

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5047982号
(P5047982)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 67/02

(2006.01)

C08L 67/02

Z B P

C08L 67/04

(2006.01)

C08L 67/04

C08L 101/16

(2006.01)

C08L 101/16

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-544394 (P2008-544394)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月1日 (2006.12.1)
 (65) 公表番号 特表2009-518514 (P2009-518514A)
 (43) 公表日 平成21年5月7日 (2009.5.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/046050
 (87) 國際公開番号 WO2007/067434
 (87) 國際公開日 平成19年6月14日 (2007.6.14)
 審査請求日 平成21年12月1日 (2009.12.1)
 (31) 優先権主張番号 11/296,176
 (32) 優先日 平成17年12月7日 (2005.12.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリ(トリメチレンテレフタレート)／ポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)成形造形物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート) 60 ~ 98 重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸) 40 ~ 2 重量%とを含むポリマー組成物を含む成形造形物品。

【請求項2】

(a) ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート) 60 ~ 98 重量%と、前記ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸) 40 ~ 2 重量%とを含むポリマー組成物を提供する工程と、

(B) 前記ポリマー組成物から金型内で造形物品を形成する工程とを含む、請求項1記載の成形造形物品を作製するための方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ(トリメチレンテレフタレート)／ポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)成形造形物品、同物品を製造するための方法およびその最終用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(トリメチレンテレフタレート)(「PTT」)、および成形造形製品をはじめとする多くの用途においてのその使用が、文献に記載されている。PTTは、テレフタル酸

またはそのエステルおよびトリメチレングリコール（1,3-プロパンジオールとしても公知である）（「P D O」）から誘導されたポリエステルである。P D Oは、トウモロコシなどの様々な糖源からなど、様々な化学的または生化学的経路によって調製されてもよく、従って再生可能な資源から調製されうる。改良された韌性、伸びおよび表面性質を有する新規なP T T物品が望ましい。さらに、テレフタル酸およびそのエステルは現在、石油ベースから調製されているので、製品の全性質を損なわずにP T T組成物の未加工物（再生可能な資源基盤）を増加させることが望ましい。

【0003】

特開2003-041435号公報には、P T Tと事実上ポリ乳酸からなるポリエステル1～10重量%との混合物が記載されている。その混合物を用いて中空の、クリンプされたステークルファイバーを作製する。また、ポリ（乳酸）は、再生可能な資源から調製することができ、乳酸（2-ヒドロキシプロピオン酸）と、次に乳酸発酵によって炭水化物から調製されるその分子間エステルとから調製される。特開2003-041435号公報は、ポリ乳酸を用いてより安定なクリンプを提供することに焦点が合わせられており、成形造形製品またはそれに対する改良については記載していない。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）約25～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）約75～約2重量%とを含むポリマー組成物を含む成形造形物品に関する。

20

【0005】

また、本発明は、（a）ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）約25～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）約75～約2重量%とを含むポリマー組成物を提供する工程と、（b）ポリマー組成物から金型内で造形物品を形成する工程とを含む、成形造形物品を作製するための方法に関する。

【0006】

好ましい実施態様において、ポリ（トリメチレンテレフタレート）がポリマー組成物の連続相を構成し、ポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）がポリマー組成物の不連続相を構成する。

30

【0007】

1つの好ましい実施態様において、造形物品を形成することは、ポリマー組成物を溶融射出成形することを含む。好ましくは溶融射出成形は、射出圧縮成形、反応射出成形、および押出圧縮成形からなる群から選択される。

【0008】

1つの好ましい実施態様において、溶融射出成形は反応射出成形である。

【0009】

別の好ましい実施態様において、造形物品を形成することは、ポリマー組成物をプローカー成形することを含む。

40

【0010】

さらに好ましい実施態様において、造形物品を形成することは、ポリマー組成物をスラッシュ成形することを含む。

【0011】

さらに別の好ましい実施態様において、造形物品を形成することは、ポリマー組成物を回転成形することを含む。

【0012】

1つの好ましい実施態様において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）約40～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）約60～約2重量%とを含む。

50

【0013】

別の好ましい実施態様において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート)約50～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)約50～約2重量%とを含む。

【0014】

さらに別の好ましい実施態様において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート)約60～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)約40～約2重量%とを含む。

