

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4976138号
(P4976138)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02 Z B P

C O 8 L 67/04 (2006. 01)

C O 8 L 67/04

C O 8 L 33/12 (2006. 01)

C O 8 L 33/12

請求項の数 6 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2006-547159 (P2006-547159)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成16年12月17日 (2004. 12. 17)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2007-515544 (P2007-515544A)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 0 テネシー州
(43) 公表日	平成19年6月14日 (2007. 6. 14)		キングスポート ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/042436		イブ サウス 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02005/063886	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成17年7月14日 (2005. 7. 14)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成19年10月23日 (2007. 10. 23)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/531, 739		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成15年12月22日 (2003. 12. 22)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	10/999, 475	(74) 代理人	100102990
(32) 優先日	平成16年11月30日 (2004. 11. 30)		弁理士 小林 良博
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
前置審査			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたレオロジーを有する生分解性ポリマーの相容化ブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリマーブレンドの総重量の基づき、2 0 ~ 3 1 重量%の、0 未満のガラス転移温度を有する、脂肪族 - 芳香族コポリエステルから選ばれた、少なくとも 1 種の軟質生分解性ポリマー (A) ;

(B) ポリマーブレンドの総重量に基づき、6 9 ~ 8 0 重量%の、1 0 より高いガラス転移温度を有する、ポリ乳酸から選ばれた、少なくとも 1 種の硬質生分解性ポリマー (B) ; 並びに

(C) ポリマーブレンドの総重量に基づき、0 . 2 5 ~ 5 重量%の、メチルメタクリレート及びグリシジルメタクリレートモノマーからなるポリアクリレートから選ばれた、少なくとも 1 種の相容化剤 (C) ;

を含んでなり、ポリマー (A) 及び (B) のそれぞれよりも高いゼロ剪断熔融粘度を有するポリマーブレンド。

【請求項 2】

前記ポリマー (A) / ポリマー (B) の比が 1 : 3 である請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 3】

前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが

(1) テレフタル酸残基 3 5 ~ 6 5 モル%とアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基の組合せ 6 5 ~ 3 5 モル%を含む芳香族ジカルボン酸残基 ; 及び

(2) 1, 4 - ブタンジオールからなるジオール残基
からなる請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 4】

前記ポリマー (A) / ポリマー (B) の比が 1 : 3 である請求項 3 に記載のブレンド。

【請求項 5】

請求項 1 又は 3 に記載のポリマーブレンドを含むフィルム及びシート。

【請求項 6】

請求項 1 又は 3 に記載のポリマーブレンドを含む成形又は二次成形製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は一般に、生分解性ポリマーブレンドに関する。好ましくは、本発明は、相容化剤 (compatibilizer) で処理された場合に改善された加工性を有するブレンドを生じるような、生分解性ポリエステル及びポリエステルアミドのような 2 種のバイオポリマーのブレンドに関する。本発明の生分解性ポリマーブレンドは、多くの用途に適合であることができる。

【背景技術】

【0002】

生分解性材料は、微生物触媒分解反応によってポリマーサイズがモノマー又は短鎖へと減少されることによって強度が低下される成分を含み、その後これらのモノマー又は短鎖は微生物によって同化される。好気的環境においては、これらのモノマー又は短鎖は最終的に CO_2 、 H_2O 及び新しい細胞バイオマスに酸化される。嫌気的環境においては、モノマー又は短鎖は最終的に CO_2 、 H_2O 、アセテート、メタン及び細胞バイオマスに酸化される。生分解が上手くいくには、生分解性材料と活性微生物個体群又は活性微生物個体群によって生成された酵素との間に直接的な物理的接触が確立されなければならない。本発明のフィルム及びブレンドの分解に有用な活性微生物個体群は一般に、流入液 (廃液流) 中のセルロース材料が多い任意の都市下水又は工場下水処理設備から得ることができる。更に、生分解が上手くいくには、適当な pH、温度、酸素濃度、適切な栄養素及び水分レベルのような、いくつかの最小物理化学的要件が満たされることが必要である。

20

【0003】

バイオポリマーに対する需要に応じて、環境中に廃棄された場合に生分解することが示された多数の新しいバイオポリマーが開発された。

30

【0004】

現在知られているバイオポリマーは、独特の特性、利点及び弱点を有する。例えば、一部のバイオポリマーは強いが、極めて硬質 (rigid) で脆い。このため、これらのバイオポリマーは、軟質 (又は柔軟な) (flexible) シート又はフィルムが求められる場合には、例えば、良好な屈曲及び折り畳み能力を必要とするラップ、バッグ並びに他の包装材料の製造に使用するためには、良い候補とならない。他のバイオポリマーに関しては、フィルムはそれらからブロー成形できないと考えられている。

【0005】

40

他方、PCL 及び現在市販されているある種の脂肪族芳香族ポリエステルのようなバイオポリマーは、直前に記載したより硬質 (rigid) のバイオポリマーに比較して何倍も軟質 (flexible) である。しかし、それらは融点が比較的低く、従って、新たに加工され且つノ又は熱に暴露される場合に自己接着性となる傾向がある。それらはフィルムに容易にブロー成形可能ではあるが、このようなフィルムは、スプールに巻かれる場合に自己接着する傾向があるので、大規模に加工するのは困難である。スプールに巻くことは、販売並びに他の場所及び会社への輸送のために典型的には必要である。このようなフィルムの自己接着性 (又は「粘着」) を抑えるために、シリカ又は他の充填剤の混和が典型的には必要である。フィルムのブロー成形に関する前記例が示すように、比較的高粘度の製品の成形、押出及二次成形もまた、極めて困難である。

50

【 0 0 0 6 】

成形品、押出品又は二次成形品の別の重要な基準は、温度安定性である。「温度安定性」は、輸送又は貯蔵の間に生じる可能性のある高温若しくは低温又は広い範囲の温度への暴露時でも望ましい性質を維持する能力である。例えば、より軟質のバイオポリマーの多くは、室温よりかなり高い温度に加熱された場合には柔軟 (s o f t) 且つ粘着性 (s t i c k y) になる傾向があり、従って、望ましい包装特性を維持するそれらの能力が損なわれる可能性がある。他のポリマーは、氷点 (即ち、 0) よりかなり低い温度まで冷却されると、硬質で脆くなる (r i g i d a n d b r i t t l e) 可能性がある。従って、単一のホモポリマー又はコポリマーは単独では、広い温度範囲内において十分な安定性を有することができない。

10

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 7 】

前述の点を考慮に入れると、既存のバイオポリマーに比較して広範な温度範囲わたって増大した温度安定性と共に良好な強度及び耐衝撃性を有する成形品、押出品又は二次成形品に容易に形成できる、改善された加工性を有するバイオポリマーブレンドを提供できれば、当業界において進歩となるであろう。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、相容化剤の存在下においては改善された加工性を有する特殊な生分解性ポリマーブレンドの組成範囲を開示する。このようなポリマーブレンドは、剛性 (r i g i d i t y) 、靱性 (t o u g h n e s s) 及び生分解性を必要とする種々の用途に使用するためのフィルム、繊維及び成形品に成形、押出又は二次成形できる。

20

【 0 0 0 9 】

本発明のポリマーブレンドは、

(A) ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 5 ~ 約 9 5 重量 % の、約 0 未満のガラス転移温度を有する少なくとも 1 種の軟質生分解性ポリマー (A) ;

(B) ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 9 5 ~ 約 5 重量 % の、約 1 0 より高いガラス転移温度を有する少なくとも 1 種の硬質生分解性ポリマー (B) ; 及び

(C) ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 0 . 2 5 ~ 約 1 0 重量 % の少なくとも 1 種の相容化剤 (C)

30

を含んでなり、ポリマー (A) 及び (B) 単独よりも高いゼロ剪断熔融粘度を有する。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の実施態様において、

(A) (1) 芳香族ジカルボン酸残基約 1 ~ 6 5 モル % と、炭素数約 4 ~ 1 4 の脂肪族ジカルボン酸残基及び炭素数約 5 ~ 1 5 の脂環式ジカルボン酸残基からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸残基 9 9 ~ 約 3 5 モル % を含んでなる二酸残基 (二酸残基の総モル % は 1 0 0 モル % に等しい) ; 並びに

(2) 炭素数約 2 ~ 8 の 1 種又はそれ以上の脂肪族ジオール、炭素数約 2 ~ 8 の 1 種又はそれ以上のポリアルキレンエーテル及び炭素数約 4 ~ 1 2 の 1 種又はそれ以上の脂環式ジオールからなる群から選ばれたジオール残基 (ジオール残基の総モル % は 1 0 0 モル % に等しい)

40

を含んでなる、ガラス転移温度が約 0 未満の少なくとも 1 種のポリマー (A) を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 5 ~ 約 9 5 重量 % ;

(B) ポリ乳酸から得られたバイオポリマーである少なくとも 1 種のポリマー (B) を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 5 ~ 約 9 5 重量 % ;

(C) 少なくとも 1 種の相容化剤 (C) を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約 0 . 2 5 ~ 約 1 0 重量 %

含んでなり、ポリマー (A) 及び (B) 単独よりも高いゼロ剪断熔融粘度を有するポリマーブレンドが提供される。

50

【0011】

本発明の更に別の実施態様において、

(A)(1)テレフタル酸残基約35～65モル%とアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せ65～約35モル%を含む芳香族ジカルボン酸残基；及び

(2)1,4-ブタンジオールからなるジオール残基から本質的になる、約0未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種のポリマー(A)を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約5～約95重量%；

(B)ポリ乳酸から得られたバイオポリマーである少なくとも1種のポリマー(B)を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約5～約95重量%；並びに

(C)ポリアクリレートから本質的になる少なくとも1種の相容化剤(C)を、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約0.25～約10重量%

含んでなり、ポリマー(A)及び(B)単独よりも高いゼロ剪断溶融粘度を有するポリマーブレンドが提供される。

【0012】

これらの実施態様のいずれにおいても、ポリマー(A)は約15～約85重量%で存在することができ、ポリマー(B)は約15～約85重量%で存在することができる。好ましくは、ポリマー(A)は約50～約85重量%で存在することができ、ポリマー(B)は約15～約50重量%で存在することができる。より好ましくは、ポリマー(A)は約20～約40重量%で存在することができ、ポリマー(B)は約60～約80重量%で存在することができる。更に好ましくは、ポリマー(A)は約20～約31重量%で存在することができ、ポリマー(B)は約80～約69重量%で存在することができる。記載した重量%は全て、100重量%に等しいポリマーブレンドの総重量%に基づく。

【0013】

これらの生分解性ポリマーブレンドは改善された加工性を示し、既存のバイオポリマーに比較して広範な温度範囲わたって増大した温度安定性と共に良好な強度及び耐衝撃性を有する成形品、押出品又は二次成形品に容易に形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、比較的高い剛性(硬質)(stiffness rigid)を有する少なくとも1種のバイオポリマー(硬質ポリマー)(以下、「バイオポリマーB」とも称する)を、比較的高い可撓性(flexibility)を有する少なくとも1種のバイオポリマー(以下、「バイオポリマーA」とも称する)とブレンドすることによって前記改善を実現する。新規ブレンドは、個々のポリマー成分に比較して、ゼロ剪断溶融粘度(zero shear melt viscosity)を特徴とする改善された加工性を有する。更に、このようなブレンドは、環境に廃棄された場合に分解できない従来のプラスチックよりも優れている。

【0015】

特に断らない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用する成分の量、分子量、反応条件のような性質などを表す全ての数値は、いずれの場合においても、用語「約」によって修飾されるものと理解されたい。従って、そうでないことが示されない限り、以下の明細書及び添付した「特許請求の範囲」中に記載した数値パラメーターは、本発明が得ようとする目的とする性質によって異なり得る近似値である。最低限でも、各数値パラメーターは少なくとも、報告された有効数字の数を考慮に入れ且つ通常の丸めを適用することによって解釈すべきである。更に、本明細書の開示及び特許請求の範囲中に記載した範囲は、端点だけでなく、全範囲を具体的に含むものとする。例えば、0～10と記載した範囲は、0と10の間の全ての整数、例えば、1、2、3、4など、0と10の間の全ての分数、例えば、1.5、2.3、4.57、6.1113など、並びに端点0及び10を開示するものとする。また、化学置換基に関する範囲、例えば、「C₁～C₅炭化水素」は、C₁及びC₅炭化水素だけでなく、C₂、C₃及びC₄炭化水素を具体的に含み且つ開示

10

20

30

40

50

するものとする。

【0016】

本発明の広い範囲を示す数値範囲及びパラメーターは近似値であるが、具体例に記載した数値は、可能な限り正確に報告してある。しかし、任意の数値は本質的に、個々の試験測定値に見られる標準偏差から必然的に生ずる若干の誤差を含む。

【0017】

1つの実施態様に関して本明細書中に記載した重量%はいずれも、他の実施態様と組合せて使用することができる。

【0018】

バイオポリマーに対する需要に応じて、環境に廃棄された場合に生分解することが示された多数の新規バイオポリマーが開発された。これらのうちいくつかは、脂肪族 - 芳香族コポリエステル、ポリエステルアミド、改質ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸を基材とするポリマー、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)として知られるポリマー、例えばポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)及びポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)並びにポリカプロラクトン(PCL)である。

【0019】

本発明に係るポリマーブレンドは、比較的高い剛性(硬質性)を有する少なくとも1種のバイオポリマーと比較的高い可撓性(柔軟性)を有する少なくとも1種のバイオポリマーとを含む。正しい割合でブレンドすれば、広範囲の用途に関して、成形品、押出品又は二次成形品に別個に使用した場合に、各ポリマーから有益な性質を引き出しながら、各ポリマーのマイナスの性質を相殺するか又は排除することが可能である。比較的硬質の(rigid)ポリマーと比較的軟質の(flexible)ポリマーとをブレンドすることによって、本発明者らは、相容化時にはブレンドの熔融粘度が、個々に使用された場合の各ポリマーの望ましい性質より実際に優れていることを発見した。従って、予想外の相乗効果がある。

【0020】

一般に「軟質(flexible)」と見なされるできるバイオポリマー(A)は、ガラス転移温度が約0 未満のポリマーを含む。一実施態様において、軟質バイオポリマー(A)は、約 - 10 未満のガラス転移温度を有するものとする。本発明の他の実施態様において、軟質バイオポリマーは、約 - 20 未満の、より好ましくは約 - 30 未満のガラス転移温度を有するものとする。

【0021】

一般に約0 未満のガラス転移温度を有するポリマーと見なされる「軟質(flexible)」ポリマー(A)は、ポリマーブレンドの総重量に基づき、好ましくは約15 ~ 約50重量%、より好ましくは約20 ~ 約40重量%、更に好ましくは約21 ~ 約30重量%の範囲の濃度を有するものとする。

【0022】

柔軟な(soft)又は軟質の(flexible)バイオポリマー(A)の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。脂肪族 - 芳香族コポリエステル(例えば、BASFによって、また、以前はEastman Chemical Companyによって製造されたもの)、炭素数が少なくとも5の反復単位を含む脂肪族ポリエステル、例えばポリヒドロキシバレレート、ポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシバレレートコポリマー及びポリカプロラクトン(例えば、Dai-Cell Chemical、Monsanto、Solvay及びUnion Carbideによって製造されたもの)並びにスクシネート(コハク酸エステル)を基材とする脂肪族ポリマー、例えばポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)及びポリエチレンスクシネート(PES)(例えば、Showa High Polymerによって製造されたもの)。

