

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-514042  
(P2007-514042A)

(43) 公表日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04	4J002
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	ZBP
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2006-544079 (P2006-544079)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・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、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日 平成16年12月8日 (2004.12.8)	
(85) 翻訳文提出日 平成18年6月12日 (2006.6.12)	
(86) 國際出願番号 PCT/US2004/041695	
(87) 國際公開番号 WO2005/059031	
(87) 國際公開日 平成17年6月30日 (2005.6.30)	
(31) 優先権主張番号 60/529,208	
(32) 優先日 平成15年12月12日 (2003.12.12)	
(33) 優先権主張国 米国(US)	(74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一 (74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】強靭化ポリ(乳酸)組成物

## (57) 【要約】

ポリ(乳酸)と耐衝撃性改良剤とを含む強靭化ポリ(乳酸)樹脂組成物であって、耐衝撃性改良剤が、(a)エチレンと、(b)式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $\text{R}^1$ は、水素、または2~8個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ は、メチル、エチル、またはブチルなど1~8個の炭素原子のアルキル基である)と、(c)式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $\text{R}^3$ は、水素、またはメチルなど1~6個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^4$ はグリシジルである)とのモノマーから作製されたエチレンコポリマーを含む組成物。エチレンコポリマーは、さらに一酸化炭素モノマーから作製することができる。組成物は、1つまたは複数のエチレン/アクリレートおよび/またはエチレン/ビニルエステルポリマー、イオノマー、およびカチオン性グラフト化剤をさらに含むことができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリ(乳酸)組成物であって、

(i) 約60～約97重量パーセントのポリ(乳酸)と、

(ii) 約3～約40重量パーセントの耐衝撃性改良剤とを含み、耐衝撃性改良剤が、  
(a) 約20～約95重量パーセントのエチレンと、

(b) 約3～約70重量パーセントの式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$  の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $\text{R}^1$ は、水素、または1～8個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ は、1～8個の炭素原子のアルキル基である)と、

(c) 約0.5～約25重量パーセントの式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$  の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $\text{R}^3$ は、水素、または1～6個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^4$ は、グリシジルである)とを共重合することから誘導されたエチレンコポリマーを含み、

前記ポリ(乳酸)および前記耐衝撃性改良剤の重量パーセントが前記ポリ(乳酸)および前記耐衝撃性改良剤の全重量を基準にしたものであることを特徴とする組成物。

## 【請求項 2】

(a) が約20～約90重量パーセントのエチレンであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 3】

(a) が約40～約90重量パーセントのエチレンであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 4】

(a) が約50～約80重量パーセントのエチレンであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 5】

(b) が約20～約35重量パーセントの式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$  の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $\text{R}^1$ は、水素、または1～8個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ は、1～8個の炭素原子のアルキル基である)であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 6】

(c) が約3～約17重量パーセントの式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$  の少なくとも1つのオレフィン(式中、 $\text{R}^3$ は、水素、または1～6個の炭素原子のアルキル基であり、 $\text{R}^4$ はグリシジルである)であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記エチレンコポリマーが、さらに(d)0～約20重量パーセントの一酸化炭素を共重合することから誘導されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 8】

(b) がアクリル酸ブチルであり、(c)がメタクリル酸グリシジルであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記耐衝撃性改良剤(ii)が、前記耐衝撃性改良剤の全重量を基準にして約1～約75重量パーセントの1つまたは複数のイオノマーをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記耐衝撃性改良剤(ii)が、前記耐衝撃性改良剤の全重量を基準にして10～50重量パーセントの1つまたは複数のイオノマーをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記耐衝撃性改良剤(ii)が、前記耐衝撃性改良剤の全重量を基準にして約50重量パーセントまでの、エチレンおよびアクリル酸エステル、または酢酸ビニルの1つまたは

10

20

30

40

50

複数のコポリマーをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

1つまたは複数のカチオン性グラフト化触媒をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記カチオン性グラフト化触媒が、炭化水素モノ-、ジ-、またはポリカルボン酸の塩からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記カチオン性グラフト化触媒が、オクタン酸第一スズ、ステアリン酸亜鉛、および二酢酸亜鉛のうちの1つまたは複数であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の組成物。 10

