

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | |
|---|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類6 C08L 101/00, 29/04, 3/00, 5/00, 67/04, C08K 7/00, 3/34, B32B 19/02, 27/20, 27/30, 27/36</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO95/20013</p> <p>(43) 国際公開日 1995年7月27日(27.07.95)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00071</p> <p>(22) 国際出願日 1995年1月24日(24.01.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/6013 1994年1月24日(24.01.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 児谷晃造(KOTANI, Kozo)[JP/JP] 〒561 大阪府豊中市城山町一丁目6-8 Osaka, (JP) 川北敏夫(KAWAKITA, Toshio)[JP/JP] 〒274 千葉県船橋市習志野台一丁目7-2-403 Chiba, (JP) 阪谷泰一(SAKAYA, Taiichi)[JP/JP] 〒569 大阪府高槻市玉川一丁目9-1-309 Osaka, (JP) 黒田俊也(KURODA, Toshiya)[JP/JP] 〒569 大阪府高槻市玉川一丁目9-1-205 Osaka, (JP)</p> | <p>(74) 代理人 弁理士 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.) 〒104 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6F 創英国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |

(54) Title : BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION, FILM AND MOLDING

(54) 発明の名称 生分解性樹脂組成物、フィルムおよび成形品

(57) Abstract

A biodegradable resin composition comprising a biodegradable resin and an inorganic layered compound having an aspect ratio of from 50 to 5,000, and a film and a molding each having a layer (1) comprising the above composition in at least part of the same. The composition, film and molding exhibit good gas-barrier properties while substantially retaining the biodegradability of the resin, and hence contribute greatly to the protection of the global environment, such as the disposal of refuse and plastic waste and a reduction in the amount of waste for landfill.

- a ... Table 1
- b ... Base layer
(thickness: μm)
- c ... Inorg.-contg. layer
(vol. ratio) (thickness: μm)
- d ... Oxygen permeability
- e ... Biodegradability test
- f ... Residual area (%)
- g ... Appearance
- h ... Ex.
- i ... Comp. Ex.
- j ... none
- k ... < 0.1
- l ... ≥ 500
- m ... dec.

表1

| | 基材層 (厚み μm) b | 無機物含有層 (体積比) (厚み μm) c | 酸素透過速度 (30℃, 60%RH) cc/m ² · d · atm d | 生分解テスト 残存率 + 外観 評価 (%) g |
|---|------------------|-------------------------------|---|--------------------------------|
| h | 実施例1 | PHB (150) F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 k | 55 × |
| h | 実施例2 | HBHV4 (150) F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 k | 78 × |
| h | 実施例3 | HBHV9 (150) F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 k | 75 × |
| h | 実施例4 | HBHV9 (150) F/H [4/6] (0.8) | 0.1未満 k | 70 × |
| h | 実施例5 | HBHV4 (150) F/H [2/8] (1.5) | 0.1未満 k | 69 × |
| h | 実施例6 | HBHV4 (150) F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 k | 81 × |
| h | 実施例7 | HBHV4 (150) F/H [1/8] (1.5) | 0.1未満 k | 75 × |
| h | 実施例8 | CHI (50) F/H [2/8] (1.5) | 0.1未満 k | 51 × |
| h | 実施例9 | CHIT (50) F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 k | 40 × |
| h | 実施例10 | PUR (20) F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 k | 40 × |
| h | 実施例11 | PHB (150) F/H [2/8] (0.5) Z | 0.1未満 k | 70 × |
| h | 実施例12 | PHB (150) F/H [1.5/8] (0.8) Z | 0.1未満 k | 75 × |
| i | 比較例1 | PHB (150) なし j | 50 | 76 × |
| i | 比較例2 | HBHV4 (150) なし j | 80 | 分解 m XX |
| i | 比較例3 | HBHV9 (150) なし j | 90 | 30 × |
| i | 比較例4 | PHB (150) 117H (0.5) | 4.0 | 83 × |
| i | 比較例5 | LDPE (60) なし j | 500以上 p | 100 ○ |

(57) 要約

生分解性樹脂と、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とを含む生分解性樹脂組成物、および該生分解性樹脂組成物からなる層(1)を少なくとも一部に有するフィルムないし成形品。このような樹脂組成物、フィルムないし成形品は、上記樹脂の生分解性を実質的に保持しつつ、良好なガスバリア性を発揮するため、ゴミないしプラスチック廃棄物の処理、埋め立てゴミの低減等の地球環境の保全に大きく寄与できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|-----|-----------|----|-------------|----|----------|-----|------------|
| AM | アルメニア | EE | エストニア | LK | スリランカ | RU | ロシア連邦 |
| AT | オーストリア | ES | スペイン | LR | リベリア | RSD | スウェーデン |
| AU | オーストラリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SE | スウェーデン |
| BB | バルバドス | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SG | シンガポール |
| BE | ベルギー | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | SI | スロベニア |
| BFG | ブルギナ・ファソ | GB | イギリス | MC | モナコ | SK | スロバキア共和国 |
| BGG | ブルガリア | GE | イギリス | MD | モルドバ | SN | セネガル |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | SZ | スワジランド |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | ML | マリ | TD | チャド |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TG | トゴ |
| CA | カナダ | IE | アイルランド | MR | モリタニア | TJ | タジキスタン |
| CAF | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド | MW | マラウイ | TM | トルクメニスタン |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CH | スイス | JP | 日本 | NE | ニジェール | UA | ウクライナ |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア | NL | オランダ | UG | ウガンダ |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | NO | ノルウェー | US | 米国 |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CZ | チェコ共和国 | KR | 大韓民国 | PL | ポーランド | VN | ベトナム |
| DE | ドイツ | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

生分解性樹脂組成物、フィルムおよび成形品

技術分野

本発明は、ガスバリア性および生分解性に共に優れた樹脂組成物、該樹脂組成物からなるフィルム、および成形品に関する。

背景技術

機能性フィルム的一种であるガスバリア性フィルムは、食品、医薬品、農薬、化粧品等の「品質」が問題となる内容物の保存・保護の用途に、広く実用化されている。このような用途のうちの重要なものの一つに、「包装」の分野がある。

包装、すなわち「ものを包むこと」、ないしは包装用の「材料」に求められる機能は多岐にわたっている。このような「包装」の機能の例としては、機械的保護性、安全性、衛生性、作業性、商品性（透明性、印刷性、ヒートシール性）、便利性、経済性等が挙げられる。これらの種々の機能の中でも、内容物の保存ないし保護性の要素の一つたる各種「ガスバリア性」は、上記した食品等の内容物の保存性を左右する重要な性質であり、近年における流通形態・包装技術の多様化、添加物規制の強化、嗜好の変化等に伴い、このガスバリア性の重要性は益々増大している。一方、この「ガスバリア性」は、従来においては一般のプラスチック材料の重大な弱点でもあった。

食品の変質要因は酸素、光、熱、および／又は水分であるが、中でも酸素は変質の起因物質とされている。ガスバリア性を有する材料（ガスバリア材）は、主に酸素を有効に遮断する材料であるが、該ガスバリア材は酸素遮断機能を発揮する同時に、通常は、種々の食品変質の制御手段（ガス充填、真空包装等）にとっても必須となる機能を発揮する。このようなガスバリア材は、酸素ガスを始めと

する各種のガス、有機溶剤蒸気、香気等に対するバリア機能、ないしはこれに基づく防錆、防臭、昇華防止等の機能に基づき、炭酸ガス飲料容器、あるいは化粧品、農薬、医療等の分野にも極めて有効に利用されている。

熱可塑性樹脂からなるフィルムの中で、特に、配向されたポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等のフィルムは、優れた力学的性質や、耐熱性、透明性等を有するため、広く包装材料として用いられている。しかしながら、これらの材質のフィルムを食品包装用として用いた場合には、その極めて大きい気体透過性により酸素遮断性が不十分となるため、酸化劣化により、あるいは好気性微生物の作用等により内容物たる食品の変質が生じ易くなる。したがって、上記したポリプロピレン等の材質のフィルムを食品包装用に用いる際には、通常は他の酸素遮断性の良い膜（ないし層）を積層する等の方法が多く採用されている。このような酸素遮断性の良好な膜を形成するための最も代表的な手段としては、アルミニウム等の金属箔をラミネートしたり、該金属を熱可塑性樹脂フィルム表面に蒸着する方法が用いられており、上記金属箔の優れた気体遮断性、特に酸素遮断性が有効に活用されている。

