

(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  
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/153660 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08B 37/00 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)  
C08L 1/08 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)  
C08L 23/00 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061416
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012)
- (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 2011-104695 2011 年 5 月 9 日(09.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人東京大学(The University of Tokyo) [JP/JP];  
〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号  
Tokyo (JP). J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX  
NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];  
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3  
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): 岩田 忠久  
(IWATA, Tadahisa) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区  
本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内  
Tokyo (JP). フンダドル ノリーン(FUNDADOR,  
Noreen) [PH/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁  
目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo  
(JP). ロジャース 有希子(ROGERS, Yukiko)  
[JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番  
1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 相田  
冬樹(AIDA, Fuyuki) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代

田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネ  
ルギー株式会社内 Tokyo (JP).

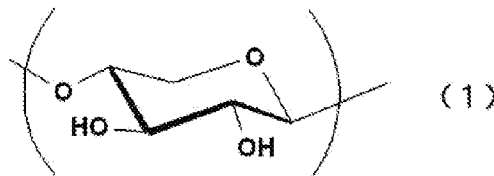
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒  
1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-13 新  
宿 T R ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, 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,  
QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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: NUCLEATING AGENT, AND CRYSTALLINE POLYMER COMPOSITION CONTAINING SAID NUCLEATING AGENT

(54) 発明の名称: 造核剤及び該造核剤を含有してなる結晶性高分子組成物



(57) Abstract: A nucleating agent comprising a crystalline polymer, wherein the crystalline polymer is a derivative produced by the esterification or etherification of a xylan having a repeating structural unit represented by structural formula (1) and has a number average molecular weight ranging from 3,000 to 150,000 in terms of polystyrene as measured by a gel permeation chromatography method using an organic solvent.

(57) 要約: 下記構造式 (1) で表される繰返し構造単位を有するキシランのエステル化又はエーテル化により得られる誘導体であり、有機溶剤を使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が 3,000~150,000 の範囲にある結晶性高分子の造核剤である。

WO 2012/153660 A1

## 明 細 書

発明の名称：

造核剤及び該造核剤を含有してなる結晶性高分子組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、造核剤及び該造核剤を含有してなる結晶性高分子組成物に関し、この結晶性高分子組成物は、工業部品、容器、包装資材等の成形材料として用いられる。

### 背景技術

[0002] ポリエチレン、ポリプロピレン等の $\alpha$ -オレフィンを含むオレフィン系高分子化合物、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸を含むポリエステル系高分子化合物、生分解性を有する脂肪族カルボン酸を含む生分解性を有するポリエステル系高分子は、加熱成形後の結晶化速度が遅く（低温でないと結晶化が開始しないなど）、加工時の成形サイクルの長期化、成形後の結晶化による変形の問題がある。

[0003] これらの問題の解決手段としては、微細な結晶を急速に生成させる造核剤の添加が知られている。

しかしながら、既存の代表的な造核剤は、ナトリウムベンゾエート、4-第三ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス（4-第三ブチルフェニル）ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ第三ブチルフェニル）ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス（メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ジメチルベンジリデン）ソルビトール等の多価アルコール誘導体などの化合物であり、前記結晶性高分子との相溶性不足及び比較的低分子量であることから、分子間相互作用が不十分で造核効果に改良の余地があり、また、分散不足、易ブリードアウト等から、期待される添加効果を十分に示さない場合がある。

また、生分解性脂肪族カルボン酸の生分解性を十分に発揮させるためには

、造核剤も、バイオマス由来の材料から構成することが好ましい。

[0004] 上記問題を解決するには、従来の造核剤に比較して相溶性に富み、バイオマスを利用した造核剤の開発が必要である。

[0005] 先行する類似技術としては、ポリ乳酸等にキチン、キトサンを添加した結晶性高分子組成物（特許文献1参照）がある。しかしながら、キチン、キトサンには、熱可塑性がなく、また、繰返し単位がグルコサミン（あるいはそのアセチル誘導体）であることから、多くの極性基、即ち、アミノ基（又は、アセタミド基）、水酸基を有することから、分散性と相溶性に問題があり、その効果は未だ満足できるものではない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-77232号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、分散性、相溶性、耐ブリードアウトの問題が抑制された、バイオマス由来の造核剤、及び、前記造核剤を含有してなる、成形性に優れた結晶性高分子組成物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

[0008] 前記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。

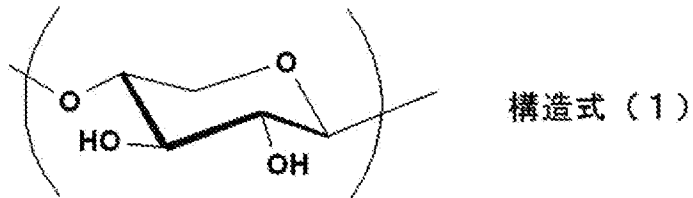
即ち、キシラン及びキシランの特定構造を有する誘導体が、優れた造核剤としての機能を有することを見出し、本発明の完成に至った。

[0009] 本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 下記構造式（1）で表される繰返し構造単位を有するキシランのエステル化又はエーテル化により得られる誘導体であり、ゲルパーミエーシ

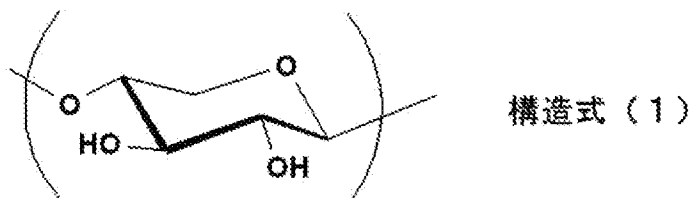
ヨンクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤である。

[化1]



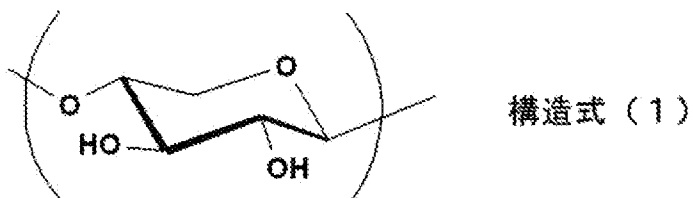
<2> 下記構造式(1)で表される繰返し構造単位を有するキシランのエステル化により得られる誘導体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤である。

[化2]



<3> 下記構造式(1)で表される繰返し構造単位を有するキシランを炭素数2～12のアルカノイル基によりエステル化して得られる誘導体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤である。

[化3]



<4> 前記<1>から<3>のいずれかに記載の結晶性高分子の造核剤を含有してなることを特徴とする結晶性高分子組成物である。

<5> 結晶性高分子が、生分解性ポリエステル系高分子である前記<4>に記載の結晶性高分子組成物である。

<6> 結晶性高分子が、ポリ乳酸系高分子である前記<4>に記載の結晶性高分子組成物である。

<7> 結晶性高分子が、微生物産生ポリエステル系高分子である前記<4>に記載の結晶性高分子組成物である。

<8> 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である前記<4>に記載の結晶性高分子組成物である。

<9> 結晶性高分子が、ポリプロピレン系樹脂である前記<4>に記載の結晶性高分子組成物である。

<10> 前記<1>から<3>のいずれかに記載のキシラン誘導体の前駆体を含有してなることを特徴とする結晶性高分子組成物である。

<11> 結晶性高分子が、生分解性ポリエステル系高分子である前記<10>に記載の結晶性高分子組成物である。

<12> 結晶性高分子が、ポリ乳酸系高分子である前記<10>に記載の結晶性高分子組成物である。

<13> 結晶性高分子が、微生物産生ポリエステル系高分子である前記<10>に記載の結晶性高分子組成物である。

<14> 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である前記<10>に記載の結晶性高分子組成物である。

<15> 結晶性高分子が、ポリプロピレン系樹脂である前記<10>に記載の結晶性高分子組成物である。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、結晶性高分子の結晶化温度の向上等により結晶性高分子の成形サイクル短縮、成形品の安定性向上効果に優れた造核剤、及び該造核剤を含

む結晶性高分子組成物を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1] 図1は、キシランアセテートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図2] 図2は、キシランプロピオネートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図3] 図3は、キシランヘキサノエートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図4] 図4は、キシランデカノエートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図5] 図5は、キシランラウレートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図6] 図6は、キシランブチレートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図7] 図7は、キシランバレレートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

[図8A] 図8Aは、ポリ-L-乳酸（PLLA）とキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLLAのみからなるフィルムの第2の昇温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図8B] 図8Bはポリ-D-乳酸（PDLA）とキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPDLAのみからなるフィルムの第2の昇温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図9A] 図9Aは、PLLAとキシラン誘導体（キシランプロピオネート）との混合物（フィルム）又はPLLAのみからなるフィルムの第2の昇温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図9B]図9Bは、PLLAとキシラン誘導体（キシランブチレート）との混合物（フィルム）又はPLLAのみからなるフィルムの第2の昇温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10A]図10Aは、PLLAとキシラン誘導体（キシランプロピオネート）との混合物（フィルム）の降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10B]図10Bは、PLLAとキシラン誘導体（キシランブチレート）との混合物（フィルム）の降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10C]図10Cは、PLLAのみからなるフィルムの降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10D]図10Dは、PDLAとキシラン誘導体（キシランプロピオネート）との混合物（フィルム）の降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10E]図10Eは、PDLAとキシラン誘導体（キシランブチレート）との混合物（フィルム）の降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図10F]図10Fは、PDLAのみからなるフィルムの降温の際のDSC曲線の一例を示す図である。縦軸は、発熱の方向、横軸は、温度（℃）を表す。

[図11A]図11Aは、PLLAとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLLAのみからなるフィルムを偏光顕微鏡で観察した図である。スケールバーは、100μmを表す。

[図11B]図11Bは、PDLAとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPDLAのみからなるフィルムを偏光顕微鏡で観察した図である。スケールバーは、100μmを表す。

[図12]図12は、アニーリング温度100℃におけるPLLAとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLLAのみからなるフィルムのアニーリ

ング時間と結晶化度との関係の一例を示すグラフである。縦軸は、結晶化度（％）、横軸は、アニーリング時間（分間）を表す。

[図13]図13は、アニーリング温度100℃におけるPLL Aとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLL Aのみからなるフィルムのアニーリング時間とヘイズ値との関係の一例を示すグラフである。縦軸は、ヘイズ値（％）、横軸は、アニーリング時間（分間）を表す。

[図14]図14は、PLL Aとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLL Aのみからなるフィルムの外観の一例を示す写真である。

[図15]図15は、アニーリング温度100℃におけるPLL Aとキシラン誘導体との混合物（フィルム）又はPLL Aのみからなるフィルムのアニーリング時間と熱膨張率との関係の一例を示すグラフである。縦軸は、熱膨張率（％）、横軸は、アニーリング時間（分間）を表す。

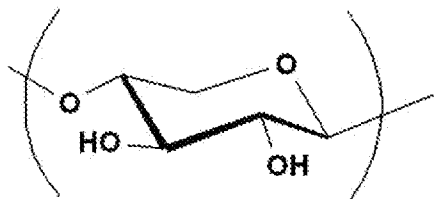
### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

[0013] （造核剤）

本発明の造核剤は、下記構造式（1）で表される繰返し構造単位を有するキシラン（以下、「キシラン誘導体の前駆体」と称することがある。）のエステル化又はエーテル化により得られる誘導体であり、有機溶剤を使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定されるポリスチレン（PS）換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にある。

[化4]



構造式（1）

[0014] <キシラン誘導体の前駆体の原料>

前記キシラン誘導体の前駆体は、キシロースを利用して製造してもよいが、自然界、例えば、木材、草本類、ワラ、竹等のバイオマス中に大量に存在しているので、これらを利用することが好ましい。以下、これらのバイオマスの利用を、木材を例に記載する。

[0015] <<アルカリ抽出工程>>

木材を予め裁断し、5質量%以上、好ましくは、16質量%以上の水酸化ナトリウム水溶液で抽出する。抽出時間は、10時間以上が好ましく、16時間以上がより好ましい。アルカリ溶液の使用量は、原料100質量部に対して、20質量部～400質量部が好ましく、100質量部～320質量部がより好ましい。

[0016] <<pH調整工程>>

前記アルカリ抽出工程後は、反応液のpH調整を行う。pHとしては、5～8が好ましく、6～7がより好ましい。pH調整に用いる試薬としては、塩酸、酢酸、ギ酸等の酸が好ましい。

[0017] <<沈殿工程>>

前記pH調整工程後は、必要に応じて、沈殿工程を行う。回収率の向上を行うためである。沈殿を促進させるためには、例えば、エタノール、メタノール等の低級アルコールを、前記アルカリ抽出物に対して、2倍容量～10倍容量添加することが好ましく、5倍容量～10倍容量添加することがより好ましい。

[0018] <<洗浄工程>>

前記沈殿工程後、得られた沈殿物を、必要に応じて、エタノール、メタノールなど、除去が容易な有機溶剤で洗浄し、不要物を除去する。更に、ろ過、遠心分離等で不要物を除去することは、その後のエステル化反応、エーテル化反応時の副生成物の生成を回避する点から有効である。