【0023】

本明細書中で使用する用語「ポリエステル」は、「コポリエステル」を含むものとし、1種又はそれ以上の二官能価カルボン酸と1種又はそれ以上の二官能価ヒドロキシ化合物との重縮合によって製造された合成ポリマーを意味すると解する。典型的には、二官能価カルボン酸はジカルボン酸であり、二官能価ヒドロキシ化合物は二価アルコール、例えば、グリコール及びジオールである。本明細書中で使用する用語「残基 (residue)」は、対応するモノマーを伴う重縮合反応によってポリマー又は可塑剤中に組み込まれる任意の有機構造を意味する。本明細書中で使用する用語「反復単位」は、カルボニルオキシ基によって結合されたジカルボン酸残基及びジオール残基を有する有機構造を意味する。このため、ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマー又はそれに関連した酸ハロゲン化物、エステル、塩、無水物又はそれらの混合物から得ることができる。従って、本明細書中で使用する用語「ジカルボン酸」は、高分子量ポリエステルを製造するためのジオールとの重縮合プロセスにおいて有用な、ジカルボン酸及びジカルボン酸の任意の誘導体、例えばその関連した酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、又はそれらの混合物を含むものとする。

10

【0024】

本発明に含まれるポリエステルは、実質的に等しいモル比の酸残基 (100モル%) 及びジオール残基 (100モル%) を含み、それらは、反復単位の総モルが100モル%となるように実質的に等しい割合で反応する。従って、本発明の開示において示されるモル%は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル又は反復単位の総モルに基づくことができる。例えば、総酸残基に基づき30モル%のアジピン酸を含むコポリエステルは、合計100モル%の酸残基のうちアジピン酸残基を30モル%含むことを意味する。このため、酸残基100モル当たり30モルのアジピン酸残基が存在する。別の例において、総ジオール残基に基づき、30モル%の1, 6-ヘキサンジオールを含むコポリエステルは、コポリエステルが合計100モル%のジオール残基うち1, 6-ヘキサンジオール残基を30モル%含むことを意味する。このため、ジオール残基100モル当たり30モルの1, 6-ヘキサンジオール残基が存在する。

20

【0025】

本発明の一実施態様において、本発明の成分(A)を構成する脂肪族-芳香族コポリエステル(AAPEと称する)を含む本発明のポリマーブレンドは、米国特許第5, 661, 193号、第5, 599, 858号、第5, 580, 911号及び第5, 446, 079号に記載されたものを含み、これらの特許の開示を引用することによって本明細書中に組み入れるものとする。

30

【0026】

一実施態様において、本発明のポリマーブレンドの製造に使用できる「軟質 (flexible)」ポリマーは、BASF製の、商品名ECOFLEXとして販売されている脂肪族-芳香族コポリエステルを含む。BASF製の脂肪族-芳香族コポリエステルは、1, 4-ブタンジオール、アジピン酸及びジメチルテレフタレート(DMT)から得られる統計コポリエステルを含んでなる。場合によっては、ジイソシアネートを連鎖延長剤として用いる。

【0027】

本発明のコポリエステル組成物は、炭素数2~約8の脂肪族ジオール、炭素数2~8のポリアルキレンエーテルグリコール及び炭素数約4~約12の脂環式ジオールから選ばれた、1種又はそれ以上の置換又は非置換の、直鎖又は分岐鎖ジオールの残基を含むジオール残基を含む、線状ランダムコポリエステル又は分岐及び/若しくは連鎖延長コポリエステルであることができる1種又はそれ以上のAAPEを含んでなることができる。典型的には、置換ジオールは、ハロ、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール及び $C_1 \sim C_4$ アルコキシから独立して選ばれた1~約4個の置換基を含むものとする。使用できるジオールの例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。エチレングリコール、ジ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、2, 2-ジメチル-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, 5-

40

50

ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、チオジエタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール。一実施態様においては、脂肪族ジオールが好ましい。別の実施態様においては、より好ましいジオールは、1, 4 - ブタンジオール；1, 3 - プロパンジオール；エチレングリコール；1, 6 - ヘキサジオール；ジエチレングリコール；及び1, 4 - シクロヘキサジメタノールから選ばれた1種又はそれ以上のジオールを含んでなる。更に別の実施態様においては、単独の又は組合された1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール及び1, 4 - シクロヘキサジメタノールが好ましい。

10

【0028】

A A P E はまた、酸残基の総モルに基づき、約35～約99モル%の、炭素数2～約12の脂肪族ジカルボン酸及び炭素数約5～約10の脂環式ジカルボン酸から選ばれた、1種又はそれ以上の置換又は非置換の、直鎖又は分岐鎖非芳香族ジカルボン酸の残基を含む二酸残基を含む。置換された非芳香族ジカルボン酸は典型的には、ハロ、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール及び $C_1 \sim C_4$ アルコキシから選ばれた1～約4個の置換基を含むものとする。脂肪族及び脂環式ジカルボン酸の非限定的例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸、イタコン酸、マレイン酸及び2, 5 - ノルボルナンジカルボン酸が挙げられる。非芳香族ジカルボン酸の他に、A A P E は、酸残基の総モルに基づき、約1～約65モル%の、炭素数6～約10の1種又はそれ以上の置換又は非置換芳香族ジカルボン酸の残基を含む。置換芳香族ジカルボン酸を使用する場合には、それらは典型的には、ハロ、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール及び $C_1 \sim C_4$ アルコキシから選ばれた1～約4個の置換基を含むものとする。本発明のA A P E 中に使用できる芳香族ジカルボン酸の非限定的例は、テレフタル酸、イソフタル酸、5 - ソジオイソフタル酸の塩、及び2, 6 - ナフタレンジカルボン酸である。別の実施態様において、A A P E は、1, 4 - ブタンジオール；1, 3 - プロパンジオール；エチレングリコール；1, 6 - ヘキサジオール；ジエチレングリコール；又は1, 4 - シクロヘキサジメタノールのうち1種又はそれ以上の残基を含むジオール残基と、(i)酸残基の総モルに基づき、約35～約95モル%の、グルタル酸、ジグリコール酸、コハク酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸及びアジピン酸（好ましくは、単独又は組合せのグルタル酸及びアジピン酸）から選ばれた1種又はそれ以上の非芳香族ジカルボン酸の残基；(ii)酸残基の総モルに基づき、約5～約65モル%の、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれた1種又はそれ以上の芳香族ジカルボン酸の残基を含む二酸残基を含んでなる。より好ましくは、非芳香族ジカルボン酸はアジピン酸を含むことができ、芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸を含むことができる。一実施態様において、ジオールは約95～約100モル%、好ましくは約100モル%の1, 4 - ブタンジオールを含むものとする。

20

30

【0029】

一実施態様において、A A P E は、テレフタル酸を約25～約65モル%、好ましくは約35～約65モル%、より好ましくは約40～約60モル%の量で含むのが好ましい。また、A A P E は、アジピン酸を約75～約35モル%、好ましくは約65～約35モル%、更に好ましくは約60～約40モル%の量で含むのが好ましい。

40

【0030】

本発明のA A P E の他の好ましい組成物は、二酸成分100モル%及びジオール成分100モル%に基づく以下のモル%の以下のジオール及びジカルボン酸（又はそれらのコポリエステル形成性等価物、例えばジエステル）から製造されるものである。

(1) グルタル酸（約30～約75%）；テレフタル酸（約25～約70%）；1, 4 - ブタンジオール（約90～100%）；及び改質用ジオール（0～約10%）；

(2) コハク酸（約30～約95%）；テレフタル酸（約5～約70%）；1, 4 - ブタ

50

ンジオール（約 90 ～ 100 %）；及び改質用ジオール（0 ～ 約 10 %）；並びに
（3）アジピン酸（約 30 ～ 約 75 %）；テレフタル酸（約 25 ～ 約 70 %）；1，4 -
ブタンジオール（約 90 ～ 100 %）；及び改質用ジオール（0 ～ 約 10 %）。

【0031】

一実施態様において、1種又はそれ以上の改質用ジオールは1，4 - シクロヘキサンジ
メタノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びネオペンチルグリコ
ールから選ばれる。いくつかのA A P Eは、約 50 ～ 約 60 モル%のアジピン酸残基、約
40 ～ 約 50 モル%のテレフタル酸残基及び少なくとも 95 モル%の1，4 - ブタンジ
オール残基を含む線状、分岐又は連鎖延長コポリエステルであることができる。更に好まし
くは、アジピン酸残基が約 55 ～ 約 60 モル%の量で存在し、テレフタル酸残基が約 40
～ 約 45 モル%の量で存在し、且つ1，4 - ブタンジオール残基が約 95 ～ 100 モル%
の量で存在する。このような組成物はこれまで、Eastman Chemical Company (King
sport, TN) から商標Ea star Bioコポリエステル（登録商標）として市販されている。

【0032】

更に、好ましいA A P Eの具体例としては、以下のものが挙げられる。（a）グルタル
酸残基 50 モル%、テレフタル酸残基 50 モル%及び1，4 - ブタンジオール残基 100
モル%、（b）グルタル酸残基 60 モル%、テレフタル酸残基 40 モル%及び1，4 - ブ
タンジオール残基 100 モル%又は（c）グルタル酸残基 40 モル%、テレフタル酸残基
60 モル%及び1，4 - ブタンジオール残基 100 モル%を含むポリ（テトラメチレング
ルタレート - co - テレフタレート）；（a）コハク酸残基 85 モル%、テレフタル酸残
基 15 モル%及び1，4 - ブタンジオール残基 100 モル%又は（b）コハク酸残基 70
モル%、テレフタル酸残基 30 モル%及び1，4 - ブタンジオール残基 100 モル%を含
むポリ（テトラメチレンスクシネート - co - テレフタレート）；コハク酸残基 70 モル
%、テレフタル酸残基 30 モル%及びエチレングリコール残基 100 モル%を含むポリ（
エチレンスクシネート - co - テレフタレート）；並びに（a）アジピン酸残基 85 モル
%、テレフタル酸残基 15 モル%及び1，4 - ブタンジオール残基 100 モル%又は（b）
アジピン酸残基 55 モル%、テレフタル酸残基 45 モル%及び1，4 - ブタンジオール
残基 100 モル%を含むポリ（テトラメチレンアジペート - co - テレフタレート）。

【0033】

A A P Eは約 10 ～ 約 1，000 個、好ましくは約 15 ～ 約 600 個の反復単位を含む
のが好ましい。A A P Eはまた、フェノール/テトラクロロエタンの重量比 60 / 40 の
溶液 100 ml 中コポリエステル 0.5 g の濃度を用いて 25 の温度において測定した
インヘレント粘度が、好ましくは約 0.4 ～ 約 2.0 dL / g、より好ましくは約 0.7
～ 約 1.4 dL / g である。

【0034】

A A P Eを含む（これに限定されない）バイオポリマーはいずれも、場合によっては、
分岐剤の残基を含むことができる。一実施態様において、分岐剤の重量%範囲は、A A P
Eの総重量に基づき、約 0 ～ 約 2 重量%（この開示における w t %は、重量%を意味する
）、好ましくは約 0.1 ～ 約 1 重量%、最も好ましくは約 0.1 ～ 約 0.5 重量%である
。分岐剤は好ましくは、約 50 ～ 約 5000、より好ましくは約 92 ～ 約 3000 の重量
平均分子量及び約 3 ～ 約 6 の官能価を有する。例えば分岐剤は 3 ～ 6 個のヒドロキシル基
を有するポリオール、3 ～ 4 個のカルボキシル基（若しくはエステル形成性等価基）を有
するポリカルボン酸又は合計 3 ～ 6 個のヒドロキシル基及びカルボキシル基を有するヒド
ロキシ酸のエステル化残基であることができる。

【0035】

分岐剤として使用できる代表的な低分子量ポリオールとしては、グリセロール、トリメ
チロールプロパン、トリメチロールエタン、ポリエーテルトリオール、グリセロール、1
，2，4 - ブタントリオール、ペンタエリスリトール、1，2，6 - ヘキサントリオール
、ソルビトール、1，1，4，4 - テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ト

10

20

30

40

50

リス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、及びジペンタエリスリトールが挙げられる。より高分子量のポリオール(MW 400 ~ 3000)の詳細な分岐剤の例は、ポリオール開始剤を用いてエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのような炭素数2~3のアルキレンオキシドを縮合させることによって得られるトリオールである。分岐剤として使用できる代表的なポリカルボン酸としては、ヘメリット酸、トリメリット酸(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸)及び無水物、トリメシン酸(1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸)、ピロメリット酸及び無水物、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸、1, 1, 2-エタントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、及び1, 2, 3, 4-シクロペンタントテトラカルボン酸が挙げられる。酸はそれ自体を使用することもできるが、それらの低級アルキルエステルの形態で又は環状無水物を形成できる場合にはそれらの環状無水物の形態で用いるのが好ましい。分岐剤としての代表的なヒドロキシ酸としては、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、3-ヒドロキシグルタル酸、ムチン酸、トリヒドロキシグルタル酸、4-カルボキシフタル酸無水物、ヒドロキシイソフタル酸及び4-(2-ヒドロキシエチル)フタル酸が挙げられる。このようなヒドロキシ酸は、3個又はそれ以上のヒドロキシル及びカルボキシル基の組合せを含む。特に好ましい分岐剤としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及び1, 2, 4-ブタントリオールが挙げられる。

【0036】

本発明の脂肪族-芳香族ポリエステルはまた、それらの熔融粘度を増大させるために1種又はそれ以上のイオン含有モノマーを含むこともできる。イオン含有モノマーは、スルホイソフタル酸の塩又はその誘導体から選ばれる。この型のモノマーの典型的な例は、ソジオスルホイソフタル酸又はソジオスルホイソフタル酸のジメチルエステルである。イオン含有モノマーの好ましい濃度範囲は、酸残基の総モルに基づき、約0.3~約5.0モル%、より好ましくは約0.3~約2.0モル%である。

【0037】

本発明の分岐AAPEの一例は、1, 4-ブタンジオール残基100モル%、テレフタル酸残基43モル%及びアジピン酸残基57モル%を含み且つ約0.5重量%のペンタエリスリトールを分岐剤として含むポリ(テトラメチレンアジペート-co-テレフタレート)である。このAAPEは、アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、ペンタエリスリトール及び1, 4-ブタンジオールのエステル交換及び重縮合によって生成できる。AAPEは、公知の任意の常法によって、例えば、最初はチタンテトライソプロポキシドとして存在する100ppmのTiの存在下において真空下でモノマーを190℃で1時間、200℃で2時間、210℃で1時間、次いで250℃で1.5時間加熱することによって製造できる。

【0038】

分岐AAPEの別の例は、1, 4-ブタンジオール残基100モル%、テレフタル酸残基43モル%及びアジピン酸残基57モル%を含み且つ0.3重量%のピロメリット酸二無水物を分岐剤として含むポリ(テトラメチレンアジペート-co-テレフタレート)である。このAAPEは、押出機を用いたピロメリット酸二無水物を含む線状ポリ(テトラメチレンアジペート-co-テレフタレート)の反応性押出によって生成する。

【0039】

本発明のAAPEはまた、組成物の総重量に基づき、0~約5重量%、一実施態様においては0.1~5重量%の1種又はそれ以上の連鎖延長剤を含むことができる。代表的な連鎖延長剤は、ジビニルエーテル、例えば、米国特許第5,817,721号に開示されたもの又はジイソシアネート、例えば、米国特許第6,303,677号に開示されたものである。代表的なジビニルエーテルは、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 5-ヘキサンジオールジビニルエーテル及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルである。