他方、酸素透過性の小さな透明プラスチック素材としては、例えば、ポリビニルアルコールやポリエチレン/ビニルアルコール共重合体、およびポリ塩化ビニリデン系樹脂から成るフィルム等が従来より知られている。しかしながら、缶詰、瓶詰に用いられる金属やガラス素材においては酸素透過度がほとんど零であるのに対し、これらのプラスチック素材は、未だ無視できない程度の酸素を透過させる性質を有している。

ガスバリア性を増大ないし発現させる方法として、樹脂中に扁平形態の無機物を分散させる数種類の方法が知られている。例えば、特開昭62-148532号公報には、透明な熱可塑性樹脂と、粒径が500 μ m以下で、アスペクト比が5以上の薄片状マイカからなる塗工液組成物を、離型性基材上に塗工、乾燥した後、該基材上から剥離するガスバリア性フィルムの製造方法が記載されている。

また、特開昭64-043554号公報には、薄片状マイカとしてマスコバイト ($\text{KA}1_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$:非膨潤型マイカ) を使用し、粒径は325メッシュ ($44\mu\text{m}$) より小さく、アスペクト比は20~140の範囲を用いる遮断層用組成物が開示されている。更に、特開平03-093542号公報には、シリル基含有変性ポリビニルアルコールと、合成ヘクトライト (商品名:ラポナイトXLS、日本シリカ工業製) とを重量比で50:50含む塗工組成物を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (OPET) 上に塗布し、乾燥させた後、熱処理 ($130\sim 150^\circ\text{C}$) する遮断性プラスチックフィルムの製造方法が開示されている。

上述したような包装材料は一般に「使い捨て」用途に供されるため、近年の地球環境問題への関心の高まりに従い、包装材料への生分解性の付与が重要となりつつある。

しかしながら、現状では、内容物の保存・保護に好適な程度に高いガスバリア性を有し、しかも地球環境の保全に寄与できる程度に生分解性をも有する材料は、未だ市場に供給されていない。

本発明の目的は、上記の課題を解決した樹脂組成物、フィルムないし成形品を提供することであり、より具体的には、良好なレベルの酸素遮断性と生分解性の双方を併せ持つ樹脂組成物、フィルムないし成形品を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは鋭意研究の結果、生分解性樹脂と、特定のアスペクト比を有する無機層状化合物とを組合せて樹脂組成物とすることが、優れたガスバリア性のみならず優れた生分解性をも発揮する樹脂組成物を与えることを見出した。本発明者らは更に研究を続けた結果、このような特定の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層 (ないし少なくとも一部に) 有する生分解性樹脂フィルムあるいは成形品においても、上記した優れたガスバリア性および生分解性が実質的に減殺され

ないことを見出した。

本発明の生分解性樹脂組成物は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、生分解性樹脂と、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とを含むものである。

本発明によれば、更に、生分解性樹脂と、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とを含む生分解性樹脂組成物からなる層（ないし部分）を、少なくとも一部に有する生分解性樹脂フィルムないし成形品が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、無機層状化合物のX線回折ピークと、該化合物の「単位厚さa」との関係を示す模式的なグラフである。

図2は、無機層状化合物を含む樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の「面間隔d」との関係を示す模式的なグラフである。

図3は、「面間隔d」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合における樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の「面間隔d」との関係を示す模式的なグラフである。この図においては、 $2\theta_0$ より低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔d」に対応するピークとしている。

図4は、本発明の生分解性樹脂フィルムの一態様を示す模式断面図である。

図5は、本発明の生分解性樹脂フィルムの他の態様（積層タイプ）を示す模式断面図である。

図6は、本発明の生分解性樹脂フィルム（積層タイプ）の更に他の態様を示す模式断面図である。

図7（表1）は、実施例で得られた積層フィルムの構成および酸素透過度等のデータを示す表である。

図8は、実施例で用いたポリビニルアルコールPVA-117H/クニピアF

組成物のX線回折ピークを示すグラフである。

図9は、実施例で用いたクニピアF（モンモリロナイト）のX線回折ピークを示すグラフである。

図10は、面間隔 $d = 19.62$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（上記図2のパターン）を示すグラフである。

図11は、面間隔 $d = 32.94$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（上記図2と図3のパターンあり）を示すグラフである。

図12は、面間隔 $d \geq 44.13$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（上記図3のパターン）を示すグラフである。

図13は、面間隔 $d \geq 44.13$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（上記図3のパターン）を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

（生分解性）

本発明の生分解性樹脂組成物を構成する生分解性樹脂としては、公知の生分解性（ないし生崩壊性）樹脂（bio-degradable resin）を特に制限なく使用することが可能である。ここに、「生分解性樹脂」とは、微生物の作用によって分解ないし崩壊可能な性質を有する樹脂をいう。

本発明の生分解性樹脂組成物、フィルムおよび成形品は、市販の生分解性樹脂として代表的なバイオポール（商品名、英国ICI社製のポリ-3-ヒドロキシブチレート）に匹敵する生分解性を有することが好ましい。

より具体的には、例えば、生分解性樹脂組成物を膜厚約 $150 \mu\text{m}$ のフィルム形状として、以下に示す「生分解性テスト」に供した際に、比較試料たる上記バイオポール（ポリ-3-ヒドロキシブチレート）の残留面積率を「B」とし、本発明の生分解性樹脂組成物からなるサンプルの残留面積率を「S」とした場合、

$0 \leq S < 90$ であることが好ましい。また、相対残留面積比 (%) = $(S/B) \times 100$ が、130%以下（更には100%以下、特に80%以下）であることが好ましい。ここに、残留面積率 = (分解テスト後のフィルム底面積) / (分解テスト前のフィルム底面積) $\times 100$ とする。

<生分解性テスト>

底に1cm角の穴を（互いに約15mmつつ離れるように正方形に配置されるように）4個あけた内容積1000mLの「ポリカップ」（ポリエチレン製の広口瓶型の容器）に、培土（太平物産製「くみあい太平園芸培土」：窒素0.35g/1kg（培土当たり）、燐酸1.5g/1kg、カリウム0.35g/1kg、pH6.0~6.5）約500mLを入れ、膜厚約150 μ m、底面積約28.4cm²のサンプルフィルム3枚（2枚はテストすべき樹脂組成物からなるフィルム、他の1枚は標準試料たる上記バイオポール製のフィルム）を、互いに重ならないように、上記培土の表面上に配置する。これらのフィルムの上から、更に前述の培土をかぶせ、上記の1000mLポリカップを一杯に満たす。

これを所定の露地（平均温度：約25℃）上に置き、ポリカップ中の培土を常に湿った状態に保つために、3日に1回の頻度で水（200mL程度/ポリカップ）を供給しながら経時させる。テスト開始2ヶ月後の状態で、上記3枚のフィルムの外観および残留面積（率）を観察する。

上記生分解性樹脂としては、生体で合成される生体高分子（およびその化学修飾されたもの）、または生分解性の合成高分子が好ましく用いられる。より具体的には例えば、セルロース；ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン（xanthan）、キチン、キトサン等の多糖類およびその化学修飾物；ポリ-3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシワレレート共重合体等の微生物産生ポリエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレング

1年、(株)高分子刊行会を参照することができる)。

ポリビニルアルコールにおける「けん化」の程度は、モル百分率で70%以上が好ましく、更には85%以上のものが好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は、100以上5000以下(更には、200以上3000以下)が好ましい。

一方、本発明において使用可能な「多糖類およびその誘導体」には、種々の単糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子、およびそれらを化学修飾してなるものも包含される。このような「多糖類およびその誘導体」の具体例としては、例えば、セルロース；ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン等が挙げられる。

(無機層状化合物)

「層状化合物」とは、層状構造(layer structure)を有する化合物ないし物質をいう。ここに「層状構造」とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファン・デル・ワールス力等の弱い結合力によって略平行に積み重なった構造をいう。

本発明に使用可能な「無機層状化合物」は、後述する方法により測定した「アスペクト比」が50以上5000以下のものである限り、特に限定されない。ガスバリア性の点からは、このアスペクト比は100以上(特に200以上)であることが好ましい。