[0019] <<乾燥工程>>

前記沈殿工程で得られた沈殿物、あるいは、前記洗浄工程で得られた洗浄後の沈殿物は、乾燥工程において乾燥させることが好ましい。前記乾燥工程

としては、特に制限はなく、凍結乾燥法、温風乾燥法、噴霧乾燥法、流動層乾燥法で行う。

[0020] 上記手法で、「キシラン誘導体の前駆体」を得ることができる。

[0021] <「キシラン誘導体の前駆体」のエステル誘導体、エーテル誘導体の製造>  
<<造核剤の製造>>

ーエステル化、エーテル化の目的と効果ー

本発明においては、「キシラン誘導体の前駆体」そのもの（キシラン）を造核剤とする。または、「キシラン誘導体の前駆体」を、エステル化又はエーテル化して、即ち、エステル誘導体又はエーテル誘導体として、造核剤とする。エステル化又はエーテル化は、「キシラン誘導体の前駆体」中の水酸基を、エステル基又はエーテル基に変換することにより、結晶性高分子との親和性を高め、結晶性高分子材料中での良好な分散を可能とし、優れた造核剤として機能を付与する目的で行う。

エステル化、エーテル化の度合いは、任意であるが、少なくとも、有機溶剤には不溶である「キシラン誘導体の前駆体」が、有機溶剤に溶解するまで行う。具体的には、有機溶剤を使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィ法で分子量測定が可能となるまでである。

あるいは、IRスペクトルの水酸基吸収強度を基準に、「キシラン誘導体の前駆体」中の水酸基の吸収強度が50%以上低下するまで、エーテル化又はエステル化を行う。

[0022] ーエステル化反応、エーテル化反応の方法ー

「キシラン誘導体の前駆体」中の水酸基は、キシロース中の水酸基と同様に、あるいは、糖鎖中の水酸基と同様に、単純なアルコールと同様の反応性を有する。「キシラン誘導体の前駆体」の水酸基は、糖鎖中に存在するが、エステル化又はエーテル化は、比較的容易に進行するので、有機合成化学の分野で広く用いられる反応から、任意に選択してよい。本発明者らは、「キシラン誘導体の前駆体」の分子量がセルロース等に比較して小さいこと、水酸基が2つで、共にエカトリアルに配座していることが関係していると考え

ている。

エステル化反応、エーテル化反応の比較においては、一般に、エステル化反応が、カルボン酸（無水カルボン酸、カルボン酸塩化物、を含む）、リン酸に対して温和な条件で進行するので、エステル化がより好ましい。

[0023] −エステル基、エーテル基の構造−

エステル基、エーテル基の構造には、特に制限はないが、「キシラン誘導体の前駆体」との反応性の容易性、結晶性高分子との親和性の観点からは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基、デカノイル基、ラウリル基等のアルカノイル基；フェニル基；ベンジル基等を含む構造が好ましい。

[0024] −分子量−

本発明に係る造核剤の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量で、3,000〜150,000の範囲である。

3,000未満であると、結晶性高分子中での安定性に問題があり、150,000を超えると、結晶性高分子材料での分散に問題がある。

本発明において、前記GPC法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量とは、以下の条件で測定して得られた値である。

[測定条件]

装置 : Shimadzu 10A（株式会社島津製作所製）

カラム : Shodex（登録商標） K-G/806K/802連結  
カラム（昭和電工株式会社製）

カラム温度 : 40℃

移動層 : クロロフォルム

流速 : 0.8 mL/分間

アプライ : 50 μL

[0025] （結晶性高分子組成物）

本発明に係る結晶性高分子組成物は、結晶性高分子及び上記した本発明に係る造核剤を含むことにより、DSCの降温測定時の結晶化温度の上昇に伴う、加工時の成形サイクルの短縮等の改良が行われた、結晶性高分子組成物である。

また、前記キシラン誘導体の前駆体及び結晶性高分子及びを少なくとも含有する結晶性高分子組成物も、本発明の結晶性高分子組成物である。

[0026] <結晶性高分子>

結晶性高分子を例示すれば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン系樹脂（プロピレンホモ重合体、プロピレンブロック共重合体、プロピレンランダム共重合体、更にこれらの中でアイソタクティック、シンジオタクティック、アタクティックの立体規則性の異なる（共）重合体などを含む）、ポリブテンー１、ポリー３－メチルー１－ブテン、ポリー３－メチルー１－ペンテン、ポリー４－メチルー１－ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン重合体（ポリオレフィン系高分子）；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル系高分子；ポリ乳酸系高分子（例えば、ポリ乳酸（ポリーＬ－乳酸、ポリーＤ－乳酸、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸）、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエートなど）、ポリブチレンサクシネート等の生分解性ポリエステル系高分子；ポリー〔（Ｒ）－３－ヒドロキシブチレート〕、ポリー〔（Ｒ）－３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－（Ｒ）－３－ヒドロキシヘキサノエート〕、ポリー〔（Ｒ）－３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－（Ｒ）－４－ヒドロキシブチレート〕、ポリー〔（Ｒ）－３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－（Ｒ）－３－ヒドロキシバレレート〕等の微生物産生ポリエステル系高分子などが挙げられる。

[0027] <添加量>

本発明に係る結晶性高分子組成物においては、上記造核剤を、必要に応じて、１種又は２種以上用いることができ、それぞれの造核剤の使用量は、結

晶性高分子 100 質量部に対して、0.01 質量部～20 質量部が好ましく、0.1 質量部～10 質量部がより好ましい。0.01 質量部未満では、効果が得られない場合があり、また 20 質量部を超えると、結晶性高分子材料自体の特性が失われることがある。

[0028] <添加方法>

前記造核剤の前記結晶性高分子への添加方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(1) 前記結晶性高分子と前記造核剤とをそれぞれ固体（ペレット、粉末等）状態で混合（ドライブレンド）し、これを成形加工機で直接溶融成形する方法、(2) 前記造核剤と前記結晶性高分子とを予め溶融混合し、該造核剤を最終組成物の濃度よりも高濃度に含む混合物（マスターバッチ）を製造し、このマスターバッチを該結晶性高分子に添加して成形加工する方法、(3) 前記結晶性高分子と前記造核剤とを、最終濃度となるように予め溶融混練により混合して組成物を製造し、これを成形加工する方法、などが挙げられる。また、前記結晶性高分子及び前記造核剤を溶解し得る溶媒にこれらを溶解し、得られた溶解液から成形加工（溶媒キャスト法）してもよい。

なお、本造核剤の添加にあたっては、公知の、他の造核剤はもちろん、酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、難燃剤、無機充填剤、有機充填剤、非結晶性高分子、エラストマー、ゴム等が並存していても構わない。

## 実施例

[0029] 以下に本発明の実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0030] （調製例 1：キシラン誘導体の前駆体の抽出）

広葉樹（ユーカリクラフトパルプ、日本製紙株式会社製）50 g に 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液 1 L を添加し、25℃にて 2 時間攪拌しながらアルカリ抽出を行った。次いで、これをろ紙（No. 1、アドバンテック東洋株式会社製）を用いてろ過し、更に水で洗浄した。次いで、抽出物を酢酸で pH 7.0 に調整し、これにエタノール（純度 99%、和光純薬工業株式

会社製) 1 L を添加し、25℃にて12時間放置した。次いで、10,000 rpmにて10分間遠心分離し、沈殿物としてキシランを回収した。該沈殿物に再度エタノールを添加し、同条件で遠心して沈殿物を洗浄した。この洗浄は合計2回行った。該沈殿物に再度蒸留水を添加し、同条件で遠心して沈殿物を洗浄した。この洗浄は合計3回行った。洗浄後の沈殿物を凍結乾燥により一晩乾燥させ、粉体状の広葉樹キシラン(キシラン誘導体の前駆体) 2.4 gを得た。収率は4.8質量%であった。

[0031] (製造例1: キシランアセテートの合成)

N,N-ジメチルアセタミド(DMAc、和光純薬工業株式会社製) 2 mLに、調製例1で得られたキシラン100 mgを添加し、120℃で2時間攪拌混合した。この混合物を100℃に冷却した後、塩化リチウム0.175 gを添加し、室温(約25℃)まで冷却した。次いで、ピリジン0.24 mLと無水酢酸0.28 mLとを添加し、50℃にて6時間攪拌混合し、エステル化反応を行った。

エステル化後の反応液を室温(約25℃)まで冷却し、該反応液の5倍量(約10 mL)の100質量%冷メタノール(4℃)に投入し、25℃にて0.5時間放置した後、ろ紙(No. 1、アドバンテック東洋株式会社製)によりろ過することにより沈殿物としてキシランアセテートを得た。収率は、86質量%であった。

[0032] <同定及び置換度の確認>

核磁気共鳴装置(JNM-A500 FT-NMR、JEOL社製)を用いて、500 MHzにおける重クロロフォルム中で、キシランアセテートのプロトン核磁気共鳴( $^1\text{H}$ -NMR)の測定を行った。図1に、キシランアセテートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す。

図1より、キシランには存在しない、2 ppm付近に $\text{CH}_3$ に由来するピークが出現し、キシランアセテートの存在が確認された。

また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)をNMRの積分値より計算した結果、置換度(DS)は、2.0であった。

## [0033] &lt;分子量測定&gt;

キシランアセテート 10 mg をクロロフォルム 1 mL に懸濁し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) を以下の測定条件で測定した。なお、 $M_n$  及び  $M_w$  はポリスチレン (PS) 換算とした。

その結果、キシランアセテートにおける重合度 ( $DP_n$ ) は、179 であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、69,000 であり、数平均分子量 ( $M_n$ ) は、40,500 であり、 $M_w/M_n$  は、1.7 であった。

## [測定条件]

装置 : Shimadzu 10A (株式会社島津製作所製)

カラム : Shodex (登録商標) K-G/806K/802 連結  
カラム (昭和電工株式会社製)

カラム温度 : 40°C

移動層 : クロロフォルム

流速 : 0.8 mL/分間

アプライ : 50  $\mu$ L

## [0034] &lt;10 質量%熱分解温度の測定&gt;

キシランアセテート 2 mg を、示差熱天秤 (ThermoPlus DS C8320、株式会社リガク製) に入れ、窒素雰囲気下で、50°C~450°C まで 20°C/分間で昇温した。この TG 曲線から求めた 10 質量%熱分解温度は、304°C であった。

なお、同様の方法で求めたキシランの 10 質量%熱分解温度は、217°C であった。

## [0035] (製造例 2 : キシランプロピオネートの合成)

製造例 1 において、無水酢酸に代えて無水プロピオン酸を用い、エステル化反応時間を、6 時間に変えて 36 時間としたこと以外は、製造例 1 と同様の方法でキシランプロピオネートを得た。収率は、62 質量%であった。

得られたキシランプロピオネートの同定、置換度の確認、分子量測定、及

び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0036] 図2に、キシランプロピオネートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル示す。図2より、キシランプロピオネートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランプロピオネートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、169であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、62,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、41,300であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.5であり、10質量%熱分解温度は、296℃であった。

[0037] (製造例3：キシランヘキサノエートの合成)

製造例1において、無水酢酸に代えて無水ヘキサン酸を用い、エステル化反応時間を、6時間に変えて48時間としたこと以外は、製造例1と同様の方法でキシランヘキサノエートを得た。収率は、67質量%であった。

得られたキシランヘキサノエートの同定、置換度の確認、分子量測定、及び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0038] 図3に、キシランヘキサノエートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル示す。図3より、キシランヘキサノエートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランヘキサノエートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、132であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、65,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、43,300であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.5であり、10質量%熱分解温度は、314℃であった。

[0039] (製造例4：キシランデカノエートの合成)

製造例1において、無水酢酸に代えてデカン酸クロリドを用い、ピリジンに代えてジメチルアミノピリジンを用い、エステル化反応時間を、6時間に変えて48時間としたこと以外は、製造例1と同様の方法でキシランデカノエートを得た。収率は、74質量%であった。

得られたキシランデカノエートの同定、置換度の確認、分子量測定、及び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0040] 図4に、キシランデカノエートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル示す。図4より、キシランデカノエートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランデカノエートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、143であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、101,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、63,100であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.6であり、10質量%熱分解温度は、305℃であった。

[0041] (製造例5：キシランラウレートの合成)

製造例1において、無水酢酸に代えてラウリン酸クロリドを、ピリジンに替えてジメチルアミノピリジンを用い、エステル化反応時間を、6時間に変えて48時間としたこと以外は、製造例1と同様の方法でキシランラウレートを得た。収率は、73質量%であった。

得られたキシランラウレートの同定、置換度の確認、分子量測定、及び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0042] 図5に、キシランラウレートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル示す。図5より、キシランラウレートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランラウレートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、123であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、98,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、61,200であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.6であり、10質量%熱分解温度は、295℃であった。

[0043] (製造例6：キシランブチレートの合成)

製造例1において、無水酢酸に代えて無水ブタン酸を用い、エステル化反応時間を、6時間に変えて48時間としたこと以外は、製造例1と同様の方法でキシランブチレートを得た。収率は、72質量%であった。

得られたキシランブチレートの同定、置換度の確認、分子量測定、及び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0044] 図6に、キシランブチレートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル示す。図6より、キ

キシランブチレートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランブチレートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、170であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、73,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、46,000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.6であり、10質量%熱分解温度は、320℃であった。

[0045] (製造例7：キシランバレレートの合成)

製造例1において、無水酢酸に代えて無水吉草酸を用い、エステル化反応時間を、6時間に変えて48時間としたこと以外は、製造例1と同様の方法でキシランバレートを得た。収率は、73質量%であった。