【0040】

10

20

30

40

50

代表的なジイソシアネートは、トルエン 2, 4 - ジイソシアネート、トルエン 2, 6 - ジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びメチレンビス(2 - イソシアナトシクロヘキサン)である。好ましいジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートである。重量%の範囲は好ましくは、A A P E の総重量に基づき、約 0.3 ~ 約 3.5 重量%、最も好ましくは約 0.5 ~ 約 2.5 重量%である。また、3 以上の官能価を有するイソシアヌレート及び/若しくはビウレア基を含むことができる三官能価イソシアネート化合物を用いること、又はジイソシアネート化合物を一部分、トリ - 若しくはポリイソシアネートで置き換えることも基本的に可能である。

10

【0041】

本発明の A A P E は、適当なジカルボン酸、エステル、無水物又は塩、適当なジオール又はジオール混合物、及び任意の分岐剤から典型的な重縮合反応条件を用いて容易に製造できる。これらは、連続、半連続又は回分操作様式によって生成でき、種々の反応器型を用いることができる。適当な反応器型の例としては、攪拌槽型反応器、連続攪拌槽型反応器、スラリー反応器、管状反応器、ワイブドフィルム反応器、流下薄膜式反応器又は押出反応器が挙げられるが、これらに限定するものではない。ここで使用する用語「連続 (continuous)」とは、反応体の投入及び生成物の回収を同時に連続的に行う方法を意味する。「連続」とは、プロセスが、「回分 (batch)」プロセスとは異なり実質的に又は完全に連続的に実施されることを意味する。「連続」は、例えば、始動、反応器のメンテナンス又は定期的シャットダウン期間によるプロセスの連続性の正常な中断を禁止することは意味しない。ここで使用する用語「回分」法は、反応体全てを反応器に添加してから、所定の反応過程に従って処理し、その間に反応器への材料の添加又は材料の除去は行わない方法を意味する。用語「半連続 (semicontinuous)」は、反応体の一部をプロセスの最初に装填し且つ残りの反応体を、反応の進行につれて連続的に供給する方法を意味する。或いは、半連続法はまた、1 種又はそれ以上の生成物を反応の進行につれて連続的に除去する以外は、反応体全てをプロセスの最初に添加する回分法と同様なプロセスを含むことができる。本発明の方法は、経済的理由から、また、過度に長い期間、高温の反応器中に滞留させるとコポリエステルの外観が悪化する可能性があるのでポリマーの優れた着色を生じるために、連続法として実施するのが有利である。

20

30

【0042】

本発明の A A P E は、当業者に知られた、例えば米国特許第 2, 012, 267 号に記載された方法によって製造する。このような反応は通常、重縮合触媒、例えばアルコキシチタン化合物、アルカリ金属水酸化物及びアルコラート、有機カルボン酸の塩、アルキル錫化合物、金属酸化物などの存在下で 150 ~ 300 の温度において実施する。触媒は典型的には、反応体の総重量に基づき、10 ~ 1000 ppm の量で使用する。

【0043】

ジオールとジカルボン酸との反応は、従来のコポリエステル重合条件を用いて実施できる。例えば、エステル交換反応によって、即ち、エステル型のジカルボン酸成分からコポリエステルを製造する場合には、反応プロセスは 2 工程を含むことができる。第 1 の工程において、ジオール成分とジカルボン酸成分、例えばテレフタル酸ジメチルとを高温、典型的には約 150 ~ 約 250 において 0.0 kPa ゲージ ~ 414 kPa ゲージ (60 ポンド/平方インチ (psig)) の範囲の圧力で約 0.5 ~ 約 8 時間反応させる。好ましくは、エステル交換反応の温度は約 180 ~ 約 230 で、約 1 ~ 約 4 時間であり、好ましい圧力は 103 kPa ゲージ (15 psig) ~ 276 kPa ゲージ (40 psig) の範囲である。その後、反応生成物をより高い温度において減圧下で加熱して、ジオールを除去しながら A A P E を形成する。ジオールは、これらの条件下では容易に揮発し、系から除去される。この第 2 の工程、又は重縮合工程は、より高真空下で一般には約 230 ~ 約 350 、好ましくは約 250 ~ 約 310 、最も好ましくは約 260 ~ 約 290 の温度で、約 0.1 ~ 約 6 時間又は好ましくは約 0.2 ~ 約 2 時間、インヘ

40

50

レント粘度によって測定される所望の重合度を有するポリマーが得られるまで続ける。重縮合工程は、約 53 kPa (400 トル) ~ 約 0.013 kPa (0.1 トル) の範囲の減圧下で実施できる。反応混合物の十分な熱伝達及び表面更新を保証するために、いずれの段階においても攪拌又は適当な条件を使用する。両段階の反応速度は、適当な触媒、例えば四塩化チタン、二酢酸マンガン、酸化アンチモン、ジブチル錫ジアセテート、塩化亜鉛又はそれらの組合せによって増加させる。米国特許第 5,290,631 号に記載されたのと同様な 3 段製造法も、酸及びエステル混合モノマー供給材料を使用する場合には特に使用できる。例えば典型的な脂肪族芳香族コポリエステル、30 モル% のテレフタル酸残基を含むポリ(テトラメチレングルタレート-co-テレフタレート)は、グルタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル及び 1,4-ブタンジオールを、最初はチタントライソプロポキシドとして存在する 100 ppm の Ti の存在下において真空下で、最初に 200 で 1 時間、次いで 245 で 0.9 時間加熱することによって製造できる。

【0044】

エステル交換反応によるジオール成分とジカルボン酸成分との反応を確実に完了させるために、場合によっては、1 モルのジカルボン酸成分に対して、約 1.05 ~ 約 2.5 モルのジオール成分を用いるのが望ましい。しかし、当業者ならば、ジオール成分対ジカルボン酸成分の比が、一般に、反応プロセスが行われる反応器の設計によって決まることがわかるであろう。

【0045】

直接エステル化による、即ち、酸型のジカルボン酸成分からのコポリエステルの製造においては、ポリエステルは、ジカルボン酸又はジカルボン酸の混合物をジオール成分又はジオール成分の混合物及び分岐モノマー成分と反応させることによって生成する。この反応は、平均重合度約 1.4 ~ 約 10 の低分子量コポリエステル生成物を生成するために約 7 kPa ゲージ (1 psig) ~ 約 1379 kPa ゲージ (200 psig)、好ましくは 689 kPa ゲージ (100 psig) 未満の圧力において実施する。直接エステル化反応において使用する温度は、典型的には、約 180 ~ 約 280、より好ましくは約 220 ~ 約 270 の範囲である。この低分子量ポリマーは次に、重縮合反応によって重合させることができる。BASF によって商品名 ECOLLEX として現在市販されているポリマーは、-33 のガラス転移温度及び 105 ~ 115 の融解範囲を有する。

【0046】

ポリカプロラクトン (PCL) も、本発明において有用な生分解性の柔軟な (soft) 脂肪族ポリエステル、ポリマー (A) であり、比較的低い融点及び非常に低いガラス転移温度を有する。それは、-カプロラクトンの重合によって形成されるので、そのように命名されている。PCL のガラス転移温度は -60 であり、融点はわずか 60 である。このため、PCL 及び低融点を有する他の同様な脂肪族ポリエステルは、従来の方法、例えばインフレーション法及びブロー成形によって加工するのが困難である。PCL から製造されたフィルムは、押出時に粘着性であり、130 より高温では溶融強度が低い。また、このポリマーの結晶化速度は遅いため、性質が経時的に変化する。PCL と他のポリマーとのブレンドは、PCL の加工性を改善する。一般的な PCL の 1 つは、Union Carbide 製の TONE である。PCL の他の製造業者としては、Daicel Chemical, Ltd 及び Solvay が挙げられる。

【0047】

-カプロラクトンは、反応性を特徴とする 7 員環化合物である。開裂は通常カルボニル基で起こる。-カプロラクトンは、典型的には、シクロヘキサノンから過酸化法によって製造される。PCL は、-カプロラクトンの重合によって製造されるポリエステルである。より高分子量の PCL は、種々の触媒、例えばアルキルアルミニウム、有機金属組成物、例えば第 I a 族、第 II a 族、第 II b 族若しくは第 III a 族金属アルキル、グリニヤール試薬、第 II 族金属ジアルキル、カルシウムアミド若しくは他の金属のアミド又はアルキルアミド、アルカリ土類ヘキサモニエートとアルカリ酸化物とアセトニトリ

10

20

30

40

50

ルの反応生成物、アルニウムトリアルコキシド、アルカリ土類アルミニウム若しくは硼素水素化物、アルカリ金属若しくはアルカリ土類水素化物又はアルカリ金属単独の影響下で製造できる。PCLは、典型的には、末端基を形成する脂肪族ジオール(HO-R-OH)で開始することによって製造される。

【0048】

本発明のポリマーブレンドの製造に使用できる別の「軟質(flexible)」脂肪族ポリエステル、ポリマー(A)は、微生物による発酵を用いて製造されるポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)である。このようなPHBVコポリエステルの1つは、Monsanto Companyによって製造され、約0のガラス転移温度及び約170の融点を有する。

10

【0049】

PHBVの製造のための発酵方法においては、単一の細菌種がトウモロコシ又はジャガイモ供給原料をポリヒドロキシブチレート及びヒドロキシバレレート成分のコポリマーに転化する。これらの供給原料を操作することによって、2つのポリマーセグメントの割合を変えて、種々のグレードの材料を生成できる。いずれのグレードも、依然として生分解性でありながら、耐湿性である。PHBVの世界的製造業者は、Monsanto(BIOPOLがその製品である)、及びMETABOLIX(種々のグレードのポリヒドロキシ-アルカノエート(PHA)を製造)である。

【0050】

別の種の「軟質」脂肪族ポリエステル、ポリエステル(A)は、ポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)及びポリエチレンスクシネート(PES)のようなスクシネート反復単位を基材とする。これらのコハク酸を基材とする脂肪族ポリエステルはいずれも、Showa High Polymer, Ltd.製であり、商品名BIONELEとして販売されている。PBS(Bionolle 1001)は、-30のガラス転移温度及び114の融点を有する。PBSA(Bionolle 3001)は、-35のガラス転移温度及び95の融点を有する。PES(Bionolle 6000)は、-4のガラス転移温度及び102の融点を有する。

20

【0051】

スクシネート(コハク酸エステル)を基材とする脂肪族ポリエステルの目標用途としては、フィルム、シート、フィラメント、発泡成形体及び発泡体が挙げられる。スクシネートを基材とする脂肪族ポリエステルは、堆肥、湿った土壌、活性汚泥を含む水及び海水中において生分解性である。PBSAは、堆肥環境において速く分解し、従ってセルロースと同様であるが、PBSはそれほど速くは分解せず、生分解に関しては新聞紙と同様である。

30

【0052】

コハク酸を基材とする脂肪族ポリエステルは、高い分子量及び有用な物理的性質を有するスクシネート脂肪族ポリエステルの製造するための特許された2工程法に従って製造される。第1工程においては、グリコール及び脂肪族ジカルボン酸から低分子量ヒドロキシル末端脂肪族ポリエステルプレポリマーを製造する。この重合は、チタン触媒、例えばテトライソプロピルチタネート、テトライソプロポキシチタン、ジブトキシジアセトアセトキシチタン又はテトラブチルチタネートによって触媒される。第2工程においては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)のようなジイソシアネートをポリエステルプレポリマーと反応させることによって、高分子量ポリエステルが製造される。一部の製造業者は、最初に縮合反応において1,4-ブタンジオールをコハク酸と反応させてプレポリマーを形成し、次いでこのプレポリマーを連鎖延長剤としてのHMDIと反応させることによってPBSを製造する。

40

【0053】

PBSAコポリマーは、最初に1,4-ブタンジオール、コハク酸及びアジピン酸を縮合させてプレポリマーを形成し、次いでこのプレポリマーを連鎖延長剤としてのHMDI

50

と反応させることによって製造される。

【0054】

PBSホモポリマーは、エチレングリコールとコハク酸とを反応させ且つ連鎖延長剤としてHMDI又はジフェニルメタンジイソシアネートを用いることによって製造される。

【0055】

一般的には、一般に「硬質(rigid)」であるか又は可撓性が少ないと見なされることができるバイオポリマー(B)は、約10より高いガラス転移温度を有するポリマーを含む。剛いバイオポリマー(B)は、約20より高いガラス転移温度を有する。本発明の他の実施態様において、硬質バイオポリマー(B)は、約30より高い、最も好ましくは約40より高いガラス転移温度を有するであろう。

10

【0056】

更に、「硬質」(B)ポリマーは一般に、ポリマー(A)よりも結晶性である。硬質ポリマー(B)は好ましくは、生分解性ポリマーブレンドの約50～約85重量%の範囲の濃度を有し、ポリマーブレンドの総重量に基づき、約60～約85重量%、約70～約79重量%の範囲の濃度を有するものとする。

【0057】

硬質バイオポリマー(B)の例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。ポリエステルアミド(例えばBayer製のもの)、改質ポリエチレンテレフタレート(PET)(例えばDuPont製のもの)、ポリ乳酸(PLA)を基材とするバイオポリマー(例えばCargill-Dow Polymers and D 20
ianippon Ink製のもの)、ポリ乳酸を基材とするターポリマー、ポリグリコール酸、ポリアルキレンカーボネート(例えばPAC Polymers製のポリエチレンカーボネート)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)。本発明の範囲内のバイオポリマー(B)は好ましくは合成ポリエステル又はポリエステルアミドである。

【0058】

一実施態様において、本発明に係るポリマーブレンドの製造に使用できる硬質ポリマーとしては、ポリ乳酸(PLA)が挙げられる。PLAは、射出成形し、押出し、熱成形し又は紡糸繊維若しくはメルトブロー繊維として使用して不織布製品を生成することができる強い熱可塑性材料である。乳酸の高重合体(Mn=50,000～110,000)は、一般的な土壌細菌によって分解することができる有用な製品に加工できる強い熱可塑性樹脂である。PLAの潜在用途としては、包装材料(食品及び飲料用カートン)用の紙用塗料、ファーストフード用のプラスチックフォーム、電子レンジで使用可能な容器、及び使い捨ておむつ又は庭用ゴミ袋のような他の消費製品が挙げられる。PLAはホモポリマーであることもできるし、或いはグリコリド、ラクトン又は他のモノマーと共重合されることもできる。PLA基材ポリマーの特に魅力的な特徴の1つは、それらが更新可能な農産物から得られることである。

30

【0059】

乳酸は、商業的規模では単一の工程で高重合体へと直接重合するのが難しいので、ほと 40
んどの会社は2工程プロセスを用いる。乳酸は最初に、水を除去することによって3000未満の分子量を有する直鎖にオリゴマー化される。次いで、オリゴマーが、2つの縮合乳酸分子からなる環状二量体であるラクチドに解重合される。この6員環が精製され、開環重合に供されて、分子量50,000～110,000のポリ乳酸が生成される。

【0060】

乳酸は不斉炭素原子を有するので、いくつかの異性体の形態で存在する。最も典型的には市販されている乳酸は、等量のL-(+)-乳酸及びD-(-)-乳酸を含み、従って、光学的に不活性であり、旋光性を持たない。ラセミ混合物はDL-乳酸と称される。

【0061】

ポリ乳酸は、典型的には、約59のガラス転移温度及び約178の融点を有する。

50

これは、伸び率が低く、かなり硬い。

【0062】

本発明のポリマーブレンド中に使用できる別の剛いポリマー（B）は、CPLAとして知られ、PLAの誘導体であって、Dianippon Inkによって販売されている。2種のCPLAが販売されており、それらは「CPLA硬質」及び「CPLA軟質」と称され、いずれも、本明細書中で定義されるような「硬質」ポリマーである。CPLAハードは60のガラス転移温度を有し、CPLAソフトは51のガラス転移温度を有する。