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載の組成物を含むことを特徴とする成形品。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の組成物を含むことを特徴とする押出品。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の組成物を含むことを特徴とする熱成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、グリシジル基を含むランダムエチレンコポリマーで強靭化された熱可塑性ポリ(乳酸)組成物に関する。組成物は、エチレン/アクリレートポリマー、イオノマー、および/またはグラフト化触媒のうちの1つまたは複数をさらに含むことができる。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリ(乳酸)(すなわち、PLA)は、石油以外の天然供給源から生物学的に誘導することができ、生分解性である。しかし、脆性や遅い結晶化などの物理的制限は、PLAが多数の用途で許容可能な程度の韌性を有する物品に容易に射出成形されるのを妨げる。

【0 0 0 3】

本発明では、ポリ(乳酸)組成物が、許容可能なレベルの韌性を有する様々な物品に容易に溶融加工されることを可能にするポリ(乳酸)用の強靭化剤を得ることが望ましい。 30

【0 0 0 4】

(特許文献1)は、PLAおよび改質オレフィン化合物を含むポリ(乳酸)樹脂組成物を開示している。これらの改質オレフィン化合物の例は、ポリスチレン、ポリ(ジメチルメタクリレート)などでグラフトされたエチレン-メタクリル酸グリシジルコポリマー、ならびに無水マレイン酸およびマレイミドでグラフトされたエチレンおよび-オレフィンのコポリマーである。

【0 0 0 5】

【特許文献1】特開平9-316310号公報

【特許文献2】米国特許第3,264,272号明細書

【特許文献3】米国特許第4,187,358号明細書

【特許文献4】米国特許第4,912,167号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

簡潔に述べると、本発明の一態様によれば、ポリ(乳酸)組成物であって、

(i) 約60~約97重量パーセントのポリ(乳酸)と、

(ii) 約3~約40重量パーセントの耐衝撃性改良剤とを含み、耐衝撃性改良剤が、

(a) 約20~約95重量パーセントのエチレンと、

(b) 約3~約70重量パーセントの式 $C H_2 = C (R^1) CO_2 R^2$ の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $R^1$ は、水素、または1~8個の炭素原子のアルキル基であり、

$R^2$  は、1～8個の炭素原子のアルキル基である)と、

(c) 約0.5～約25重量パーセントの式 $C H_2 = C (R^3) CO_2 R^4$  の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $R^3$  は、水素、または1～6個の炭素原子のアルキル基であり、 $R^4$  は、グリシジルである)とを共重合することから誘導されたエチレンコポリマーを含み、

ポリ(乳酸)および耐衝撃性改良剤の重量パーセントがポリ(乳酸)および耐衝撃性改良剤の全重量を基準にしたものである組成物が提供されている。

#### 【0007】

本発明の別の態様によれば、上記のコポリマー組成物(a)～(c)へのモノマーの添加が行われ、エチレンコポリマーがさらに(d)0～約20重量パーセントの一酸化炭素を共重合することから誘導される。  
10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0008】

本発明は、ポリ(乳酸)および耐衝撃性改良剤を含む強靭化熱可塑性組成物である。耐衝撃性改良剤は、ランダムエチレンコポリマー、および任意選択的に他の強靭化剤を含む。  
。

#### 【0009】

本発明では、「ポリ(乳酸)」(「PLA」)という用語は、ポリ(乳酸)ホモポリマー、ならびに数平均分子量が3,000～1,000,000、または好ましくは10,000～700,000、またはより好ましくは20,000～600,000である乳酸、またはその誘導体、およびその混合物から誘導された繰返し単位を少なくとも50モルパーセント含むコポリマーを指す。好ましくは、本発明で使用するポリ(乳酸)は、乳酸またはその誘導体から誘導された(例えば、それによって作製された)繰返し単位を少なくとも70モルパーセントを含む。本発明に使用するポリ(乳酸)ホモポリマーおよびコポリマーを、d-乳酸、l-乳酸、またはその混合物から誘導することができる。2つ以上のポリ(乳酸)ポリマーの混合物を使用することができる。ポリ(乳酸)は、通常は「ラクチド」と呼ばれる乳酸の環状二量体エステルの触媒開環重合によって調製される。その結果、ポリ(乳酸)は「ポリラクチド」とも呼ばれる。ポリ(乳酸)は、細菌などの生物によって作製することも、またはトウモロコシ、サツマイモなどを含む植物から単離することもできる。このような生物によって作製されたポリ(乳酸)は、合成されたものより高い分子量を有することができる。  
20  
30