得られたキシランバレレートの同定、置換度の確認、分子量測定、及び10質量%熱分解温度の測定を製造例1と同様の方法で行った。

[0046] 図7に、キシランバレレートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。図7より、キシランバレレートの存在が確認された。また、キシランに存在する2つの水酸基の水素原子の置換度(DS)は、2.0であった。

また、キシランバレレートにおける重合度(DP<sub>n</sub>)は、156であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、77,000であり、数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、45,000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.7であり、10質量%熱分解温度は、325℃であった。

[0047] (実施例1～26：溶剤キャストフィルムF1～26の作製)

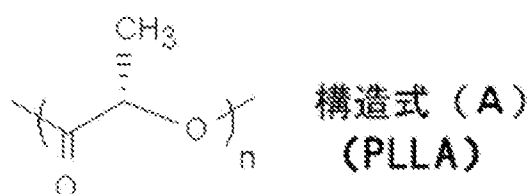
製造例1～7のキシラン誘導体及び下記構造式(A)で表されるポリ-L-乳酸(poly-L-lactic acid; PLLA)を用いて、以下に示す方法で、下記表1に示す溶剤キャストフィルムF1～26を作製した。

ポリ-L-乳酸(商品名：ラクティー、株式会社島津製作所製)0.5gをクロロフォルム50mLに溶解し、前記ポリ-L-乳酸100質量部に対して、製造例1～7の各キシラン誘導体を、0.1質量部、0.5質量部、1質量部、3質量部、5質量部、及び10質量部のいずれかの量で混合し、

完全に溶解させた混合物を調製した。

これを、それぞれテフロン（登録商標）製のシャーレに流し込み、適当に穴を開けたアルミホイルで蓋をし、ドラフト内（25℃）で12時間乾燥させ、クロロフォルムを揮発させ、実施例1～26の溶剤キャストフィルムF1～26を作製した。

[化5]



[0048]（比較例1：溶剤キャストフィルムF27の作製）

実施例1～26において、キシラン誘導体を添加せず、ポリ-L-乳酸（商品名：ラクティー、株式会社島津製作所製）のみを用いたこと以外は、実施例1～26と同様の方法で、溶剤キャストフィルムF27を作製した。

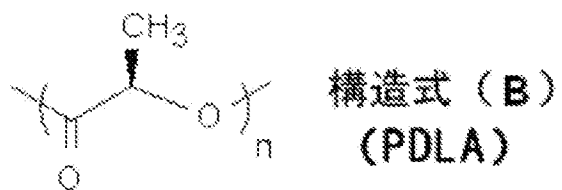
[0049]（実施例27～33：溶剤キャストフィルムF28～34の作製）

製造例1～7のキシラン誘導体及び下記構造式(B)で表されるポリ-D-乳酸 (poly-D-lactic acid; PDLA) を用いて、以下に示す方法で、下記表1に示す溶剤キャストフィルムF28～34を作製した。

PDLA（帝人株式会社製）0.5gをクロロフォルム50mLに溶解し、前記PDLA100質量部に対して、製造例1～7の各キシラン誘導体をそれぞれ1質量部混合し、完全に溶解させた混合物を調製した。

これを、それぞれテフロン（登録商標）製のシャーレに流し込み、適当に穴を開けたアルミホイルで蓋をし、ドラフト内（25℃）で12時間乾燥させ、クロロフォルムを揮発させ、実施例27～33の溶剤キャストフィルムF28～34を作製した。

[化6]



[0050] (比較例 2 : ソルベントキャストフィルム F 3 5 の作製)

実施例 2 7 ~ 3 3 において、キシラン誘導体を添加せず、P D L A (帝人株式会社製) のみを用いたこと以外は、実施例 2 7 ~ 3 3 と同様の方法で、ソルベントキャストフィルム F 3 5 を作製した。

[0051]

[表1]

|       | ソルベントキャスト<br>フィルム No. | ソルベントキャストフィルム |              |            |              |
|-------|-----------------------|---------------|--------------|------------|--------------|
|       |                       | キシラン誘導体       | 添加量<br>(質量部) | 高分子<br>化合物 | 添加量<br>(質量部) |
| 実施例1  | F1                    | キシランアセテート     | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例2  | F2                    | キシランアセテート     | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例3  | F3                    | キシランアセテート     | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例4  | F4                    | キシランアセテート     | 10           | PLLA       | 100          |
| 実施例5  | F5                    | キシランプロピオネート   | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例6  | F6                    | キシランプロピオネート   | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例7  | F7                    | キシランプロピオネート   | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例8  | F8                    | キシランプロピオネート   | 10           | PLLA       | 100          |
| 実施例9  | F9                    | キシランブチレート     | 0.1          | PLLA       | 100          |
| 実施例10 | F10                   | キシランブチレート     | 0.5          | PLLA       | 100          |
| 実施例11 | F11                   | キシランブチレート     | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例12 | F12                   | キシランブチレート     | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例13 | F13                   | キシランブチレート     | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例14 | F14                   | キシランバレレート     | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例15 | F15                   | キシランヘキサノエート   | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例16 | F16                   | キシランヘキサノエート   | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例17 | F17                   | キシランヘキサノエート   | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例18 | F18                   | キシランヘキサノエート   | 10           | PLLA       | 100          |
| 実施例19 | F19                   | キシランデカノエート    | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例20 | F20                   | キシランデカノエート    | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例21 | F21                   | キシランデカノエート    | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例22 | F22                   | キシランデカノエート    | 10           | PLLA       | 100          |
| 実施例23 | F23                   | キシランラウレート     | 1            | PLLA       | 100          |
| 実施例24 | F24                   | キシランラウレート     | 3            | PLLA       | 100          |
| 実施例25 | F25                   | キシランラウレート     | 5            | PLLA       | 100          |
| 実施例26 | F26                   | キシランラウレート     | 10           | PLLA       | 100          |
| 比較例1  | F27                   | —             | —            | PLLA       | 100          |
| 実施例27 | F28                   | キシランアセテート     | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例28 | F29                   | キシランプロピオネート   | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例29 | F30                   | キシランブチレート     | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例30 | F31                   | キシランバレレート     | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例31 | F32                   | キシランヘキサノエート   | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例32 | F33                   | キシランデカノエート    | 1            | PDLA       | 100          |
| 実施例33 | F34                   | キシランラウレート     | 1            | PDLA       | 100          |
| 比較例2  | F35                   | —             | —            | PDLA       | 100          |

[0052] (試験例1：定速昇温による発熱ピーク ( $T_c$ ) 及び結晶化エネルギー ( $\Delta H$ ) の評価)

下記表2に示すソルベントキャストフィルムを用いて、以下に示す定速昇温による結晶化法で発熱ピーク ( $T_c$ ) 及び結晶化エネルギー ( $\Delta H$ ) の評

価を行った。

各溶剤キャストフィルムを、それぞれ示差熱天秤（ThermoPlus DSC 8320、株式会社リガク製）のアルミパンに入れ、室温から200℃まで昇温速度20℃／分間で昇温し（第1の昇温）、各溶剤キャストフィルムを完全に溶解した。次いで、液体窒素で-50℃まで一気に冷却した後、再び昇温速度20℃／分間で昇温した（第2の昇温）。

[0053] 図8Aに、溶剤キャストフィルムF1、F5、F11、F15、F19、F23、及びF27の第2の昇温の際のDSC曲線を、図8Bに、溶剤キャストフィルムF28～32、F34、及びF35の第2の昇温の際のDSC曲線を示す。また、下記表2に、第2の昇温の際の発熱ピーク（ $T_c$ ）及び結晶化エネルギー（ $\Delta H$ ）の結果をまとめて示す。なお、図8A及びBにおいて、「発熱」は、相対的な熱流の変化であり、発熱の方向を矢印で表した。矢印方向に発熱がプラスであることを意味する。図9A～図10Fにおいても同様の意味を示す。

[0054]

[表2]

| No. | ソルベントキャストフィルム |              |            |              | 昇温速度<br>(°C/分間) | 評価                |                           |
|-----|---------------|--------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|---------------------------|
|     | キシラン誘導体       | 添加量<br>(質量部) | 高分子<br>化合物 | 添加量<br>(質量部) |                 | 発熱ピーク<br>[Tc](°C) | 結晶化<br>エネルギー<br>[ΔH](J/g) |
| F1  | キシランアセテート     | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 118               | -24                       |
| F5  | キシランプロピオネート   | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 93                | -12                       |
| F6  | キシランプロピオネート   | 3            | PLLA       | 100          | 20              | 93                | -10                       |
| F7  | キシランプロピオネート   | 5            | PLLA       | 100          | 20              | 92                | -7                        |
| F8  | キシランプロピオネート   | 10           | PLLA       | 100          | 20              | 96                | -8                        |
| F9  | キシランブチレート     | 0.1          | PLLA       | 100          | 20              | 99                | -16                       |
| F10 | キシランブチレート     | 0.5          | PLLA       | 100          | 20              | 99                | -16                       |
| F11 | キシランブチレート     | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 97                | -17                       |
| F12 | キシランブチレート     | 3            | PLLA       | 100          | 20              | 96                | -15                       |
| F13 | キシランブチレート     | 5            | PLLA       | 100          | 20              | 100               | -15                       |
| F15 | キシランヘキサノエート   | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 118               | -31                       |
| F19 | キシランデカノエート    | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 116               | -30                       |
| F23 | キシランラウレート     | 1            | PLLA       | 100          | 20              | 115               | -30                       |
| F27 | —             | —            | PLLA       | 100          | 20              | 120               | -30                       |
| F28 | キシランアセテート     | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 108               | -31                       |
| F29 | キシランプロピオネート   | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 92                | -19                       |
| F30 | キシランブチレート     | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 91                | -17                       |
| F31 | キシランパルミレート    | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 102               | -32                       |
| F32 | キシランヘキサノエート   | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 117               | -35                       |
| F34 | キシランラウレート     | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 117               | -31                       |
| F35 | —             | 1            | PDLA       | 100          | 20              | 119               | -42                       |

[0055] 前記定速昇温による結晶化法により高分子化合物（ここでは、P L L A又はP D L A）が結晶化したことは、第2の昇温時における結晶化の発熱ピーク（T c）で確認できる。前記定速昇温による結晶化法においては、第2の昇温時における発熱ピーク（T c）の位置が低温側にある程、結晶化しやすいことを示す。更に、第2の昇温時における発熱ピーク（T c）のピーク面積から求められる結晶化エネルギー（Δ H）の絶対値が大きいほど、結晶性高分子組成物中の結晶化度が高いことを示す。

図8 A及びB、並びに表2の結果より、ポリ-L-乳酸からなるソルベントキャストフィルムF 2 7では、1 2 0°Cに結晶化に由来する発熱ピーク（T c）が観測され、ポリ-D-乳酸からなるソルベントキャストフィルムF 3 5では、1 1 9°Cに結晶化に由来する発熱ピーク（T c）が観測された。

これに対し、キシラン誘導体を添加したソルベントキャストフィルムF 1、F 5、F 1 1、F 1 5、F 1 9、F 2 3、F 2 8～3 2、及びF 3 4は、

発熱ピーク（ $T_c$ ）の位置が低温側にシフトしていた。これにより、キシラン誘導体は、造核剤として機能することが確認された。特に、キシランプロピオネートに関しては、発熱ピーク（ $T_c$ ）の位置が $93^{\circ}\text{C}$ にまでシフトしており、キシランブチレートに関しては、発熱ピーク（ $T_c$ ）の位置が $97^{\circ}\text{C}$ にまでシフトしていることから特にその機能は優れたものであった。また、ここでは、高分子化合物としてPLL A又はPDL Aを用いてキシラン誘導体の造核剤としての効果を見たが、該キシラン誘導体は、PLL A及びPDL Aの両方に対して造核剤としての機能を奏したことから、該キシラン誘導体は、該PLL Aと該PDL Aとからなる複合体であるステレオコンプレックス型ポリ乳酸に対しても、造核剤としての機能を奏することが推察される。

[0056] 図9 Aに、溶ベントキャストフィルムF 5～8及びF 27の第2の昇温の際のDSC曲線を、図9 Bに、溶ベントキャストフィルムF 9～13及びF 27の第2の昇温の際のDSC曲線を示す。図9 A及びBの結果より、キシラン誘導体の添加量を変えた場合、いずれの添加量においても造核剤として優れた機能を有していた。また、高分子化合物100質量部に対し、キシラン誘導体0.1質量部という少量の添加で優れた造核作用を得ることができることがわかった。

[0057] （試験例2：定速降温による発熱ピーク（ $T_c$ ）及び結晶化エネルギー（ $\Delta H$ ）の評価）

下記表3に示す溶ベントキャストフィルムを用いて、以下に示す定速降温による結晶化法で発熱ピーク（ $T_c$ ）及び結晶化エネルギー（ $\Delta H$ ）の評価を行った。

各溶ベントキャストフィルムを示差熱天秤（ThermoPlus DSC 8320、株式会社リガク製）のアルミパンに入れ、室温から $200^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ で昇温し、各溶ベントキャストフィルムを完全に溶解させた。次いで、降温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ 、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ 、又は $20^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ で降温した。

[0058] 図10Aに、溶剤キャストフィルムF5の降温時のDSC曲線を、図10Bに溶剤キャストフィルムF11の降温時のDSC曲線を、図10Cに溶剤キャストフィルムF27の降温時のDSC曲線を、図10Dに溶剤キャストフィルムF29の降温時のDSC曲線を、図10Eに溶剤キャストフィルムF30の降温時のDSC曲線を、図10Fに溶剤キャストフィルムF35の降温時のDSC曲線を示す。また、下記表3に、降温時の発熱ピーク（ $T_c$ ）及び結晶化エネルギー（ $\Delta H$ ）の結果をまとめて示す。