【0063】

Bayer Corporationは、BAKの名称で販売されているポリエステルアミドを製造している。1つの型のBAKは、アジピン酸、1,4-ブタンジオール及び6-アミノカプロン酸から製造される。BAK1095は、Mnが22,700及びMwが69,700であり且つ芳香族成分を含む、融点が125のポリエステルアミドである。BAK2195は、175の融点を有する。BAK1095及びBAK2195のガラス転移温度は測定するのが難しいが、BAKと柔軟な（soft）ポリマーとをブレンドすることによって改善された性質が得られるという意味でBAKは剛い（stiff）ポリマーのように挙動するように見えるので、本発明者らは、BAKポリマーのガラス転移温度が本質的に少なくとも約10であると考える。

【0064】

本発明のポリマーブレンド中に使用できる別の剛いポリマー（B）としては、DuPont製の、商品名BIOMAXとして販売されている一連の改質ポリエチレンテレフタレート（PET）ポリエステルが挙げられる。DuPontの改質PETポリマーは、米国特許5,053,482号（Tietz）、米国特許第5,097,004号（Gallagherら）、米国特許第5,097,005号（Tietz）、米国特許第5,171,308号（Gallagherら）、米国特許第5,219,646号（Gallagherら）及び米国特許第5,295,985号（Romesserら）により詳細に記載されている。本発明に係るポリマーブレンドの製造に使用できる適当な「硬質」ポリマーを開示するために、前記特許を具体的に引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0065】

一般に、DuPontの改質PETポリマーは、テレフタレート及び脂肪族成分の交互単位を含むと見なすことができる。この脂肪族成分は、2種若しくはそれ以上の異なるジオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、低級アルカンジオール（分岐鎖及び非分岐鎖）並びにこれらの誘導体から得られる2種又はそれ以上の異なる脂肪族単位の統計的分布を含む。脂肪族単位の一部はまた、脂肪族二酸、例えばアジピン酸から得ることができる。更に、テレフタレート反復単位中のフェニレン基はごくわずかがスルホン化され且つアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基で中和される。改質PETポリマーの脂肪族部分も統計的に有意な量のスルホン化テレフタレートも、BIOMAXポリマーの生分解性に著しく寄与する。

【0066】

一部のBIOMAXグレードのポリマーは、200～208の融点及び40～60のガラス転移温度を有する。BIOMAX 6926はこのようなグレードの1つである。これは、比較的強い硬質ポリマーであり、柔軟なポリマーとブレンドされた場合に、ラッピング及び他の包装材料に適当な優れたシート及びフィルムを生成する。

【0067】

Mitsui Chemicals, Inc.は、縮合されたポリラクチド、ポリグリコリド及びポリカプロラクトンから得られる単位を含むターポリマーを製造する。従って、このポリマーは脂肪族ポリマーであり、PLA/PGA/PCLターポリマーと見なすことができる。このポリマーの3つのグレード、H100J、S100及びT100を入手できる。H100JグレードのPLA/PGA/PCLターポリマーは、74のガラ

10

20

30

40

50

ス転移温度及び173の融点を有すると分析された。

【0068】

PAC Polymers Inc. は、10～28のガラス転移温度を有するポリエチレンカーボネート(PEC)を製造している。PECは、本発明に係るポリマーブレンドを製造するための剛いポリマーである。

【0069】

ポリマー(A)及びポリマー(B)は、いずれも、フェノール/テトラクロロエタンの60/40重量部溶液100mL中で0.5gのサンプルに関して25の温度で測定される場合に、約0.2～約3.0デシリットル/gのインヘレント粘度を有することができる。

10

【0070】

本発明の成分(C)は相容化剤を含む。相容化剤は、本発明においては、ポリマーブレンドの総重量に基づき0.25～約10重量%、好ましくは約0.25～5重量%の量で存在する。多くの場合、相容化剤は、混和性ブレンドの2つの成分(本発明の硬いポリマー及び柔軟なポリマー)のブロックコポリマーである。例えば、A及びBのブロックコポリマーは、ポリマーAの1つの長いセグメントがポリマーBの別の長いセグメントに結合されたポリマーである。柔軟な及び硬いポリマー(ポリマーA及びポリマーB)とこのブロックコポリマーとのブレンドにおいて、AブロックはポリマーA相中にあるのが望ましく、BブロックはポリマーB相中にあるのが望ましい。ブロックコポリマーは、2相をつなぎ合わせ、一方の相から他方の相へエネルギーを移動させる。

20

【0071】

グラフトコポリマーも相容化剤として使用される。一部の相容化剤は、ポリブタジエン主鎖にグラフトされたポリスチレンのグラフトコポリマーを含むことができる。

【0072】

相容化は、(a)所望の分散レベル；(b)生成される形態が次の処理の影響を受けないこと；及び(c)固体状態の相の間の相互作用が生成物の性能を最大化することを考慮することができる。相容化は、相容化剤の添加によって又は反応性加工によって達成できる。

【0073】

二成分A/BポリマーとA-B型ブロックコポリマーとのブレンドの最も簡単な場合を検討して、以下のような結論に達した。(i)界面張力係数は、界面相の厚さに反比例する。(ii)ポリマー鎖末端は界面相中に集中している。(iii)低分子量成分は、熱力学によって界面相に追い込まれる。これらの観察は任意の系において有効であると考えられる。ブロックコポリマーの効率は、2相中へのコポリマーの溶解及びミセルの形成によって制限される。このため、添加による効率的な相容化は、コポリマー分岐が短く、絡み合い点間分子量のすぐ上であることを必要とする。1つの理論から、分散粒子の大きさ及び界面張力係数が同じ数学関数に従うことが予測される。反応相容化は、界面相上に直接、相容化コポリマーを生成する。このため、この場合には、コポリマーは、2種のポリマー中への溶解及び/又はミセル中間相の形成をすることなく、界面にとどまることが重要である。即ち、効率的な反応相容化は、高分子量コポリマーを生じるはずである。これまでの、ポリビニルアセレートと、無水マレイン酸を含む多成分アクリルコポリマーとのブレンドは、反応プロセスによって製造された。反応相容化は、界面を越えて起こる速い不均一反応である。ほとんどの場合、この反応は、2種のポリマーに結合した化学活性基の間で直接起こるが、場合によっては、コポリマーの形成を促進するために第3の反応性種の添加が必要である。

30

40

【0074】

場合によっては、相容化剤としてブロックコポリマーを用いることが知られている。例えば、いくつかの研究は、ポリイソブレンとポリブタジエンとのゴム-ゴムブレンドを、これらの2種の材料からなるジブロック材料を用いることによって相容化しようとする試みを示している。R. Cohenら, Macromolecules 15, 370, 1

50

982; *Macromolecules* 12, 131, 1979; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 18, 2148, 1980; *J. Macromol. Sci. - Phys.* B17(4), 625, 1980を参照されたい。これらのブロックコポリマーのほとんどはこれまでは、逐次アニオン重合法によって生成され、このため、比較的少数のモノマーに限られている。また、エチレン-プロピレンゴムとポリプロピレンとのゴム-プラスチックブレンドのような他のブレンドを、これら2種の材料のグラフトコポリマーを用いて相容化することも知られている。A. Y. Coranら, 米国特許第4,299,931号及び米国特許第4,999,403号を参照されたい。

【0075】

相容性を上手く増大させるための種々の方法が報告されている(Xanthos, M. 及びS. S. Dagli, *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing*, *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 929~35頁及び技術の概説のためにそこで引用された論文)。反応性処理は長い間、ポリマー配合パートナーの相容性を達成するための手段として認められてきた。相容性の増大は、そうでなければ不溶性であるブレンド成分と特異な相互作用及び/又は化学反応することができセグメントを有するグラフト又はブロックコポリマーのようなコポリマーを、反応性処理によって形成することによって達成されることが知られている。前記の総論は、配合時に反応によってポリマーブレンドを相容化する方法として連続反応性処理、特に押出を提示している。米国特許第3,856,886号は、ポリマー主鎖が芳香族ヒドロキシ基を含み且つ芳香族ポリカーボネートが芳香族ヒドロキシ基によって主鎖にグラフトされた熱可塑性グラフトコポリマーを開示した。開示されたグラフトコポリマーは、ポリカーボネート及び/又はオレフィン性不飽和モノマーのポリマーとのブレンドを形成すると考えられている。

【0076】

本発明の範囲内の相容化剤は、相容化剤を現場形成する従来のブロックコポリマー及び反応性ポリマーを含む。相容化剤は、ブロック又はグラフトコポリマーの型であることができる。最も広い意味では、本発明において有用な相容化剤は、ここに記載した硬い又は柔軟な成分と混和性でも不混和性でもよく、また、反応性でも非反応性でもよい。本発明の相容化剤は本質的に反応性であるのが好ましい。一実施態様において、相容化剤は、本発明のポリマー成分の1つには混和性であり、他方とは反応性である。これらの型の相容化剤の優れた総説は、D. R. Paul及びC. B. Bucknallによって*Polymer Blends Vol. 1*, 2000に記載されている。有効なブロックコポリマーの例は、ここに開示されたのと同じ「硬い」及び「柔軟な」ポリマーのブロックを含んでなり、このブロックはこの「硬い」及び「柔軟な」ポリマーのブレンドの界面に存在するであろう。一般に、ブロックAが「硬い」ポリマーと混和性又は相容性であり且つブロックBが「硬い」ポリマーと混和性又は相容性であるブロックA-co-ブロックBコポリマーが適当と考えられるであろう。反応性相容化剤は典型的には(必ずしもそうであるとは限らないが)、ブレンドの一方の相と混和性であり、ブレンドの他方の相中のいくつかの種とは反応して、この型のブロックコポリマーを現場(in situ)形成するであろう。これらの「反応性相容化剤」が、広義にはエチレン性不飽和モノマーと見なされるモノマーを含んでなることは、限定されないが好ましい。これらは、非酸ビニルモノマー、酸ビニルモノマー及び/又はそれらの混合物並びにそれらの誘導体を含むが、これらに限定されるものではない。ラテックスポリマーの製造に使用できる適当な非酸ビニルモノマーとしては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルアクリレート、イソプレン、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、トリメチロールプロピルトリアセテート、スチレン、-メチル

スチレン、メタクリル酸グリシジル（若しくは任意のエポキシ官能性アクリレート）、カルボジイミドメタクリレート、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルクロトネート、マレイン酸ジ-n-ブチル、又は-n-ビニルナフタレン、ジ-オクチルマレエート、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、メトキシブテニルメタクリレート、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3,4-ジヒドロキシブテン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（若しくは任意のヒドロキシ官能性アクリレート）、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、ビニル（メタ）アクリレート、イソプロペニル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート、エチルホルムアミド、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン及び3,4-ジ-アセトキシ-1-ブテン又はそれらの混合物。ラテックスポリマーの製造に使用できる酸ビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸又はアジピン酸モノビニルが挙げられるが、これらに限定するものではない。適当なモノマーは、"The Brandon Associates", 第2版, 1992 Merrimack, New Hampshire 及び "Polymers and Monomers", The 1966-1997 Catalog, Polyscience, Inc., Warrington, Pennsylvania, U.S.A. に記載されている。

【0077】

好ましい相容化剤は、ポリ乳酸と混和性のポリアクリレートである。最も好ましい相容化剤は、メタクリル酸メチルを含む且つ/又はメタクリル酸グリシジルを含むコポリマーである。

【0078】

種々の天然ポリマー及びそれらの誘導体、例えば澱粉、セルロース、他の多糖類及びタンパク質から得られるポリマー及び誘導体を含むことも本発明の範囲内である。ポリマーブレンドの自己接着を減少させ、コストを削減し且つ弾性率（ヤング率）を増大させるために、無機充填剤を混和することも本発明の範囲内である。更に、所望の軟化性及び伸長特性を与えるために種々の可塑剤を用いることもできる。

【0079】

コポリエステル組成物はまた、燐含有難燃剤を含むことができるが、難燃剤の存在は本発明に重要ではない。難燃剤は、当業界でよく知られた種々の燐化合物、例えばホスフィン、亜燐酸エステル、亜ホスフィン酸エステル、亜ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンオキシド及び燐酸エステルを含むことができる。

【0080】

燐含有難燃剤の例としては以下のものが挙げられる。燐酸トリブチル、燐酸トリエチル、燐酸トリブトキシエチル、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、エチルジメチルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、燐酸トリラウリル、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸トリキシレニル、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、燐酸トリベンジル、フェニルエチルホスフェート、チオノ燐酸トリメチル、フェニルエチルチオノホスフェート、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、ペンチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジラウリル、メチルホスホン酸ジフェニル、メチルホスホン酸ジベンジル、クレジルホスホン酸ジフェニル、クレジルホスホン酸ジメチル、メチルチオノホスホン酸ジメチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸ベンジル、ジフェニルホスフィン酸メチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリベンジルホスフィンオキシド、4-メチルジフェニルホスフィンオキシド、亜燐酸トリエチル、亜燐酸トリブチル、亜燐酸

トリラウリル、亜燐酸トリフェニル、亜燐酸トリベンジル、フェニルジエチルホスファイト、フェニルジメチルホスファイト、ベンジルジメチルホスファイト、メチル亜ホスホン酸ジメチル、ペンチル亜ホスホン酸ジエチル、メチル亜ホスホン酸ジフェニル、メチル亜ホスホン酸ジベンジル、クレジル亜ホスホン酸ジメチル、ジメチル亜ホスフィン酸メチル、ジエチル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸フェニル、ジフェニル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸ベンジル、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン及びメチルジフェニルホスフィン。

【 0 0 8 1 】

本発明において有用な燐含有難燃剤を記載するのに使用する用語「燐の酸 (p h o s p h o r u s a c i d) 」は、鉍酸、例えば、燐酸、炭素 - 燐直接結合を有する酸、例えばホスホン酸及びホスフィン酸、並びに少なくとも1つの酸基がエステル化されていない、部分エステル化された燐の酸、例えば、燐酸第一エステル及び第二エステルなどを含む。本発明に使用できる典型的な燐の酸としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。ジベンジル燐酸、ジブチル燐酸、ジ (2 - エチルヘキシル) 燐酸、ジフェニル燐酸、メチルフェニル燐酸、フェニルベンジル燐酸、ヘキシルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、2 - フェニルエチルホスホン酸、メチルヘキシルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、フェニルナフチルホスフィン酸、ジベンジルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸、トリル亜ホスホン酸、ベンジル亜ホスホン酸、ブチル燐酸、2 - エチルヘキシル燐酸、フェニル燐酸、クレジル燐酸、ベンジル燐酸、フェニル亜燐酸、クレジル亜燐酸、ベンジル亜燐酸、ジフェニル亜燐酸、フェニルベンジル亜燐酸、ジベンジル亜燐酸、メチルフェニル亜燐酸、フェニルフェニルホスホン酸、トリルメチルホスホン酸、エチルベンジルホスホン酸、メチルエチル亜ホスホン酸、メチルフェニル亜ホスホン酸及びフェニルフェニル亜ホスホン酸。難燃剤は典型的には、燐酸の1種又はそれ以上のモノエステル、ジエステル又はトリエステルを含んでなる。別の例において、難燃剤は、本明細書中では「 R D P 」と略するレゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート) を含む。

