

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月24日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/033964 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) *B29B 11/06* (2006.01)
B29B 7/88 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065298
- (22) 国際出願日: 2010年9月7日(07.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-214618 2009年9月16日(16.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 義紀 (SUZUKI Yoshinori) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 浩幸 (SATO Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 金鳳堂ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a laminate production method that involves a polymerizing process for synthesizing a polyglycolic acid resin at 200°C to 220°C, a mixing process for preparing a polyglycolic acid resin composition by mixing 100 parts by mass of the aforementioned polyglycolic acid resin and at least 0.016 parts by mass of a thermal stabilizer under the condition that the maximum temperature is 275°C to 295°C, and a shaping process for forming a laminate that is equipped with a layer comprising the aforementioned polyglycolic acid resin composition by shaping the aforementioned polyglycolic acid resin composition at 230°C to 265°C.

(57) 要約: 200~220°Cでポリグリコール酸系樹脂を合成する重合工程と、前記ポリグリコール酸系樹脂100質量部と熱安定剤0.016質量部以上とを、最高温度が275~295°Cとなる条件で混合してポリグリコール酸系樹脂組成物を調製する混合工程と、前記ポリグリコール酸系樹脂組成物を230~265°Cで成形して前記ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層を備える積層体を形成する成形工程と、を含む積層体の製造方法。



WO 2011/033964 A1

明 細 書

発明の名称：積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層を備える積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリグリコール酸は微生物分解性や加水分解性に優れているため、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。また、ポリグリコール酸はガスバリア性や耐熱性、機械的強度にも優れている。しかしながら、このようなポリグリコール酸のフィルムは機械的強度に優れているとはいうものの、ポリグリコール酸単層として使用するには必ずしも十分ではなく、また、耐湿性や経済性も十分なものではなかった。このため、ポリグリコール酸層は、通常、他の樹脂層と併用して多層として使用されることが多い。

[0003] 例えば、特開2003-20344号公報（特許文献1）には、約120℃～約250℃でグリコリドを開環重合してポリグリコール酸を合成し、得られたポリグリコール酸と熱安定剤などの各種添加剤とを150～255℃のシリンダー温度で熔融混練して熱可塑性樹脂材料を調製し、この熱可塑性樹脂材料と他の熱可塑性樹脂とを、通常150～255℃で共射出してポリグリコール酸層と他の熱可塑性樹脂層とからなる多層プリフォームを成形し、この多層プリフォームをブロー成形して多層中空容器が成形できることが開示されている。このようにして成形したポリグリコール酸を主成分とする層と他の熱可塑性樹脂層との多層中空容器は、ガスバリア性、機械的強度および耐水性に優れているが、ポリグリコール酸を主成分とする層と他の熱可塑性樹脂層との間において衝撃によりデラミネーション（層間剥離）が発生する場合があります、耐デラミネーション性（耐剥離性）についてはさらに改良の余地があった。

[0004] また、特表2005-526642号公報（特許文献2）には、30～300℃でグリコリドを開環共重合してポリグリコール酸共重合体を合成し、このポリグリコール酸共重合体に約210～280℃の熱履歴を与えた後、他の熱可塑性樹脂と共押出や共射出などにより積層体を形成し、これを延伸した多層延伸成形物が開示されている。特に、上記特許文献2の実施例8においては、グリコリドとラクチドとを170℃で重合して共重合体を調製し、この共重合体とホスファイト系酸化防止剤とを220～240℃で熔融混練した後、この熔融混練物をポリエチレンテレフタレートと270℃で共射出してU字パリソンを作製し、これを延伸ブロー成形して多層中空成形物を製造している。そして、このようにして製造した多層中空成形物は、衝撃によるデラミネーション（層間剥離）が発生しにくいものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-20344号公報

特許文献2：特表2005-526642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2に記載の多層延伸成形物は、製造直後においては、衝撃に対する耐デラミネーション性は優れたものであったが、長く保管した場合にデラミネーションが発生するという問題があった。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションがともに発生しにくく、耐水性に優れた積層体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリグリコール酸系樹脂層を備える積層体を製造するに際し、ポリグリコール酸系樹脂

組成物の結晶化温度を低下させ、且つポリグリコール酸系樹脂組成物が成形時に受ける熱履歴を少なくすることによって、ポリグリコール酸系樹脂層とそれに隣接する層との間において、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションがともに発生しにくく、且つ耐水性に優れた積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

- [0008] すなわち、本発明の積層体の製造方法は、
- 200～220℃でポリグリコール酸系樹脂を合成する重合工程と、
- 前記ポリグリコール酸系樹脂100質量部と熱安定剤0.016質量部以上とを、最高温度が275～295℃となる条件で混合してポリグリコール酸系樹脂組成物を調製する混合工程と、
- 前記ポリグリコール酸系樹脂組成物を230～265℃で成形して前記ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層を備える積層体を形成する成形工程と、
- を含むものである。
- [0009] 前記成形工程における成形としては、前記ポリグリコール酸系樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂との共押出成形または共射出成形が好ましく、前記他の熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン・ビニルアルコール系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、スルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂がより好ましい。
- [0010] また、本発明の積層体の製造方法は、前記成形工程で得られた積層体に加熱処理を施す熱処理工程をさらに含むことが好ましく、また、前記熱処理工程においては、同時に延伸成形および/またはブロー成形を施すことができる。
- [0011] なお、本発明の製造方法によって得られる積層体が、衝撃によるデラミネーションだけでなく、長い保管によるデラミネーションも発生しにくく、また、耐水性に優れたものとなる理由は必ずしも定かではないが、本発明者ら