[0059] [表3]

| 溶剤キャストフィルム |                        |              |        |              | 降温速度<br>( $^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ ) | 評価                                       |                                     |
|------------|------------------------|--------------|--------|--------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| No.        | キシラン誘導体                | 添加量<br>(質量部) | 高分子化合物 | 添加量<br>(質量部) |                                          | 発熱ピーク<br>[ $T_c$ ]( $^{\circ}\text{C}$ ) | 結晶化<br>エネルギー<br>[ $\Delta H$ ](J/g) |
| F5         | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PLLA   | 100          | 2                                        | 112                                      | -27                                 |
| F5         | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PLLA   | 100          | 5                                        | 106                                      | -26                                 |
| F5         | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PLLA   | 100          | 10                                       | 101                                      | -22                                 |
| F5         | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PLLA   | 100          | 20                                       | 93                                       | -9                                  |
| F11        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PLLA   | 100          | 2                                        | 105                                      | -23                                 |
| F11        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PLLA   | 100          | 5                                        | 100                                      | -23                                 |
| F11        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PLLA   | 100          | 10                                       | 94                                       | -18                                 |
| F11        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PLLA   | 100          | 20                                       | 88                                       | -10                                 |
| F27        | —                      | —            | PLLA   | 100          | 2                                        | 104                                      | -19                                 |
| F27        | —                      | —            | PLLA   | 100          | 5                                        | 98                                       | -4                                  |
| F27        | —                      | —            | PLLA   | 100          | 10                                       | 94                                       | -1                                  |
| F27        | —                      | —            | PLLA   | 100          | 20                                       | —                                        | 0                                   |
| F29        | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PDLA   | 100          | 2                                        | 125                                      | -32                                 |
| F29        | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PDLA   | 100          | 5                                        | 116                                      | -33                                 |
| F29        | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PDLA   | 100          | 10                                       | 110                                      | -32                                 |
| F29        | キシラン $\beta$ -D-ピロオネート | 1            | PDLA   | 100          | 20                                       | 103                                      | -31                                 |
| F30        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PDLA   | 100          | 2                                        | 120                                      | -33                                 |
| F30        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PDLA   | 100          | 5                                        | 110                                      | -31                                 |
| F30        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PDLA   | 100          | 10                                       | 106                                      | -32                                 |
| F30        | キシラン $\beta$ -D-チレート   | 1            | PDLA   | 100          | 20                                       | 103                                      | -30                                 |
| F35        | —                      | —            | PDLA   | 100          | 2                                        | 118                                      | -34                                 |
| F35        | —                      | —            | PDLA   | 100          | 5                                        | 105                                      | -22                                 |
| F35        | —                      | —            | PDLA   | 100          | 10                                       | 99                                       | -9                                  |
| F35        | —                      | —            | PDLA   | 100          | 20                                       | —                                        | 0                                   |

[0060] 前記定速降温による結晶化法により高分子化合物（ここでは、PLLA又

はPDLA)が結晶化したことは、前記降温時における結晶化の発熱ピーク( $T_c$ )で確認できる。前記定速降温結晶化においては、前記降温時における発熱ピーク( $T_c$ )の位置が高温側にある程、結晶化しやすいことを示す。

図10A～F及び表3の結果より、溶剤キャストフィルムF27において $2^\circ\text{C}/\text{分間}$ で降温した場合、発熱ピーク( $T_c$ ) $104^\circ\text{C}$ に小さな結晶化エネルギー( $\Delta H$ )しか観察されず、更に溶剤キャストフィルムF27において $20^\circ\text{C}/\text{分間}$ で降温した場合、発熱ピーク( $T_c$ )は全く観察されなかった。この結果は、溶剤キャストフィルムF35においても同様の傾向であり、溶剤キャストフィルムF35においても、 $20^\circ\text{C}/\text{分間}$ で降温した場合、発熱ピーク( $T_c$ )は全く観察されなかった。

これに対し、キシラン誘導体を添加した溶剤キャストフィルムF5、F11、F29、及びF30は、いずれの降温速度においても発熱ピーク( $T_c$ )と大きな結晶化エネルギー( $\Delta H$ )が観察された。これより、キシラン誘導体は、造核剤として機能することが確認された。

[0061] (試験例3：半結晶化時間( $t_{1/2}$ )、結晶化度、ヘイズ値、及び熱膨張率の評価)

下記表4に示す溶剤キャストフィルムを用いて、以下に示す等温による結晶化法で結晶化を行った。

各溶剤キャストフィルムを示差熱天秤(ThermoPlus DSC8320、株式会社リガク製)のアルミパンに入れ、室温から $200^\circ\text{C}$ まで昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分間}$ で昇温し、各溶剤キャストフィルムを完全に融解させた。次いで、 $100^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、又は $130^\circ\text{C}$ まで冷却し、それぞれの温度で結晶化するまで保持(アニーリング)した。

[0062] <半結晶化時間( $t_{1/2}$ )の評価>

保温時における各溶剤キャストフィルムの半結晶化時間( $t_{1/2}$ )を発熱ピークの半値幅の時間で求めた。結果を下記表4に示す。

[0063]

[表4]

| No. | ソルベントキャストフィルム                          |              |            |              | 保持温度<br>(°C) | 評価                          |
|-----|----------------------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|-----------------------------|
|     | キシラン誘導体                                | 添加量<br>(質量部) | 高分子<br>化合物 | 添加量<br>(質量部) |              | 半結晶化時間<br>[ $t_{1/2}$ ](分間) |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 80           | 6.9                         |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 90           | 1.3                         |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 100          | 0.7                         |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 110          | 1.2                         |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 120          | 9.5                         |
| F5  | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PLLA       | 100          | 130          | 14                          |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 80           | 7.1                         |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 90           | 1.0                         |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 100          | 0.8                         |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 110          | 2.0                         |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 120          | 3.2                         |
| F11 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PLLA       | 100          | 130          | 5.7                         |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 80           | 10.2                        |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 90           | 2.8                         |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 100          | 4.1                         |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 110          | 4.5                         |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 120          | 11.2                        |
| F27 | —                                      | —            | PLLA       | 100          | 130          | 20                          |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 80           | 0.9                         |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 90           | 0.5                         |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 100          | 0.4                         |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 110          | 0.6                         |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 120          | 1.9                         |
| F29 | キシラン <sup>o</sup> ロヒ <sup>o</sup> オネート | 1            | PDLA       | 100          | 130          | 5.5                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 80           | 0.6                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 90           | 0.5                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 100          | 0.3                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 110          | 0.8                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 120          | 2.5                         |
| F30 | キシラン <sup>g</sup> チレート                 | 1            | PDLA       | 100          | 130          | 5.9                         |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 80           | 15.8                        |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 90           | 7.8                         |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 100          | 2.5                         |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 110          | 2.8                         |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 120          | 4.0                         |
| F35 | —                                      | —            | PDLA       | 100          | 130          | 7.5                         |

[0064] 前記等温による結晶化法により高分子化合物（ここでは、P L L A又はP D L A）が結晶化したことは、温度保持時の結晶化の発熱ピーク（T<sub>c</sub>）で

確認でき、半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) が短い程、結晶化しやすいことを示す

表4の結果より、キシラン誘導体を添加した溶剤キャストフィルムF5、F11、F29、及びF30は、PLLA又はPDLAからなる溶剤キャストフィルムF27及びF35と比較して、いずれの温度においても半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) が大幅に短縮していることが確認された。

図11Aに100℃又は130℃で保温した溶剤キャストフィルムF5、F11、及びF27を偏光顕微鏡で観察した結果を、図11Bに100℃又は130℃で保温した溶剤キャストフィルムF29、F30、及びF35を偏光顕微鏡で観察した結果を示す。

図11A及び図11Bより、キシラン誘導体を添加した溶剤キャストフィルムF5、F11、F29、及びF30は、PLLA又はPDLAからなる溶剤キャストフィルムF27及びF35と比較して、結晶が小さくその数が多いことが明らかであった。これらの結果より、キシラン誘導体は、造核剤として機能することが確認された。

#### [0065] <結晶化度の評価>

前記半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) の評価において、100℃で保持（アニーリング）した場合の、アニーリング時間と結晶化度との関係を調べた。

ここで、結晶化度（%）は、広角X線測定装置（RINT2000、株式会社リガク製）で測定した。

[0066] 図12に結果を示す。図12より、溶剤キャストフィルムF5、F11、及びF27のいずれにおいても時間と共に結晶化度が高くなっていたが、PLLA単独の溶剤キャストフィルムF27と比較して、キシラン誘導体を添加した溶剤キャストフィルムF5及びF11では、結晶化が促進され、短時間でより高い結晶化度に到達していた。

#### [0067] <ヘイズ値の評価>

前記半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) の評価において、100℃で保持（アニーリング）した場合の、アニーリング時間とヘイズ値との関係を調べた。

ここで、ヘイズ値（%）は、ヘイズメーター（HZ-V3、スガ試験機株

式会社製)で測定した。前記ヘイズ値は、フィルムの曇り度を示し、その値が小さいほど透明性が高いことを意味する。

[0068] 図13に結果を示す。図13より、キシラン誘導体を添加したソルベントキャストフィルムF5及びF11では、熱処理時間(アニーリング時間)が長くなった場合であっても、即ち、結晶化度が高くなっても、高い透明性を維持していた。図14に、100℃、10分間後のソルベントキャストフィルムF5、F11、及びF27の写真を示す。これは、図11A及びBの結果からもわかるように、結晶が非常に小さくなっているためである。

[0069] <熱膨張率の評価>

前記半結晶化時間( $t_{1/2}$ )の評価において、100℃で保持(アニーリング)した場合の、アニーリング時間と熱膨張との関係を調べた。

ここで、熱膨張率(%)は、熱機械測定装置(TMA-60、株式会社島津製作所製)で測定した。

[0070] 図15に結果を示す。熱処理を行っていないものは、いずれも100℃で14%以上の熱膨張が生じたが、キシラン誘導体を添加し、数分間熱処理をすると、熱膨張は1%程度まで抑制された。

[0071] (実施例34:熱プレスフィルムの作製及び熱分析)

ポリプロピレン(PP)(密度0.90、230℃/2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)1.0、商品名:PL300A、サンアロマー株式会社製)100質量部(30g)に対して、製造例5のキシランラウレート0.03質量部(0.08g)、及びジブチルヒドロキシトルエン(BHT)1質量部(0.3g)を混合し、プラストグラフ溶融混練機で230℃にて1分間溶融混練した。プラストグラフから溶融樹脂をかき出し、230℃にて加熱プレスを用いて熱プレスフィルムF36を作製した。

[0072] 熱プレスフィルムF36を、示差熱天秤(ThermoPlus DSC 8320、株式会社リガク製)のアルミパンに入れ、室温から200℃まで昇温速度10℃/分間で昇温し、熱プレスフィルムF36を完全に溶解した。200℃で5分間保持した後、降温速度20℃/分間で20℃まで降温し

た。更に20℃から200℃まで10℃／分間で昇温した際の吸熱ピークの接線から、結晶から融点（ $T_m$ ）を求めた。また吸熱ピークを仕込み重量で割り、溶融エネルギーを求めた。結果を下記表5に示す。

[0073] （実施例35：熱プレスフィルムの作製と熱分析）

実施例34において、PPの溶融混練の際に、キシランラウレート0.03質量部（0.08g）に代えて、調製例1のキシラン0.03質量部（0.08g）を使用したこと以外は、実施例34と同様の方法で熱プレスフィルムF37を作製し、実施例34と同様の方法で熱分析を行った。結果を下記表5に示す。

[0074] （比較例3：熱プレスフィルムの作製と熱分析）

実施例34において、PPの溶融混練の際にキシランラウレートを使用しなかったこと以外は、実施例34と同様の方法で熱プレスフィルムF38を作製し、実施例34と同様の方法で熱分析を行った。結果を下記表5に示す。

[0075] [表5]

|       | 熱プレスフィルム |                   |              |            |              | 評価                      |                  |
|-------|----------|-------------------|--------------|------------|--------------|-------------------------|------------------|
|       | No.      | キシラン又は<br>キシラン誘導体 | 添加量<br>(質量部) | 高分子<br>化合物 | 添加量<br>(質量部) | 融点<br>[ $T_m$ ]<br>(°C) | 溶融エネルギー<br>(J/g) |
| 実施例34 | F36      | キシランラウレート         | 0.03         | PP         | 100          | 152.0                   | 96.7             |
| 実施例35 | F37      | キシラン              | 0.03         | PP         | 100          | 153.2                   | 94.0             |
| 比較例3  | F38      | —                 | —            | PP         | 100          | 151.5                   | 90.3             |