【0015】

さらに別の好ましい実施態様において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート)約75～約95重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)約25～約5重量%とを含む。

【0016】

さらにもう1つの好ましい実施態様において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(トリメチレンテレフタレート)約60～約90重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)約40～約10重量%とを含む。

【0017】

好ましくは、ポリ(トリメチレンテレフタレート)は、再生可能な生物学的源を用いて発酵プロセスによって調製された1,3-プロパンジオールを用いて製造される。

【0018】

好ましくはポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)はポリ乳酸であり、より好ましくは生物由来(bio-derived)ポリ乳酸である。

【0019】

1つの好ましい実施態様において、成形造形物品は、ポリマー組成物の重量に基づいて約5重量%～約70重量%の充填剤を含有する。好ましくは充填剤は、ガラス纖維などのガラスである。

【0020】

別の好ましい実施態様において、請求項の成形造形物品は未充填である。

【0021】

1つの好ましい実施態様において、成形造形物品は、150ミル以上～2インチの厚さを有する平らに形成されたシートの形状である。

【0022】

本発明の成形製品は、PTTだけで作製された製品と同様かまたはより良い性質を有した。これは、ポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)ポリマーがPTTよりもかなり低い物理的および機械的性質を有するので、予想外である。従って、ポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)ポリマーを用いて、専門家は、最終製品の性質を著しく低下させずにエンジニアリングプラスチック成分中の未加工(green)含有量(再生可能な資源のパーセンテージ)を増加させることができる。さらに、特定のPTT成形製品の物理的性質は、本発明によってポリ(アルファ-ヒドロキシ酸)を用いて増加されうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本明細書において言及された全ての刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献は、それらの全体において参照によって組み込まれる。特に記載しない限り、本明細書中で用いられるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解される同じ意味を有する。対立する場合、定義を含めて本明細書が統括する。

【0024】

特に記載した場合を除き、登録商標は、大文字で示される。

【0025】

本明細書の材料、方法、および実施例は例示にすぎず、特に記載した場合を除き、限定

10

20

30

40

50

的であることを意図しない。本明細書に記載された方法および材料と同様なまたは同等の方法および材料を本発明の実施または試験において用いることができるが、適した方法および材料は本明細書に記載される。

【0026】

別記しない限り、全てのパーセンテージ、部、比等は重量による。

【0027】

量、濃度、または他の値またはパラメーターが範囲、好ましい範囲、または高い側の好ましい値および低い側の好ましい値のリストのいずれかとして与えられるとき、これは、範囲が別々に開示されているかどうかに関係なく、任意の範囲上限または好ましい値と任意の範囲下限または好ましい値との任意の対から形成されたすべての範囲を具体的に開示するものとして理解されなければならない。数値の範囲がここに記載される場合、別記しない限り、範囲は、それらの端点、および範囲内のすべての整数および分数を含めるものとする。範囲を規定する時に記載された特定の値に本発明の範囲を限定することを意図しない。

10

【0028】

用語「約」は範囲の値または端点を記載する時に用いられるとき、開示は、参照される特定の値または端点を含めることが理解されるべきである。

【0029】

本明細書中で用いられるとき、用語「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含める (includes)」、「含める (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」またはそれらの他の何れかの変型は、非限定的な包含を扱うものとする。例えば、一連の要素を含む方法 (process, method)、物品、または装置はそれらの要素だけに必ずしも制限されず、特に記載されていないかまたはかかる方法 (process, method)、物品、または装置に固有の他の要素を含めてもよい。さらに、特に異なって記載しない限り、「または (or)」は包括的な「または」を指し、限定的な「または」を指さない。例えば、条件 A または B は、以下の何れか 1 つによって満足させられる。A が真であり (または存在する) かつ B が偽である (または存在しない)、A が偽であり (または存在しない) かつ B が真である (または存在する)、A および B の両方が真である (か、または存在する)。

20

【0030】

「a」または「a n」の使用は、本発明の要素および成分を記載するために使用される。これは、単に便宜上のために、および本発明の一般的な意味を提供するために使用される。この説明は、1 つまたは少なくとも 1 つを含めるように読まれるべきであり、また、他の意味であることが明白でない限り、単数は複数を含める。