上記アスペクト比が50未満では、ガスバリア性の発現が不十分となる。一方、アスペクト比が5000を越える無機層状化合物を得ることは技術的に難しく、またコストないし経済的にも高価なものとなる。製造容易性の点からは、このアスペクト比は2000以下(更には1500以下)であることが好ましい。ガスバリア性および製造容易性のバランスの点からは、このアスペクト比は200～

リコール等の酵素分解性の合成高分子が挙げられる。

(高水素結合性)

本発明において使用可能な生分解性樹脂は、ガスバリア性の点からは、高水素結合性樹脂であることが好ましい。該「高水素結合性樹脂」は、樹脂の単位重量当りの水素結合性基（2種以上の水素結合性基を有する場合には、それらの合計）の重量百分率が、10%以上（更には20%～60%程度）であることが好ましい。

ここに「水素結合性基」とは、炭素以外の原子（ヘテロ原子）に直接結合した水素を少なくとも1個有する基をいう。この水素結合性基としては、例えば、水酸基（カルボキシル基を含む）、アミノ基、チオール基、アミド基等が挙げられる。これらの水素結合性基の含有量は、例えば、核磁気共鳴（NMR）の手法（ $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等）によって、好適に測定することができる。

本発明に使用可能な高水素結合性樹脂は、上記した「高水素結合性」を有する限り特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコールや多糖類、およびそれらの誘導体等が好適に使用可能である。理想的なポリビニルアルコール、すなわち、 $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$ の場合、上記した水素結合性基たるOH基の重量百分率は、 $(17/44) \times 100 = \text{約}39\%$ となる。

本発明において「ポリビニルアルコール」とは、ビニルアルコールのモノマー単位を主成分として有するポリマーである。このような「ポリビニルアルコール」としては、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解ないしエステル交換（けん化）して得られるポリマー（正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったもの）や、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ピバリン酸ビニル重合体、メープチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体等をけん化して得られるポリマーが挙げられる

（「ポリビニルアルコール」の詳細については、例えば、ポパール会編、「PVAの世界」、1992年、（株）高分子刊行会；長野ら、「ポパール」、198

3000の範囲であることが更に好ましい。

フィルムないし成形品とした際の製膜性ないし成形性の点からは、後述する方法により測定した「粒径」が5 μm 以下であることが好ましい。この粒径が5 μm を越えると、樹脂組成物としての製膜性ないし成形性が低下する傾向が生じる。樹脂組成物の透明性の点からは、この粒径は3 μm 以下であることが更に好ましい。本発明の樹脂組成物を透明性が重視される用途（例えば、食品の包装用途）に用いる場合には、この粒径は1 μm 以下であることが、特に好ましい。

生態環境への影響の点からは、本発明で用いる無機層状化合物は、生態系で低毒性であるか、または毒性の殆どないものであることが好ましい。このような無機層状化合物としては、例えば、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物等）、粘土系鉱物等を挙げることができる。

非常に大きなアスペクト比（アスペクト比が200以上の程度）のものを容易に得る点からは、溶媒に膨潤・へき開する性質を有する無機層状化合物が好ましく用いられる。

本発明に用いる無機層状化合物の溶媒への「膨潤・へき開」性の程度は、以下の「膨潤・へき開」試験により評価することができる。該無機層状化合物の膨潤性は、下記膨潤性試験において約5以上（更には約20以上）の程度であることが好ましい。一方、該無機層状化合物のへき開性は、下記へき開性試験において約5以上（更には約20以上）の程度であることが好ましい。これらの場合、溶媒としては、無機層状化合物の密度より小さい密度を有する溶媒を用いる。無機層状化合物が天然の膨潤性粘土鉱物である場合、該溶媒としては、水を用いることが好ましい。

<膨潤性試験>

無機層状化合物2 gを溶媒100 mLにゆっくり加える（100 mLメスシリンダーを容器とする）。静置後、23°C、24 hr後の無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛から前者（無機層状化合物分散層）の体積を読む。この数

値が大きい程、膨潤性が高い。

<へき開性試験>

無機層状化合物30gを溶媒1500mLにゆっくり加え、分散機（浅田鉄工（株）製、デスパーMH-L、羽根径52mm、回転数3100rpm、容器容量3L、底面-羽根間の距離28mm）にて周速8.5m/secで90分間分散した後（23℃）、分散液100mLをとりメスシリンダーに入れ60分静置後、上澄みとの界面から、無機層状化合物分散層の体積を読む。

溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物の中でも、膨潤性を有する粘土鉱物が特に好ましく使用可能である。粘土系鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと；シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げるができる。

これらの粘土系鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフイライト、緑泥石等を挙げるができる。

（粒径）

樹脂組成物中における（真の）粒径測定の困難性等を考慮し、本発明においては無機層状化合物の「粒径」として、溶媒中、後述するような動的光散乱法（光子相関法）により求めた値（L）を用いる。ここに、動的光散乱法とは、レーザーの散乱現象を利用した粒子系測定法であって、ブラウン運動をしている粒子群からの散乱光、すなわち該粒子の運動速度ないし粒子径に依存した「ゆらぎ」を持

つ散乱光を検出し、計算により粒子径に関する情報を取得する方法をいう。

本発明者の知見によれば、樹脂中における無機層状化合物の粒径は、この動的散乱法で求めた「溶媒中の粒径」により近似可能である。例えば、（この動的散乱法で用いた溶媒と同種の）溶媒で十分に膨潤させた無機層状化合物を樹脂に複合させる場合、該樹脂中での無機層状化合物の粒径は、動的散乱法で求めた「溶媒中の粒径」により十分に近似可能である。

（アスペクト比）

本発明において、無機層状化合物のアスペクト比（ Z ）は、 $Z = L/a$ の関係から求められる比である。ここに、 L は、溶媒中、上記した動的散乱法により求めた無機層状化合物の粒径であり、 a は、無機層状化合物の単位厚みである。この「単位厚み a 」は、後述する粉末X線回析法等によって、無機層状化合物単独の測定に基づいて決められる値である。より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図1のグラフに模式的に示すように、観測される回折ピークのうち最も低角側のピークに対応する角度 θ から、Braggの式（ $n\lambda = 2D\sin\theta$ 、 $n = 1, 2, 3 \dots$ ）に基づいて求められる間隔を、「単位厚さ a 」とする（粉末X線回析法の詳細については、例えば、塩川二郎監修「機器分析の手引き（a）」69頁（1985年）化学同人社発行を参照することができる）。

無機層状化合物単独の測定に基づく上記した $Z = L/a$ の関係に対応して、本発明の樹脂組成物を粉末X線回析した際には、通常、該樹脂組成物における無機層状化合物の面間隔 d を求めることが可能である。

より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図2のグラフに模式的に示すように、上記した「単位厚さ a 」に対応する回折ピーク位置より、低角（間隔が大きい）側に観測される回折ピークのうち、最も低角側のピークに対応する間隔を「面間隔 d 」（ $a < d$ ）とする。図3のグラフに模式的に示すように、上記「面間隔 d 」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウ

ンド)と重なって検出することが困難な場合においては、 $2\theta_0$ より低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔 d 」に対応するピークとしている。ここに、「 θ_0 」は、「(単位長さ a) + (樹脂1本鎖の幅)」に相当する回折角である(この面間隔 d の決定法の詳細については、例えば、岩生周一ら編、「粘土の事典」、35頁以下および271頁以下、1985年、(株)朝倉書店を参照することができる)。

このように樹脂組成物の粉末X線回折において観測される回折ピーク(面間隔 d に対応)の「積分強度」は、基準となる回折ピーク(「面間隔 a 」に対応)の積分強度に対する相対比で2以上(更には10以上)であることが好ましい。

通常は、上記した面間隔 d と「単位厚さ a 」との差、すなわち $k = (d - a)$ の値(「長さ」に換算した場合)は、樹脂組成物を構成する樹脂1本鎖の幅に等しいかこれより大である($k = (d - a) \geq$ 樹脂1本鎖の幅)。このような「樹脂1本鎖の幅」は、シミュレーション計算等により求めることが可能であるが(例えば、「高分子化学序論」、103~110頁、1981年、化学同人を参照)、ポリビニルアルコールの場合には4~5オングストローム(\AA)である(水分子では2~3オングストローム)。

上記したアスペクト比 $Z = L/a$ は、必ずしも、樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」と等しいとは限らないが、下記の理由により、このアスペクト比 Z をもって「真のアスペクト比」を近似することには妥当性がある。