#### 【0010】

乳酸のコポリマーは、通常はラクチドまたは別の乳酸誘導体と1つまたは複数の環状エステルおよび/または環状二量体エステルの触媒共重合によって調製される。典型的なコモノマーは、グリコリド(1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)、グリコール酸の環状二量体エステル； -ジメチル- -プロピオラクトン、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパン酸の環状エステル； -ブチロラクトン、3-ヒドロキシ酪酸の環状エステル、 -バレロラクトン、5-ヒドロキシペンタン酸の環状エステル； -カプロラクトン、6-ヒドロキシヘキサン酸の環状エステル、および2-メチル-6-ヒドロキシヘキサン酸、3-メチル-6-ヒドロキシヘキサン酸、4-メチル-6-ヒドロキシヘキサン酸、3,3,5-トリメチル-6-ヒドロキシヘキサン酸などそのメチル置換誘導体のラクton、12-ヒドロキシデカン酸の環状エステル、ならびに2-p-ジオキサン、2-(2-ヒドロキシエチル)-グリコール酸の環状エステルである。コハク酸、アジピン酸、およびテレフタル酸、ならびにエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、および1,4-ブタンジオールなど、脂肪族および芳香族の二酸、ならびにジオールモノマーを使用することもできる。コポリマーは、生物によって作製することも、または上記に記述する植物から単離することもできる。PLAは、使用するPLAおよび耐衝撃性改良剤の全量を基準にして、好ましくは約60～約97重量パーセント、またはより好ましくは約70～95重量パーセント、またはさらに好ましくは約80～約90重量パーセントの本発明の組成物を含む。  
40  
50

## 【0011】

本明細書では、「エチレンコポリマー」という用語は、エチレンおよび少なくとも2つの追加のモノマーから誘導された(例えば、それから作製された)ポリマーを指す。

## 【0012】

本発明で使用するエチレンコポリマー耐衝撃性改良剤は、(a)エチレン；(b)式 $C H_2 = C (R^1) CO_2 R^2$ の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $R^1$ は、水素、または1~8個の炭素原子のアルキル基であり、 $R^2$ は、メチル、エチル、またはブチルなど1~8個の炭素原子のアルキル基である)；および(c)式 $C H_2 = C (R^3) CO_2 R^4$ の1つまたは複数のオレフィン(式中、 $R^3$ は、水素、またはメチルなど1~6個の炭素原子のアルキル基であり、 $R^4$ はグリシジルである)のモノマーを重合することによって作製される少なくとも1つのランダムポリマーである。好ましいモノマー(b)は、アクリル酸ブチルである。アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソ-ブチル、およびアクリル酸sec-ブチルのうちの1つまたは複数を使用することができます。好ましいエチレンコポリマーは、エチレン、アクリル酸ブチル、およびメタクリル酸グリシジルから誘導され、E B A G M Aと呼ばれる。モノマー(a)から誘導される繰返し単位は、エチレンコポリマーの全重量の約20~約95重量パーセントを含み、または好ましくは約20~約90重量パーセント、またはより好ましくは約40~約90重量パーセントを含み、または最も好ましくは約50~80重量パーセントを含む。モノマー(b)から誘導される繰返し単位は、エチレンコポリマーの全重量の好ましくは約3~約70重量パーセント、またはより好ましくは約3~約40重量パーセント、またはさらに好ましくは約15~約35重量パーセント、または一層好ましくは約20~約35重量パーセントを含む。モノマー(c)から誘導される繰返し単位は、エチレンコポリマーの全重量の好ましくは約0.5~約2.5重量パーセント、またはより好ましくは約2~約20重量パーセント、またはさらに好ましくは約3~約17重量パーセントを含む。

## 【0013】

上記のモノマー(a)~(c)から誘導されるエチレンコポリマーは、さらに(d)一酸化炭素(CO)モノマーから誘導することができる。一酸化炭素から誘導される繰返し単位が存在する場合、エチレンコポリマーの全重量の好ましくは約20重量パーセントまでを含み、またはより好ましくは約3~約15重量パーセントを含む。

## 【0014】

本発明の組成物で使用するエチレンコポリマーは、ラジカル重合開始剤の存在下、高温、好ましくは約100~約270、より好ましくは約130~約230で、高圧、好ましくは少なくとも70MPa、より好ましくは約140~約350MPaでの上記のモノマーの直接重合によって調製することができるランダムコポリマーである。エチレンコポリマーは、チューブラー法、オートクレーブ、またはその組合せ、あるいは他の適切な方法を用いて調製することもできる。エチレンコポリマーは、重合中混合が不十分であるため、または重合の過程中モノマー濃度が可変であるため、ポリマー鎖全体にわたって繰返し単位組成中で完全には均一でないことがある。エチレンコポリマーをグラフトせず、またはその他の方法で重合後に改質する。