【0031】

本発明は、ポリマー組成物、溶融ブレンドされた混合物、およびポリマー組成物を含む成形造形物品に関する。ポリマー組成物および溶融ブレンドされた混合物は、ポリ(トリメチレンテレフタレート)とアルファ-ヒドロキシ酸のポリマーとを含む。アルファ-ヒドロキシ酸のポリマーの量は少なくとも約 2%、より好ましくは少なくとも約 5%、より好ましくは少なくとも約 10% である。アルファ-ヒドロキシ酸のポリマーの量は約 75% まで、別の実施態様において約 60% まで、さらに別の実施態様において約 50% まで、さらに別の実施態様において 50% 未満、もっとさらに別の実施態様において約 40% まで、さらに別の実施態様において約 25% までである。好ましくはポリ(トリメチレンテレフタレート)は約 98% まで、別の実施態様において好ましくは約 95% まで、さらに別の実施態様において好ましくは約 90% までの量において用いられる。それは好ましくは、少なくとも約 25%、別の実施態様において少なくとも約 40%、さらに別の実施態様において好ましくは少なくとも約 50%、さらに別の実施態様において 50% 超、さらに別の実施態様において少なくとも約 60%、さらに別の 1 つの実施態様において少なくとも約 75% の量において用いられる。前述の量は重量パーセンテージであり、それぞ

30

40

50

れ、ポリマー組成物および溶融ブレンドされたポリエステル混合物の全重量に基づいている。充填剤およびその他の添加剤が用いられない場合、同じパーセンテージが成形造形物品に適用されうる。便宜上、本発明のポリマー組成物は「P T T / P A H A ポリマー」と称されることもある。

【0032】

好みしい実施態様において、ポリマー組成物は、P T T のポリマー連続相と、ポリマー組成物または成形製品の全体にわたって分散された P A H A ポリマーを含むポリマー不連続相とを含む。この定義は具体的には、ポリマー組成物 / 成形製品中に分散されている1つまたは複数の他のポリマー、および存在しているその他の添加剤および成分を含める。

【0033】

ポリ(トリメチレンテレフタレート)またはP T T は、少なくとも70モル%のトリメチレンテレフタレート反復単位を含有するホモポリマーおよびコポリマーを包含することが意図される。好みしいポリ(トリメチレンテレフタレート)は、少なくとも85モル%、より好みしくは少なくとも90モル%、さらにより好みしくは少なくとも95または少なくとも98モル%、最も好みしくは約100モル%のトリメチレンテレフタレート反復単位を含有する。

【0034】

ポリ(トリメチレンテレフタレート)は概して、1,3-プロパンジオールおよびテレフタル酸 / ジエステルと任意の少量の他のモノマーとの酸触媒重縮合によって製造される。

【0035】

P T T がコポリマーであるとき、それは、他の単位を含有する反復単位を30モル%まで、好みしくは15モル%まで、より好みしくは10モル%まで、さらにより好みしくは5モル%まで、最も好みしくは2モル%まで含有することができる。これらの反復単位は好みしくは、4~12個の炭素原子を有するジカルボン酸(例えばブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ドデカン二酸、および1,4-シクロ-ヘキサンジカルボン酸)、テレフタル酸以外の8~12個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸(例えばイソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸)、および1,3-プロパンジオール以外の2~8個の炭素原子を有する直鎖、環状、および分岐状脂肪族ジオール(例えば、エタジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、および1,4-シクロヘキサンジオール)を含有する。

【0036】

ポリ(トリメチレンテレフタレート)は、少量の他のコモノマーを含有することができ、このようなコモノマーは通常、性質に著しい悪影響を与えないように選択される。このような他のコモノマーには、例えば、約0.2~5モル%の範囲のレベルの、5-ナトリウム-スルホイソフタレートがある。非常に少量の三官能性コモノマー、例えばトリメリト酸を粘度制御のために混入することができる。