【 0 0 8 2 】

難燃剤は、コポリエステル組成物の総重量に基づき、約5重量% ~ 約40重量%の濃度でポリエステルブレンドに添加できる。難燃剤レベルの他の実施態様は、約7重量% ~ 約35重量%、約10重量% ~ 約30重量%、及び約10重量% ~ 約25重量%である。本発明の難燃性コポリエステル組成物は、典型的には、UL 94 燃焼試験においてV2又はそれ以上の等級を示す。更に、本発明の難燃性コポリエステル組成物は、典型的には、連邦自動車安全基準 (F e d e r a l M o t o r V e h i c l e S a f e t y S t a n d a r d) 302 (典型的には、FMVSS 302 と称する) において0の燃焼速度を示す。

【 0 0 8 3 】

ロール上で溶融又は半溶融材料を加工する際の酸化安定剤も本発明のポリマーブレンド中に含ませることができる。このような安定剤としては、チオジプロピオン酸ジステアリル又はチオジプロピオン酸ジラウリルのようなエステル；フェノール系安定剤、例えばC i b a - G e i g y A G から入手可能なI R G A N O X (登録商標) 1010、E t h y l C o r p o r a t i o n から入手可能なE T H A N O X (登録商標) 330 及びブチル化ヒドロキシトルエン；並びに燐含有安定剤、例えば、C i b a - G e i g y A G から入手可能なI r g a f o s (登録商標) 及びG E S p e c i a l t y C h e m i c a l s から入手可能なW E S T O N (登録商標) 安定剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの安定剤は、単独でも組合せても使用できる。

【 0 0 8 4 】

更に、ポリマーブレンドは、染料、顔料及び加工助剤、例えば、充填剤、艶消し剤、粘着防止剤、帯電防止剤、発泡剤、チョップトファイバー、ガラス、耐衝撃性改良剤、カーボンブラック、タルク、T i O₂などを必要に応じて含むことができる。トナーとも称することがある着色剤を、コポリエステル及び最終用途製品に所望のニュートラルな色相及

び／又は明度を与えるために添加できる。

【 0 0 8 5 】

好ましくは、コポリエステル組成物はまた、組成物の表面特性を変えるために且つ／又は流量を増大させるために、0～約30重量%の1種又はそれ以上の加工助剤を含むことができる。加工助剤の代表例としては、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、 TiO_2 、 NH_4Cl 、シリカ、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム及び燐酸カルシウムが挙げられる。本発明のコポリエステル組成物における加工助剤の量の更なる例は、約5重量%～約25重量%及び約10重量%～約20重量%である。好ましくは、加工助剤はまた、生分解促進剤であり、即ち、加工助剤は環境における生分解速度を増大又は加速する。本発明に関連して、堆肥化環境のpHを変える働きをすることもできる加工助剤、例えば炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、水酸化バリウム、珪酸ナトリウム、燐酸カルシウム、酸化マグネシウムなどもまた、生分解プロセスを促進できることが発見された。本発明の場合には、好ましい加工助剤は炭酸カルシウムである。

10

【 0 0 8 6 】

本発明のポリマー(A)及び(B)は生分解性であり、また、環境におけるそれらの崩壊及び生分解性を増大させるために生分解性添加剤を含むことができる。コポリエステル組成物は、約1～約50重量%の生分解性添加剤を含むことができる。生分解性添加剤レベルの他の例は、約5～約25重量%及び約10～約20重量%である。このような添加剤の他の作用は、コポリエステル組成物の生分解性を増大させること及び高濃度の種々の添加剤によって起こる生分解性の低下を補うことである。

20

【 0 0 8 7 】

本発明のコポリエステル組成物中に含めることができる生分解性添加剤の代表例としては、微晶質セルロース、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレレート、ポリビニルアルコール、熱可塑性澱粉若しくは他の炭水化物、又はそれらの組合せが挙げられる。好ましくは、生分解性添加剤は熱可塑性澱粉である。熱可塑性澱粉は、無秩序な結晶構造を与えるためにエクストルージョンクッキングによってゼラチン化された澱粉である。ここで使用する「熱可塑性澱粉」は、例えばBastiolli, C. Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall: London, 112～137頁に記載されたような「ゼラチン化された澱粉」及び「非構造化された(destructured)澱粉」を含むものとする。「ゼラチン化された」とは、澱粉顆粒が、水中で滑らかで粘稠な分散液を形成するほど十分に膨潤し且つ崩壊していることを意味する。ゼラチン化は、水又は水溶液の存在下で約60の温度において加熱するような任意の公知の方法で行う。強アルカリの存在は、このプロセスを促進することが知られている。熱可塑性澱粉は、穀粒又は根菜作物、例えばトウモロコシ、小麦、米、ジャガイモ及びタピオカからの任意の未変性澱粉から；澱粉のアミロース及びアミロペクチン成分から；、変性澱粉製品、例えば部分解重合澱粉及び誘導体化澱粉から；また、澱粉グラフトコポリマーから製造できる。熱可塑性澱粉は、National Starch Companyから市販されている。

30

【 0 0 8 8 】

コポリエステル組成物の種々の成分、例えば難燃剤、剥離剤、他の加工助剤及びトナーは、回分法、半連続法又は連続法でブレンドすることができる。小規模バッチは、カレンダー加工に、当業者によく知られた任意の強力混合装置、例えばパンバリーミキサー中で容易に製造できる。成分はまた、適当な溶媒中に溶解してブレンドできる。溶融ブレンド法は、コポリエステル、添加剤及び任意の追加非重合成分を、コポリエステルを溶融させるのに十分な温度でブレンドすることを含む。ブレンドは冷却して、更なる使用のためにペレット化することもできるし、或いはこの溶融ブレンドを、例えばフィルム若しくはシート又は成形品に直接加工することもできる。ここで使用する「溶融」は、AAPEを単に軟化させることを含むが、これに限定されるものではない。ポリマー業界で一般的に知られた溶融混合法については、"Mixing and Compounding of Polymers" (I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor 編

40

50

, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, New York, N. Y.) を参照されたい。着色されたシート又はフィルムが望ましい場合には、顔料又は着色剤を、ジオールとジカルボン酸との反応の間にコポリエステル混合物中に含ませることもできるし、或いはこれらを予備成形コポリエステルと熔融ブレンドすることもできる。着色剤を含ませる好ましい方法は、着色剤がコポリエステル中に共重合され且つ組み込まれてコポリエステルの色合いを向上させるような反応性基を有する熱安定性有機着色化合物を有する着色剤を用いるものである。例えば青色及び赤色置換アントラキノン類を含む（これらに限定するものではない）反応性ヒドロキシル及び／又はカルボキシル基を有する染料のような着色剤をポリマー鎖中に共重合させることができる。染料を着色剤として使用する場合には、エステル交換又は直接エステル化反応後にコポリエステル反応プロセスに添加することができる。

10

【0089】

本発明のポリマー組成物は可塑剤を含むこともできる。可塑剤の存在は、得られるフィルム又はシートの可撓性及び優れた機械的性質を向上させるのに有用である。可塑剤はまた、ポリエステル加工温度を低下させるのに役立つ。可塑剤は典型的には、1個又はそれ以上の芳香環を含む。好ましい可塑剤は、160 又はそれ以下の温度においてポリエステルの厚さ 5 mil (0.127 mm) のフィルムを溶解させて透明な溶液を生成することによって示されるように、ポリエステル中に可溶である。より好ましくは、可塑剤は、150 又はそれ以下の温度においてポリエステルの厚さ 5 mil (0.127 mm) のフィルムを溶解させて透明な溶液を生成することによって示されるように、ポリエステ

20

【0090】

1. 小バイアルに、厚さ 5 mil (0.127 mm) 及びバイアルの幅に概ね等しい幅の標準対照フィルムの 1/2 インチの部分を入れる。

【0091】

2. フィルムが完全に覆われるまで、可塑剤をバイアル中に添加する。

【0092】

3. フィルム及び可塑剤を含むバイアルを棚の上に置いて、1 時間後と 4 時間目に観察する。フィルム及び液体の外観を記録する。

【0093】

4. 周囲の観察後、バイアルを加熱ブロック中に入れ、温度を 1 時間 75 の一定に留め、フィルム及び液体の外観を観察する。

30

【0094】

5. 以下の温度のそれぞれについて工程 4 を繰り返す：100、140、150 及び 160。

【0095】

本発明において有用な可能性のある可塑剤の例は以下の通りである。

表 A：可塑剤

アジピン酸誘導体：

アジピン酸ジカブリン

40

ジ - (2 - エチルヘキシルアジペート)

ジ (n - ヘプチル, n - ノニル) アジペート

アジピン酸ジイソブチル

アジピン酸ジイソデシル

アジピン酸ジノニル

ジ - (トリデシル) アジペート

アゼライン酸誘導体：

ジ - (2 - エチルヘキシルアゼレート)

アゼライン酸ジイソデシル

アゼライン酸ジイソオクチル

50

アゼライン酸ジメチル

アゼライン酸ジ - n - ヘキシル

安息香酸誘導体：

ジエチレングリコールジベンゾエート (D E G D B)

ジプロピレングリコールジベンゾエート

プロピレングリコールジベンゾエート

ポリエチレングリコール 2 0 0 ジベンゾエート

ネオペンチルグリコールジベンゾエート

クエン酸誘導体：

アセチルトリ - n - ブチルシトレート

アセチルトリエチルシトレート

クエン酸トリ - n - ブチル

クエン酸トリエチル

ダイマー酸誘導体：

ビス - (2 - ヒドロキシエチルダイメレート)

エポキシ誘導体：

エポキシ化アマニ油

エポキシ化大豆油

エポキシタル油酸 2 - エチルヘキシル

フマル酸誘導体：

フマル酸ジブチル

グリセロール誘導体：

グリセロールトリベンゾエート

グリセロールトリアセテート

グリセロールジアセテートモノラウレート

イソブチレート誘導体：

2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール , ジイソブチレート

テキサノールジイソブチレート

イソフタル酸誘導体：

イソフタル酸ジメチル

イソフタル酸ジフェニル

ジ - n - ブチルフタレート

ラウリン酸誘導体：

ラウリン酸メチル

リノール酸誘導体：

リノール酸メチル , 7 5 %

マレイン酸誘導体：

マレイン酸ジ - (2 - エチルヘキシル)

マレイン酸ジ - n - ブチル

メリット酸類：

トリメリット酸トリカプリル

トリメリット酸トリスデシル

トリ - (n - オクチル , n - デシル) トリメリテート

トリメリット酸トリスニル

ミリスチン酸誘導体：

ミリスチン酸イソプロピル

オレイン酸誘導体：

オレイン酸ブチル

グリセロールモノオレエート

グリセロールトリオレエート

10

20

30

40

50

オレイン酸メチル	
オレイン酸 n - プロピル	
テトラヒドロフルフリルオレエート	
<u>パルミチン酸誘導体：</u>	
パルミチン酸イソプロピル	
パルミチン酸メチル	
<u>パラフィン誘導体：</u>	
クロロパラフィン，塩素 4 1 %	
クロロパラフィン，塩素 5 0 %	
クロロパラフィン，塩素 6 0 %	10
クロロパラフィン，塩素 7 0 %	
<u>燐酸誘導体：</u>	
2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェート	
イソデシルジフェニルホスフェート	
t - ブチルフェニルジフェニルホスフェート	
レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）（ R D P ）	
1 0 0 % R D P	
R D P 重量 7 5 % と D E G D B 2 5 重量 % とのブレンド	
R D P 5 0 重量 % と D E G D B 5 0 重量 % とのブレンド	
R D P 2 5 重量 % と D E G D B 7 5 重量 % とのブレンド	20
燐酸トリ - ブトキシエチル	
燐酸トリブチル	
燐酸トリクレジル	
燐酸トリフェニル	
<u>フタル酸誘導体：</u>	
ブチルベンジルフタレート	
テキサノールベンジルフタレート	
ブチルオクチルフタレート	
フタル酸ジカブチル	
フタル酸ジシクロヘキシル	30
フタル酸ジ - （ 2 - エチルヘキシル ）	
フタル酸ジエチル	
フタル酸ジヘキシル	
フタル酸ジイソブチル	
フタル酸ジイソデシル	
フタル酸ジイソヘプチル	
フタル酸ジイソノニル	
フタル酸ジイソオクチル	
フタル酸ジメチル	
フタル酸ジトリデシル	40
フタル酸ジウンデシル	
<u>リシノール酸誘導体：</u>	
リシノール酸ブチル	
グリセロールトリ（アセチル）リシノレエート	
メチルアセチルリシノレエート	
リシノール酸メチル	
n - ブチルアセチルリシノレエート	
プロピレングリコールリシノレエート	
<u>セバシン酸誘導体：</u>	
セバシン酸ジブチル	50

セバシン酸ジ - (2 - エチルヘキシル)

セバシン酸ジメチル

ステアリン酸誘導体：

エチレングリコールモノステアレート

グリセロールモノステアレート

イソステアリン酸イソプロピル

ステアリン酸メチル

ステアリン酸 n - ブチル

プロピレングリコールモノステアレート

コハク酸誘導体：

コハク酸ジエチル

スルホン酸誘導体：

N - エチル o , p - トルエンスルホンアミド

o , p - トルエンスルホンアミド

【 0 0 9 6 】

A A P E への可塑剤の溶解度はまた、Michael M. Coleman, John E. Graf 及び Paul C. Painter によって彼らの著書 " Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends " に記載されたような溶解度パラメーターの測定値を用いて予測できる。この著書において、溶解度値は試験における種々の可塑剤によるものであった。溶解度値は、 $10.17 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ の E A S T A R (登録商標) B I O によることもできる。各可塑剤の溶解度値と比較した Coleman らによる実験データの評価は、溶剤 / 可塑剤がポリマーに関して認められた値の $\pm 2 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ 以内に含まれるならば、溶剤 / 可塑剤はそのポリマーとある程度は相容性であることを示唆している。更に、可塑剤の溶解度値が A A P E コポリエステルの溶解度値に近いほど、相容性は大きいであろう。しかし、2つの分子が出会うときには多くの力が同時に働くため、特に、可塑剤 / 溶剤はポリマーの巨大分子に比べて極めて小さいため、また、純粋には名前を挙げられる材料ではないものもあるため、溶解度パラメーターは絶対的でない。例えばジプロピレングリコールジベンゾエートの場合には、商業的に製造された材料は、あるレベルのジプロピレングリコールモノベンゾエート、プロピレングリコールジベンゾエート及びプロピレングリコールモノベンゾエート並びに複数のポリプロピレングリコール基の可能性を含むことがある。

【 0 0 9 7 】

前述と同様な試験は、Society of Plastic Engineers / Wiley and Sons (New York) によって 1982 に発行された、J. Kern Sears and Joseph R. Darby による The Technology of Plasticizers, 136 ~ 137 頁に記載されている。この試験においては、加熱された顕微鏡のステージ上の 1 滴の可塑剤中に 1 粒のポリマーが置かれる。ポリマーが消失する場合には、それは可溶化されている。可塑剤はまた、それらの溶解度パラメーターに従って分類できる。Coleman ら (Polymer 31, 1187 (1990)) によって記載された方法によって、可塑剤の溶解度パラメーター又は凝集エネルギー密度の平方根を計算できる。最も好ましい可塑剤は、約 $8.17 \sim 9.17 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ ($13.0 \text{ cal } 0.5 \text{ cm}^{-1.5}$) の範囲の溶解度パラメーター () を有する。一般に、可塑剤の溶解度パラメーターはポリエステルの溶解度パラメーターの 2.0 単位以内、好ましくはポリエステルの溶解度パラメーターの 1.5 単位未満以内、より好ましくはポリエステルの溶解度パラメーターの 1.0 単位未満以内でなければならないことがわかる。