は以下のように推察する。すなわち、ポリグリコール酸系樹脂を所定の重合温度で合成し、且つこのポリグリコール酸系樹脂と熱安定剤とを所定の最高温度で混合するとポリグリコール酸系樹脂組成物の結晶化温度が低下し、結晶化速度が遅くなる。このように結晶化速度が遅いポリグリコール酸系樹脂組成物を用いて共射出成形などの一次成形を行うと非晶の積層体が得られ、続いて行なわれる延伸成形などの二次成形時の加熱により均一に結晶化したポリグリコール酸系樹脂からなる層が形成され、表面が平滑な層を形成することが可能となると推察される。その結果、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層と他の層との密着性が向上し、衝撃によるデラミネーションの発生が抑制されると推察される。

また、結晶化温度を低下させることによってポリグリコール酸系樹脂組成物を成形する際の温度を低く設定することが可能となり、ポリグリコール酸系樹脂組成物が成形時に受ける熱履歴を少なくすることができ、成形時のポリグリコール酸系樹脂組成物の熱分解が抑制される。その結果、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層の耐水性が向上すると推察される。

さらに、本発明の製造方法により得られる積層体は、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層と他の層との密着性に優れたものであり、しかも、成形時におけるポリグリコール酸系樹脂組成物の熱分解が抑制されたものであるため、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層と他の層との間で長い保管によるデラミネーションが発生しにくくなると推察される。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層とそれに隣接する層との間において、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションがともに発生しにくく、且つ耐水性に優れた積層体を得ることが可能となる。

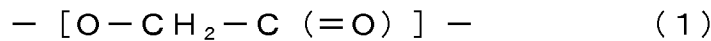
発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。
- [0014] 本発明の積層体の製造方法は、ポリグリコール酸系樹脂（以下、「PGA

系樹脂」という)を合成する重合工程と、前記PGA系樹脂と熱安定剤とを混合してポリグリコール酸系樹脂組成物(以下、「PGA系樹脂組成物」という)を調製する混合工程と、前記PGA系樹脂組成物を成形して前記PGA系樹脂組成物からなる層(以下、「PGA系樹脂層」という)を備える積層体を形成する成形工程とを含むものである。また、本発明の積層体の製造方法においては、上記のようにして得られた積層体に加熱処理を施す熱処理工程が含まれていてもよい。この加熱処理によりPGA系樹脂が結晶化して、前記積層体にガスバリア性や耐水性といった結晶化PGA系樹脂の特性が付与される。

[0015] <重合工程>

先ず、本発明にかかる重合工程について説明する。この工程では、原料モノマーとしてグリコール酸またはその誘導体を用いて、下記式(1)：



で表されるグリコール酸繰り返し単位のみからなるグリコール酸の単独重合体(以下、「PGA単独重合体」という)、または前記グリコール酸繰り返し単位を含むポリグリコール酸共重合体(以下、「PGA共重合体」という)を合成する。

[0016] 本発明にかかる重合工程においては、前記グリコール酸またはその誘導体を重合温度200~220℃で重合して前記グリコール酸の単独重合体およびポリグリコール酸共重合体といったPGA系樹脂を合成する。重合温度が前記上限を超えるとPGA系樹脂が着色したり、熱分解しやすくなる。他方、重合温度が前記下限未満になるとPGA系樹脂組成物の結晶化温度が高くなりやすい。このような高結晶化温度のPGA系樹脂組成物を270℃以上で成形して積層体を形成し、これに後述するような熱処理を施しても、積層体の耐水性は向上せず、さらに、長く保管している間にデラミネーションが発生する。これは、成形時にPGA系樹脂組成物が多く熱履歴を受けて熱分解するためと推察される。また、高結晶化温度のPGA系樹脂組成物を230℃~265℃で成形すると積層体の耐水性は向上するものの、長く保管

している間にデラミネーションが発生するとともに、製造直後においても衝撃によるデラミネーションが発生する。これは、成形時にPGA系樹脂組成物が受ける熱履歴が少なく、熱分解は抑制されるものの、結晶化温度が高いPGA系樹脂組成物を用いて低温で一次成形すると結晶化速度が速いため、PGA系樹脂層では部分的に結晶化が起こる。このような部分的に結晶化したPGA系樹脂を二次成形すると結晶生成が不均一となり、PGA系樹脂層の表面（他の層との界面）の平滑性が損なわれ、PGA系樹脂層と他の層との密着性が低下するため、長い保管によるデラミネーションと衝撃によるデラミネーションの両方が発生すると推察される。

[0017] 前記重合工程における重合時間（平均滞留時間）としては、2分間～50時間が好ましく、3分間～30時間がより好ましく、5分間～20時間が特に好ましい。重合時間が前記下限未満になると重合が十分に進行しない傾向にあり、他方、前記上限を超えるとPGA系樹脂が着色する傾向にある。