すなわち、樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」は直接測定がきわめて困難である。一方、樹脂組成物の粉末X線回折法により求められる面間隔 d と、無機層状化合物単独の粉末X線回折測定により求められる「単位厚み a 」との間に $a < d$ なる関係があり、且つ $(d - a)$ の値が該組成物中の樹脂1本鎖の幅以上である場合には、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることとなる。したがって、樹脂組成物中の無機層状化合物の厚みを上記「単位厚み a 」で近似すること、すなわち樹脂組成物中の「真のア

スペクト比」を、上記した無機層状化合物単独の「アスペクト比Z」で近似することには、十分な妥当性がある。

上述したように、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、動的光散乱法で用いた「溶媒」と同種の溶媒で十分に膨潤させた無機層状化合物を、樹脂に複合させて樹脂組成物とする場合には、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、溶媒中の粒径とかなり近いと考えることができる。但し、動的光散乱法で求められる粒径Lは、無機層状化合物の長径 L_{max} を越える可能性はかなり低いと考えられるため、真のアスペクト比(L_{max}/a)が、本発明で用いる「アスペクト比Z」を下回る($L_{max}/a < Z$)可能性は、理論的にはかなり低い。

上述した2つの点から、本発明で用いるアスペクト比の定義Zは、十分な妥当性を有するものと考えられる。本明細書において、「アスペクト比」または「粒径」とは、上記で定義した「アスペクト比Z」、または「動的光散乱法で求めた粒径L」を意味する。

(溶媒)

本発明において、上記した無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、樹脂組成物の製造に使用可能な溶媒である限り、特に限定されない。例えば天然の膨潤性粘土鉱物を無機層状化合物として用いる場合、該溶媒としては、水；メタノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等の極性溶媒；あるいはこれらの溶媒の2種以上の混合物等が挙げられる。樹脂組成物を成膜ないし成形した後における除去の容易性の点からは、沸点が比較的低い水、メタノール等のアルコール類を用いることが好ましい。

(水素結合性基用架橋剤)

本発明において生分解性樹脂として高水素結合性樹脂を用いる場合、該高水素結合性樹脂の耐水性（耐水環境テスト後のバリア性）を改良する目的で、必要に応じて、水素結合性基用架橋剤を用いてもよい。

本発明において使用可能な水素結合性基用架橋剤は特に限定されないが、該架

橋剤の好適な例としては、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、メラミン系カップリング剤、エポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、銅化合物、ジルコニア化合物等が挙げられる。耐水性向上の点からは、ジルコニア化合物が特に好ましく用いられる。

ジルコニア化合物の具体例としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等の鉱酸のジルコニウム塩；蟻酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等の有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、蔞酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム錯塩；等があげられる。

水素結合性基用架橋剤の添加量は特に限定されないが、架橋剤の架橋生成基のモル数(CN)と高水素結合性樹脂の水素結合性基のモル数(HN)との比($K = CN/HN$)が、0.001以上10以下の範囲となるように用いることが好ましい。このモル数の比Kは、0.01以上1以下の範囲であることが更に好ましい。

(透明性)

本発明の樹脂組成物、フィルムないし成形品は、包装等の用途に使用する際の便宜の点から、透明性を有することが好ましい。この透明性は、波長500nmの全光線透過率で、80%以上(更には85%以上)の程度であることが好ましい。このような透明性は、例えば、市販の分光光度計(日立製作所製、自記分光光度計330型)で好適に測定することが可能である。

(酸素透過度)

本発明の樹脂組成物、フィルムないし成形品は、ガスバリア性を有するが、こ

のガスバリア性は、30℃、60%RH（相対湿度）の条件下における酸素透過度で、 $0.5\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが好ましく、更には $0.2\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下（特に $0.15\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下）であることが好ましい。

（樹脂組成物）

上記した無機層状化合物と生分解性樹脂とからなる組成物の配合ないし製造方法は、特に限定されない。配合時の均一性ないし操作容易性の点からは、例えば、樹脂を溶解させた液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合した後、該溶媒を除く方法（第1法）；無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加し、溶媒を除く方法（第2法）；樹脂を溶解させた液に無機層状化合物を加え、膨潤・へき開させた分散液とし、溶媒を除く方法（第3法）；樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法（第4法）；等が使用可能である。無機層状化合物の大きなアスペクト比が容易に得られる点からは、前三者（第1～3法）が好ましく用いられる。

上述の前二者の方法（第1～2法）において、溶媒を系から除去した後、110℃以上220℃以下（更には130℃以上210℃以下）の温度で熱エージングすることが、フィルムの耐水性（耐水環境テスト後のバリア性）を向上させる点から好ましい。エージング時間は特に限定されないが、フィルムが少なくとも設定温度に到達する必要がある点を考慮して、例えば熱風乾燥機のような熱媒接触タイプの乾燥方法の場合、1秒以上100分以下（更には3秒～10分程度）が、耐水性と生産性とのバランスの点から好ましい。

このエージングの際の熱源についても特に限定されない。例えば、熱ロール接触、熱媒接触（空気、オイル等）、赤外線加熱、マイクロ波加熱、等種々の方法が適用可能である。

また、ここでいう耐水性向上の効果は、生分解性樹脂が特に高水素結合性樹脂である場合、および／又は無機層状化合物が膨潤性を有する粘土鉱物である場合、

のいずれか一方（より好ましくは両方）が満たされる場合に、著しく高くなる。

本発明において用いられる無機層状化合物と生分解性樹脂との組成比（体積比）は、特に限定されないが、ガスバリア性と成膜性（ないし成形性）とのバランスの点からは、無機層状化合物／生分解性樹脂の体積比（仕込みの際の比率）が5／95～90／10の範囲、更には体積比が5／95～50／50の範囲（特に、体積比が10／90～30／70の範囲）であることが好ましい。この体積比が5／95～30／70の範囲は、膜ないし成形物としての柔軟性の向上の点で有利である。また、体積比7／93～17／83の範囲では、折れ曲げによるバリア性低下の抑制、剥離強度の増大等の点でより有利となる。

このような体積比は、これらの成分の「仕込み」の際の重量比の分子（無機層状化合物の重量）よび分母（生分解性樹脂の重量）の値を、それぞれの密度で割り算して求めることができる。生分解性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）の密度は、一般に、結晶化度（crystallinity）によって若干異なる場合があるが、上記体積比の計算においては、例えば、生分解性樹脂の結晶化度を50％と仮定して計算することができる。

上記した無機層状化合物／生分解性樹脂の体積比（体積分率）が5／95より小さい場合には、バリア性能が不十分となり易い。一方、該体積比が90／10より大きい場合には、製膜性ないし成形性が不十分となり易い。

無機層状化合物と生分解性高水素結合性樹脂からなる組成物の配合方法は、特に限定されない。生分解性高水素結合性樹脂を溶解させた液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合液、溶媒を除く方法；無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を生分解性高水素結合性樹脂に添加し、溶媒を除く方法；生分解性高水素結合性樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法、等のいずれも使用可能である。無機層状化合物の大きなアスペクト比が容易に得られる点からは、前二者の方法が好ましく用いられる。

（積層形態）

本発明の樹脂組成物の積層形態ないし成形形態は、生分解性樹脂と、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物を含む生分解性樹脂組成物からなる部分（ないし層）が少なくとも一部に含まれている限り、特に限定されない。より具体的には、フィルム、シート、容器等のいずれの形態とすることも可能である。但し、全体の生分解性を確実なものとする点からは、本発明の樹脂組成物を積層体とする場合の基材（本発明の樹脂組成物からなる部分ないし層以外の部分）も、生分解性材料（生分解性樹脂、紙、木材等）からなることが好ましい。

本発明の生分解性樹脂フィルムの一態様を、図4の模式断面図に示す。図4を参照して、この態様における生分解性樹脂フィルムは、無機層状化合物を含む生分解樹脂組成物の層1からなる。

本発明の生分解性樹脂フィルムは、図5または図6の模式断面図に示すような積層構造を有していてもよい。図5の態様における生分解性樹脂フィルムは、生分解樹脂層2からなる基材上に、無機層状化合物を含む生分解樹脂組成物の層1を配置してなる。一方、図6の態様における生分解性樹脂フィルムは、生分解樹脂層2からなる基材上に、無機層状化合物を含む生分解樹脂組成物の層1を配置し、該生分解樹脂層1の上に、更に生分解樹脂層2aを配置してなる。