## 【0015】

本発明で使用する耐衝撃性改良剤は、エチレン、およびアクリル酸エチルやアクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル、または酢酸ビニルなどのビニルエステルの1つまたは複数のコポリマーをさらに含むことができる。エチレンおよびアクリル酸エステルまたは酢酸ビニルのコポリマーを使用する場合、耐衝撃性改良剤の全重量を基準にして好ましくは約1~約50重量パーセント、またはより好ましくは約5~約40重量パーセント、またはさらに好ましくは約10~約30重量パーセントで存在する。

## 【0016】

本発明で使用する耐衝撃性改良剤は、少なくとも1つのオプションのイオノマー強靭化剤をさらに含むことができる。イオノマーは、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カドミウム、スズ(II)、コバルト(II)、アンチモン(II)などの2価金属カチオン、ま

10

20

30

30

40

50

たはナトリウムもしくはリチウムなどで中和または部分中和させたカルボキシル基を含むポリマーを意味する。イオノマーの例は、米国特許公報（特許文献2）、および米国特許公報（特許文献3）に記載されている。適切なカルボキシル基を含むポリマーの例には、エチレン／アクリル酸コポリマーおよびエチレン／メタクリル酸コポリマーが含まれるが、これらに限定されない。カルボキシル基を含むポリマーは、アクリル酸ブチルに限定されないがこれなど1つまたは複数の追加のモノマーから誘導することもできる。亜鉛（II）塩は、好ましい中和剤である。イオノマーは、本願特許出願人から商標サーリン（Surlyn）（登録商標）で市販されている。イオノマーを使用する場合、耐衝撃性改良剤の全重量を基準にして好ましくは約1～約75重量パーセント、またはより好ましくは約5～約60重量パーセント、またはさらに好ましくは約10～約50重量パーセントで存在する。  
10

#### 【0017】

本発明の組成物は、少なくとも1つのオプションのグラフト化触媒をさらに含むことができる。グラフト化触媒は、米国特許公報（特許文献4）に記載されている。グラフト化触媒は、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、および $\text{Zn}^{2+}$ などの触媒カチオンの供給源である。適切なグラフト化触媒には、酢酸やステアリン酸などの炭化水素モノ-、ジ-、またはポリカルボン酸の塩が含まれるが、これらに限定されない。炭酸塩などの無機塩を使用することもできる。好ましいグラフト化触媒の例には、オクタン酸第一スズ、ステアリン酸亜鉛、炭酸亜鉛、および二酢酸亜鉛（水和物または無水物）が含まれるが、これらに限定されない。グラフト化触媒を使用する場合、ポリ（乳酸）および耐衝撃性改良剤の100重量部当たり約0.01～約3重量部を含むことが好ましい。  
20

#### 【0018】

本発明の組成物は、任意選択的に約0.5～約5重量パーセントの可塑剤；約0.1～約5重量パーセントの酸化防止剤および安定剤；約3～約40重量パーセントの充填剤；約5～約40重量パーセントの補強剤；約0.5～約10重量パーセントのナノコンポジット補強剤；および/または約1～約40重量パーセントの難燃剤など他の添加剤をさらに含んでもよい。適切な充填剤の例には、ガラス纖維、および沈降 $\text{CaCO}_3$ 、タルク、ウォラストナイトなどの鉱物が含まれる。

#### 【0019】

本発明の一実施形態では、ポリ（乳酸）およびエチレンコポリマーを、肉眼で見て均質に分散され、射出成形時に離層しなくなるまで溶融ブレンドすることによって、組成物を調製する。他の材料（例えば、エチレン-アクリレートコポリマー、イオノマー、グラフト化剤、および他の添加剤）を、ポリ（乳酸）-エチレンコポリマーマトリックス中に均質に分散することもできる。当技術分野で知られている任意の溶融混合方法を使用して成分材料を組み合わせることによって、ブレンドを得ることができる。例えば、1) 単軸または二軸押出機、ブレンダ、ニーダ、バンパリーミキサ、ロールミキサなどの溶融ミキサーを使用して、成分材料を均質になるまで混合して、樹脂組成物を与えることができ、あるいは2) 成分材料の一部分を溶融ミキサー中に混合し、成分材料の残部を続いて添加し、さらに均質になるまで溶融混合する。  
30