[0018] 本発明にかかる重合工程において原料モノマーとしてグリコール酸を使用した場合にはグリコール酸の脱水重縮合によりPGA単独重合体が生成する。また、原料モノマーとしてグリコール酸の誘導体であるグリコール酸アルキルエステルを使用した場合にはグリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重縮合によりPGA単独重合体が生成し、グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリドを使用した場合にはグリコリドの開環重合によりPGA単独重合体が生成する。

[0019] また、このような重縮合反応および開環重合反応においては、モノマーを併用してPGA共重合体を合成することができる。前記モノマーとしては、シュウ酸エチレン（すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなど）、カーボネート類（例えば、トリメチレンカーボネートなど）、エーテル類（例えば、1,3-ジオキサンなど）、エーテルエステル類（例えば、ジオキサノンなど）

）、アミド類（ ϵ -カプロラクタムなど）などの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物を挙げることができる。これらのモノマーは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。このようなモノマーのうち、耐熱性の観点から環状モノマーおよびヒドロキシカルボン酸が好ましい。

[0020] 前記重縮合反応および開環重合反応におけるグリコール酸またはその誘導体の使用量としては、全原料モノマーに対して70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。グリコール酸またはその誘導体の使用量が前記下限未満になるとPGA系樹脂の結晶化度が低下し、積層体のガスバリア性が低下する傾向にある。

[0021] 前記重縮合反応および開環重合反応において使用される触媒としては、ハロゲン化スズ、有機カルボン酸スズなどのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物；ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物といった公知の触媒が挙げられる。

[0022] 前記重縮合反応および開環重合反応の方法としては特に制限はないが、溶液重合、固相重合、またはこれらの組み合わせといった塊状重合などが挙げられる。中でも、高分子量で着色の少ないPGA系樹脂が得られるという観点から、国際公開第2007/086563号に記載されているように、原料モノマーを部分重合させ、得られた部分重合体を固相重合させる方法が好ましい。

[0023] このようにして得られるPGA系樹脂の重量平均分子量としては、3万～

80万が好ましく、5万～50万がより好ましい。PGA系樹脂の重量平均分子量が前記下限未満になると積層体の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると溶融押出や射出成形が困難となる傾向にある。なお、前記重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリメチルメタクリレート換算値である。

[0024] また、前記PGA系樹脂の溶融粘度（温度：270℃、剪断速度：122 sec^{-1} ）としては、50～3000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、100～2000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、100～1000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が特に好ましい。溶融粘度が前記下限未満になると積層体の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると溶融押出や射出成形が困難となる傾向にある。

[0025] <混合工程>

次に、本発明にかかる混合工程について説明する。この工程では、前記PGA系樹脂と熱安定剤とを混合してPGA系樹脂組成物を調製する。このとき、積層体の耐水性を向上させるために末端封止剤を混合することが好ましい。また、特開2003-20344号公報に記載された、無機フィラー、可塑剤、他の熱可塑性樹脂などを混合してもよい。さらに、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤も混合することができる。

[0026] 本発明に用いられる熱安定剤としては、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイトなどのペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル；モノーまたはジステアリルアシッドホスフェートあるいはこれらの混合物などのアルキル基（好ましくは炭素数8～24）を有するリン酸アルキルエステルまたは亜リン酸アルキルエステル；炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどの炭酸金属塩；ビス〔2-（2-ヒドロキシベンゾイル）ヒドラジン〕ドデカン酸、N，N'-ビス〔3-（3，5-ジ-

t-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのCONHNH-CO-単位を有するヒドラジン系化合物；3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール系化合物；トリアジン系化合物などが挙げられる。これらの熱安定剤は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0027] 本発明において、このような熱安定剤の添加量は、PGA系樹脂100質量部に対して0.016質量部以上である。熱安定剤の添加量が前記下限未満になるとPGA系樹脂組成物を成形する際の熱履歴によって積層体の耐水性が低下し、また、長く保管している間にデラミネーションが発生する。このような観点から、熱安定剤の添加量は0.020質量部以上が好ましい。一方、熱安定剤の添加量の上限としては特に制限はないが、PGA系樹脂100質量部に対して10質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましく、1質量部以下がさらに好ましく、0.5質量部以下が特に好ましく、0.1質量部以下が最も好ましい。熱安定剤を前記上限を超えて添加しても熱安定性が飽和して添加量が増加した分の効果が得られにくく、また、成形加工における滑性制御性が低下する傾向や積層体の透明性が低下する傾向がある。

[0028] 本発明に用いられる末端封止剤としては、N,N-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどのモノカルボジイミドおよびポリカルボジイミド化合物を含むカルボジイミド化合物；2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2-フェニルー2-オキサゾリン、スチレン・イソプロペニルー2-オキサゾリンなどのオキサゾリン化合物；2-メトキシ-5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジンなどのオキサジン化合物；N-グリシジルフタルイミド、シクロヘキセンオキシド、トリグリシジルイソシアヌレートなどのエポキシ化合物などが挙げられる。これらの末端封止剤は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0029] 本発明において、このような末端封止剤の添加量は、PGA系樹脂100

質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.1質量部以上2質量部以下がより好ましく、0.2質量部以上1質量部以下が特に好ましい。