基材上に上記した本発明の樹脂組成物を積層する方法は、特に限定されないが、例えば、塗工液を基材フィルム表面に塗布、乾燥、熱処理を行うコーティング方法が好ましく用いられる。より具体的には、このようなコーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法等のグラビア法；2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法；ドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法等が挙げられる。

塗膜厚（本発明の樹脂組成物からなる層の厚さ）は、基材の種類および目的とするバリア性能によっても異なるが、乾燥厚みで10 μ m以下が好ましく、より高い透明性が要求される場合には、乾燥厚みで2 μ m以下（特に1 μ m以下）が

更に好ましい。塗膜厚の下限については特に制限はないが、十分な気体遮断効果を得る点からは、1 nm以上、更には10 nm以上（特に100 nm以上）であることが好ましい。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の樹脂組成物、フィルムないし成形品には、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を必要に応じて混合ないし添加してもよい。更に、積層化の際の接着剤や、印刷インキ等を必要に応じて使用可能であることは、はもちろんである。

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例)

本明細書で用いた各種物性の測定方法を以下に記す。

<生分解性テスト>

底に1 cm角の穴を4個あけた1000 mLポリカップに、培土（太平物産製「くみあい太平園芸培土」：窒素0.35 g/1 kg、燐酸1.5 g/1 kg、カリウム0.35 g/1 kg、pH6.0~6.5）約500 mLを入れ、膜厚約150 μm、底面積約28.4 cm²のサンプルフィルムを3枚、重ならないように上記培土の上に配置した。上記サンプルフィルムの上から、更に前述の培土をかぶせ、1000 mLポリカップ一杯に満たした。

このようにして培土を満したポリカップを所定の場所（露地）に置き、培土が常に湿った状態を保つために、それぞれのポリカップに約200 mLの水を供給（3日に1回の頻度）しながら経時させた。一ヶ月後、二ヶ月後にそれぞれサンプリングを行い、2ヶ月後のフィルムの外観および残留面積率にて、該フィルムの劣化の度合を判定した。

場所：大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社構内の露地
(平均温度：25℃)

期間：1993年6月4日～8月9日（約2ヶ月）

上記「生分解性テスト」で培土上の残留したフィルムの底面積の割合（残留面積率、上記3枚のサンプルフィルムの平均値）を次式により求めた（この残留面積率の値が小さいほど、生分解性が優れている）。

残留面積率 = (分解テスト後のフィルム底面積) / (分解テスト前のフィルム底面積) × 100

フィルムの外観は、以下の基準により肉眼で評価した。それぞれの記号の意味は、次の通りである（外観変化が大きいほど、分解性に優れている）。

変化無し…○、孔生成…△、形状変化大…×、原型ほとんどなし…××

<酸素透過度>

日本工業規格（JIS）に規定された方法（JIS K-7126）に準じて行った。

すなわち、市販の酸素透過度測定装置（商品名：OX-TRAN 10/50 A、米国MOC CON社製）にサンプルフィルム（試験片）を装着し、温度31℃（調湿恒温槽21℃）の測定環境下で酸素透過度を測定した（相対湿度は約61%を示した）。この際、サンプルフィルムの酸素透過度を連続的に測定し、酸素透過度が実質的に一定になった時点（通常は、測定開始から数時間～3日程度の後）における該酸素透過度を本明細書におけるデータとして用いた。酸素透過量を縦軸に、時間tを横軸にとったとき、膜内が平衡に達する時間をθ（sec）とすれば、 $\theta = d^2 / 6D$ ；（dは試料フィルムの膜厚（μm）、Dは拡散定数（μm）²/sec）で示されるため、サンプルによって測定時間が異なる。

<厚み測定>

0.5 μm以上の厚みは、市販のデジタル厚み計（接触式厚み計、商品名：超高精度デシマイクロヘッド MH-15 M、日本光学社製）により測定した。

一方、0.5 μm未満の厚みは、重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、更に組成物の比重で除した）、または元素分析法（生分解性樹脂組成物と基材の積層体等の場合）を用いて求めた。

元素分析法（測定原理：ICP発光分析法；日本分析化学会編「ICP発光分析法」、1988年、共立出版（株）発行を参照）を用いた場合、積層体の特定無機元素分析値（組成物層由来）と、無機層状化合物単独の特定元素（例えば、Si）分率との比から、本発明の樹脂組成物からなる層と、基材との比を計算により求めた。

<粒径測定>

市販の超微粒子粒度分析計（商品名：BI-90、米国ブルックヘブン社製、日本代理店：日機装（株））に溶媒の屈折率（水の場合 $n=1.332$ ）、粘度（水の場合 $\eta=0.890\text{ cP}$ ）、無機層状化合物の屈折率（マイカの場合 $n=1.56$ ）の等のパラメータをインプットし、温度 25°C 、水溶媒、無機層状化合物/水の重量比=2%の液を推定粒径に応じて希釈して測定を行い、動的光散乱法による光子相関法から求めた中心径（デジタルの数値として上記分析計に自動的にアウトプットされる）を粒径 L とした。この無機層状化合物の粒径測定は、測定の都度、下記の真球微粒子の標準サンプルを用いたキャリブレーション測定により、各標準サンプル粒径の測定データが相対誤差 $\pm 10\%$ の範囲内に入ることを確認しつつ行った。

真球微粒子：米国ダウケミカル社製、商品名UNIFORM LATEX PARTICLES

粒径（走査型電子顕微鏡（SEM）にて決定（ダウ））

0.085 μm （偏差0.0055 μm ）

0.109 μm （偏差0.0027 μm ）

0.330 μm （偏差0.0040 μm ）

0.806 μm （偏差0.0057 μm ）

2.02 μm （偏差0.0135 μm ）

2.97 μm （偏差0.23 μm ）

<アスペクト比計算>

市販のX線回析装置（XD-5A、（株）島津製作所製）を用い、無機層状化

化合物単独と、樹脂組成物とのそれぞれの粉末法による回析測定を行った。無機層状化合物単独の回析測定から、無機層状化合物の面間隔（単位厚み） a を求めた。更に、樹脂組成物の回析測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分が（面間隔 $d > a$ の部分）あることを確認した。

上述の動的光散乱法で求めた粒径 L を用いて、アスペクト比 Z は、 $Z = L/a$ の式により求めた。

実施例 1

天然モンモリロナイト（商品名クニピアF；クニミネ工業（株）製）をイオン交換水（電気伝導率： $0.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に2 wt.%の濃度となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液（A液）とした。当該モンモリロナイトの粒径は560 nm、粉末X線回析から得られた単位厚み a 値は1.2156 nm、アスペクト比は461であった。

別に、ポリビニルアルコール（商品名PVA117H；（株）クラレ製、ケン化度；99.6%、重合度1700）をイオン交換水（ $0.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に2 wt.%となるように溶解させ、これを樹脂溶液（B液）とした。

上記で得たA液とB液とを、それぞれの固形成分比（体積比）が無機層状化合物/樹脂=3/7となるように混合し、これを塗工液とした。

厚さ150 μm のポリ-3-ヒドロキシブチレート（商品名「バイオポール0%HV」ICI製）のコロナ処理したものを基板フィルムとして用い、該基板フィルム上に上記組成の塗工液を塗布し、室温で乾燥させ、更に80°Cで2時間乾燥させることにより、積層フィルムを得た。当該塗工層の乾燥厚みは0.5 μm であった。

この積層フィルムの31°C、61%RH（相対湿度）における酸素透過度は、 $0.09 \text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、ガスバリア性に優れたものであった。

一方、該積層フィルムを生分解性テストに供したところ、生分解により生じた

穴が肉眼により多数観察され、2ヶ月後の残存面積率も55%と分解性に優れたものであった（後記第1表（図7）参照）。

実施例2～10

第1表に記した構成を採用した以外は、実施例1と同様にして、積層フィルムを作製し、該フィルムの酸素透過度試験と生分解性テストとを行った。これらのテストにより得られた結果を後記第1表に示す。

第1表に示した通り、本実施例で得られた積層フィルムは、いずれもガスバリア性、生分解性ともに優れたものであった。

実施例11

水素結合性基用架橋剤として、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一稀元素工業（株）製、商品名：ジルコゾールAC7、酸化ジルコニウム換算で15wt.%含有水溶液）を、ポリビニルアルコールの水酸基15モルに対してジルコニウム元素1モルの比になるように、実施例1で調製したA液/B液の混合液に加えた。