【0037】

特定の好みしいポリ(トリメチレンテレフタレート)は、ポリマーを製造するために用いられた1,3-プロパンジオールが、再生可能な生物学的源を用いて発酵プロセスによって調製された1,3-プロパンジオールを含む(好みしくは実質的に含む)ポリ(トリメチレンテレフタレート)である。再生可能な供給源からの出発原料の具体的な実施例として、トウモロコシ供給原料などの生物学的および再生可能な資源から製造された供給原料を利用する、1,3-プロパンジオール(P D O)に対する生化学的経路が記載されている。例えば、グリセロールを1,3-プロパンジオールに変換することができる菌種は、種 *Klebsiella*、*Citrobacter*、*Clostridium*、および *Lactobacillus* に見出される。その技術は、米国特許第5633362号明細書、米国特許第5686276号明細書および米国特許第5821092号明細書など、いくつかの公開文献に開示されている。米国特許第5821092号明細書には、とり

10

20

30

40

50

わけ、組換え生物体を用いるグリセロールからの 1 , 3 - プロパンジオールの生物学的製造のための方法が開示されている。その方法は、 1 , 2 - プロパンジオールに対する特異性を有する、異種 *pdu* ジオール脱水酵素遺伝子で形質転換された大腸菌を導入する。形質転換大腸菌が炭素源としてグリセロールの存在下で成長させられ、 1 , 3 - プロパンジオールが培養培地から単離される。細菌および酵母の両方がグルコース（例えば、トウモロコシ糖）または他の炭水化物をグリセロールに変換することができる、これらの公開文献に開示された方法は、 1 , 3 - プロパンジオールモノマーの迅速な、安価で環境的に信頼できる供給源を提供する。

【 0038 】

上に記載および参照された方法によって製造されるような生物由来 1 , 3 - プロパンジオールは、プラントによって混入された大気の二酸化炭素からの炭素を含有し、それは 1 , 3 - プロパンジオールの製造のための供給原料を分解する。このようにして、本発明の場合において使用するために好ましい生物由来 1 , 3 - プロパンジオールは、再生可能な炭素だけを含有し、化石燃料系または石油系の炭素を含有しない。従って、生物由来 1 , 3 - プロパンジオールを利用するそれに基づいたポリ（トリメチレンテレフタレート）は、組成物中で用いられる 1 , 3 - プロパンジオールが、減少している化石燃料を消耗しないので環境への影響が少くなり、分解したとき、プラントによる使用のために大気へ炭素を再び放出する。

【 0039 】

好ましくは、反応体としてまたは反応体の成分として用いられる 1 , 3 - プロパンジオールは、ガスクロマトグラフ分析によって定量したとき、約 99 重量 % より大きい、より好ましくは約 99.9 重量 % より大きい純度を有する。特に好ましいのは、米国特許第 7 0 3 8 0 9 2 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 4 - 0 2 6 0 1 2 5 A 1 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 4 - 0 2 2 5 1 6 1 A 1 号明細書および米国特許出願公開第 2 0 0 5 - 0 0 6 9 9 9 7 A 1 号明細書に開示されたような精製 1 , 3 - プロパンジオールである。

【 0040 】

精製 1 , 3 - プロパンジオールは好ましくは、以下の特性を有する。

(1) 220 nm において紫外線吸収が約 0.200 未満、 250 nm において約 0.075 未満、 275 nm において約 0.075 未満、および / または

(2) 約 0.15 未満の L * a * b * " b * " 色値 (ASTM D 6290) 、および 270 nm において約 0.075 未満の吸光度を有する組成物、および / または

(3) 約 10 ppm 未満の過酸化物組成物、および / または

(4) 全有機不純物（ 1 , 3 - プロパンジオール以外の有機化合物）の濃度が、ガスクロマトグラフィによって測定したとき、約 400 ppm 未満、より好ましくは約 300 ppm 未満、さらにより好ましくは約 150 ppm 未満である。

【 0041 】

本発明のポリ（トリメチレンテレフタレート）の固有粘度は少なくとも約 0.5 dL / g 、好ましくは少なくとも約 0.7 dL / g 、より好ましくは少なくとも約 0.8 dL / g 、より好ましくは少なくとも約 0.9 dL / g 、最も好ましくは少なくとも約 1 dL / g である。本発明のポリエステル組成物の固有粘度は好ましくは約 2.5 dL / g まで、より好ましくは約 2 dL / g まで、さらにより好ましくは約 1.5 dL / g まで、最も好ましくは約 1.2 dL / g までである。

