を以下に記す。

試験片：

成形機：エプソンテックフオルム株式会社製 C, Mobile-0813

成形温度：マニホールド150℃、ボディ170℃、チップ70%

金型設定温度 40℃

押出スクリー回転数：90rpm

計量速度：2mm/s

射出速度：20mm/s

測定方法：

測定機：株式会社 島津製作所製 オートグラフ AGS-X

ロードセル最大容量：500N

試験速度：0.5mm/min、弾性変形後は25mm/min

つかみ具間距離：50mm

引張伸度：初期のつかみ具間距離を基準に試験装置のストロークの移動距離から求めた。

引張最大強度：試験開始から試験片破断までの最大強度から求めた。

引張降伏強度：ロードセルのフルスケールに対し、試験力が0.1%低下した最初の点から求めた。

試験繰り返しN数：3

[0056] (4) 曲げ特性 (曲げ弾性率・曲げ応力)

前述の(3)引張特性(引張伸度・引張最大強度・引張降伏強度)にて用いた試験片と同様の試験片を用い、JIS K 7171:2016に準じ、3点曲げ試験により、曲げ弾性率及び曲げ応力を測定した。測定方法の詳細条件を以下に記す。

測定機：株式会社 島津製作所製 オートグラフ AGS-X

ロードセル最大容量：500N

支点間距離：32mm

サンプル標準厚み：2mm

曲げ弾性率の試験速度：1mm/min

曲げ応力の試験速度：5mm/min

試験繰り返しN数：3

[0057] (5) ノッチ付シャルピー衝撃強度

JIS K 7111-1：2012/1eAに準じて、ノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した。試験片及び測定方法の詳細条件を以下に記す。

試験片：

成形機：エプソンテックフオーム株式会社製 C, Mobile-0813

成形温度：マニホールド150℃、ボディ170℃、チップ70%

金型設定温度 40℃

押出スクリー回転数：90rpm

計量速度：2mm/s

射出速度：20mm/s

試験片形状：短冊形試験片 10mm×80mm×2mm

ノッチング機：株式会社東洋精機製作所製ノッチングツールA-4E型

打撃方向：エッジワイズ

ノッチ形状：A

ノッチ先端半径：0.25

ノッチ後の残り幅：標準8.0mm

測定：

測定機：株式会社東洋精機製作所製 DG-CB

試験繰り返しN数：3

[0058] <ポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例1（PE1）>

原料として、コハク酸75.445kg（639モル）、1,4-ブタンジオール80.605kg（894モル）、トリメチロールプロパン557g（4.2モル）、及び触媒として、ジルコニウム(IV)アセチルアセトナート2.750g（5.6.E-03モル、理論上生成する樹脂量に対して25ppm）を、コンデンサー及び攪拌翼を具備した400Lの反応釜へ投入した。

該反応釜内を窒素で置換した後、常圧（101.33 kPa）にて、反応釜の内温が215℃になるように加熱制御し、コハク酸と1,4-ブタンジオールの脱水縮合反応により生成した水をコンデンサーで凝縮して除去した。

理論上生成する水の全量に対し、90%の水が留去したところで、反応釜の内温が200～205℃の間になるように加熱制御し、反応釜内を段階的に0.25kPaまで減圧した。引き続き、反応釜の内温が200～205℃、0.25kPaの条件下で反応を続け、ポリエステル（プレポリマー）を得た。得られたポリエステル（PE1）の物性を表1に示す。

[0059] <ポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例2（PE2）>

原料として、トリメチロールプロパンを用いない以外は、前述のポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例1と同様にして、ポリエステル（PE2）を得た。得られたポリエステル（PE2）の物性を表1に示す。

[0060] <ポリエステルカーボネート（PEC）の重合例1（PEC1）>

前述のポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例1より得られたポリエステル（PE1）77.025kg、ジフェニルカーボネート（DPC）11.023kg（51モル）、及び触媒として、酢酸亜鉛二水和物5.860g（2.7.E-02モル、プレポリマーに対し75ppm）を、コンデンサー及び攪拌翼を具備した300Lの反応釜へ投入した。

該反応釜内を窒素で置換した後、常圧（101.33 kPa）にて、反応釜の内温が220℃になるように加熱制御し、エステル交換反応により生成したフェノールをコンデンサーで凝縮して除去した。引き続き、反応釜内を段階的に0.25kPaまで減圧し、ポリエステルカーボネート（PEC1）を得た。得られたポリエステルカーボネート（PEC1）の物性を表2に示す。