その他、第1表に記載した構成を採用した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを作製し、該フィルムの酸素透過度試験と生分解性テストを行った。これらのテストにより得られた結果を後記第1表に示す。

第1表に示した通り、本実施例で得られた積層フィルムは、ガスバリア性、生分解性ともに優れたものであった。

実施例12

水素結合性基用架橋剤として、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一稀元素工業（株）製、商品名：ジルコゾールAC7、酸化ジルコニウム換算で15wt.%含有水溶液）を、ポリビニルアルコールの水酸基15モルに対してジルコニウム元素1モルの比になるように、実施例1で調製したA液/B液の混合液に加えた。

その他、第1表に記載した構成を採用した以外は、実施例1と同様にして積層

フィルムを製膜した後、該積層膜を熱風乾燥機を用いて140℃、10分加熱処理した。

このようにして得られた積層膜の酸素透過度試験と生分解性テストを行ったところ、第1表に示した通り、ガスバリア性、生分解性ともに優れたものであった。

比較例1～3

無機層状化合物/生分解性樹脂の樹脂組成物からなる層を配しなかった以外は、実施例1～3と同様にしてフィルムを作製し、該フィルムの酸素透過度試験と生分解性テストを行った。得られた結果を第1表に示す。

第1表に示した通り、これらフィルムのガスバリア性は、著しく劣ったものであった。

比較例4

実施例1で用いた無機層状化合物分散液(A液)を用いなかった以外は、実施例1～3と同様にしてフィルムを作製し、該フィルムの酸素透過度試験と生分解性テストを行った。得られた結果を第1表に示す。

第1表に示した通り、これらフィルムのガスバリア性は劣ったものであった。

比較例5

厚さ60μmのポリエチレンフィルムの酸素透過度試験と生分解性テストを行った。結果を第1表に示す。

第1表に示した通り、ポリエチレンフィルムのガスバリア性、生分解性は著しく劣ったものであった。

上記第1表(図7)で用いた略号の意味は、以下の通りである。

PHB： ポリ-3-ヒドロキシブチレート (ICI製：商品名 バイオポールHV0%)

HBHV4： 3-ヒドロキシブチレート(96%) - 3-ヒドロキシワレレート(4%) 共重合体 (ICI製：商品名 バイオポールHV4%)

HBHV9： 3-ヒドロキシブチレート(91%) - 3-ヒドロキシワレレート(9%) 共重合体 (ICI製：商品名 バイオポールHV9%)

ート（9%）共重合体（ICI製：品名 バイオポールHV9%）

CHI：水溶性キチン（ナカライテスク社製「キチン」を、文献（T. Sarranら、Makromol. Chem., 177、3589（1976））の方法で約50%脱アセチル化したもの。）キャスト膜

CHIT：キトサン（ナカライテスク社製）キャスト膜

PUR：プルラン（ナカライテスク社製）キャスト膜

LDPE：低密度ポリエチレンフィルム（住友化学工業（株）社製、商品名：スミカセンF208-Cを、180°Cでインフレーション成形したもの）

F：天然モンモリロナイト（クニミネ工業製、商品名：クニピアF）

H：ポリビニルアルコール（クラレ製、商品名：ポパール117H）

Z：炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液（第一稀元素工業製、商品名：ジルコゾールAC7）

図8～13の各グラフに種々の「面間隔d」の値を示す無機層状化合物ないし組成物の粉末X線回折ピークを示す。

図8は、上記実施例で用いたポリビニルアルコールPVA-117H/クニピアF組成物のX線回折ピークを示すグラフであり、図9は、上記実施例で用いたクニピアF（モンモリロナイト）のX線回折ピークを示すグラフである。

図10（面間隔 $d = 19.62$ オングストロームの組成物；図2のパターン）、図11（面間隔 $d = 32.94$ オングストロームの組成物；図2ないし図3のパターン）、図12（面間隔 $d \geq 44.13$ オングストロームの組成物；図3のパターン）、および図13（面間隔 $d \geq 44.13$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク；上記図3のパターン）は、種々の「面間隔d」の値を示す組成物の粉末X線回折ピークをそれぞれ示すグラフである。

産業上の利用可能性

上述したように本発明によれば、生分解性を実質的に保持しつつ、良好なガス

バリア性を有する樹脂組成物、フィルムないし成形品を得ることができる。

本発明の樹脂組成物は、フィルムの形態として、味噌、鰹節、菓子、ラーメン、ハム、ソーセージ、レトルト食品、コロッケ等の冷凍食品を始めとする食品等の包装用や、薬品、精密材料包装等に好ましく用いられる。また、ボトル、トレイ等の成形品として、マヨネーズのスクイズボトル、ジュース、醤油、食用油、ソース、電子レンジ食品トレイ、ヨーグルトのカップ等に好ましく用いられる。

本発明の樹脂組成物は、上記したいずれの形態として用いられた場合にも、良好な生分解性を発現することが可能であるため、ゴミないしプラスチック廃棄物の処理、埋め立てゴミの低減等の地球環境の保全に大きく寄与することができる。

請求の範囲

1. 生分解性樹脂と、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物を含む生分解性樹脂組成物。
2. 前記生分解性樹脂が、高水素結合性樹脂である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
3. 前記生分解性樹脂が、ポリビニルアルコールまたは多糖類を主成分とする樹脂である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
4. 前記無機層状化合物が、粒径5 μ m以下の無機層状化合物である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
5. 前記無機層状化合物が、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
6. 前記無機層状化合物が、膨潤性を有する粘土鉱物からなる請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
7. 前記無機層状化合物が、アスペクト比200~3000の無機層状化合物である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
8. 30℃、60%RHの条件下における酸素透過度が、0.2cc/m²・day・atm以下である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
9. 請求項1~8のいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物からなる層を、少なくとも1層有する生分解性樹脂フィルム。
10. 少なくとも2層からなり、該2層のうち的一方が前記生分解性樹脂組成物からなり、該2層のうち他方が生分解性樹脂からなる請求項9に記載の生分解性樹脂フィルム。
11. 前記2層のうち少なくとも1層が、多糖類およびその誘導体を主成分とする生分解性樹脂を含む請求項10に記載の生分解性樹脂フィルム。
12. 前記2層のうち少なくとも1層が、微生物産生ポリエステルを主成分

とする生分解性樹脂を含む請求項 10 に記載の生分解性樹脂フィルム。

13. 前記 2 層のうちの少なくとも 1 層が、生分解性ポリエステルを主成分とする生分解性樹脂を含む請求項 10 に記載の生分解性樹脂フィルム。

14. 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の生分解性樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層含み、且つ、30℃、60%RH の条件下における酸素透過度が、 $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下の積層体からなる生分解性樹脂フィルム。

15. 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の生分解性樹脂組成物からなる成形品。

16. 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の生分解性樹脂組成物を含み、且つ、30℃、60%RH の条件下における酸素透過度が、 $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下の積層体からなる成形品。