#### 【0020】

適切な任意の溶融加工技法を使用して、本発明の組成物を物品に成形することができる。射出成形、押出成形、ブロー成形、射出ブロー成形など、当技術分野で周知の多用される溶融成形方法は、好ましい。本発明の組成物を、押出によってフィルムおよびシートに形成して、流延およびプローフィルムとともに調製することができる。これらのシートをさらに、組成物を加工する際に溶融物から、または後半の段階で延伸することができる物品および構造に熱成形することができる。本発明の組成物を使用して、組成物を加工する際に溶融物から、または後半の段階で延伸することができる纖維およびフィラメントを形成することができる。本発明の組成物から形成することができる物品の例には、ノブ、ボタン、使い捨て食器、熱成形可能なシーティングなどが含まれるが、これらに限定されない  
40

い。

【実施例】

【0021】

コンパウンド：実施例の組成物は、2つのハードワーキングセグメント、続いて真空ポートおよびツインホールダイを含むスクリュー設計を有する28mmまたは30mm同方向回転ワーナーアンドフライダー（Werner & Pfeiderer）二軸押出機でコンパウンドすることによって調製した。ストランドカッタによって切断する前に、溶融材料を水焼入れ槽に吐出した。

【0022】

成形：6オンスの往復スクリュー成形機を用いて、スクリュー速度60rpm、速い射出速度、背圧50psiで、ASTM金型に成形を行い、1枚の1/8インチ引張試験片、および2枚の5インチ×1/8インチの曲げ試験片を作製した。

【0023】

ノッチ付アイソッド衝撃強さ測定をASTM D256に従って行った。1/8インチの曲げ試験片をそれぞれ半分に切断し、それぞれ半分の真中にノッチを付け、試験した。

【0024】

下記の実施例で使用するPLAは、1:1のTFA/塩化メチレン中0.4g/デカリットル、23で測定して内部粘度が1.49のポリ(乳酸)ホモポリマーを指す。通常の市販添加剤を少量含有する。

【0025】

EBAGMA-5は、66.75重量パーセントのエチレン、28重量パーセントのアクリル酸n-ブチル、および5.25重量パーセントのメタクリル酸グリシジルから誘導されたエチレン/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸グリシジルターポリマーである。ASTM方法D1238によって測定して、メルトイインデックスが12g/10分である。

【0026】

EBAGMA-12は、66重量パーセントのエチレン、22重量パーセントのアクリル酸n-ブチル、および12重量パーセントのメタクリル酸グリシジルから誘導されたエチレン/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸グリシジルターポリマーである。ASTM方法D1238で測定して、メルトイインデックスが8g/10分である。

【0027】

EBAGMA-17は、63重量パーセントのエチレン、20重量パーセントのアクリル酸n-ブチル、および17重量パーセントのメタクリル酸グリシジルから誘導されたエチレン/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸グリシジルターポリマーである。ASTM方法D1238で測定して、メルトイインデックスが15g/10分である。

【0028】

E/GMAは、98.2重量パーセントのエチレンおよび1.8重量パーセントのメタクリル酸グリシジルから誘導されたエチレン/メタクリル酸グリシジルコポリマーである。

【0029】

E/BAは、27重量パーセントのアクリル酸ブチルおよび73重量パーセントのエチレンから誘導されたエチレン/アクリル酸ブチルコポリマーである。

【0030】

EPDMは、68重量パーセントのエチレン、28重量パーセントのプロピレン、および4重量パーセントの1,3-ヘキサジエンから誘導されたポリマーであり、250におけるムーニー粘度ML<sub>4</sub>が35である。

【0031】

EVAsは、60重量パーセントのエチレンおよび40重量パーセントの酢酸ビニルから誘導されたエチレン/酢酸ビニルコポリマーであり、メルトイインデックスが重量2.16kgで190において4.0である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

イオノマーは、67重量パーセントのエチレン、24重量パーセントのアクリル酸n-ブチル、および9重量パーセントのメタクリル酸から誘導され、亜鉛で35%中和されたターポリマーを指す。

## 【0033】

S<sub>n</sub>O<sub>c</sub>t<sub>2</sub>は、オクタン酸第一スズである。

## 【0034】

(比較例1～5)

表1に示す各比較例用の材料をそれぞれ、二軸押出機を用いて、バレルおよびダイを約190、200rpm、および約30～約40ポンド/時に設定してコンパウンドした。溶融温度は、約225～232であった。得られた組成物をASTM試験片に成形し、そのノッチ付アイゾッドの耐衝撃性を決定した。表1の材料量は、組成物の全重量を基準にした重量パーセントで示されている。