[0061] <ポリエステルカーボネート（PEC）の重合例2（PEC2）>

前述のポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例1より得られたポリエステル（PE1）71.730kg、ジフェニルカーボネート（DPC）8.725kg（41モル）、及び触媒として、酢酸亜鉛二水和物2.910g（1.3.E-02モル、プレポリマーに対し40ppm）を用いる以外は、重合例1と同様にしてポリエステ

ルカーボネート（PEC2）を得た。得られたポリエステルカーボネート（PEC2）の物性を表2に示す。

[0062] <ポリエステルカーボネート（PEC）の重合例3（PEC3）>

原料として、前述のポリエステル（PE；プレポリマー）の重合例2より得られたポリエステル（PE2）77.025kg、ジフェニルカーボネート（DPC）10.734kg（50モル）、及び触媒として、酢酸亜鉛二水和物5.860g（2.7・E-02モル、プレポリマーに対し75ppm）を用いた以外は、ポリエステルカーボネートの重合例1と同様にして、ポリエステルカーボネート（PEC3）を得た。得られたポリエステルカーボネート（PEC3）の物性を表2に示す。

[0063] [表1]

表1

PEの物性		PE1	PE2
重量平均分子量	Mw	5184	5011
数平均分子量	Mn	2820	2105
Mw/Mn	-	1.839	2.380
水酸基価	質量%	2.25	2.19
	mgKOH/g	74.3	72.3

[表2]

表2

PECの物性		PEC1	PEC2	PEC3
重量平均分子量	Mw	197690	176788	224923
数平均分子量	Mn	56723	51645	108847
Mw/Mn	-	3.49	3.42	2.07

[0064] (実施例1)

ポリエステルカーボネートとして前述のPEC1を99質量%、プレポリマーとして前述のPE2を1質量%の割合で溶融混練した。混練条件を以下に記す。得られた生分解性樹脂組成物の物性を表3に示す。

押出機：株式会社東洋精機製作所製 小型二軸セグメント押出機 2D15W

L/D：17

温度設定：C1/C2/ダイ＝130℃/150℃/150℃

フィーダー回転数：10rpm

吐出量：400g/h設定

[0065] (実施例2～6、比較例1～2)

表3及び4に示したポリエステルカーボネートとポリエステル（プレポリマー）を用いた以外は、実施例1と同様にして、溶融混練した。得られた生分解性樹脂組成物の物性を表3及び4に示す。

(実施例7～10、比較例3)

表5に示したポリエステルカーボネートとポリエステル（プレポリマー）を用いた以外は、実施例1と同様にして、溶融混練した。得られた生分解性樹脂組成物の物性を表5に示す。なお、表5において、「－」は、明確な降伏点が認められなかったものである（この場合、引張最大強度を引張降伏強度とみなすこともできる）。

[0066] [表3]

表3

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
生分解性樹脂組成物の組成	PEC種 PEC(質量%)	PEC1 100	PEC1 99	PEC1 97	PEC1 95
	PE種 PE(質量%)	PE2 0	PE2 1	PE2 3	PE2 5
	合計(質量%)	100	100	100	100
生分解性樹脂組成物の物性	Mw	197,190	203,133	191,097	186,434
	Mn	62,270	64,004	52,127	49,855
	Mw/Mn	3.17	3.17	3.67	3.74
	MVR (cm ³ /10min)	5.33	6.88	7.71	9.07
	引張伸度 (%)	175	174	188	192
	引張最大強度 (MPa)	36.5	36.5	35.3	34.4
	引張降伏強度 (MPa)	33.5	32.9	33.1	34.3
	曲げ弾性率 (Mpa)	640	636	660	658
	曲げ応力 (Mpa)	34.6	34.7	35.4	36.0
ノッチ付シャルピー 衝撃試験 (kJ/m ²)	8.8	10.4	10.3	9.1	

[表4]