図 1

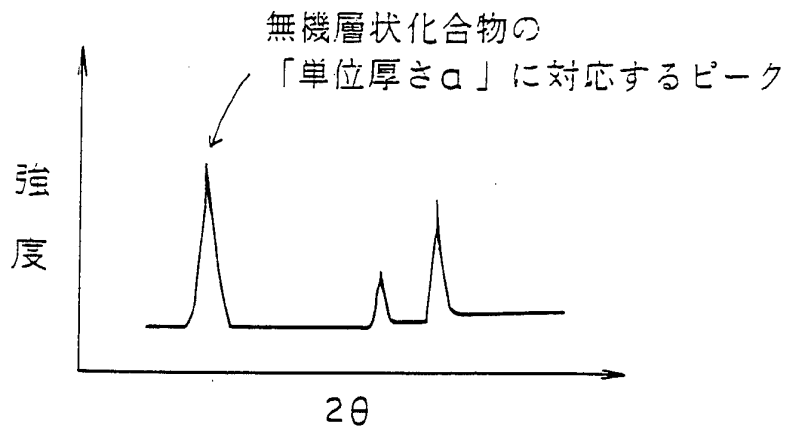
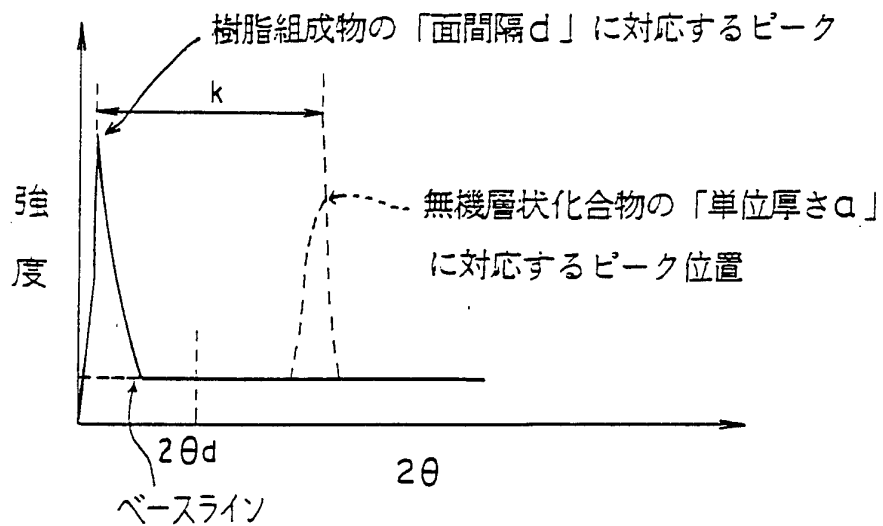