[0076] 表5の結果より、実施例34及び35では、比較例3と比較して、融点及び溶融エネルギーが高く、結晶化度が向上していることが明らかであった。

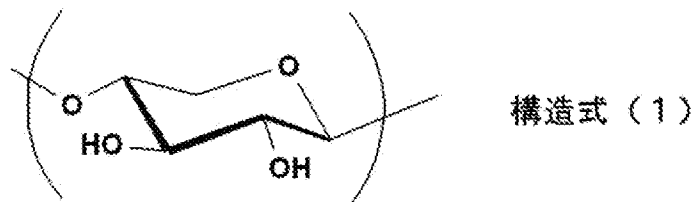
[0077] 以上の実施例及び試験例これらの結果より、キシラン（キシラン誘導体の前駆体）及びキシラン誘導体には、造核剤としての作用があることが確認された。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記構造式（１）で表される繰返し構造単位を有するキシランのエステル化又はエーテル化により得られる誘導体であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤。

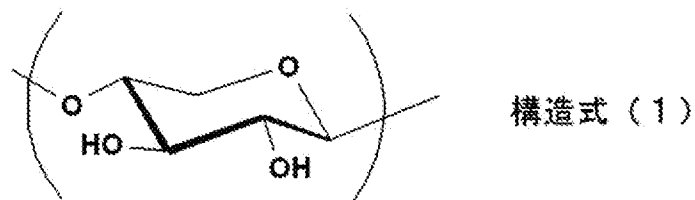
[化1]



[請求項2] 下記構造式（１）で表される繰返し構造単位を有するキシランのエステル化により得られる誘導体であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤。

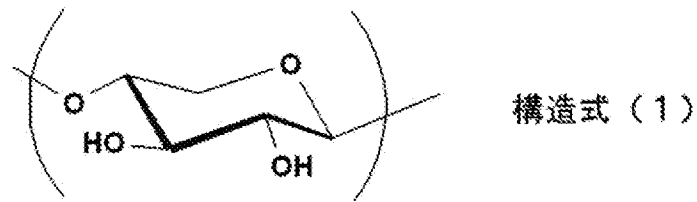
[化2]



[請求項3] 下記構造式（１）で表される繰返し構造単位を有するキシランを炭素数2～12のアルカノイル基によりエステル化して得られる誘導体であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算数平均分子量が3,000～150,000の範囲にあることを特徴とする結晶性高分子の造核剤。

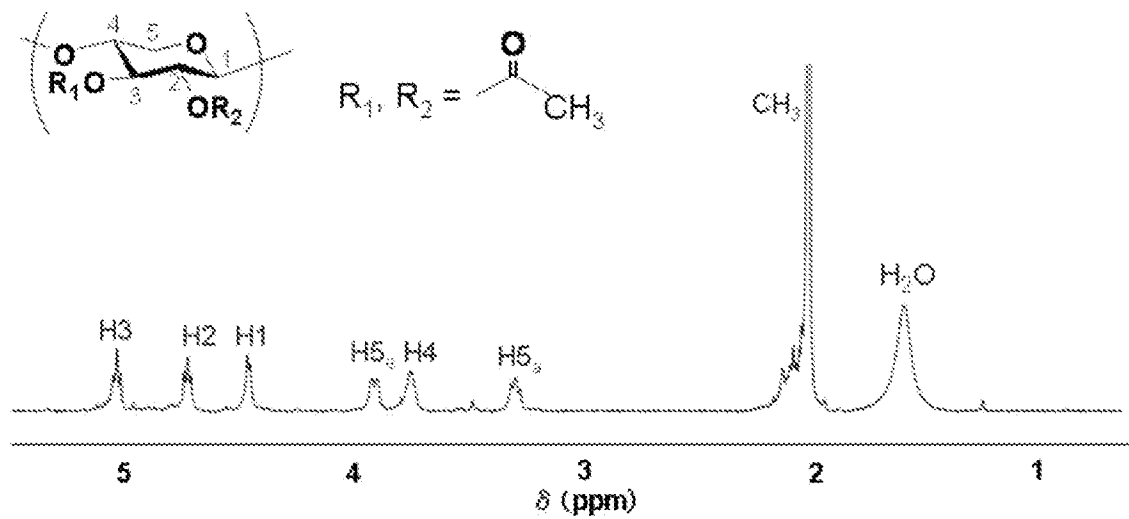
[化3]



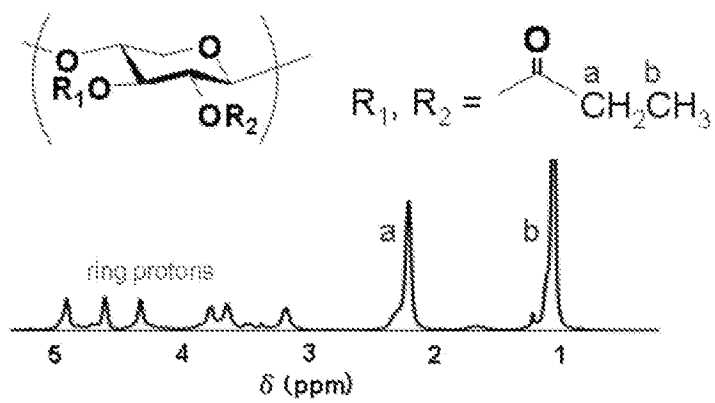
- [請求項4] 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の結晶性高分子の造核剤を含有してなることを特徴とする結晶性高分子組成物。
- [請求項5] 結晶性高分子が、生分解性ポリエステル系高分子である請求項 4 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項6] 結晶性高分子が、ポリ乳酸系高分子である請求項 4 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項7] 結晶性高分子が、微生物産生ポリエステル系高分子である請求項 4 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項8] 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である請求項 4 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項9] 結晶性高分子が、ポリプロピレン系樹脂である請求項 4 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項10] 請求項 1 から 3 のいずれかに記載のキシラン誘導体の前駆体を含有してなることを特徴とする結晶性高分子組成物。
- [請求項11] 結晶性高分子が、生分解性ポリエステル系高分子である請求項 10 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項12] 結晶性高分子が、ポリ乳酸系高分子である請求項 10 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項13] 結晶性高分子が、微生物産生ポリエステル系高分子である請求項 10 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項14] 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である請求項 10 に記載の結晶性高分子組成物。
- [請求項15] 結晶性高分子が、ポリプロピレン系樹脂である請求項 10 に記載の

結晶性高分子組成物。

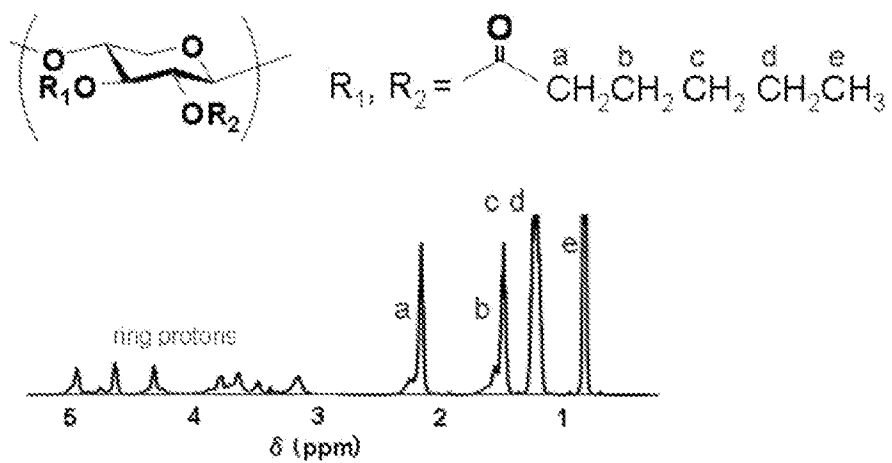
[図1]



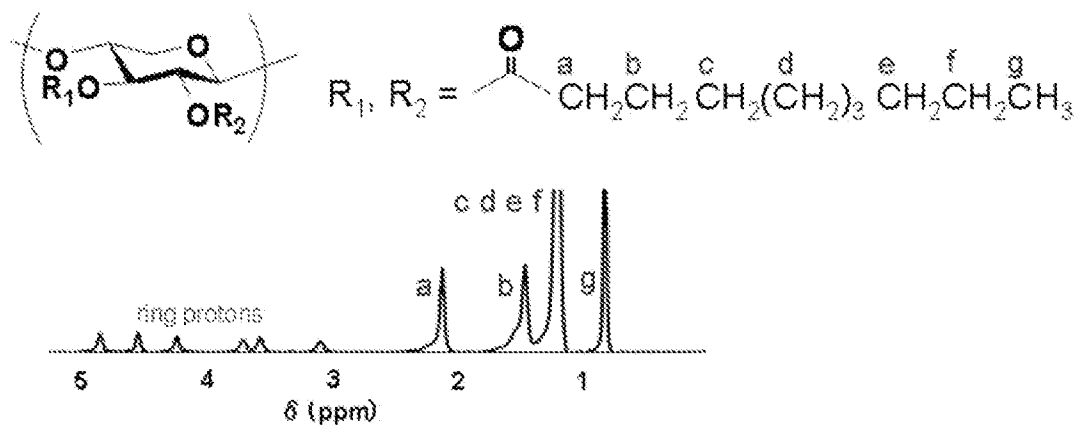
[図2]



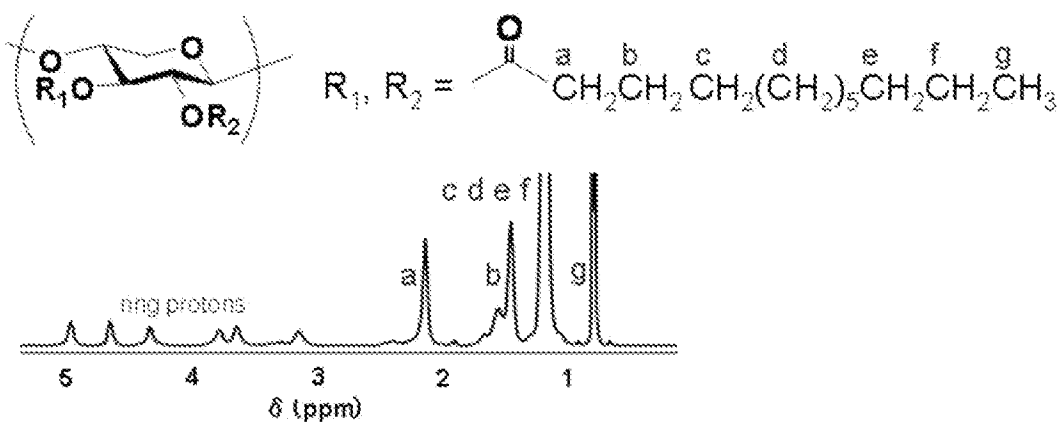
[図3]



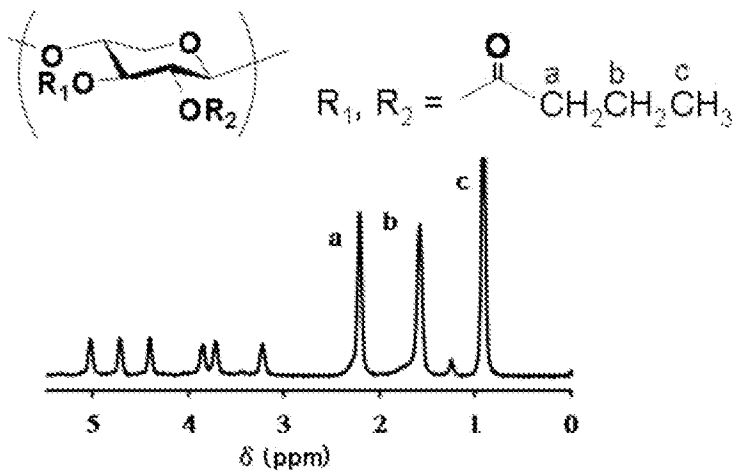
[図4]



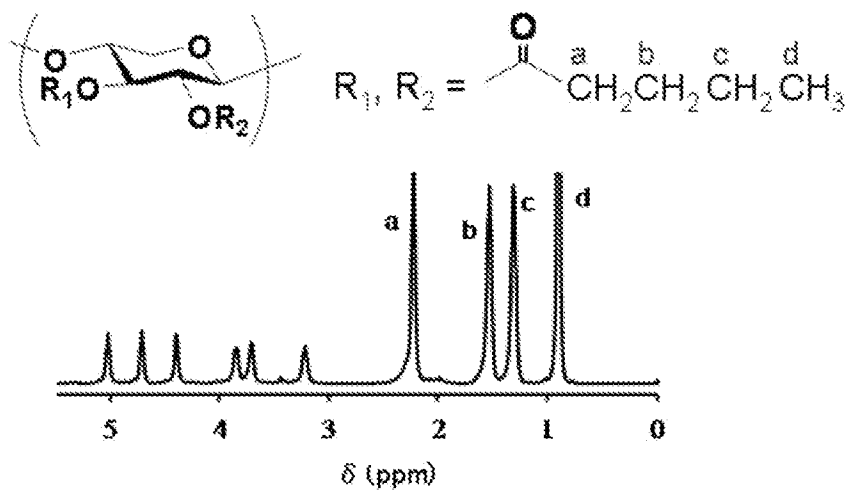
[図5]