【 0 0 9 8 】

本発明の方法に従って使用できる可塑剤の例は、(i) フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、安息香酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、酪酸、グルタル酸、

10

20

30

40

50

クエン酸又は燐酸のうち1種又はそれ以上の残基を含む酸残基及び(i i)炭素数約20以下の脂肪族、脂環式又は芳香族アルコールの1種又はそれ以上の残基を含むアルコール残基を含むエステルである。更に、可塑剤のアルコール残基の非限定的例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール及びジエチレングリコールが挙げられる。可塑剤はまた、1種又はそれ以上の安息香酸エステル、フタル酸エステル、燐酸エステル又はイソフタル酸エステルを含むことができる。

【0099】

一実施態様において、好ましい可塑剤は、N-エチル-o,p-トルエンスルホンアミド、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、燐酸トリブチル、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、燐酸トリクレジル、クロロパラフィン(塩素60%)、クロロパラフィン(塩素50%)、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、ステアリン酸n-ブチル、アセチルトリエチルシトレート、クエン酸トリエチル、クエン酸トリ-n-ブチル、アセチルトリ-n-ブチルシトレート、オレイン酸メチル、フマル酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アゼライン酸ジメチル、エポキシ化アマニ油、グリセロールモノオレエート、メチルアセチルリシノレエート、n-ブチルアセチルリシノレエート、プロピレングリコールリシノレエート、ポリエチレングリコール200ジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、ブチルベンジルフタレート、又はグリセロールトリアセテートからなる群から選ばれる。

【0100】

第二の実施態様において、好ましい可塑剤は、N-エチル-o,p-トルエンスルホンアミド、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、燐酸トリブチル、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、燐酸トリクレジル、クロロパラフィン(塩素60%)、クロロパラフィン(塩素50%)、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、ステアリン酸n-ブチル、アセチルトリエチルシトレート、クエン酸トリエチル、クエン酸トリ-n-ブチル、アゼライン酸ジメチル、ポリエチレングリコール200ジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、ブチルベンジルフタレート、又はグリセロールトリアセテートからなる群から選ばれる。

【0101】

第三の実施態様において、好ましい可塑剤は、N-エチル-o,p-トルエンスルホンアミド、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、燐酸トリクレジル、クロロパラフィン(塩素60%)、クロロパラフィン(塩素50%)、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、ステアリン酸n-ブチル、ポリエチレングリコール200ジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、又はブチルベンジルフタレートからなる群から選ばれる。

【0102】

第四の実施態様において、好ましい可塑剤は、N-エチル-o,p-トルエンスルホンアミド、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、燐酸トリクレジル、クロロパラフィン(塩素60%)、ポリエチレングリコール200ジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル又はブチルベンジルフタレートからなる群から選ばれ

10

20

30

40

50

る。

【0103】

第五の実施態様において、好ましい可塑剤は、N - エチル - o , p - トルエンスルホンアミド、t - ブチルフェニルジフェニルホスフェート、燐酸トリクレジル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル又はブチルベンジルフタレートからなる群から選ばれる。

【0104】

第六の実施態様において、好ましい可塑剤はN - エチル - o , p - トルエンスルホンアミド、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロピレングリコールジベンゾエート、又はフタル酸ジメチルからなる群から選ばれる。

10

【0105】

第七の実施態様において、ジエチレングリコールジベンゾエートが好ましい可塑剤である。

【0106】

本明細書中において本発明のA A P E、ポリマー(A)及び(B)、ポリマーブレンド、フィルム及びシート、難燃剤並びに添加剤に関して使用する用語「生分解性(biodegradable)」は、本発明のポリエステル組成物、フィルム及びシートが、例えばASTM Standard Method D6340-98, "Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment" によって定義される適当で実証可能な時間長で環境の影響下において分解されることを意味する。本発明のA A P E、ポリマー(A)及び(B)、フィルム及びシート、難燃剤並びに添加剤はまた、「生崩壊性(biodisintegrable)」であることができる。「生崩壊性」は、これらの材料が、DIN Standard 54900によって測定される場合に、堆肥化環境において容易に崩壊されることを意味する。A A P E、組成物、フィルム及びシートは最初に、熱、水、空気、微生物及び他の要因の作用によって環境中で分子量が低下される。この分子量の低下は、物理的性質(フィルム強度)を低下させ、多くの場合更にフィルムを破壊させる。A A P Eの分子量が十分に低くなったら、次にモノマー及びオリゴマーが微生物によって同化される。好気的環境においては、これらのモノマー又はオリゴマーは最終的にCO₂、H₂O及び新しい細胞バイオマスまで酸化される。嫌気的環境においては、モノマー又はオリゴマーは最終的にCO₂、H₂、アセレート、メタン及び細胞バイオマスに酸化される。生分解が上手くいくには、生分解性材料と活性微生物個体群又は活性微生物個体群によって生成される酵素との間で直接的な物理的接触が確立される必要がある。本発明のフィルム、コポリエステル及びコポリエステル組成物の分解に有用な活性微生物個体群は一般に、任意の都市下水若しくは工業排水処理施設又は堆肥化施設から入手できる。更に、生分解が上手くいくには、適当なpH、温度、酸素濃度、適切な栄養素及び水分レベルのようないくつかの最小物理化学的要件を満たすことが要求される。

20

30

【0107】

堆肥化は、固体有機廃棄物の微生物による分解及び土壌への転化と定義することができる。堆肥パイルの重要な特性の1つは、それらが自己発熱性である、即ち、熱が有機質の代謝性分解の天然副産物であることである。パイルの大きさ又はその断熱能力に応じて、熱が閉じこめられ、内部温度を上昇させることができる。堆肥パイル内の効率的分解は、微生物個体群発生の自然の進行及び継続に依存する。最初は、堆肥の微生物個体群は、中等温度好性種(最適成長温度20~45)が多数を占めている。

40

【0108】

このプロセスは、常在中等温度好性微生物叢の増殖及び有機質の代謝から始まる。これにより、多量の代謝熱が発生し、それがパイル内部温度を約55~65に上昇させる。より高い温度は選択圧(selective pressure)として働き、一方では

50

好熱性種（最適生長範囲 45 ~ 60 ）の成長に有利であるが、他方では中温菌を阻害する。

【0109】

温度分布は多くの場合、本質的に循環的であって、中等温度好性個体群と好熱性個体群とを繰り返すが、都市の堆肥施設は、最適分解速度を得るために、それらの操作温度を 55 ~ 60 に制御しようと努めている。都市堆肥ユニットはまた、典型的には好氣的プロセスであり、生分解速度の促進を可能にする微生物の代謝的要求に十分な酸素を供給する。

【0110】

本発明の生分解性ポリマーブレンド中には、所望の特性を与えるために多数の任意成分を含ませることができる。これらの例としては、可塑剤、難燃剤、充填剤、天然ポリマー及び非生分解性ポリマーが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

【0111】

ヤング率の増加、コストの削減及び加工中におけるポリマーブレンドの「粘着」又は自己接着の傾向の減少を含む（これらに限定するものではない）多くの理由から、場合によっては、充填剤を添加することができる。本発明の範囲内の充填剤は一般に 3 つの類又はカテゴリーに入る。（1）無機粒状充填剤、（2）繊維及び（3）有機充填剤。

【0112】

用語「粒子」又は「粒状充填剤」は、任意の種々の異なる形状及びアスペクト比を有する充填剤粒子を含むものと広く解釈すべきである。一般に、「粒子」は、約 10 : 1 未満のアスペクト比（即ち、縦対厚さの比）を有する固体である。約 10 : 1 より大きいアスペクト比を有する固体は、「繊維」（以下の定義し、説明する）として理解した方がよい。

20

【0113】

実質的に全ての公知の充填剤は、不活性又は反応性のいずれであっても、生分解性ポリマーブレンドに混和できる。一般に、無機充填剤の添加は、得られるポリマーブレンドのコストを大きく削減する傾向がある。比較的少量の無機充填剤を用いれば、最終組成物の強度に対する影響は最小限に抑えられるが、比較的少量の無機充填剤はこの影響を最大にする傾向がある。無機充填剤の添加が臨界物理パラメーター、例えば引張強さ又は可撓性を損なう傾向がある場合には、充填剤は、目的用途に必要なとされる十分な機械的性質を保持しながら、得られる組成物のコストを削減するために、限られた量で添加すべきである。しかし、無機充填剤の添加が所定の用途に求められる 1 つ又はそれ以上の物理的性質、例えば剛性、圧縮強さを改善する場合には、求められるこの性質を提供しながらコストが大幅に削減されるように、充填剤の添加量を最大にするのが望ましいこともある。

30

【0114】

生分解性ポリマーブレンド中に含ませることができる有用な無機充填剤の例としては、砂、砂利、碎石、ボーキサイト、花崗岩、石灰石、砂岩、ガラスビーズ、エアロゲル、キセロゲル、マイカ、クレイ、アルミナ、シリカ、カオリン、微小球、中空ガラス球、多孔質セラミック球、二水石膏、不溶性塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、タルク、セラミック材料、ボゾラン材料、塩、ジルコニウム化合物、ゾノトライト（結晶性珪酸カルシウムゲル）、軽量膨張クレイ、パーライト、パーミキュライト、水和又は非水和水硬性セメント粒子、軽石、ゼオライト、剥離岩石、鉬石、鉬物質及び他の土質材料のような異種の材料が挙げられる。金属及び合金（例えばステンレス鋼、鉄及び銅）、球又は中空球状材料（例えばガラス、ポリマー及び金属）、フィリング、ペレット、フレーク及び粉末（例えばマイクロシリカ）のような材料を含む種々の他の無機充填剤もポリマーブレンドに添加できる。

40

【0115】

無機充填剤の粒度又は粒度範囲は、ポリマーブレンドから製造されるフィルム、シート又は他の製品の肉厚によって決まる。一般に、肉厚が厚いほど、許容され得る粒度は大き

50

い。ほとんどの場合、コストを削減し且つ無機充填剤の比表面積を減少させるために、所定の用途に関して許容され得る粒度範囲内において粒度を最大化するのが好ましい。相当量の可撓性、引張強さ及び曲げ耐久性を有するように作られるフィルム（例えばプラスチックバッグ）の場合には、無機充填剤の粒度は好ましくはフィルムの肉厚の約10%未満である。例えば厚さ40ミクロンのインフレーションフィルム（blown film）の場合には、無機充填剤粒子は約4ミクロン又はそれ以下の粒度を有するのが好ましい。

【0116】

ポリマーブレンドに添加される粒状充填剤の量は他の添加成分の量及び特性並びに充填剤粒子自体の比表面積及び/又は充填密度を含む種々の要因によって決まる。従って、本発明のポリマーブレンド内の粒状充填剤の濃度は、ポリマーブレンドの約5容量%～約90容量%までの広い範囲であることができる。使用できる種々の無機充填剤の密度にはばらつきがあるため、場合によっては、無機充填剤の濃度を容量%ではなく重量%によって表す方が正しいかもしれない。このような事情に鑑みて、無機充填剤はポリマーブレンドの5重量%～95重量%の広範囲で含ませることができる。

【0117】

製造される製品に必要な性能基準のために熱可塑性相の性質が優位を占めるのが望ましい場合には、無機充填剤は、ポリマーブレンドの約5～約50容量%の範囲の量で含ませるのが好ましい。他方、無機材料高充填系を生成するのが望ましい場合には、無機充填剤は約50～約90容量%の範囲の量で含ませるのが好ましい。

【0118】

これらの競合する目的を考慮に入れると、無機充填剤の実際の好ましい量は広範囲に変化する可能性がある。しかし、一般的には、得られるポリマーブレンドのコストをかなり削減するためには、無機充填剤成分は、好ましくはポリマーブレンドの約15重量%超、より好ましくは約25重量%超、更に好ましくは約35重量%超、最も好ましくは約50重量%超の量で含ませるものとする。しかし、無機充填剤は、ポリマーブレンドの3重量%超、好ましくは約5重量%超、より好ましくは約10重量%超の量のような任意の量で含ませることもできる。

【0119】

ポリマーブレンドの物理的性質を改善するために、広範囲の繊維を場合によっては使用できる。前記充填剤と同様に、繊維も典型的には、熱可塑性相とは独立した別個の固体相を構成する。しかし、繊維の形状のため、即ち、少なくとも10:1超のアスペクト比を有することによって、それらは粒状充填剤よりも強度及び靱性をより良く与えることができる。本明細書及び添付した「特許請求の範囲」において使用する用語「繊維」及び「繊維材料」は、無機繊維及び有機繊維の両方を含む。繊維は、得られるシート及び製品の可撓性、延性、曲げ性、凝集力、伸び能力、撓み能力、靱性、永久折り目及び破壊エネルギー並びに曲げ強度及び引張強さを増大するために、成形可能な混合物に添加できる。

【0120】

ポリマーブレンドに混和できる繊維は、天然有機繊維、例えば木材、植物の葉及び植物の茎から採取されたセルロース繊維を含む。更に、ガラス、グラファイト、シリカ、セラミック、ロックウール又は金属材料のような無機繊維も使用できる。好ましい繊維としては、通常の条件下で容易に分解するので、綿、木質繊維（広葉樹材又は針葉樹材繊維の両方（その例としては、南方の広葉樹及び南方のマツが挙げられる））、亜麻、マニラ麻、サイザル麻、カラムシ、大麻及びバガスが挙げられる。更に再生紙繊維も多くの場合使用でき、それらは極めて安価で豊富である。繊維は1種又はそれ以上のフィラメント、布、網又はマットを含むことができ、それらは本発明のポリマーブレンドと共押出もできるし、又は他の方法でブレンドすることもできるし、或いは本発明のポリマーブレンド中に混ぜることもできる。

【0121】

本発明の製品の製造に使用する繊維は、高い長さ対幅比（即ち「アスペクト比」）を有するのが好ましい。これは、長くて細い繊維は、太い繊維よりもポリマーブレンドに多く

10

20

30

40

50

の強度を与えるがマトリックスに加える嵩及び質量がずっと少ないためである。繊維は、少なくとも約 10 : 1、好ましくは約 25 : 1 超、より好ましくは約 100 : 1 超、最も好ましくは約 250 : 1 超のアスペクト比を有するものとする。

【0122】

ポリマーブレンドに添加する繊維の量は、最終成形品の所望の性質によって異なり、引張強さ、靱性、可撓性及びコストが、配合物の設計において添加すべき繊維の量を決定する主な基準となる。従って、本発明のポリマーブレンド中の繊維の濃度は、ポリマーブレンドの 0 ~ 約 90 重量%の広い範囲であることができる。繊維は、好ましくはポリマーブレンドの約 3 ~ 約 80 重量%、より好ましくは約 5 ~ 約 60 重量%、更に好ましくは約 10 ~ 約 30 重量%の範囲の量で含ませるものとする。

10

【0123】

本発明のポリマーブレンドはまた、広範な有機充填剤を含むことができる。ポリマーブレンド及び添加される有機充填剤の融点によっては、有機充填剤は離散粒子として残って、熱可塑性相とは別の固体相を構成することもできるし、或いは部分的に又は完全に溶融して、熱可塑性相と部分的に又は完全に結合することもできる。