【 0042 】

ポリ（トリメチレンテレフタレート）およびポリ（トリメチレンテレフタレート）を製造するための好ましい製造技術は、米国特許第 5 0 1 5 7 8 9 号明細書、米国特許第 5 2 7 6 2 0 1 号明細書、米国特許第 5 2 8 4 9 7 9 号明細書、米国特許第 5 3 3 4 7 7 8 号明細書、米国特許第 5 3 6 4 9 8 4 号明細書、米国特許第 5 3 6 4 9 8 7 号明細書、米国特許第 5 3 9 1 2 6 3 号明細書、米国特許第 5 4 3 4 2 3 9 号明細書、米国特許第 5 5 1 0 4 5 4 号明細書、米国特許第 5 5 0 4 1 2 2 号明細書、米国特許第 5 5 3 2 3 3 3 号明

10

20

30

40

50

細書、米国特許第5532404号明細書、米国特許第5540868号明細書、米国特許第5633018号明細書、米国特許第5633362号明細書、米国特許第5677415号明細書、米国特許第5686276号明細書、米国特許第5710315号明細書、米国特許第5714262号明細書、米国特許第5730913号明細書、米国特許第5763104号明細書、米国特許第5774074号明細書、米国特許第5786443号明細書、米国特許第5811496号明細書、米国特許第5821092号明細書、米国特許第5830982号明細書、米国特許第5840957号明細書、米国特許第5856423号明細書、米国特許第5962745号明細書、米国特許第5990265号明細書、米国特許第6232511号明細書、米国特許第6235948号明細書、米国特許第6245844号明細書、米国特許第6255442号明細書、米国特許第6277289号明細書、米国特許第6281325号明細書、米国特許第6297408号明細書、米国特許第6312805号明細書、米国特許第6325945号明細書、米国特許第6331264号明細書、米国特許第6335421号明細書、米国特許第6350895号明細書、米国特許第6353062号明細書、米国特許第6437193号明細書、米国特許第6538076号明細書、米国特許第6841505号明細書および米国特許第6887953号明細書（その内容の全てを参照によって本願明細書に組み込む）に記載されている。
10

【0043】

本発明のポリエステルとして有用なポリ（トリメチレンテレフタレート）は、商標S0RONAとしてE.I.duPont de Nemours and Company, Wilmington, Delawareから、および商標CORTEERRAとしてShell Chemicals, Houston, Texasから市販されている。
20

【0044】

本発明の実施において用いられた重合アルファ-ヒドロキシ酸（「PAHA」）には、乳酸のポリマー（その立体特異性ダイマーL（-）ラクチドのポリマーなど）、グリコール酸（そのダイマー-グリコリドなど）、および2-ヒドロキシ酪酸などがある。また、用語「重合アルファ-ヒドロキシ酸」には、PLAと-カプロラクトン（2-オキセパン）および/または-カプロラクトン（5-エチル-2-オキソラノン）のコポリマーなどのPLAのコポリマーが含まれる。
30

【0045】

本発明の実施において用いられた好ましいポリ（乳酸）（PLA）は、好ましくは130～200の融点を有する、L（-）ラクチドから触媒的に調製された100%の生物由来ポリマーである。本発明の実施において用いられたPLAの固有粘度は好ましくは少なくとも約0.7dL/g、より好ましくは少なくとも約0.9dL/g、好ましくは約2.0dL/gまで、より好ましくは約1.6dL/gまでである。
30

【0046】

本発明を実施するために適したPLAは、Cargill, Inc., Minnetonka, MN（PLAポリマー4040Dなど）およびその他の供給元から入手可能である。
40

【0047】

PTT/PAHAポリマー組成物は、物理的ブレンドおよび溶融ブレンドなど、どんな公知の技術によって調製されてもよい。好ましくはPTTとPAHAとを溶融ブレンドおよび配合する。好ましくはPTTとPAHAとを混合し、ブレンドを形成するために十分な温度に加熱し、冷却したとき、ブレンドをペレットなどの造形物品に形成する。PTTとPAHAとを多くの異なった方法でブレンドに形成することができる。例えば、それらを（a）同時に加熱および混合する、（b）加熱する前に別個の機器内で予混合する、または（c）加熱し、次いで混合することができる。例として、ポリマーブレンドをトランスファーライン射出によって製造することができる。混合、加熱および形成は、押出機、バンパリーミキサ等のその目的のために設計された通常の装置によって行なわれてもよい。温度は、各成分の融点より高いが最低分解温度より低いのがよく、したがって、PAT
50