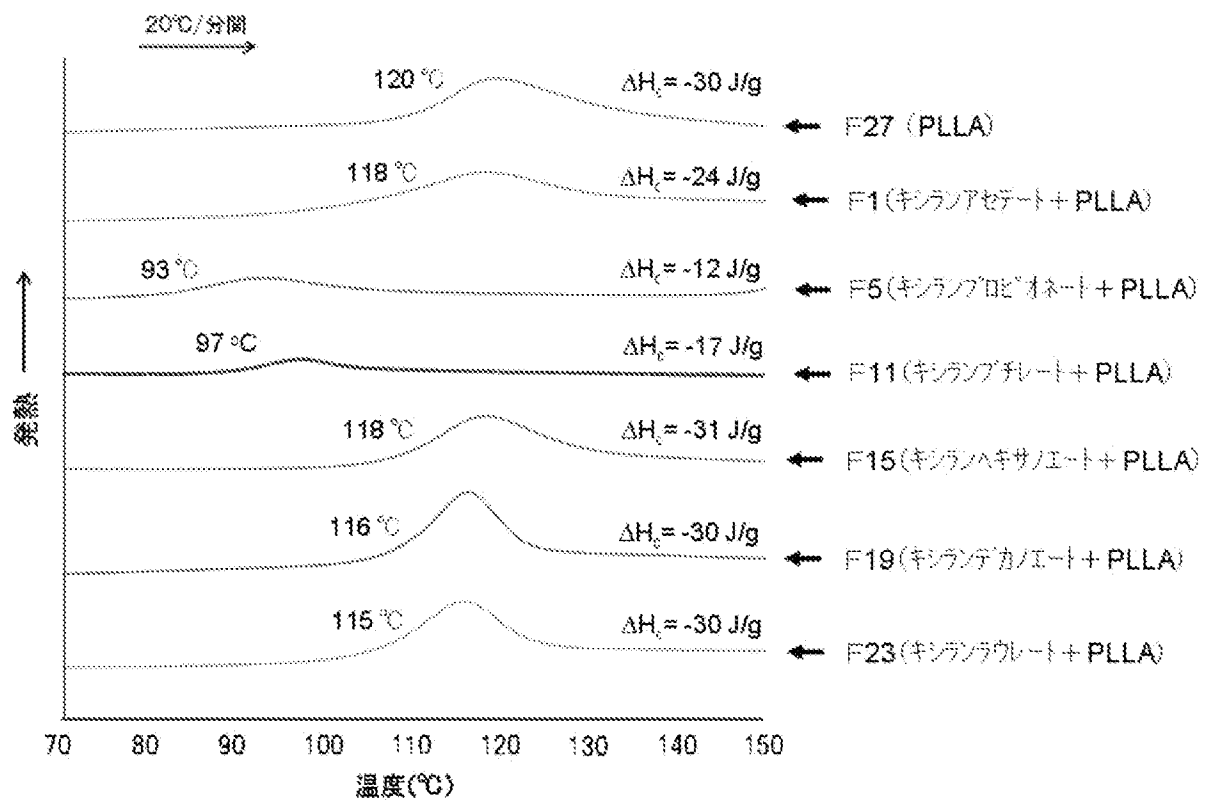
[図6]



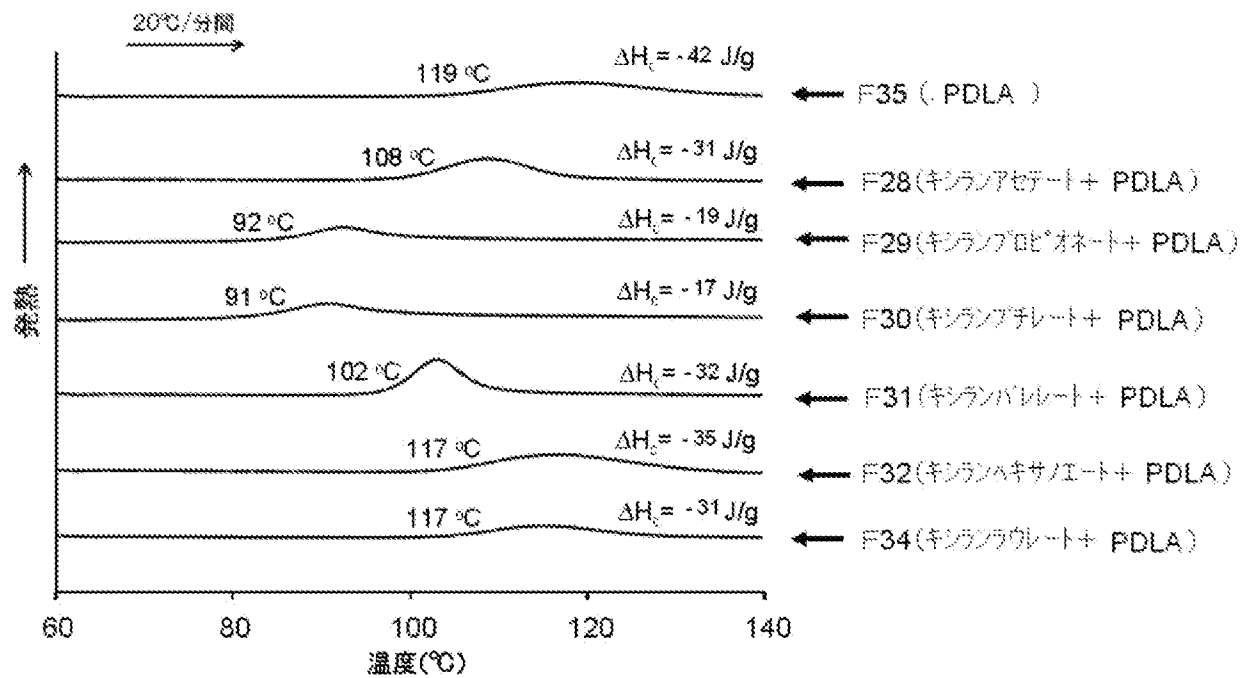
[図7]



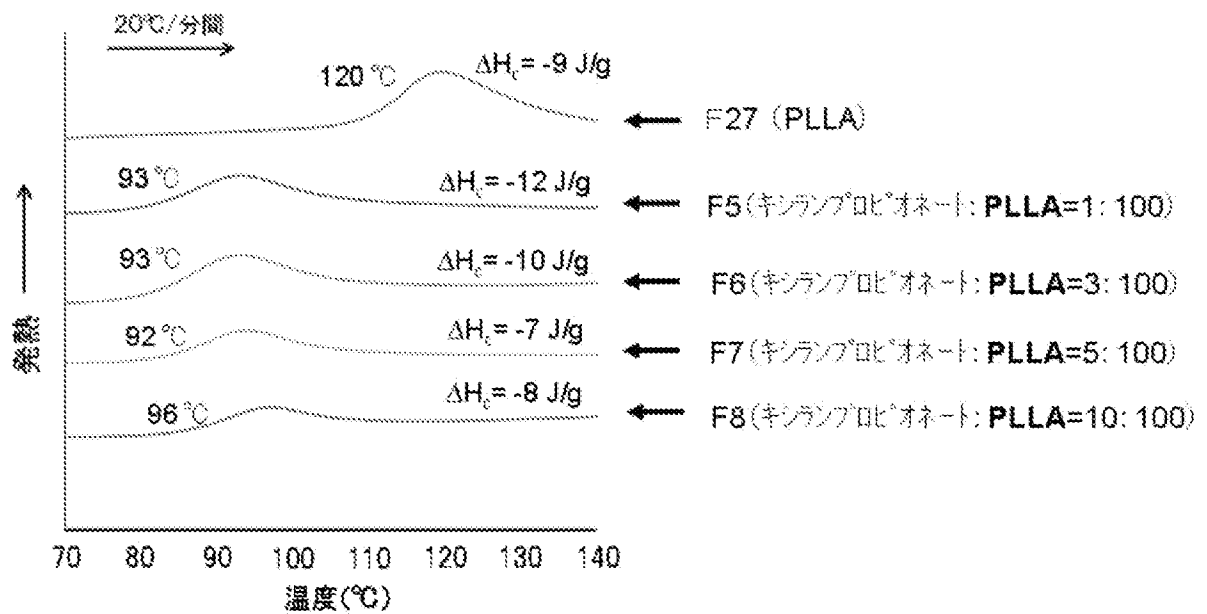
[図8A]



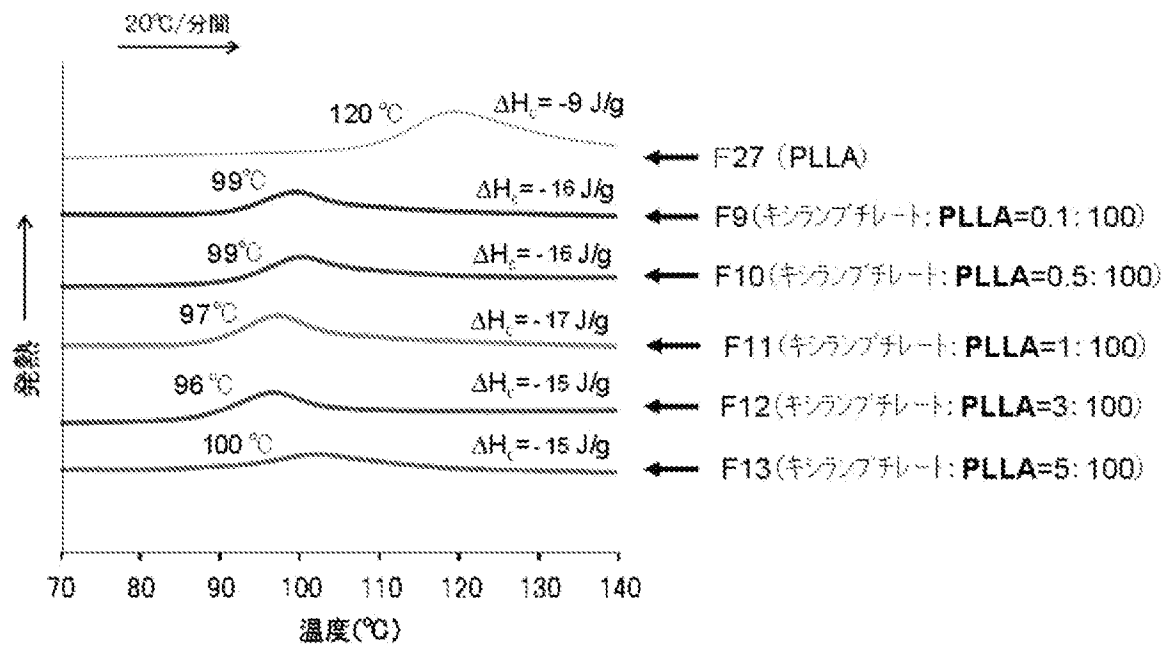
[図8B]



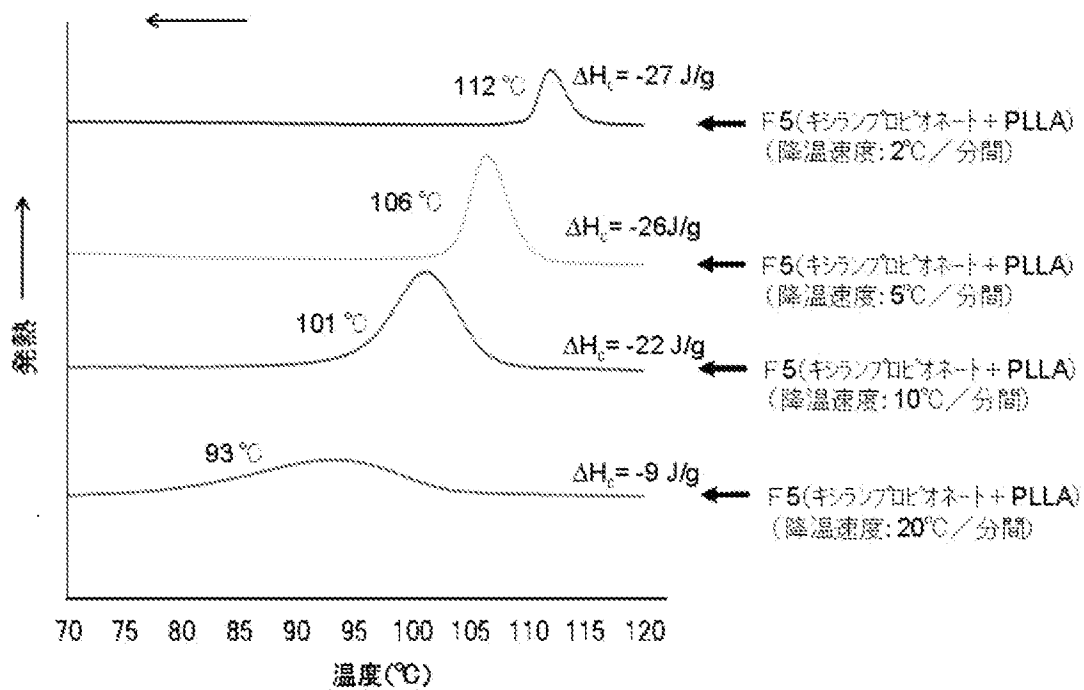
[図9A]