[0030] 本発明にかかる混合工程においては、攪拌機、連続式混練機、押出機などの混合手段を使用して、PGA系樹脂と熱安定剤、および必要に応じて末端封止剤などを混合（好ましくは溶融混練）する。このとき、これらを最高温度が275～295℃（好ましくは275～290℃、より好ましくは275～285℃）となるように加熱しながら混合する。混合時の最高温度が前記上限を超えるとPGA系樹脂組成物が着色したり、PGA系樹脂が熱分解しやすくなる。他方、加熱時の最高温度が前記下限未満になるとPGA系樹脂組成物の結晶化温度が高くなりやすい。このような高結晶化温度のPGA系樹脂組成物を270℃以上で成形して積層体を形成しても、積層体の耐水性は向上せず、さらに、長く保管している間にデラミネーションが発生する。これは、成形時にPGA系樹脂組成物が多くの熱履歴を受けて熱分解するためと推察される。また、高結晶化温度のPGA系樹脂組成物を230℃～265℃で成形すると積層体の耐水性は向上するものの、長く保管している間にデラミネーションが発生するとともに、製造直後においても衝撃によるデラミネーションが発生する。これは、成形時にPGA系樹脂組成物が受ける熱履歴が少なく、熱分解は抑制されるものの、結晶化温度が高いPGA系樹脂組成物を用いて低温で一次成形すると結晶化速度が速いため、PGA系樹脂層では部分的に結晶化が起こる。このような部分的に結晶化したPGA系樹脂を二次成形すると結晶生成が不均一となり、PGA系樹脂層の表面（他の層との界面）の平滑性が損なわれ、PGA系樹脂層と他の層との密着性が低下するため、長い保管によるデラミネーションと衝撃によるデラミネーションの両方が発生すると推察される。

[0031] 本発明にかかる混合工程における温度履歴は最高温度が前記範囲になれば特に制限はない。例えば、押出機を使用して混合する場合、押出機の供給口から吐出口まで全ての領域において前記範囲の温度で加熱してもよいし、押

出機の供給口から順に加熱温度を高く設定し、ある地点で前記範囲の温度で加熱した後、吐出口に向かって加熱温度が低くなるように設定してもよい。

[0032] このように、前記重合温度で合成されたPGA系樹脂と熱安定剤とを、最高温度が前記範囲となる条件で混合することによって、結晶化温度が低減されたPGA系樹脂組成物を得ることができ、例えば、結晶化温度が110～140℃（好ましくは115～135℃）のPGA系樹脂組成物を得ることができる。PGA系樹脂組成物の結晶化温度が前記下限未満になると積層体のガスバリア性が低下する場合がある。他方、前記上限を超えると後述する成形工程における成形温度を高くする必要があり、このため、積層体の耐水性が向上せず、さらに、長い保管によるデラミネーションが発生しやすくなる。これは、成形時にPGA系樹脂組成物が多くの熱履歴を受けて熱分解するためと推察される。

[0033] <乾燥工程>

本発明においては、このようにして得られたPGA系樹脂組成物に加熱処理を施すことが好ましい。これにより、PGA系樹脂組成物中のグリコリド含有量を低減させることができ、耐水性の低下を抑制することが可能となる。乾燥温度としては120～225℃が好ましく、150～220℃がより好ましい。また、乾燥時間としては0.5～95時間が好ましく、1～48時間がより好ましい。

[0034] <成形工程>

次いで、本発明にかかる成形工程について説明する。この工程では、前記PGA系樹脂組成物を成形してPGA系樹脂組成物からなる層（以下、「PGA系樹脂層」ともいう）を備える積層体を形成する。この積層体の形成方法としては、例えば、特開2003-20344号公報に記載されているように、前記PGA系樹脂組成物をフィルム状に成形し、これを他のフィルムと貼り合わせる融着法；特開2003-20344号公報に記載されているように、前記PGA系樹脂組成物をフィルム状に成形し、このPGA系樹脂フィルムまたは他のフィルムの表面に接着剤を塗布し、これらのフィルムを

加熱圧着するラミネーション法；特開2003-20344号公報に記載されているように、前記PGA系樹脂組成物を他のフィルムの表面に押出成形してPGA系樹脂層を形成する押出コーティング法；特開2003-20344号公報、特開2003-136657号公報、特表2005-526642号公報、国際公開第2006/107099号に記載されているように、前記PGA系樹脂組成物と他の層を形成する材料とを共押出成形または共射出成形する共押出法または共射出法などが挙げられる。前記共押出法および前記共射出法は成形プロセスが簡便であるという利点がある。

[0035] 本発明にかかる成形工程においては、前記PGA系樹脂成形物の成形温度は230～265℃である。PGA系樹脂組成物の成形温度が前記下限未満になると未溶融物が発生し、目的とする積層体を得ることが困難となる。他方、前記上限を超えると成形時にPGA系樹脂組成物が多く熱履歴を受け、たとえ結晶化温度が低いPGA系樹脂組成物を使用したとしても積層体の耐水性は向上せず、また、長い保管によるデラミネーションが発生しやすくなる。これは、PGA系樹脂組成物が成形時に多くの熱履歴を受けて熱分解するためと推察される。このような観点から、PGA系樹脂組成物の成形温度としては、230～260℃が好ましく、235～255℃がより好ましく、235～250℃が特に好ましく、235～245℃が最も好ましい。なお、本発明において成形温度とは、例えば、押出成形の場合にはダイの温度であり、射出成形の場合にはバレル温度およびホットランナー温度である。