【0124】

有機充填剤は広範な天然有機充填剤、例えばシーゲル (seagel)、コルク、種子、ゼラチン、木粉、おがくず、微粉碎ポリマー材料、寒天を基材とする材料などを含むことができる。有機充填剤はまた、ほとんど数限りない合成ポリマーのうち 1 種又はそれ以上を含むことができる。有機充填剤の様々な性質のため、一般には、任意の有機充填剤成分の好ましい濃度範囲はないであろう。

20

【0125】

澱粉及びセルロースの誘導体、タンパク質及びその誘導体並びに他の多糖類、例えば多糖類ガム及びその誘導体を含む天然のポリマーを、本発明のポリマーブレンド中に使用でき、それらのうちいくつかは、本明細書において生分解性添加剤として記載されている。

【0126】

澱粉誘導体の例としては、変性澱粉、陽イオン性及び陰イオン性澱粉並びに澱粉エステル、例えば酢酸澱粉、澱粉ヒドロキシエチルエーテル、アルキル澱粉、デキストリン、アミン澱粉、燐酸澱粉並びにジアルデヒド澱粉が挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

【0127】

セルロース誘導体の例としては、セルロースエステル (例えば蟻酸セルロース、酢酸セルロース、二酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、吉草酸セルロース、混合エステル及びそれらの混合物) 並びにセルロースエーテル (例えばメチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルプロピルセルロース及びそれらの混合物) が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0128】

本発明のポリマーブレンド中に混和できる他の多糖類基材ポリマーとしては、アルギン酸、アルギネート、フィココロイド、寒天、アラビアガム、グアーガム、アカシアガム、カラギーナンガム、フリルセラランガム (flircellar gum)、ガティガム、サイリウムガム、クインスガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、キサンタンガム及びトラガカントガム並びにそれらの混合物又は誘導体が挙げられる。

40

【0129】

適当なタンパク質基材ポリマーとしては、例えば Zein . RTM . (トウモロコシ由来のプロラミン)、コラーゲン (動物の結合組織及び骨から採取) 及びそれらの誘導体、例えば、ゼラチン及び膠、カゼイン (牛乳中の主要タンパク質)、ヒマワリタンパク質、卵タンパク質、大豆タンパク質、植物性ゼラチン、グルテン及びそれらの混合物又は誘導

50

体が挙げられる。

【0130】

ポリマーブレンドの重要な特徴は、それらが一般に生分解性であると考えられることであるが、生分解性でない1種又はそれ以上のポリマーを含ませることが本発明の範囲内であることも間違いない。非生分解性ポリマーが一般に、主要な連続相ではなく分散相を構成する場合には、非生分解性ポリマーを含むポリマーブレンドはそれでもなお、少なくともある程度は生分解性である。分解された場合でも、このポリマーブレンドは、非分解性ポリマーの完全なシート及びフィルムよりもそれでもなお優れた非生分解性残渣を残すことができる。

【0131】

シート及びフィルムの形成に適当な一般的な非生分解性ポリマーの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、1,4-シクロヘキサジメタノール(PETG)で改質されたPET、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリスチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリカーボネート、ポリスルフィド、ポリスルホン、前記の1種又はそれ以上を含むコポリマーなどが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0132】

実施例を含む本発明に関しては、以下の測定を使用する。アイゾッド衝撃強さは、ASTM法D256によって測定する。インヘレント粘度(IV)は、フェノール/テトラクロロエタン(PM95)の重量比60/40溶液100ml中で0.5gのサンプルに関して25の温度においてdL/gで測定する。ゼロ剪断粘度は、トルクレオメトリーによって測定し、ポアズで記録する。ガラス転移温度(Tg)及び融解温度(Tm)は、DSCによって20/分の走査速度で測定する。本明細書中で使用する略語は以下の通りである。「IV」はインヘレント粘度であり；「g」はグラムであり；「psi」は、ポンド/平方インチであり；「cc」は立方センチメートルであり；「m」はメートルであり；「rpm」は毎分回転数であり；「AAPE」は脂肪族芳香族コポリエステルである。、実施例中に使用するように、アジペート対テレフタレートのモル比が55/45であるポリ(テトラメチレンアジペート-co-テレフタレート)を意味する。PLAはポリ乳酸である。

【0133】

相容化剤の存在下において比較的硬質のポリマーと比較的軟質のポリマーとをブレンドすることによって、相容化剤を含むブレンドの耐衝撃性が、相容化剤を含まない同様なブレンドの耐衝撃性よりも実際に勝っていることがわかった。従って、予想外の相乗効果というこの意外な結果を、以下の実施例において実証する。実施例中に示されるように、Easstar Bioと75重量%のPLAとのブレンドは21ft-lbs/inのノッチなし衝撃強さを有する。しかし、相容化剤を1重量%添加しただけで、この値は38ft-lbs/inまで増加する(81%の増加)。相容化剤含量を3重量%まで更に増加させると、461ft-lbs/in(119%の増加)のノッチなし衝撃強さが得られる。

【0134】

本発明のブレンドはまた、成形プラスチック製品として、又はフィルム及び/若しくはシートとして、繊維として、又は固体発泡プラスチック製品として有用である。このような製品の例としては、眼鏡フレーム、歯ブラシの柄、おもちゃ、自動車装備品、工具の柄、カメラの部品、カミソリの部品、インクペンの軸、使い捨て注射器、ボトル、不織布、食品ラップ、包装フィルムなどが挙げられる。

【0135】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して詳述したが、本発明の精神及び範囲内において変形及び変更が可能なのは言うまでもない。更に、前述の全ての特許、特許出願(公開された又は未公開の、外国又は国内の特許出願)、参考文献又は他の刊行物は、本発明の実施に係る全ての開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0136】

本発明によって提供されるポリマーブレンド及び代表的なポリエステル製造を含むその製造を、以下の実施例によって更に例示する。ブレンドのガラス転移温度（ T_g ）は、TA Instruments 2950 示差走査熱量計（DSC）を用いて20 / 分の走査速度で測定した。

【0137】

以下の実施例において、ブレンドは一般的方法によって製造した。PLAとAAPEとのブレンドを、19mmのAPV二軸スクリー押出機上で配合することによって製造した。代表的な手順は以下の通りである。材料を、60～70 の温度において含水率が50ppm未満となるまで一晩乾燥させる。成分をバグブレンドし、次いでAccurate供給装置を用いてホッパーから押出機のパレル中に所望の速度で添加した。押出条件は以下のように大まかに設定する。

ゾーン1の温度 = 120

ゾーン2の温度 = 220

ゾーン3の温度 = 220

ゾーン4の温度 = 220

ゾーン5の温度 = 220

溶融温度 = 230

スクリー速度 = 150rpm

その後、押出機から出た材料のストランドを水中で急冷し、ペレタイザーで細断した。

【0138】

製造されたブレンドを、Toyo 90射出成形機上で以下の条件下で成形した。これらの条件は理想的な条件と考えるべきでないが、この型のブレンドについて用いることができる条件の典型例である：ノズル温度 = 200 ; ゾーン1の温度 = 200 ; ゾーン2の温度 = 200 ; ゾーン3の温度 = 200 ; ゾーン4の温度 = 200 ; 溶融温度 = 200 。

【0139】

【表1】

表1：出発材料の特性

			DSC (°C)					ゼロ剪断粘度 (190°C)
材料	グレード	IV	第 1 加熱		冷却	第 2 加熱		ポアズ
			Tg	Tm	Tcc	Tg	Tm	
AAPE	Eastar Bio ポリマー	1.061	-31	50, 111	25	-31	113	4323
PLA	PLA 5429B	1.388	63	151		58		36460
相容化剤	Almatex PD6100		71			50		

【0140】

Almatex PD6100は、メタクリル酸グリジジル約16%、スチレン35%を含み、残りはイソメタクリレートである。この材料は、ポリ乳酸と混和性である。Eastar Bioポリマーは、アジピン酸55モル%、テレフタル酸45モル%及び1,4-ブタンジオール100モル%を含むと定義される（二酸成分の総モル%は100モル%

に等しく、ジオール成分のモル％は100モル％に等しい)。PLA 5429Bは、表Iに示したような種々の粘度を有するポリ乳酸である。

【0141】

【表2】

表II：ブレンドの特性

ブレンド	Estar Bio ポリマー％	PLA ％	相容化剤 (％)	粘度 (ポアズ [P]) (190℃)				
				0	1	10	100	400
1	75	25	0	3105	3089	2817	2340	1767
2	74	25	1	4401	4234	3691	2808	2027
3	72	25	3	6422	5984	5077	3503	2372
4	70	25	5	12403	10949	8754	5046	3062
5	25	75	0	32199	25299	15132	7996	4347
6	25	74	1	190100	68774	30079	11383	5479
7	25	72	3	520600	107140	41430	13483	6098
8	25	70	5	645900	125270	46202	14377	6342

10

ブレンド	Estar Bio ％	PLA ％	相容化剤 (％)	ノッチなし アイゾッド衝撃強さ (23℃) [ft-lb/in]
5	25	75	0	20.71
6	25	74	1	37.76
7	25	72	3	46.17
8	25	70	5	49.87

20

30

【0142】

前記データに基づき、ここに記載した対象の組成物は、独特であり、AAPE/PLAブレンド比に依存することは明白である。

【0143】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して詳述したが、本発明の精神及び範囲内で変形及び変更が可能なことは言うまでもない。

以下に、本発明及びその関連態様を列挙する。

態様1．(A)ポリマーブレンドの総重量の基づき、5～95重量％の、0未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種の軟質生分解性ポリマー(A)；

40

(B)ポリマーブレンドの総重量に基づき、95～5重量％の、10より高いガラス転移温度を有する少なくとも1種の硬質生分解性ポリマー(B)；及び

(C)ポリマーブレンドの総重量に基づき、0.25～10重量％の少なくとも1種の相容化剤(C)

を含んでなり、ポリマー(A)及び(B)単独よりも高いゼロ剪断溶解粘度を有するポリマーブレンド。

態様2．(A)15～85重量％の前記の少なくとも1種の軟質生分解性ポリマー(A)；及び

(B)85～15重量％の前記の少なくとも1種の硬質生分解性ポリマー(B)

50

を含む態様 1 に記載のポリマーブレンド。

態様 3 . (A) 15 ~ 50 重量 % の前記の少なくとも 1 種の軟質生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 85 ~ 50 重量 % の前記の少なくとも 1 種の硬質生分解性ポリマー (B)
を含む態様 2 に記載のポリマーブレンド。

態様 4 . (A) 20 ~ 40 重量 % の前記の少なくとも 1 種の軟質生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 80 ~ 60 重量 % の前記の少なくとも 1 種の硬質生分解性ポリマー (B)
を含む態様 3 に記載のポリマーブレンド。

態様 5 . (A) 30 ~ 21 重量 % の前記の少なくとも 1 種の軟質生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 79 ~ 70 重量 % の前記の少なくとも 1 種の硬質生分解性ポリマー (B)
を含む態様 4 に記載のポリマーブレンド。

態様 6 . (A) - 10 未満の T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 20 より高い T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (B)
を含んでなる態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマーブレンド。

態様 7 . (A) - 20 未満の T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 30 より高い T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (B)
を含む態様 6 に記載のポリマーブレンド。

態様 8 . (A) - 30 未満の T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (A) ; 及び

(B) 40 より高い T g を有する少なくとも 1 種の前記生分解性ポリマー (B)
を含む態様 7 に記載のポリマーブレンド。

態様 9 . ポリマーブレンドの総重量に基づき、1 ~ 50 重量 % の、少なくとも 1 種の生分解性添加剤 (D) を含み、且つ個々のポリマー成分よりも高いゼロ剪断溶融粘度を有する態様 1 に記載のポリマーブレンド。

態様 10 . 195 において 50 , 000 ポアズより高いゼロ剪断溶融粘度を有する態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマーブレンド。

態様 11 . A S T M 法 D 236 によって測定されたアイゾッド衝撃強さが、相容化剤を含まないブレンドよりも高い、態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマーブレンド。

態様 12 . 前記ポリマー (A) が脂肪族 - 芳香族ポリエステル、炭素数が少なくとも 5 の反復単位を有する脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトン及びスクシネートを基材とする脂肪族ポリマーからなる群から選ばれる態様 1 に記載のブレンド。

態様 13 . 前記ポリマー (A) が脂肪族 - 芳香族ポリエステル、ポリヒドロキシバレレート、ポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシバレレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネートアジペート及びポリエチレンスクシネートからなる群から選ばれる態様 1 に記載のブレンド。

態様 14 . 前記の少なくとも 1 種のポリマー (A) が脂肪族 - 芳香族ポリエステルである態様 1 に記載のブレンド。

態様 15 . 前記の少なくとも 1 種のポリマー (A) が、

(1) 芳香族ジカルボン酸残基 1 ~ 65 モル % ; 並びに炭素数 4 ~ 14 の脂肪族ジカルボン酸残基及び炭素数 5 ~ 15 の脂環式ジカルボン酸残基からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸残基 99 ~ 35 モル % を含む二酸残基 (二酸残基の総モル % は 100 モル % に等しい) ; 並びに

(2) 炭素数 2 ~ 8 の 1 種又はそれ以上の脂肪族ジオール、炭素数 2 ~ 8 の 1 種又はそれ以上のポリアルキレンエーテル及び炭素数 4 ~ 12 の 1 種又はそれ以上の脂環式ジオールからなる群から選ばれたジオール残基 (ジオール残基の総モル % は 100 モル % に等しい)

10

20

30

40

50

を含む脂肪族 - 芳香族ポリエステルである態様 1 4 に記載のブレンド。

態様 1 6 . 前記芳香族ジカルボン酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれる態様 1 5 に記載のブレンド。

態様 1 7 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが 2 5 ~ 6 5 モル%のテレフタル酸残基を含む態様 1 6 に記載のブレンド。

態様 1 8 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが 3 5 ~ 6 5 モル%のテレフタル酸残基を含む態様 1 7 に記載のブレンド。

態様 1 9 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが 4 0 ~ 6 0 モル%のテレフタル酸残基を含む態様 1 8 に記載のブレンド。

態様 2 0 . 前記非芳香族ジカルボン酸残基がアジピン酸、グルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれる態様 1 5 に記載のブレンド。

態様 2 1 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルがアジピン酸、グルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を 7 5 ~ 3 5 モル%含む態様 2 0 に記載のブレンド。

態様 2 2 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルがアジピン酸、グルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を 6 5 ~ 3 5 モル%含む態様 2 1 に記載のブレンド。

態様 2 3 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルがアジピン酸、グルタル酸又はそれらの 2 種若しくはそれ以上のジオール残基の組合せからなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を 4 0 ~ 6 0 モル%含む態様 2 2 に記載のブレンド。

態様 2 4 . ポリエステル (A) のジオール残基がエチレングリコール、ジ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、2, 2 - ジメチル - 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, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、チオジエタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール又はそれらの 1 種若しくはそれ以上のジオール残基の組合せからなる群から選ばれる態様 1 に記載のブレンド。

態様 2 5 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルのジオール残基が脂肪族ジオール残基から本質的になる態様 1 4 に記載のブレンド。

態様 2 6 . 前記ポリエステル (A) が 1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール若しくは 1, 4 - シクロヘキサジメタノール又はそれらの 2 種若しくはそれ以上のジオール残基の組合せからなる群から選ばれたジオールを含む態様 2 5 に記載のブレンド。

態様 2 7 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが 1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール若しくは 1, 4 - シクロヘキサジメタノール又はそれらの 2 種若しくはそれ以上のジオール残基の組合せからなる群から選ばれたジオールを含む態様 2 6 に記載のブレンド。