表 4

		比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6
生分解性 樹脂組成 物の組成	PEC種 PEC(質量%)	PEC 2 100	PEC 2 99	PEC 2 97	PEC 2 95
	PE種 PE(質量%)	PE2 0	PE2 1	PE2 3	PE2 5
	合計(質量%)	100	100	100	100
生分解性 樹脂組成 物の物性	Mw	166,753	169,220	168,365	160,113
	Mn	48,927	49,618	50,472	41,859
	Mw/Mn	3.41	3.41	3.34	3.83
	MVR (cm ³ /10min)	14.8	15.3	17.1	21.6
	引張伸度 (%)	194	195	205	213
	引張最大強度 (MPa)	35.5	34.8	35.5	35.1
	引張降伏強度 (MPa)	32.7	33.1	33.2	33.5
	曲げ弾性率 (Mpa)	591	594	593	608
	曲げ応力 (Mpa)	33.5	34.5	34.0	34.4
ノッチ付シャルピー 衝撃試験 (kJ/m ²)	8.3	8.5	8.5	8.9	

[表5]

表 5

		比較例 3	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
生分解性 樹脂組成 物の組成	PEC種 PEC(質量%)	PEC 3 100	PEC 3 90	PEC 3 80	PEC 3 70	PEC 3 50
	PE種 PE(質量%)	PE1 0	PE1 10	PE1 20	PE1 30	PE1 50
	合計(質量%)	100	100	100	100	100
生分解性 樹脂組成 物の物性	Mw	201,599	171,056	156,911	131,221	95,585
	Mn	95,556	11,669	10,995	8,207	4,382
	Mw/Mn	2.11	14.66	14.27	15.99	21.82
	MVR (cm ³ /10min)	4.4	9.5	23.0	41.9	>100
	引張伸度 (%)	424	475	272	18.0	11.3
	引張最大強度 (MPa)	42.7	44.4	33.7	33.8	33.2
	引張降伏強度 (MPa)	28.0	30.3	31.8	—	—
	曲げ弾性率 (Mpa)	421	465	497	540	605
	曲げ応力 (Mpa)	25.6	28.0	29.9	31.7	34.8
ノッチ付シャルピー 衝撃試験 (kJ/m ²)	破断せず	破断せず	12.8	11.6	8.0	

[0067] 表3に示した実施例1～3、比較例1は、生分解性樹脂組成物のMwが大きい系における物性である。また、表4に示した実施例4～6、比較例2は、生分解性樹脂組成物のMwが小さい系における物性である。また、表5に

示した実施例 7～10、比較例 3 は、トリメチロールプロパン（分岐化剤）を配合せずに得た PEC3 を用いた系である。

表 3～5 に示されるように、いずれの系においても、一般式（1）で表されるモノマー由来の構成単位（A）及び一般式（2）で表されるモノマー由来の構成単位（B）を含むポリエステルと、一般式（1）で表されるモノマー由来の構成単位（A）及び一般式（2）で表されるモノマー由来の構成単位（B）を含むポリエステルカーボネートとを含む実施例 1～3、実施例 4～6、及び実施例 7～10 の生分解性樹脂組成物は、それぞれ比較例 1、2、及び 3 に対して溶融流動性に優れていることが分かる。

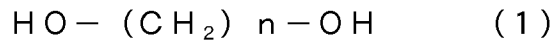
また、各種の物性値から、実施例 1～3、実施例 4～6、及び実施例 7～10 の生分解性樹脂組成物から作製した成形体は、それぞれ比較例 1、2、及び 3 の成形体よりも総合的にみて良好な機械強度を有していることが分かる。なお、表 5 において、実施例 9、10（プレポリマーを 30 質量%以上配合したものは、引張伸度が極端に低く、延性を失ったものであったが、曲げ弾性率は向上しており、曲げ強度に優れるものであった。

以上のとおり、本発明の生分解性樹脂組成物は、機械強度を良好に維持しつつ、溶融流動性に優れたものであった。

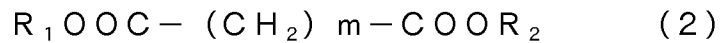
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるモノマー由来の構成単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表されるモノマー由来の構成単位（Ｂ）を含む、ポリエステル（PE）と、

下記一般式（１）で表されるモノマー由来の構成単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表されるモノマー由来の構成単位（Ｂ）を含む、ポリエステルカーボネート（PEC）と、を含む、生分解性樹脂組成物。



（一般式（１）中、 n は４～１６の整数を表す。）



（一般式（２）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数１～５のアルキル基から選択され、 m は２～１６の整数を表す。）

[請求項2] 前記ポリエステル（PE）と、前記ポリエステルカーボネート（PEC）との質量比（PE：PEC）が、０．１：９９．９～５０：５０である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリエステル（PE）の水酸基価（OH価）が、３０～１４０mg KOH/gである、請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリエステル（PE）の重量平均分子量（Mw）が、３０００～８０００である、請求項１～３のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリエステルカーボネート（PEC）の重量平均分子量（Mw）が、１０００００～３０００００である、請求項１～４のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記一般式（１）で表されるモノマーが、１，４－ブタンジオールを含み、