[0036] 本発明に用いられる他のフィルムおよび他の層を構成する材料としては、熱可塑性樹脂、紙などが挙げられる。また、本発明においては、積層体の層間に接着剤層を形成してもよい。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびこれらの共重合体やポリ乳酸といったポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体といったポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレン・

ブタジエン共重合体といったポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン・ビニルアルコール系樹脂、（メタ）アクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、スルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。中でも、用途に応じた所望の透明性およびガスバリア性をともに満足する積層体が得られるという観点から、ポリエステル系樹脂が好ましく、ジオール成分とジカルボン酸成分の少なくとも一方が芳香族化合物である芳香族ポリエステル系樹脂がより好ましく、芳香族ジカルボン酸から得られた芳香族ポリエステル系樹脂が特に好ましい。

[0037] このような他のフィルムまたは他の層を形成する際の成形温度は、これらを構成する材料に応じて適宜設定される。例えば、他のフィルムまたは他の層を構成する材料としてポリエチレンテレフタレート（PET）を使用した場合、PETフィルムまたはPET層を形成する際の成形温度としては280～310℃が好ましく、285～305℃がより好ましい。PETフィルムまたはPET層の成形温度が前記下限未満になると未溶融物が発生し、目的とする積層体を得ることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると着色したり、低粘度化により成形が困難となったりする傾向にある。

[0038] 前記成形工程においては、積層体の耐水性を向上させるためにPGA系樹脂層の両面に他の層を形成することが好ましい。また、積層体全体に対する前記PGA系樹脂層の構成割合が質量基準（厚さ基準にほぼ等しい）で1～10%が好ましい。PGA系樹脂層の構成割合が前記下限未満になると積層体のガスバリア性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると延伸成形時に多大な応力が必要になるとともに積層体の透明性が低下する傾向にある。

[0039] <熱処理工程>

次に、本発明にかかる熱処理工程について説明する。この工程では、上記のようにして得られた積層体を加熱してPGA系樹脂層を形成するPGA系

樹脂組成物を結晶化させる。これにより、積層体にガスバリア性や耐水性などのPGA系樹脂の特性が付与される。

[0040] 前記加熱処理における加熱温度としては、50～200℃が好ましく、60～150℃がより好ましい。前記加熱温度が前記下限未満になると結晶化が十分に進行せず、ガスバリア性や耐水性が十分に発現しにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えるとPGA系樹脂層が融解し、積層体の形状の保持や物性の発現が困難となる傾向にある。

[0041] また、この熱処理工程においては、積層体に加熱処理を施すと同時に延伸成形および／またはブロー成形を施すことができる。延伸成形およびブロー成形の方法としては特に制限はなく、特開2003-20344号公報、特開2003-136657号公報、特表2005-526642号公報、国際公開第2006/107099号などに記載された公知の方法を採用することができる。

[0042] このようにして得られる積層体の形状としては特に制限はなく、例えば、フィルム状、シート状、中空状などが挙げられる。また、前記延伸成形および／または前記ブロー成形を施すことにより、多層延伸成形体、多層ブロー成形体、多層延伸ブロー成形体といった積層体を得ることができる。

実施例

[0043] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、PGA樹脂、PGA樹脂組成物の物性は以下の方法により測定した。

[0044] <重合反応率>

内部標準物質として4-クロロベンゾフェノン（関東化学（株）製）を一定濃度で溶解したジメチルスルホキシド（関東化学（株）製）にPGA樹脂を一定量添加し、加熱して溶解した後、冷却して析出物をろ過した。ろ液をガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製「GC-2010」）を用いて下記条件で分析し、前記PGA樹脂中のグリコリド含有量を求め、重合反応率を算出した。

[0045] (分析条件)

カラム：TC-17 (0.25mmφ×30m)

カラム温度：150°Cで保持した後、270°Cまで昇温し、一定時間保持した。

インジェクション温度：180°C

検出器：FID (水素炎イオン化検出器、温度300°C)。

[0046] <融点>

示差走査熱量分析装置 (メトラ・トレド社製「DSC30/TC15」) を用いて、窒素流通下、-50°Cから20°C/分で昇温しながら280°Cまで加熱した。加熱時の融解による吸熱ピークの極大点温度をPGA樹脂の融点とした。

[0047] <分子量>

十分に乾燥したPGA樹脂を275°Cのヒートプレス機で溶融プレスした後、直ちに急冷し、透明な非晶質シートを作製した。この非晶質シートから試料を切り出し、トリフルオロ酢酸ナトリウム (関東化学 (株) 製) を5mMの濃度で溶解したヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP、DuPont社製) に溶解して試料溶液を調製した。この試料溶液をメンブランフィルター (PTFE製、孔径0.1μm) でろ過した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (昭和電工 (株) 製「Shodex GPC-104」) に注入し、下記の条件でPGA樹脂の数平均分子量、重量平均分子量を測定し、多分散度 (=重量平均分子量/数平均分子量) を算出した。なお、試料溶液は、非晶質シート溶解後30分以内にGPC装置に注入した。

[0048] (分析条件)