/ P A H A ポリマーのいずれかの特定の組成物のために調節されなければならない。温度は典型的に、本発明の特定の P T T と P A H A とに応じて、約 180 ~ 約 260 の範囲、好ましくは少なくとも約 230 およびより好ましくは約 250 までである。

【 0 0 4 8 】

成形造形物品は、 P T T / P A H A ポリマー組成物中にブレンドされたガラス（例えば、ガラス纖維）などの強化纖維材料を含有することができる。ガラスが P T T / P A H A ポリマーに含有される場合、乾燥ガラスを所望の比率において押出機に供給する。ポリマー組成物の重量に基づいたガラスの量は、ポリマー組成物の全て重量によって約 5 % ~ 約 70 %、好ましくは約 15 % ~ 約 60 %、より好ましくは約 20 % ~ 約 50 %、最も好ましくは約 30 % ~ 約 45 % である。

10

【 0 0 4 9 】

所期の最終用途の適用に応じて、ポリエスチル樹脂は、少量の他の熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂に通常に添加される公知の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、帶電防止剤、難燃剤、補助難燃剤などの安定剤、染料、および顔料などの着色剤、潤滑剤、可塑剤、核剤および無機充填剤を含有してもよい。もちろん、これらの添加剤は、本発明によって達成された利点に悪影響を与える量において使用されるべきでない。

【 0 0 5 0 】

ナイロン 6 またはナイロン 6 - 6 などのポリアミドを約 0.5 ~ 約 15 重量 % の少量で添加して本発明の組成物に対して性質（例えば強度）および加工性を改良することができる。

20

【 0 0 5 1 】

添加されてもよい無機充填剤は粉状または板状無機充填剤であってもよく、それらの必要とされる役目に応じて選択されうる。粉状充填剤には、カーボンブラック、黒鉛、ケイ酸塩、例えばシリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラス纖維、ガラス粉末、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、粘土、ケイソウ土およびウォラストナイト、金属酸化物、例えば酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモンおよびアルミナ、金属硫酸塩、金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウム、ならびに炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素および様々な金属粉末が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

米国特許第 6 2 4 5 8 4 4 号明細書に記載されたように好ましい核剤、核剤としてテレフタル酸一ナトリウム、ジカルボン酸一ナトリウムナフタレンおよびイソフタル酸一ナトリウムからなる群から選択されたジカルボン酸の一ナトリウム塩を好ましくは 0.005 ~ 2 重量 % 添加することができる。

30

【 0 0 5 3 】

例えば、通常の装置を用いてポリマー組成物を成形造形物品に製造することができる。本発明のポリマー組成物は、 P T T 自体の物理的性質の新規な変化をもたらす。

【 0 0 5 4 】

「成形造形物品」とは、

(a) (反応を有するかまたは有さない) 溶融射出成形方法（例えば、キャビティ内の射出圧縮成形、反応射出成形、および押出圧縮成形）によって金型内に形成された、

40

(b) プロー成形方法によって形成された、

(c) スラッシュ成形によって形成された、または

(d) 回転成形によって形成された

物品を意味する。

【 0 0 5 5 】

ファイバー（モノフィラメント、連続フィラメントおよびステープルなど）およびフィルムなどの押出物品は「成形造形物品」の定義から明確に除外される。

【 0 0 5 6 】

成形造形物品には、自動車および多くの他の適用において用いられる部品、ならびに約 150 ミル以上 ~ 約 2 インチの厚さを有する平らに形成されたシート材料など、あらゆる

50

タイプの造形製品を含める。

【0057】

以下の実施例は、本発明を説明する目的のために示され、限定的であることを意図しない。全ての部、パーセンテージ等は、別途指示しない限り重量による。

【実施例】

【0058】

材料

使用されたPTTは、1.02 dL/gの固有粘度を有するSORONAライトポリ(トリメチレンテレフタレート)(E.I.du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)であった。