## 【0035】

## 【表1】

表1

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PLA	100	80	80	80	80
E/GMA	--	20	--	10	--
E/BA	--	--	20	--	--
EPDM	--	--	--	10	--
イオノマー	--	--	--	--	20
ノッチ付アイゾッド (J/m)	31.0	56.6	68.4	58.2	79

10

20

30

(実施例1～7)

## 【0036】

表1に示す各比較例用の材料をそれぞれ、二軸押出機を用いて、バレルおよびダイを約170、150rpm、および約25ポンド/時に設定してコンパウンドした。溶融温度は、約205～228であった。得られた組成物をASTM試験片に成形し、そのノッチ付アイゾッドの耐衝撃性を決定した。表2の材料量は、組成物の全重量を基準にした重量パーセントで示す。

## 【0037】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
PLA	95	90	80	80	80	70	60
EBAGMA-17	5	10	--	--	20	30	40
EBAGMA-5	--	--	20	--	--	--	--
EBAGMA-12	--	--	--	20	--	--	--
ノッチ付アイゾッド (J/m)	39.5	51.8	122.8	154.9	176.2	752.9	619.4

(実施例8～12)

【0038】

表3に示す各実施例用の材料をそれぞれ、二軸押出機でコンパウンドした。バレルおよびダイを、実施例8および9の場合は約170に、実施例10～12の場合は約180に設定した。押出機を、実施例8および9の場合は約150 rpmで、実施例10～12の場合は約200 rpmで操作した。実施例8は約30ポンド/時で、実施例9は約40ポンド/時で、実施例10は約30ポンド/時で、および実施例11および12で約50ポンド/時で実施した。得られた組成物をASTM試験片に成形し、そのノッチ付アイゾッドの耐衝撃性を決定した。表3の材料量は、組成物の全重量を基準にした重量パーセントで示す。

【0039】

【表3】

表3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
PLA	80	80	80	90	80
EBAGMA-17	10	10	20	--	--
EBAGMA-12	--	--	--	10	20
EVA	10	--	--	--	--
イオノマー	--	10	--	--	--
SnOct <sub>2</sub>	--	--	0.001	0.001	0.001
ノッチ付アイゾッド (J/m)	154.9	1388.4	400.5	57.7	102.5

【0040】

したがって、本発明によれば、本明細書の上記に記載する目的および利点を完全を満たす強靭化ポリ(乳酸)組成物が提供されていることは明らかである。本発明を特定のその実施形態と一緒に記述したが、代替形態、修正形態、および変形形態の多くは、当業者に明らかであることは自明である。したがって、添付の特許請求の趣旨および幅広い範囲内に入るこのような代替形態、修正形態、および変形形態をすべて包含するものとする。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.  
PCT/US2004/041695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L67/04

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)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/101642 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY; FLEXMAN, EDMUND, A) 25 November 2004 (2004-11-25) the whole document	1-17
Y	WO 00/23520 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 27 April 2000 (2000-04-27) claims; examples	1-17
Y	WO 03/082980 A (MITSUI CHEMICALS, INC; DUPONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD; OBUCHI,) 9 October 2003 (2003-10-09) examples	1-17
A	WO 03/014224 A (TORAY INDUSTRIES, INC; OHME, HIROYUKI; KUMAZAWA, SADANORI; KUMAKI, JIR) 20 February 2003 (2003-02-20) table 8	1-17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt 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	Date of mailing of the international search report
3 March 2005	11/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2286 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Zeslawski, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Intern	Application No	
		PCT, us	2004/041695	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2004101642 A	25-11-2004	US WO	2004230001 A1 2004101642 A1	18-11-2004 25-11-2004
WO 0023520 A	27-04-2000	WO	0023520 A1	27-04-2000
WO 03082980 A	09-10-2003	EP WO JP	1490435 A1 03082980 A1 2004002773 A	29-12-2004 09-10-2003 08-01-2004
WO 03014224 A	20-02-2003	JP EP WO JP JP JP	2003138119 A 1445282 A1 03014224 A1 2003113298 A 2004242803 A1 2003286402 A 2003286400 A 2003301097 A	14-05-2003 11-08-2004 20-02-2003 18-04-2003 02-12-2004 10-10-2003 10-10-2003 21-10-2003

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,L,U,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エドムンド アーサー フレックスマン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレストフィールド ロード 1  
0

F ターム(参考) 4J002 BB072 BB233 CD192 CF181 EG046

4J200 AA04 AA28 BA03 BA05 BA14 DA17 EA07 EA21