カラム：HFIP-606M (2本)、プレカラム：HFIP-G (1本)
を直列接続

カラム温度：40°C

溶離液：5mMトリフルオロ酢酸ナトリウムのHFIP溶液

流速：0.6ml/分

検出器：R I（示差屈折率検出器）

分子量決定基準物質：標準ポリメタクリル酸メチル（昭和電工（株）製）。

[0049] <結晶化温度>

十分に乾燥したPGA樹脂組成物を280℃のヒートプレス機で熔融プレスして200μmのシートを作製した。このシートから所定量を切り出し、示差走査熱量分析装置（メトラー・トレド社製「DSC30/TC15」）を用いて、窒素流通下、-50℃から20℃/分で昇温しながら280℃まで加熱した。その後、20℃/分で室温まで冷却した。冷却時の結晶化による発熱ピークの極大点温度をPGA樹脂組成物の結晶化温度とした。

[0050] <耐水性>

ボトルの内外層を剥離してPGA樹脂層を採取し、これを温度50℃、湿度90%RHの雰囲気下に所定時間曝露した。曝露後のPGA樹脂層から所定量を切り出し、これを1mlのジメチルスルホキシド（関東化学（株）製試薬特級）に150℃で溶解した後、冷却して沈殿物を得た。この沈殿物の分子量を上記PGA樹脂の分子量測定と同様の方法により測定し、重量平均分子量が7万まで低下するのに要した時間を求めた。

[0051] <耐デラミネーション性>

（1）初期（衝撃によるデラミネーション発生の有無）

ボトルに4.2気圧の炭酸水を充填して栓を閉め、23℃で24時間放置した後、ペンデュラム衝撃試験を実施し、外側PET層とPGA樹脂層の間における衝撃によるデラミネーション発生の有無を観察した。この衝撃試験を20本のボトルについて実施し、衝撃によるデラミネーションが発生しなかったボトルの本数を測定した。

[0052] （2）長期（長い保管によるデラミネーション発生の有無）

ボトルに4.2気圧の炭酸水を充填して栓を閉め、温度30℃、湿度80%RHの恒温恒湿槽中で2ヶ月間保管した。保管後のボトルの外観を観察した。この保管によるデラミネーションの発生が見られなかったものを「A」、デラミネーションが発生したものを「B」と判定した。

[0053] <PGA樹脂の合成>

(合成例1)

国際公開第2007/086563号に記載の方法に従って、原料モノマーとして高純度グリコリド（（株）クレハ製）を、開始剤として1-ドデカノールをグリコリドに対して0.2モル%となるように、触媒として二塩化スズをグリコリドに対して30ppmとなるように反応機に仕込み、200～210℃に制御しながら平均滞留時間20分で連続的に重合した。得られた重合物を粒子形状で取り出し、これを、さらに窒素雰囲気下で攪拌しながら170℃で3時間固相重合を行なった。その結果、最終的な重合反応率は99%以上となり、融点が222℃、重量平均分子量が20万、多分散度（＝重量平均分子量／数平均分子量）が2.0の粉粒状のPGA樹脂が得られた。

[0054] (合成例2)

原料モノマーとしてグリコリドと、開始剤として1-ドデカノールをグリコリドに対して0.2モル%となるように投入し、加熱して融解させ、その後、触媒として二塩化スズをグリコリドに対して30ppmとなるように添加し、十分に混合した。得られた混合物をステンレス鋼（SUS304）製の円筒型多管式反応容器に投入し、次いで、反応器上部の開口部をステンレス鋼（SUS304）製の金属板で密閉した。前記反応容器は、側面および底面にジャケットを備えており、これに170℃の熱媒体油を7時間強制循環させ、グリコリドの開環重合を行なった。

[0055] その後、前記熱媒体油を冷却して反応容器を冷却し、次いで、反応器上部の金属板を取り外し、反応容器を上下反転させてPGA樹脂の塊状物を取り出した（回収率：約100%）。なお、最終的な重合反応率は99%以上であった。

[0056] 得られたPGA樹脂の塊状物に2段階の粉碎処理（粗粉碎および中粉碎）を施し、融点が222℃、重量平均分子量が20万、多分散度が2.0の粉粒状のPGA樹脂を得た。

[0057] (実施例 1)

<PGA樹脂組成物の調製>

二軸混練押出機（東芝機械（株）製「TEM41SS」）を使用してPGA樹脂組成物を調製した。この二軸混練押出機には、13個の領域で個別に温度制御が可能な電気ヒーターが装着されている。この温度は、押出機のシリンダーの最高温度が275℃となるように制御した。

[0058] 合成例 1において重合温度200～210℃で合成した粉粒状のPGA樹脂を前記二軸混練押出機に連続的に供給した。このとき、熱安定剤（旭電化工業（株）製「アデカスタブAX-71」）をPGA樹脂100質量部に対して0.020質量部の割合で、末端封止剤としてN,N-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド（川口化学工業（株）製「DIPC」）をPGA樹脂100質量部に対して0.3質量部の割合で熔融状態で連続的に供給し、熔融混練した。押出機のダイスから吐出したストランドを冷却し、ペレタイザーを用いて切断し、ペレット状のPGA樹脂組成物を得た。得られたペレットを170℃で17時間熱処理した。PGA樹脂組成物のグリコリド含有量は0.1質量%以下であり、結晶化温度は134℃であった。