態様 2 8 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルのジオール残基が 1, 4 - ブタンジオールを含む態様 2 7 に記載のブレンド。

態様 2 9 . 前記ジオール残基が 8 0 ~ 1 0 0 モル%の 1, 4 - ブタンジオールを含み、ジオール残基の総モル%が 1 0 0 モル%に等しい態様 2 8 に記載のブレンド。

態様 3 0 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、
(1) 2 5 ~ 6 5 モル%のテレフタル酸残基及び 7 5 ~ 3 5 モル%の非芳香族ジカルボン酸残基を含む芳香族ジカルボン酸残基；並びに

(2) 脂肪族ジオールからなるジオール残基
から本質的になる態様 1 4 に記載のブレンド。

態様 3 1 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、
(1) 2 5 ~ 6 5 モル%のテレフタル酸残基及び 7 5 ~ 3 5 モル%のアジピン酸残基、

10

20

30

40

50

グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン酸残基；並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基
から本質的になる態様 3 0 に記載のブレンド。

態様 3 2 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、
(1) 3 5 ~ 6 5 モル%のテレフタル酸残基及び 6 5 ~ 3 5 モル%のアジピン酸残基、
グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン
酸残基；並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基
から本質的になる態様 3 1 に記載のブレンド。

態様 3 3 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、
(1) 4 0 ~ 6 0 モル%のテレフタル酸残基及び 6 0 ~ 4 0 モル%のアジピン酸残基、
グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン
酸残基；並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基
から本質的になる態様 3 2 に記載のブレンド。

態様 3 4 . 前記ポリマー (B) がポリエステルアミド、改質ポリエチレンテレフタレー
ト、ポリ乳酸を基材とするバイオポリマー、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリヒドロ
キシブチレート、ポリヒドロキシバレレート及びポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシ
バレレートコポリマーからなる群から選ばれる態様 1 に記載のブレンド。

態様 3 5 . 前記の少なくとも 1 種のポリマー (B) がポリ乳酸を基材とするバイオポリ
マーである態様 3 4 に記載のブレンド。

態様 3 6 . (A) (1) 芳香族ジカルボン酸残基 1 ~ 6 5 モル%と炭素数 4 ~ 1 4 の脂
肪族ジカルボン酸残基及び炭素数 5 ~ 1 5 の脂環式ジカルボン酸残基からなる群から選ば
れた非芳香族ジカルボン酸残基 9 9 ~ 3 5 モル%を含む二酸残基 (二酸残基の総モル%は
1 0 0 モル%に等しい) ；並びに

(2) 炭素数 2 ~ 8 の 1 種又はそれ以上の脂肪族ジオール、炭素数 2 ~ 8 の 1 種又
はそれ以上のポリアルキレンエーテル及び炭素数 4 ~ 1 2 の 1 種又はそれ以上の脂環式ジ
オールからなる群から選ばれたジオール残基 (ジオール残基の総モル%は 1 0 0 モル%に
等しい)

を含んでなり、ガラス転移温度が 0 未満の少なくとも 1 種のポリマー (A) を 5 ~ 9 5
重量%；

(B) ポリ乳酸を基材とするバイオポリマーである、ガラス転移温度が 1 0 以上高い
少なくとも 1 種のポリマー (B) を 5 ~ 9 5 重量%；

(C) 少なくとも 1 種の相容化剤 (C) を 0 . 2 5 ~ 1 0 重量%
含んでなり、ポリマー (A) 及び (B) 単独よりも高いゼロ剪断溶解粘度を有するポリマ
ーブレンド。

態様 3 7 . 前記ポリマー (A) が、ポリマー (A) 及びポリマー (B) の総重量に基づ
き、1 5 ~ 8 5 重量%で存在し且つ前記ポリマー (B) が、ポリマー (A) 及びポリマー
(B) の総重量に基づき、8 5 ~ 1 5 重量%で存在する態様 3 6 に記載のブレンド。

態様 3 8 . 前記ポリマー (A) が、ポリマー (A) 及びポリマー (B) の総重量に基づ
き、1 5 ~ 5 0 重量%で存在し且つ前記ポリマー (B) が、ポリマー (A) 及びポリマー
(B) の総重量に基づき、8 5 ~ 5 0 重量%で存在する態様 3 7 に記載のブレンド。

態様 3 9 . 前記ポリマー (A) が、ポリマー (A) 及びポリマー (B) の総重量に基づ
き、2 0 ~ 4 0 重量%で存在し且つ前記ポリマー (B) が、ポリマー (A) 及びポリマー
(B) の総重量に基づき、8 0 ~ 6 0 重量%で存在する態様 3 8 に記載のブレンド。

態様 4 0 . 前記ポリマー (A) が、ポリマー (A) 及びポリマー (B) の総重量に基づ
き、2 0 ~ 3 1 重量%で存在し且つ前記ポリマー (B) が、ポリマー (A) 及びポリマー
(B) の総重量に基づき、7 9 ~ 7 0 重量%で存在する態様 3 9 に記載のブレンド。

態様 4 1 . ポリマーブレンドの総重量に基づき、1 ~ 5 0 重量%の、少なくとも 1 種の

10

20

30

40

50

生分解性添加剤（D）を含み、且つ個々のポリマー成分よりも高いゼロ剪断熔融粘度を有する態様36に記載のブレンド。

態様42．190において50，000ポアズより高いゼロ剪断熔融粘度を有する態様36に記載のブレンド。

態様43．ASTM法D236によって測定されたアイゾッド衝撃強さが相容化剤を含まないブレンドよりも高い態様36に記載のブレンド。

態様44．前記脂肪族-芳香族コポリエステルが25～65モル%のテレフタル酸残基を含む態様36に記載のブレンド。

態様45．前記脂肪族-芳香族コポリエステルが35～65モル%のテレフタル酸残基を含む態様44に記載のブレンド。

態様46．前記脂肪族-芳香族コポリエステルが40～60モル%のテレフタル酸残基を含む態様45に記載のブレンド。

態様47．前記非芳香族ジカルボン酸残基がアジピン酸、グルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれる態様36に記載のブレンド。

態様48．前記脂肪族-芳香族コポリエステルがアジピン酸又はグルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を75～35モル%含む態様47に記載のブレンド。

態様49．前記脂肪族-芳香族コポリエステルがアジピン酸、グルタル酸又はそれらの混合物からなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を65～35モル%含む態様48に記載のブレンド。

態様50．前記脂肪族-芳香族コポリエステルがアジピン酸、グルタル酸又はそれらの2種若しくはそれ以上の二酸残基の組合せからなる群から選ばれた非芳香族ジカルボン酸を40～60モル%含む態様49に記載のブレンド。

態様51．前記脂肪族-芳香族ポリエステルの1種又はそれ以上のジオール残基がエチレングリコール、ジ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、2，2-ジメチル-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、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、2，2，4-トリメチル-1，6-ヘキサジオール、チオジエタノール、1，3-シクロヘキサジメタノール、1，4-シクロヘキサジメタノール、2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールからなる群から選ばれる態様36に記載のブレンド。

態様52．前記脂肪族-芳香族コポリエステルの1種又はそれ以上のジオール残基が脂肪族ジオール残基から本質的になる態様36に記載のブレンド。

態様53．前記脂肪族-芳香族コポリエステルの1種又はそれ以上のジオール残基が1，4-ブタンジオール、1，3-プロパンジオール、エチレングリコール、1，6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール又は1，4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれるジオールを含む態様51に記載のブレンド。

態様54．前記脂肪族-芳香族コポリエステルの1種又はそれ以上のジオール残基が1，4-ブタンジオール、エチレングリコール又は1，4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれたジオールを含む態様51に記載のブレンド。

態様55．前記脂肪族-芳香族コポリエステルの1種又はそれ以上のジオール残基が1，4-ブタンジオールを含む態様48又は54に記載のブレンド。

態様56．前記ジオール残基が80～100モル%の1，4-ブタンジオールを含み、ジオール残基の総モル%が100モル%に等しい態様55に記載のブレンド。

態様57．前記ジオール残基が95～100モル%の1，4-ブタンジオールを含み、ジオール残基の総モル%が100モル%に等しい態様56に記載のブレンド。

態様58．前記脂肪族-芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、
(1) 25～65モル%のテレフタル酸残基及び75～35モル%の非芳香族ジカルボン酸残基を含む芳香族ジカルボン酸残基；並びに

10

20

30

40

50

(2) 脂肪族ジオールからなるジオール残基から本質的になる態様 3 6 に記載のブレンド。

態様 5 9 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、

(1) 2 5 ~ 6 5 モル % のテレフタル酸残基及び 7 5 ~ 3 5 モル % のアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン酸残基 ; 並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基から本質的になる態様 5 8 に記載のブレンド。

態様 6 0 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、

(1) 3 5 ~ 6 5 モル % のテレフタル酸残基及び 6 5 ~ 3 5 モル % のアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン酸残基 ; 並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基から本質的になる態様 5 9 に記載のブレンド。

態様 6 1 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルの二酸及びジオール残基が、

(1) 4 0 ~ 6 0 モル % のテレフタル酸残基及び 6 0 ~ 4 0 モル % のアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基との組合せを含む芳香族ジカルボン酸残基 ; 並びに

(2) 1 , 4 - ブタンジオールからなるジオール残基から本質的になる態様 6 0 に記載のブレンド。

態様 6 2 . 前記ポリマー (B) がポリエステルアミド、改質ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸を基材とするバイオポリマー、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレレート及びポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシバレレートコポリマーからなる群から選ばれる態様 1 に記載のブレンド。

態様 6 3 .

前記ポリマー (A) / ポリマー (B) の比が 1 : 3 である態様 1 又は 3 6 に記載のブレンド。

態様 6 4 . 相容化剤 (C) がポリマーブレンド中に 0 . 2 5 ~ 5 . 0 重量 % の量で存在する態様 1 又は 3 6 に記載のブレンド。

態様 6 5 . 前記相容化剤 (C) がエチレン性不飽和モノマーを含む態様 1 又は 3 6 に記載のブレンド。

態様 6 6 . 前記相容化剤 (C) が非酸ビニルモノマー若しくはそれらの誘導体、酸ビニルモノマー若しくはそれらの誘導体、又はそれらの混合物からなる群から選ばれたエチレン性不飽和モノマーを含む態様 1 又は 3 6 に記載のブレンド。

態様 6 7 . 前記非酸ビニルモノマー若しくはそれらの誘導体がアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソプレン、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、トリメチロールプロピルトリアセテート、スチレン、-メチルスチレン、メタクリル酸グリシジル (若しくは任意のエポキシ官能性アクリレート)、カルボジイミドメタクリレート、 $C_{1} \sim C_{18}$ アルキルクロトネート、マレイン酸ジ - n - ブチル、又は - ビニルナフタレン、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、メタクリル酸メトキシブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3 , 4 - ジヒドロキシブテン、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート (若しくは任意のヒドロキシ官能性アクリレート)、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ブタジエン

10

20

30

40

50

、ビニルエステルモノマー、ビニル（メタ）アクリレート、イソプロペニル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート、エチルホルムアミド、4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、2, 2 - ジメチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン及び3, 4 - ジ - アセトキシ - 1 - ブテン又はそれらの混合物からなる群から選ばれる態様66に記載のブレンド。

態様68．前記酸ビニルモノマー又はそれらの誘導体がアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸又はアジピン酸モノビニルからなる群から選ばれる態様67に記載のブレンド。

態様69．前記相容化剤がポリアクリレートを含む態様1又は36に記載のブレンド。

態様70．前記相容化剤がメタクリル酸メチル及びメタクリル酸グリシジルを更に含むポリアクリレートを含む態様69に記載のブレンド。

態様71．（A）（1）テレフタル酸残基35～65モル％とアジピン酸残基、グルタル酸残基又はアジピン酸残基とグルタル酸残基の組合せ65～35モル％を含む芳香族ジカルボン酸残基；及び

（2）1, 4 - ブタンジオールからなるジオール残基から本質的になる少なくとも1種のポリマー（A）を5～95重量％；

（B）ポリ乳酸を基材とするバイオポリマーである少なくとも1種のポリマー（B）を5～95重量％；並びに

（C）ポリアクリレートから本質的になる少なくとも1種の相容化剤（C）を0.25～10重量％

含んでなり（前記パーセントはポリマーブレンドの合計重量基準である）、ポリマー（A）及び（B）単独よりも高いゼロ剪断熔融粘度を有するポリマーブレンド。

態様72．前記相容化剤がメタクリル酸メチル及びメタクリル酸グリシジルを更に含むポリアクリレートを含む態様71に記載のブレンド。

態様73．前記ポリマー（A）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、15～85重量％で存在し且つ前記ポリマー（B）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、85～15重量％で存在する態様71に記載のブレンド。

態様74．前記ポリマー（A）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、15～50重量％で存在し且つ前記ポリマー（B）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、85～50重量％で存在する態様73に記載のブレンド。

態様75．前記ポリマー（A）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、20～40重量％で存在し且つ前記ポリマー（B）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、80～60重量％で存在する態様74に記載のブレンド。

態様76．前記ポリマー（A）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、20～31重量％で存在し且つ前記ポリマー（B）が、ポリマー（A）及びポリマー（B）の総重量に基づき、79～70重量％で存在する態様75に記載のブレンド。

態様77．ポリマーブレンドの総重量に基づき、1～50重量％の、少なくとも1種の生分解性添加剤（D）を含み、且つ個々のポリマー成分よりも高いゼロ剪断熔融粘度を有する態様71に記載のブレンド。

態様78．190 において50, 000ポアズより高いゼロ剪断熔融粘度を有する態様71又は77に記載のブレンド。

態様79．ASTM法D236によって測定されたアイゾッド衝撃強さが、相容化剤を含まないブレンドよりも高い態様71に記載のブレンド。

態様80．前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルがアジピン酸又はグルタル酸からなる群から選ばれた1種又はそれ以上の非芳香族ジカルボン酸を40～60モル％含む態様71に記載のブレンド。

態様81．前記ポリマー（B）がポリエステルアミド、改質ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸を基材とするバイオポリマー、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレレート及びポリヒドロキシブチレート - ヒドロキシバレレートコポリマーからなる群から選ばれる態様1に記載のブレンド。

10

20

30

40

50

態様 8 2 . 前記脂肪族 - 芳香族コポリエステルが分岐している態様 1、3 6 又は 7 1 に記載のブレンド。

態様 8 3 . 前記ポリマー (A) / ポリマー (B) の比が 1 : 3 である態様 7 1 に記載のブレンド。

態様 8 4 . 態様 1、3 6、7 1 又は 8 2 に記載のポリマーブレンドを含むフィルム及びシート。

態様 8 5 . 前記フィルム又はシートが、押出又はカレンダー加工によって製造された態様 8 4 に記載のフィルム又はシート。

態様 8 6 . 態様 1、3 6、7 1 又は 8 2 に記載のポリマーブレンドを含む成形又は二次成形製品。

態様 8 7 . 前記製品が、射出成形又は押出ブロー成形によって製造された態様 8 6 に記載の成形又は二次成形製品。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ヘール, ウェスリー レイモンド

アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, ウッド コート 801

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開2003-128900(JP, A)

国際公開第2002/016468(WO, A1)

特開平07-018087(JP, A)

特開2004-067894(JP, A)

特開平02-160864(JP, A)

特開2007-515543(JP, A)

特開2007-515546(JP, A)

特開2003-327814(JP, A)

特開2002-327107(JP, A)

特開2003-335889(JP, A)

特開2002-020526(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00

C08L 33/00

C08L 101/00