10

【0059】

使用されたPLAは、Cargill, Inc., Minnetonka, MN製のPLAポリマー-4040Dポリ(乳酸)であった。

【0060】

ガラス纖維#3563が使用され、Pittsburgh Plate Glass Company, Pittsburgh PAから入手可能である。

【0061】

試験方法1 固有粘度の測定

ポリ(トリメチレンテレフタレート)およびPABAの固有粘度(IV)は、ASTM D5225-92に基づく自動化方法に従って19において0.4グラム/dL濃度において50/50重量%トリフルオロ酢酸/塩化メチレンに溶解されたポリマーについて、Viscotek Forced Flow Viscometer Y900(Viscotek Corporation, Houston, TX)で測定された粘度を用いて定量された。PTTによって測定されたIV値は、ASTM D4603-96に従って60/40重量%のフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン中で手動で測定されたIV値に相関された。米国特許第5840957号明細書も参照のこと。

20

【0062】

試験方法2 物理的性質の測定

成形物の物理的性質は、Instron Corp.引張試験機のモデル番号1125(Instron Corp., Norwood, MA)を用いて試験バーを用いて測定された。

30

【0063】

引張性質はASTM D-638によって測定され、曲げ性質はASTM 790によって測定された。

【0064】

実施例1~3および比較例A-射出成形

全て重量によってPTT/PLAポリマー組成物5%(実施例1)、10%(実施例2)、および20%(実施例3)を含有するポリマー組成物(ポリマー組成物の残余はPTTであった)を用いて、PTTとPLAとの混合物を調製し、配合および押し出し、ペレット化し、引張バーに成形した。比較例AはPLAが添加されていないPTTであり、対照標準として用いられ、従ってブレンディングを省いた。性質は表1および2に記載される。

40

【0065】

PTTのペレットを、最低16時間120の真空炉内で40マイクログラム未満/gポリマーの湿分に乾燥させた。PLAのペレットを、最低16時間80の真空炉内で40マイクログラム未満/gポリマーの湿分に乾燥させた。各ポリマーの乾燥されたペレットを炉から取り出し、室温に維持された窒素ブランケットを有する供給ホッパー中に所望の重量比において急速に落とした。

【0066】

ペレットを100g/分において28mm押出機(Warner-Flyter二軸ス

50

クリュータイプ 2 SK - 28 - W8D12V、model # 180 - 165、Ramsey NJ) に供給した。押出機を約 230 の温度において運転した。押出混合ポリマーを押し出し、ペレットに切断した。

【0067】

次に、ペレットを一軸スクリュー押出機内で 200 ~ 260 において再溶融し、射出成形方法を用いて金型内に押出した。得られた試験バーを室温の空气中で冷却し、次いで金型から取り出した。

【0068】

表 1 引張バーの性質、幅 0.506 インチ (12.9mm)、厚さ 0.123 ~ 0.126 インチ (3.12 ~ 3.20mm)。全てのデータセルは、5 つの試験された試料についての平均を示す。

10

実施例 (%PLA)	ヤング弾性率 (GPa)	最大応力 (MPa)	破断点歪の %
比較例 A (0%)	1.998	45.74	41.59
1 (5%)	2.055	45.77	70.69
2 (10%)	1.991	47.09	113.57
3 (20%)	2.094	47.75	121.38

【0069】

表 1 は、キャスト試料の破断点歪が、PLA を添加することによって実質的に増加し、PLA 含有量を増加させることによって増加することを示す。また、最大応力は、PLA 含有量を増加させることによってわずかに増加した。

20

【0070】

特に、インストロン試験バーなどの成形された形状の本発明の組成物は、魅力的な光沢を提供する真珠光沢を示した。この魅力的な光沢は、PLA 濃度が増加した時に増加した。