[0059] <共射出成形>

次に、このPGA樹脂組成物を中間層用樹脂として使用し、内外層用樹脂としてポリエチレンテレフタレート（遠東紡社製「CB602S」、重量平均分子量：2万、熔融粘度（温度290℃、剪断速度122sec⁻¹）：550Pa・s、ガラス転移温度：75℃、融点：249℃）を使用し、各層用のバレルおよびランナーごとに温度制御可能な共射出成形機を使用して、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトル用プリフォーム（以下、「3層プリフォーム」という）を作製した。このとき、中間層用バレルおよびランナーの温度は235℃に設定し、内外層用バレルおよびランナーの温度は290℃に設定した。

[0060] <延伸ブロー成形>

得られたボトル用3層プリフォームを延伸ブロー成形機（フロンティア（

株) 製) を使用して 110°C でブロー成形して PET/PGA/PET の 3 層 (PGA 充填量 : 3 質量%) からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0061] (実施例 2)

PGA 樹脂組成物の調製時に使用した二軸混練押出機のシリンダーの最高温度が 280°C となるように温度制御した以外は実施例 1 と同様にしてペレット状の PGA 樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA 樹脂組成物のグリコリド含有量は 0.1 質量% 以下であり、結晶化温度は 123°C であった。

[0062] 次に、このペレット状の PGA 樹脂組成物を使用した以外は実施例 1 と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PET の 3 層 (PGA 充填量 : 3 質量%) からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0063] (実施例 3)

熱安定剤の供給量を PGA 樹脂 100 質量部に対して 0.030 質量部に変更した以外は実施例 2 と同様にしてペレット状の PGA 樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA 樹脂組成物のグリコリド含有量は 0.1 質量% 以下であり、結晶化温度は 118°C であった。

[0064] 次に、このペレット状の PGA 樹脂組成物を使用した以外は実施例 1 と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PET の 3 層 (PGA 充填量 : 3 質量%) からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0065] (実施例 4)

中間層用バレルおよびランナーの温度を 250°C に変更した以外は実施例 1 と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/

PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0066] （比較例1）

合成例2において重合温度170℃で合成した粉粒状のPGA樹脂を使用し、PGA樹脂組成物の調製時に使用した二軸混練押出機のシリンダーの最高温度が265℃となるように温度制御した以外は実施例1と同様にしてペレット状のPGA樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA樹脂組成物のグリコリド含有量は0.1質量%以下であり、結晶化温度は156℃であった。

[0067] 次に、このペレット状のPGA樹脂組成物を使用した以外は実施例1と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0068] （比較例2）

共射出成形時に使用した共射出成形機の間層用バレルおよびランナーの温度を280℃に変更した以外は比較例1と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0069] （比較例3）

合成例2において重合温度170℃で合成した粉粒状のPGA樹脂を使用した以外は実施例1と同様にしてペレット状のPGA樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA樹脂組成物のグリコリド含有量は0.1質量%以下であり、結晶化温度は147℃であった。

[0070] 次に、このペレット状のPGA樹脂組成物を使用し、中間層用バレルおよびランナーの温度を270℃に変更した以外は実施例1と同様にして共射出

成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0071] （比較例4）

熱安定剤の供給量をPGA樹脂100質量部に対して0.015質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてペレット状のPGA樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA樹脂組成物のグリコリド含有量は0.1質量%以下であり、結晶化温度は136°Cであった。

[0072] 次に、このペレット状のPGA樹脂組成物を使用した以外は実施例1と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0073] （比較例5）

PGA樹脂組成物の調製時に使用した二軸混練押出機のシリンダーの最高温度が265°Cとなるように温度制御した以外は実施例1と同様にしてペレット状のPGA樹脂組成物を得た後、熱処理を施した。PGA樹脂組成物のグリコリド含有量は0.1質量%以下であり、結晶化温度は153°Cであった。

[0074] 次に、このペレット状のPGA樹脂組成物を使用した以外は実施例1と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表1に示す。

[0075] （比較例6）

中間層用バレルおよびランナーの温度を280°Cに変更した以外は比較例5と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た

。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0076] (比較例 7)

中間層用バレルおよびランナーの温度を 270℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして共射出成形および延伸ブロー成形を行い、PET/PGA/PET の 3 層 (PGA 充填量 : 3 質量%) からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルの耐水性および耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0077]

[表1]

	重合温度 (°C)	熱安定剤の 含有量 (質量部)	混合時の 最高温度 (°C)	結晶化温度 (°C)	PGA樹脂層の 射出成形温度 (°C)	ボトル物性	
						耐水性 (時間)	耐デラミネーション性 衝撃 保管
実施例1	200~210	0.020	275	134	235	182	20 A
実施例2	200~210	0.020	280	123	235	180	20 A
実施例3	200~210	0.030	280	118	235	179	20 A
実施例4	200~210	0.020	275	134	250	175	20 A
比較例1	170	0.020	265	156	235	185	7 B
比較例2	170	0.020	265	156	280	128	13 B
比較例3	170	0.020	275	147	270	149	19 B
比較例4	200~210	0.015	275	136	235	173	20 B
比較例5	200~210	0.020	265	153	235	182	9 B
比較例6	200~210	0.020	265	153	280	126	14 B
比較例7	200~210	0.020	275	134	270	146	19 B