前記一般式（２）で表されるモノマーが、コハク酸又はアジピン酸

を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記一般式（1）で表されるモノマー及び前記一般式（2）で表されるモノマーの少なくとも一つが、バイオマス資源由来である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1～7 のいずれか一項に記載の生分解性樹脂組成物を含む、成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 67/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/64</i> (2006.01)i; <i>C08L 69/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/16</i> (2006.01)i FI: C08L67/02; C08L69/00; C08G63/16; C08G63/64; C08L101/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L67/02; C08G63/16; C08G63/64; C08L69/00; C08L101/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-018843 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 22 January 2004 (2004-01-22) claims, paragraphs [0024], [0028], [0029], [0032]-[0037], [0043], table 1, examples 1-4	1-8
A	JP 2000-109663 A (SHIMADZU CORPORATION) 18 April 2000 (2000-04-18) entire text	1-8
A	JP 2012-007034 A (DIC CORPORATION) 12 January 2012 (2012-01-12) entire text	1-8
A	JP 4-248833 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 04 September 1992 (1992-09-04) entire text	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 July 2024		Date of mailing of the international search report 23 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/017339

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2004-018843 A	22 January 2004	(Family: none)	
JP 2000-109663 A	18 April 2000	US 6262184 B1 entire text	
		US 2001/0051692 A1	
		EP 990678 A2	
		CN 1250065 A	
JP 2012-007034 A	12 January 2012	(Family: none)	
JP 4-248833 A	04 September 1992	EP 469403 A2 entire text	
		EP 469404 A2	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/02(2006.01)i; C08G 63/16(2006.01)i; C08G 63/64(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i FI: C08L67/02; C08L69/00; C08G63/16; C08G63/64; C08L101/16</p>																															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L67/02; C08G63/16; C08G63/64; C08L69/00; C08L101/16</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																					
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																														
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																														
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																														
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-018843 A（三菱瓦斯化学株式会社）22.01.2004（2004 - 01 - 22） 特許請求の範囲, [0024], [0028], [0029], [0032]-[0037], [0043], [表1], 実施例1-4</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-109663 A（株式会社島津製作所）18.04.2000（2000 - 04 - 18） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-007034 A（DIC株式会社）12.01.2012（2012 - 01 - 12） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-248833 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）04.09.1992（1992 - 09 - 04） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2004-018843 A（三菱瓦斯化学株式会社）22.01.2004（2004 - 01 - 22） 特許請求の範囲, [0024], [0028], [0029], [0032]-[0037], [0043], [表1], 実施例1-4	1-8	A	JP 2000-109663 A（株式会社島津製作所）18.04.2000（2000 - 04 - 18） 全文	1-8	A	JP 2012-007034 A（DIC株式会社）12.01.2012（2012 - 01 - 12） 全文	1-8	A	JP 4-248833 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）04.09.1992（1992 - 09 - 04） 全文	1-8	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“&” 同一パテントファミリー文献	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																													
X	JP 2004-018843 A（三菱瓦斯化学株式会社）22.01.2004（2004 - 01 - 22） 特許請求の範囲, [0024], [0028], [0029], [0032]-[0037], [0043], [表1], 実施例1-4	1-8																													
A	JP 2000-109663 A（株式会社島津製作所）18.04.2000（2000 - 04 - 18） 全文	1-8																													
A	JP 2012-007034 A（DIC株式会社）12.01.2012（2012 - 01 - 12） 全文	1-8																													
A	JP 4-248833 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）04.09.1992（1992 - 09 - 04） 全文	1-8																													
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																														
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																														
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																														
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“&” 同一パテントファミリー文献																														
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）																															
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																															
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.07.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.07.2024</p>																														
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>▲高▼村 憲司 4W 8376</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3495</p>																														

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017339

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-018843 A	22.01.2004	(ファミリーなし)	
JP 2000-109663 A	18.04.2000	US 6262184 B1 全文 US 2001/0051692 A1 EP 990678 A2 CN 1250065 A	
JP 2012-007034 A	12.01.2012	(ファミリーなし)	
JP 4-248833 A	04.09.1992	EP 469403 A2 全文 EP 469404 A2	