【0071】

実施例 4 ~ 6 および比較例 B ~ F

ガラス充填成形製品を実施例 1 ~ 3 および比較例 A のポリマー組成物を用いて作製した。ガラス纖維の量を表 2 に示されるように変えた。結果を以下に示す。

30

【0072】

表 2 ガラス纖維含有成形製品、インストロンデータ

実施例# (PLAの%)	ガラス (%) ^(a)	ヤング弾性率 (GPa)	破断点応力 (MPa)	破断点歪 (%)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)
比較例 A (0%)	30	8.7	96.5	2.3	8.1	168.5
	40	12	116.7	1.9	10.6	187.1
4 (5%)	30	8.4	91.1	2.3	8.0	170.2
	40	11.8	114.8	1.8	11.1	192.8
5 (10%)	30	9.2	91.1	2.3	8.3	168.8
	40	11.3	110.0	2.0	11.2	193.9
6 (20%)	30	9.6	91.5	2.1	8.8	159.2
	40	12.3	115.2	1.9	11.7	185.3

40

(a) PTT の重量に基づいたガラス纖維の %。ガラス纖維は Pittsburgh Plate Glass Company (Pittsburgh PA) から入手可能な # 3563 である。

【0073】

表 2 は、配合時にガラス充填組成物のブレンドが十分に行なわれたことを示す。驚くべ

50

きことに試料は同等の物理的性質を有した。これは、PLAがPTTよりもかなり低い物理的および機械的性質を有するので、予想外である。PLAを用いて、専門家は、最終製品の性質を著しく低下させずにエンジニアリングプラスチック成分中の未加工含有量（再生可能な資源のパーセンテージ）を増加させることができる。

【0074】

本発明の実施態様の前述の開示は、実例および説明の目的のために示された。完全であるかまたは開示された正確な形に本発明を限定することは意図されない。ここに記載された実施態様の多くの変形および改良は開示を考慮に入れて当業者には明白であろう。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）約25～約98重量%と、ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）約75～約2重量%とを含むポリマー組成物を含む成形造形物品。

2. （a）前記ポリ（トリメチレンテレフタレート）が前記ポリマー組成物の連続相を構成し、前記ポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）が前記ポリマー組成物の不連続相を構成し、（b）前記ポリマー組成物が、前記ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）少なくとも50重量%～約98重量%と、前記ポリマー組成物の重量に基づいて前記ポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）50重量%未満～約2重量%までとを含む、上記1に記載の成形造形物品。

3. 前記ポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）がポリ乳酸である、上記1に記載の成形造形物品。

4. 前記ポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）がポリ乳酸である、上記2に記載の成形造形物品。

5. 前記ポリ乳酸が生物由来ポリマーである、上記3に記載の成形造形物品。

6. 前記ポリ（トリメチレンテレフタレート）が、再生可能な生物学的源を用いて発酵プロセスによって調製された1,3-プロパンジオールを用いて製造される、上記1に記載の成形造形物品。

7. 前記ポリ（トリメチレンテレフタレート）が、再生可能な生物学的源を用いて発酵プロセスによって調製された1,3-プロパンジオールを用いて製造される、上記3に記載の成形造形物品。

8. 前記ポリ（トリメチレンテレフタレート）が、再生可能な生物学的源を用いて発酵プロセスによって調製された1,3-プロパンジオールを用いて製造される、上記4に記載の成形造形物品。

9. 前記ポリマー組成物の重量に基づいて約5重量%～約70重量%の充填剤を含有する、上記1に記載の成形造形物品。

10. （a）前記ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（トリメチレンテレフタレート）約25～約98重量%と、前記ポリマー組成物の重量に基づいてポリ（アルファ-ヒドロキシ酸）約75～約2重量%とを含むポリマー組成物を提供する工程と、

（B）前記ポリマー組成物から金型内で造形物品を形成する工程とを含む、上記1～9のいずれか一項に記載の成形造形物品を作製するための方法。

11. 前記造形物品を形成することが、前記ポリマー組成物を溶融射出成形することを含む、上記10に記載の方法。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 キュリアン ジョセフ ヴィー

アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホクシン ピープルズ ウェイ 209

(72)発明者 フェニヴェシ ギオルギー

アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン オークウッド ロード 224

(72)発明者 ゴッドウィン リチャード イー

アメリカ合衆国 デラウェア州 19805 ウィルミントン ロビンズ プレイス 1724

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2003-171536 (JP, A)

特開2004-300197 (JP, A)

特開2006-233121 (JP, A)

特開2005-200593 (JP, A)

特開2007-204690 (JP, A)

特開2004-190026 (JP, A)

米国特許第5216050 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14