[0078] 表1に示した結果から明らかなように、本発明にかかる重合方法および混合方法によりPGA樹脂組成物を調製した場合（実施例1~4、比較例4、

7) には、結晶化温度が低くなることが確認された。一方、本発明にかかる重合温度よりも低い温度で重合した場合（比較例 1～3）および／または混合時の最高温度が本発明にかかる温度範囲よりも低い温度で P G A 樹脂組成物を調製した場合（比較例 1～2、5～6）には、結晶化温度が高くなった。

[0079] そして、このような P G A 樹脂組成物を 270℃で共射出成形した場合（比較例 3、7）には、P G A 樹脂組成物の結晶化温度に関わらず、多層中空容器（ボトル）は、衝撃によるデラミネーションは発生しにくいものの、長い保管によりデラミネーションが発生した。

[0080] 一方、結晶化温度が低い P G A 樹脂組成物を低い温度で共射出成形した場合（実施例 1～4）には、比較例 3、7 の場合に比べて多層中空容器（ボトル）の耐水性は向上し、衝撃によるデラミネーションの発生と長い保管によるデラミネーションの発生がともに抑制された。

[0081] 他方、結晶化温度が高い P G A 樹脂組成物を低い温度で共射出成形した場合（比較例 1、5）には、実施例 1～4 と同等の耐水性を有する多層中空容器（ボトル）が得られたが、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションがともに発生した。

[0082] また、結晶化温度が高い P G A 樹脂組成物を本発明にかかる成形温度よりも高い温度で共射出成形した場合（比較例 2、6）には、実施例 1～4 の場合に比べて多層中空容器（ボトル）の耐水性は低下し、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションも発生した。

[0083] さらに、熱安定剤の含有量が少なくなると（比較例 4）、多層中空容器（ボトル）は、衝撃によるデラミネーションの発生は抑制されるものの、耐水性は低下し、長い保管によるデラミネーションも発生した。

産業上の利用可能性

[0084] 以上説明したように、本発明によれば、ポリグリコール酸系樹脂層を備える積層体を製造するに際し、ポリグリコール酸系樹脂組成物の結晶化温度を低下させ、且つポリグリコール酸系樹脂組成物が成形時に受ける熱履歴を少

なくすることが可能となる。

[0085] したがって、本発明により製造された積層体は、ポリグリコール酸系樹脂層とそれに隣接する層との間において、衝撃によるデラミネーションと長い保管によるデラミネーションがともに発生しにくく、且つ耐水性に優れたものであるため、多層フィルムや多層シート、多層中空容器などとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 200～220℃でポリグリコール酸系樹脂を合成する重合工程と、
- 前記ポリグリコール酸系樹脂100質量部と熱安定剤0.016質量部以上とを、最高温度が275～295℃となる条件で混合してポリグリコール酸系樹脂組成物を調製する混合工程と、
- 前記ポリグリコール酸系樹脂組成物を230～265℃で成形して前記ポリグリコール酸系樹脂組成物からなる層を備える積層体を形成する成形工程と、
- を含む積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記成形工程における成形が、前記ポリグリコール酸系樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂との共押出成形または共射出成形である、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記他の熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン・ビニルアルコール系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、スルフィド系樹脂およびポリカーボネート系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂である、請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記成形工程で得られた積層体に加熱処理を施す熱処理工程をさらに含む請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理工程において、前記積層体を加熱すると同時に延伸成形および/またはブロー成形を施す、請求項4に記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01)i, B29B7/88(2006.01)i, B29B11/06(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n

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)

B32B1/00-43/00, B29B7/00-11/14, B29B13/00-15/06, B29C31/00-31/10, B29C37/0-37/04, B29C71/00-71/02, B29K67/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-020344 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 24 January 2003 (24.01.2003), claim 1; paragraphs [0041], [0056], [0078] & WO 2003/006535 A1	1-5
A	WO 2007/034805 A1 (Kureha Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims 1, 7; paragraphs [0014], [0015]; examples & EP 1970399 A1 claims 1, 7; paragraphs [0014], [0015]; examples & US 2009/118462 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2010 (06.12.10)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2010 (14.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-260902 A (Kureha Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claim 1; paragraphs [0001], [0099] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i, B29B7/88(2006.01)i, B29B11/06(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29B7/00-11/14, B29B13/00-15/06, B29C31/00-31/10, B29C37/0-37/04, B29C71/00-71/02, B29K67/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-020344 A (呉羽化学工業株式会社) 2003. 01. 24, 【請求項 1】、【0041】、【0056】、【0078】 & WO 2003/006535 A1	1-5
A	WO 2007/034805 A1 (株式会社クレハ) 2007. 03. 29, 請求の範囲[1]、[7]、[0014]、[0015]、実施例 & EP 1970399 A1, Claims1、7、[0014]、[0015]、EXAMPLES & US 2009/118462 A1	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 12. 2010
 国際調査報告の発送日 14. 12. 2010

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 齋藤 克也	4 S	4 7 7 3
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-260902 A (株式会社クレハ) 2008. 10. 30, 【請求項 1】、【0001】、【0099】 (ファミリーなし)	1-5