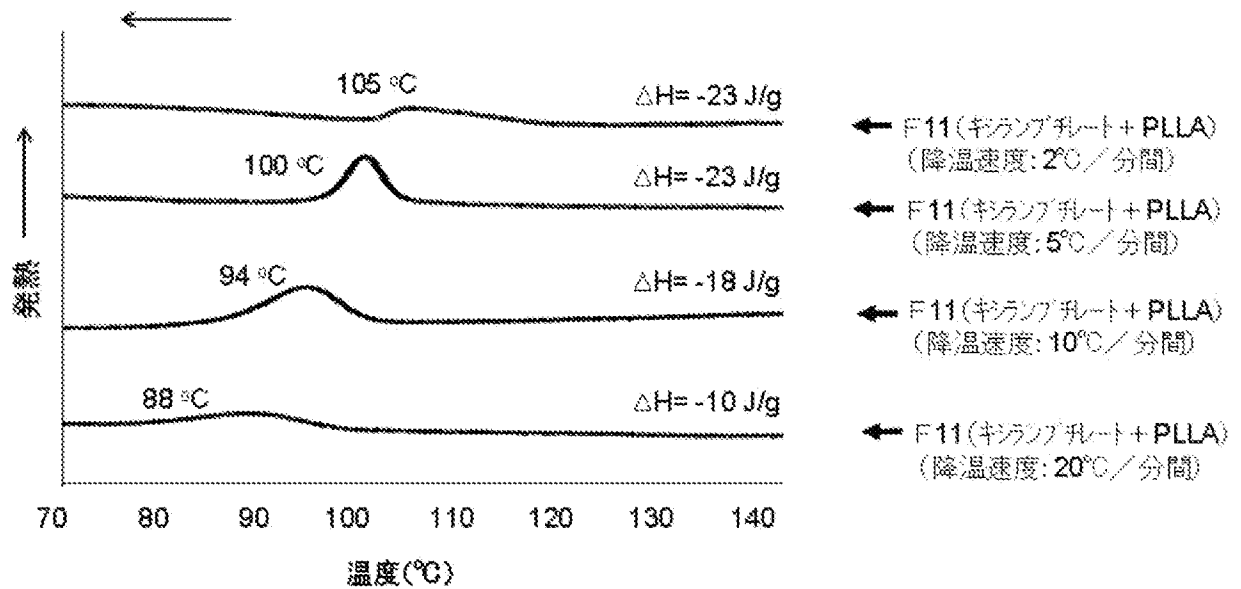
[図9B]



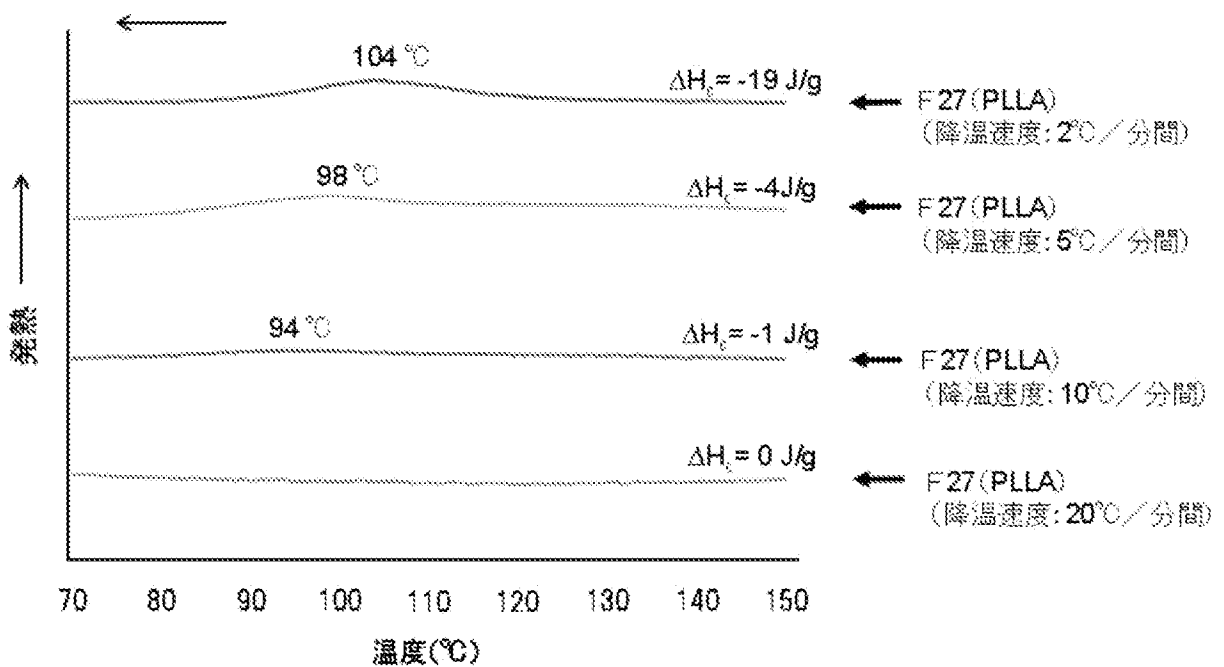
[図10A]



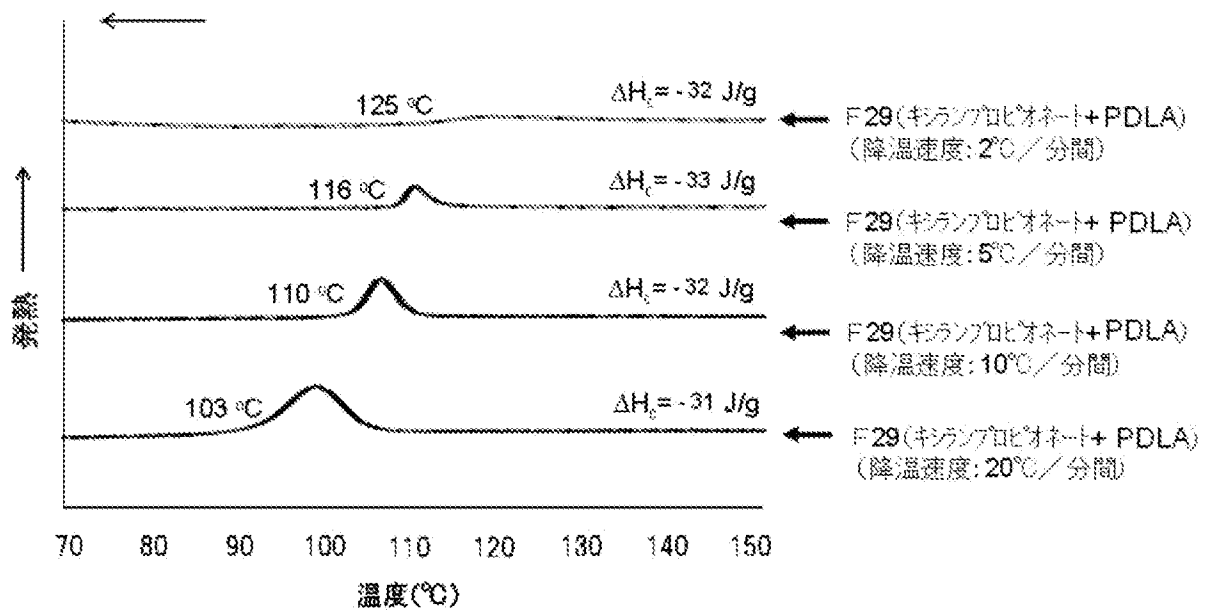
[図10B]



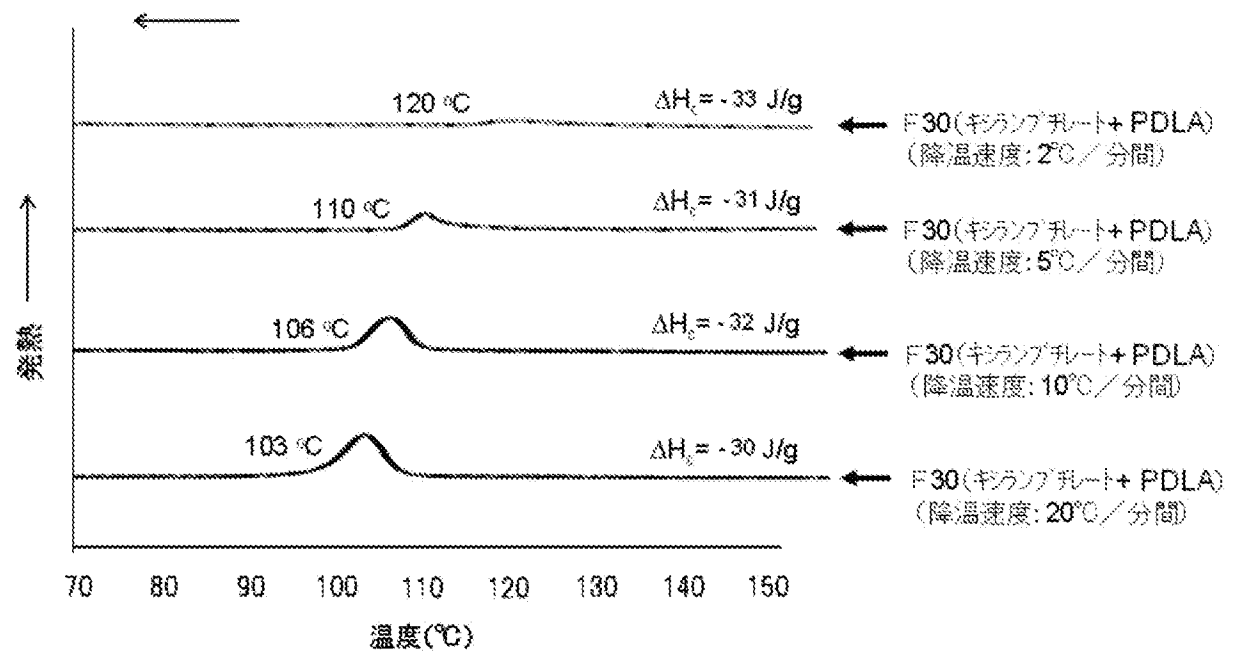
[図10C]



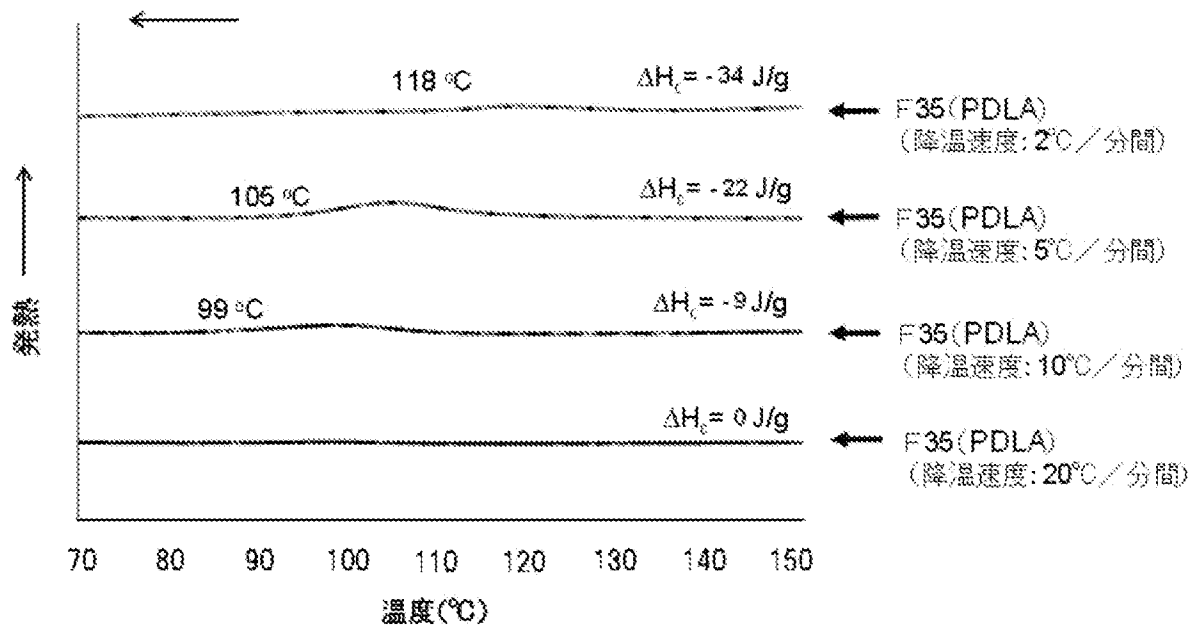
[図10D]



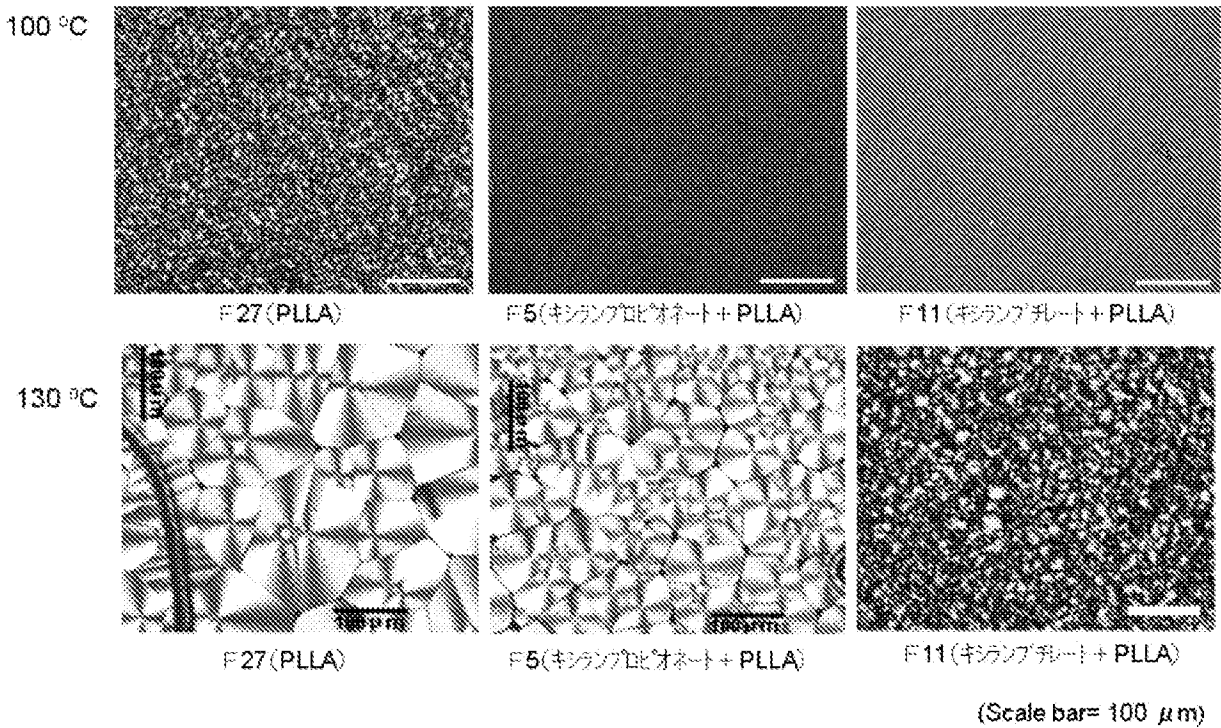
[図10E]



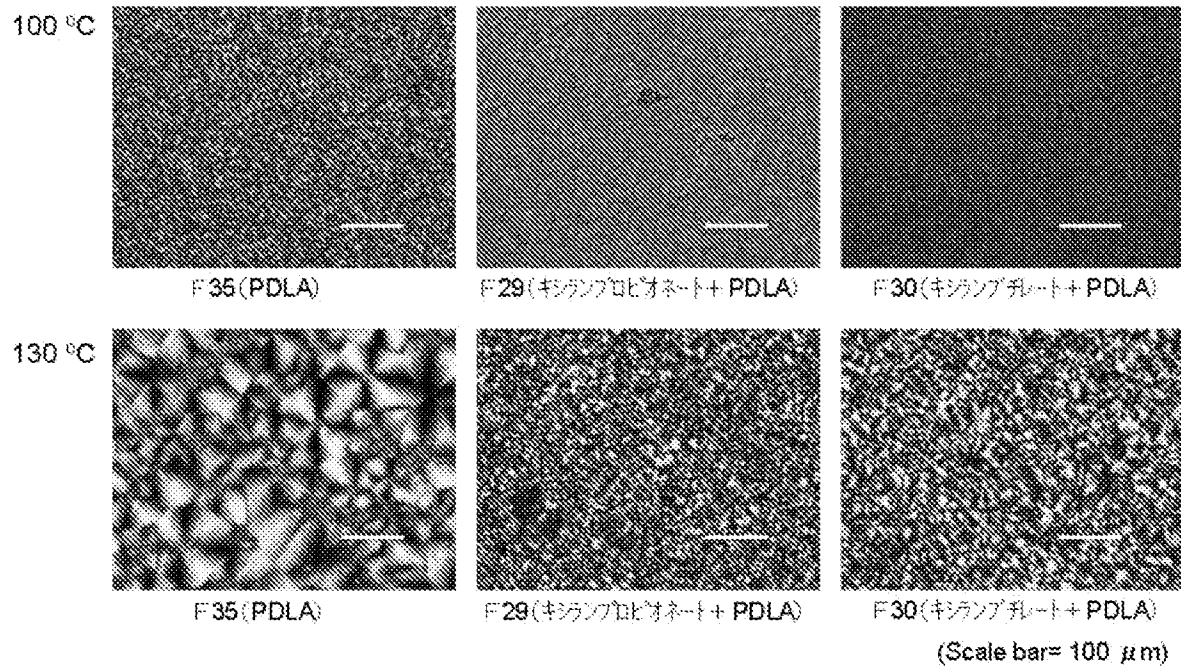
[図10F]



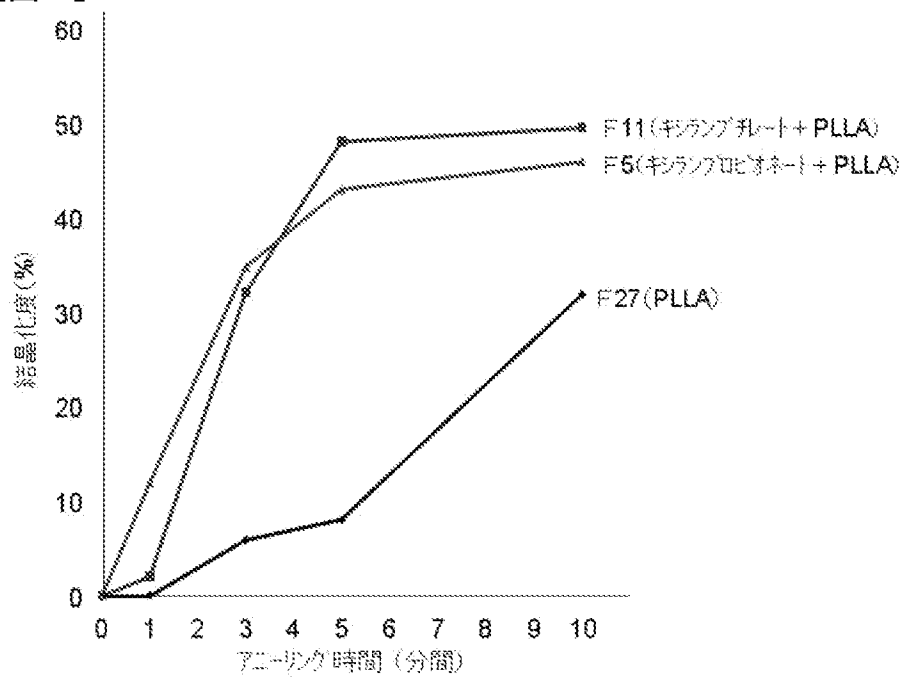
[図11A]



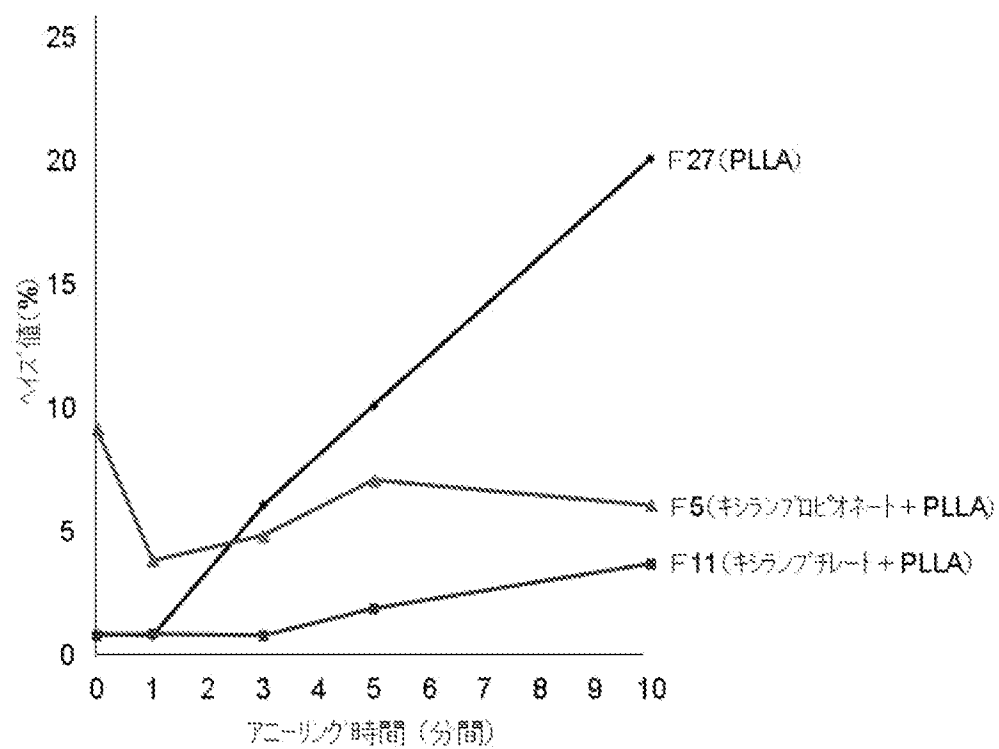
[図11B]



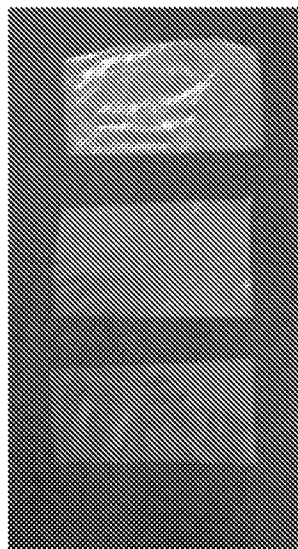
[図12]



[図13]



[図14]

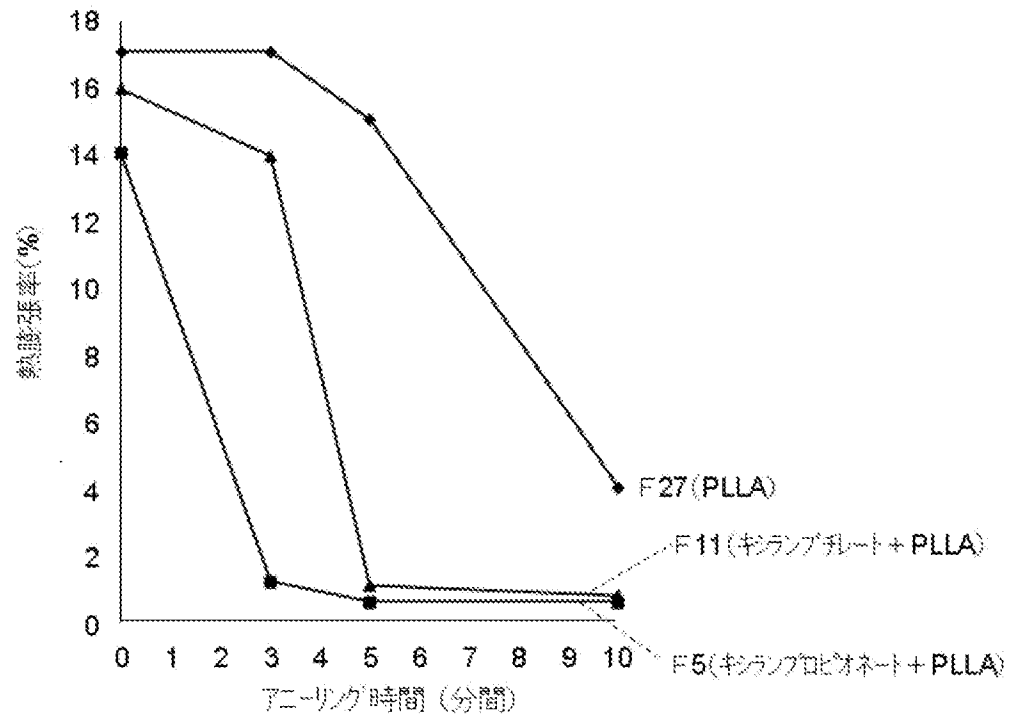


F27 (PLLA)

F5 (キランプロピオネート + PLLA)

F11 (キランプロレート + PLLA)

[図15]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061416

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/00(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(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)

C08B37/00, C08L1/08, C08L23/00, C08L23/12, C08L67/04, C08L101/16

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | Tadahisa IWATA et al., "Xylan Ester Yudotai no Gosei to Zokakuzai to shite no Koka", Symposium on Macromolecules Yokoshu, 13 September 2011 (13.09.2011), vol.60, no.2, pages 5387 to 5388 | 1-15                  |
| P, X      | Yukiko Rodgers(ENOMOTO) et al., "Xylan no Plastic Zairyoka", Chemical Engineering, 01 April 2012 (01.04.2012), vol.57, no.4, pages 21 (269) to 25(273)                                     | 1-15                  |
| P, A      | JP 2011-178940 A (The University of Tokyo), 15 September 2011 (15.09.2011), a whole article (Family: none)                                                                                 | 1-15                  |



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  
21 May, 2012 (21.05.12)

Date of mailing of the international search report  
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/061416

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 2007-77232 A (Tokyo Institute of Technology),<br>29 March 2007 (29.03.2007),<br>a whole article<br>(Family: none) | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B37/00(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i,  
C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(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 (I P C))

Int.Cl. C08B37/00, C08L1/08, C08L23/00, C08L23/12, C08L67/04, C08L101/16

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| P, X            | 岩田忠久 等, キシランエステル誘導体の合成と造核剤としての効果, 高分子討論会予稿集, 2011.09.13, 第60巻, 第2号, 第5387-5388頁        | 1-15           |
| P, X            | ロジャース(榎本)有希子 等, キシランのプラスチック材料化, ケミカルエンジニアリング, 2012.04.01, 第57巻, 第4号, 第21(269)-25(273)頁 | 1-15           |
| P, A            | JP 2011-178940 A (国立大学法人 東京大学) 2011.09.15, 全体 (フ                                       | 1-15           |

☒ 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

の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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

伊藤 幸司

4 P

9 4 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                        |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | ファミリーなし)<br>JP 2007-77232 A (国立大学法人東京工業大学) 2007.03.29, 全体<br>(ファミリーなし) | 1 - 1 5        |