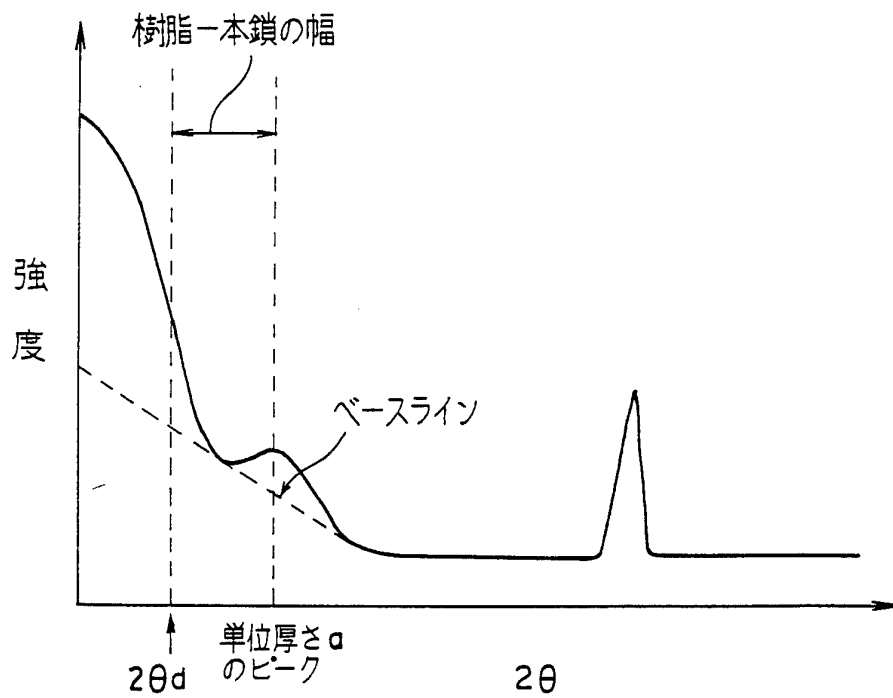
図 2



k は長さ換算で樹脂1本鎖の幅以上

$\theta_d \rightarrow$ 「単位厚さ a + 樹脂1本鎖の幅」に相当する回折角

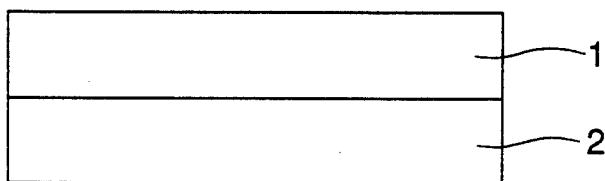
図 3



☒ 4



☒ 5



☒ 6

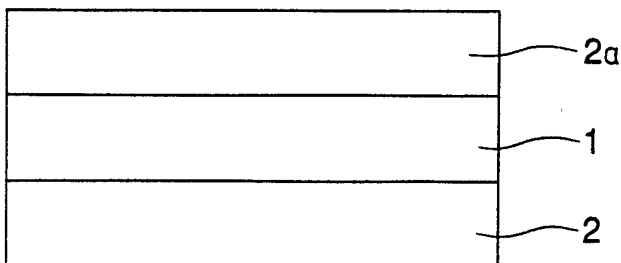
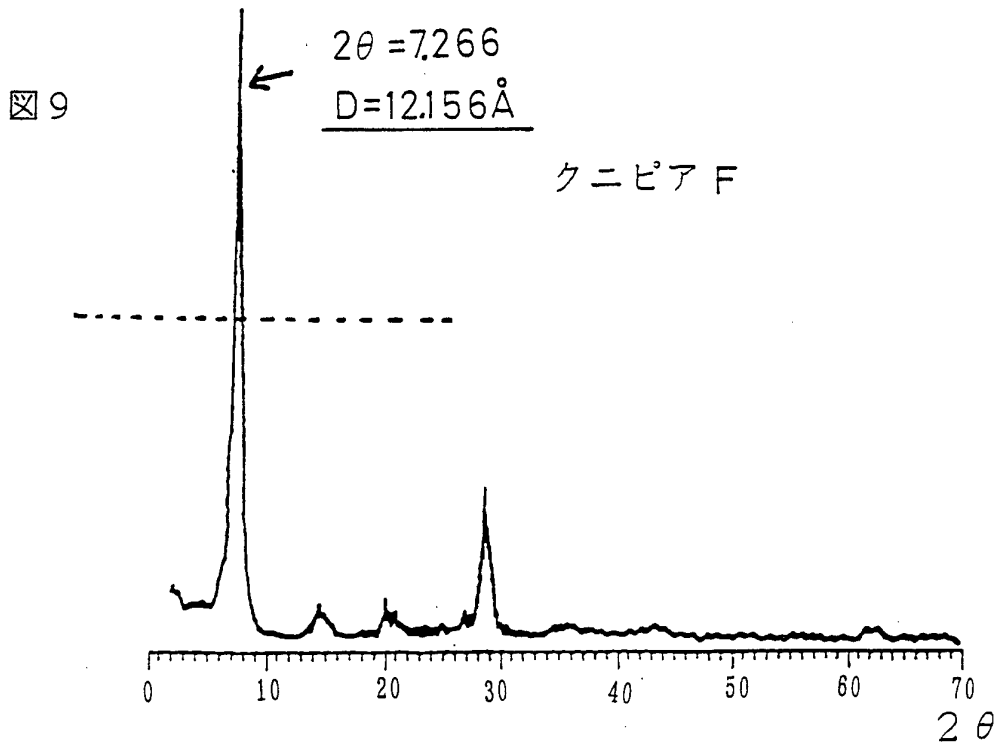
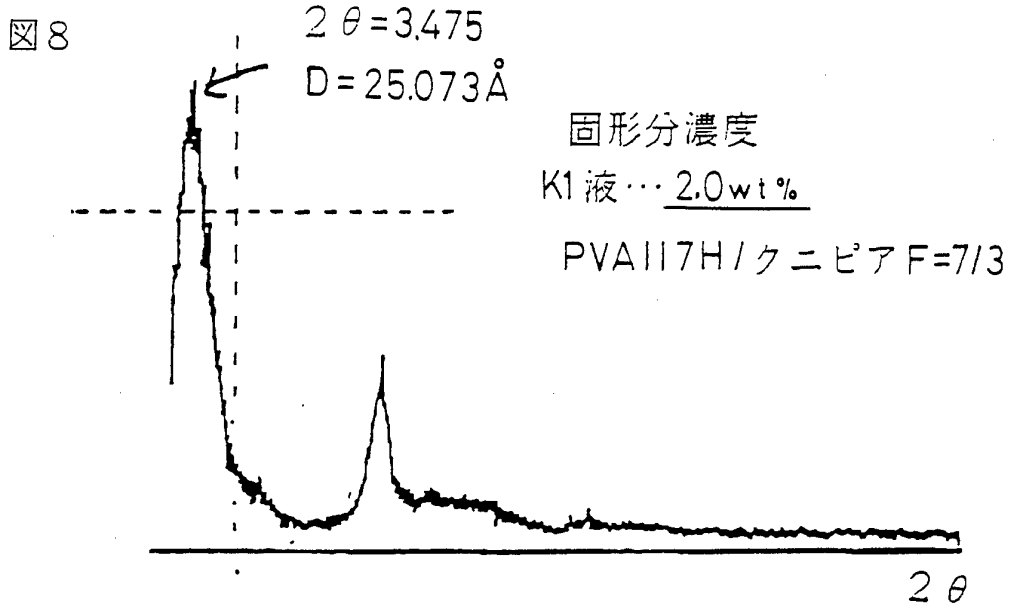
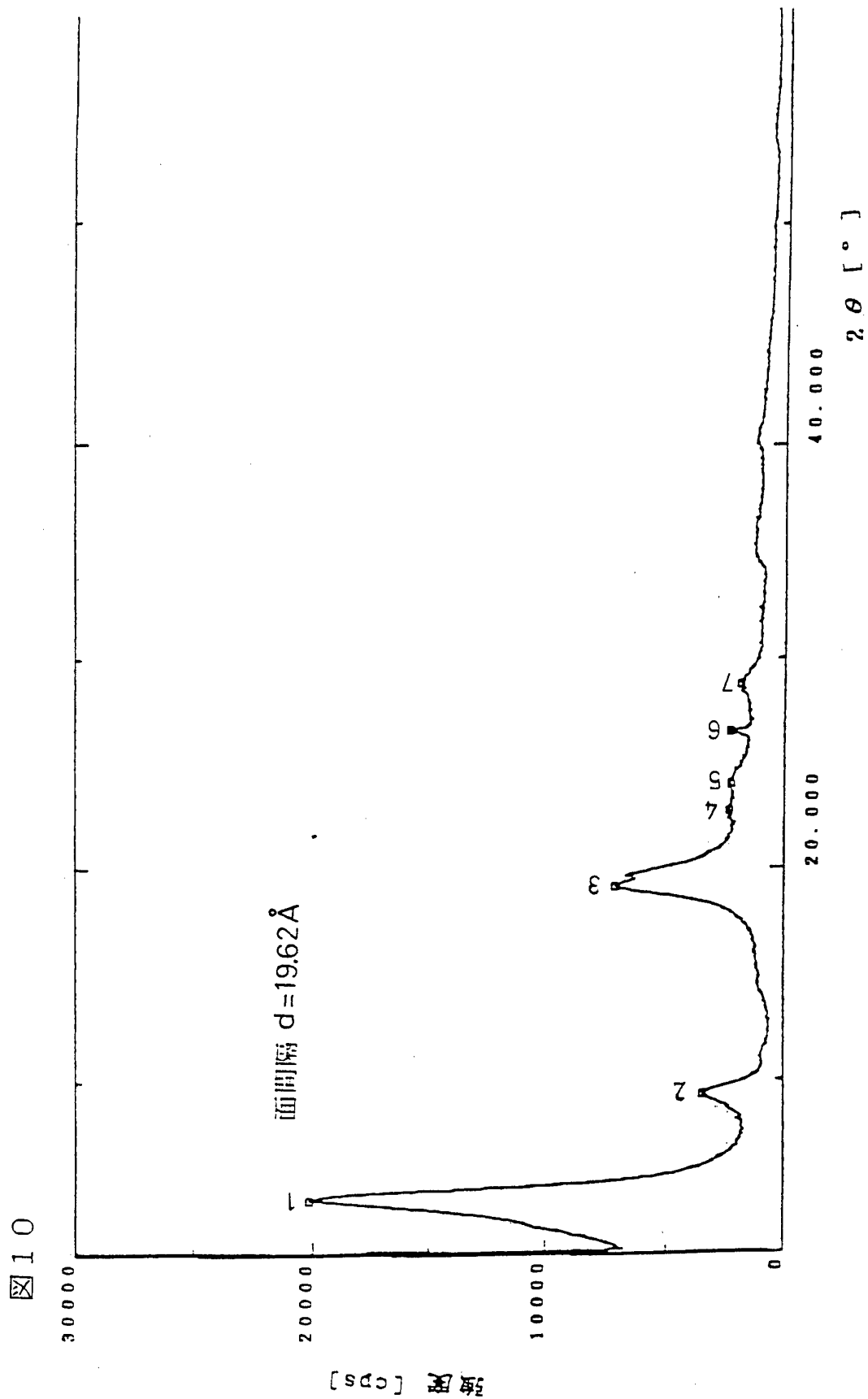


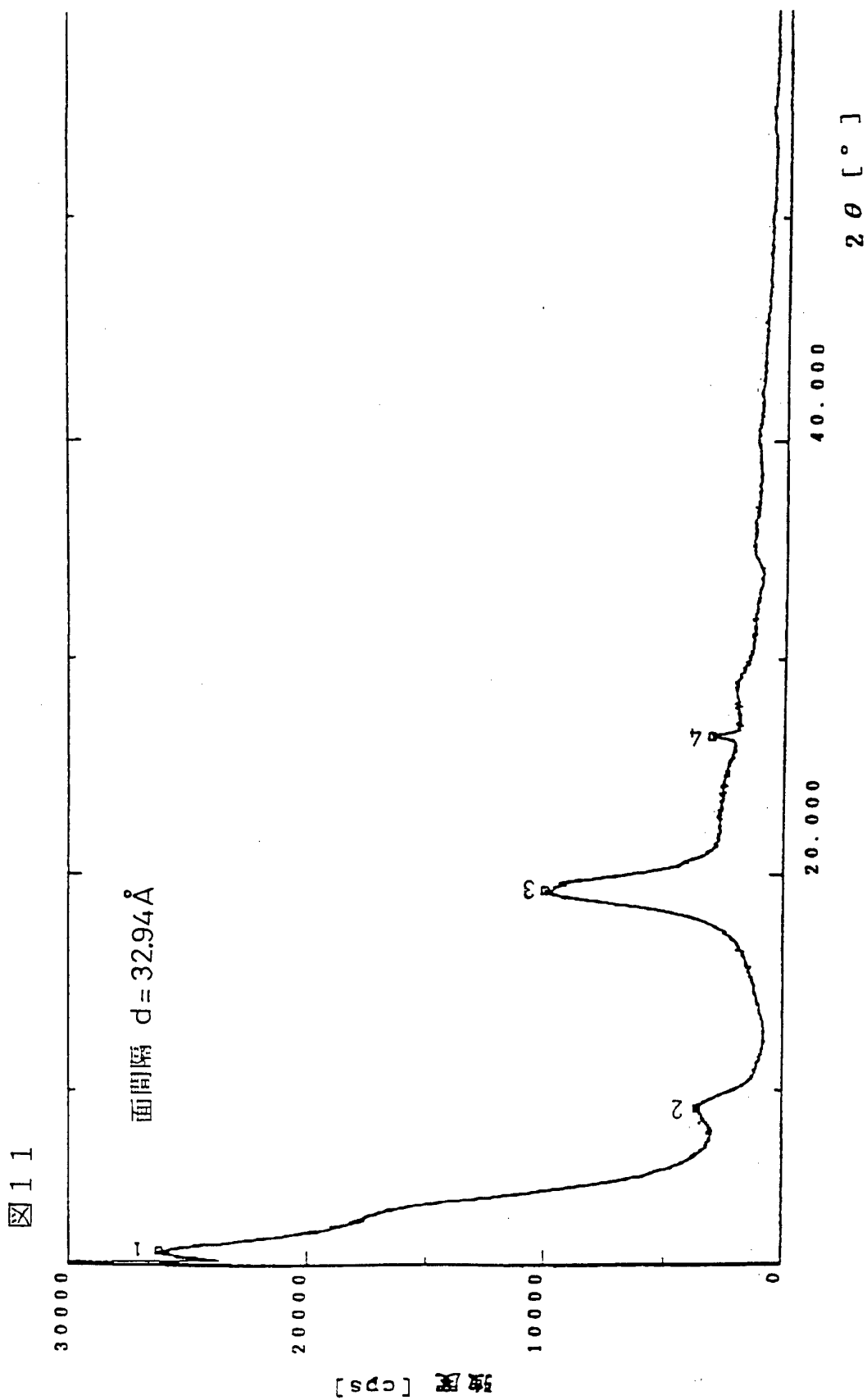
図 7

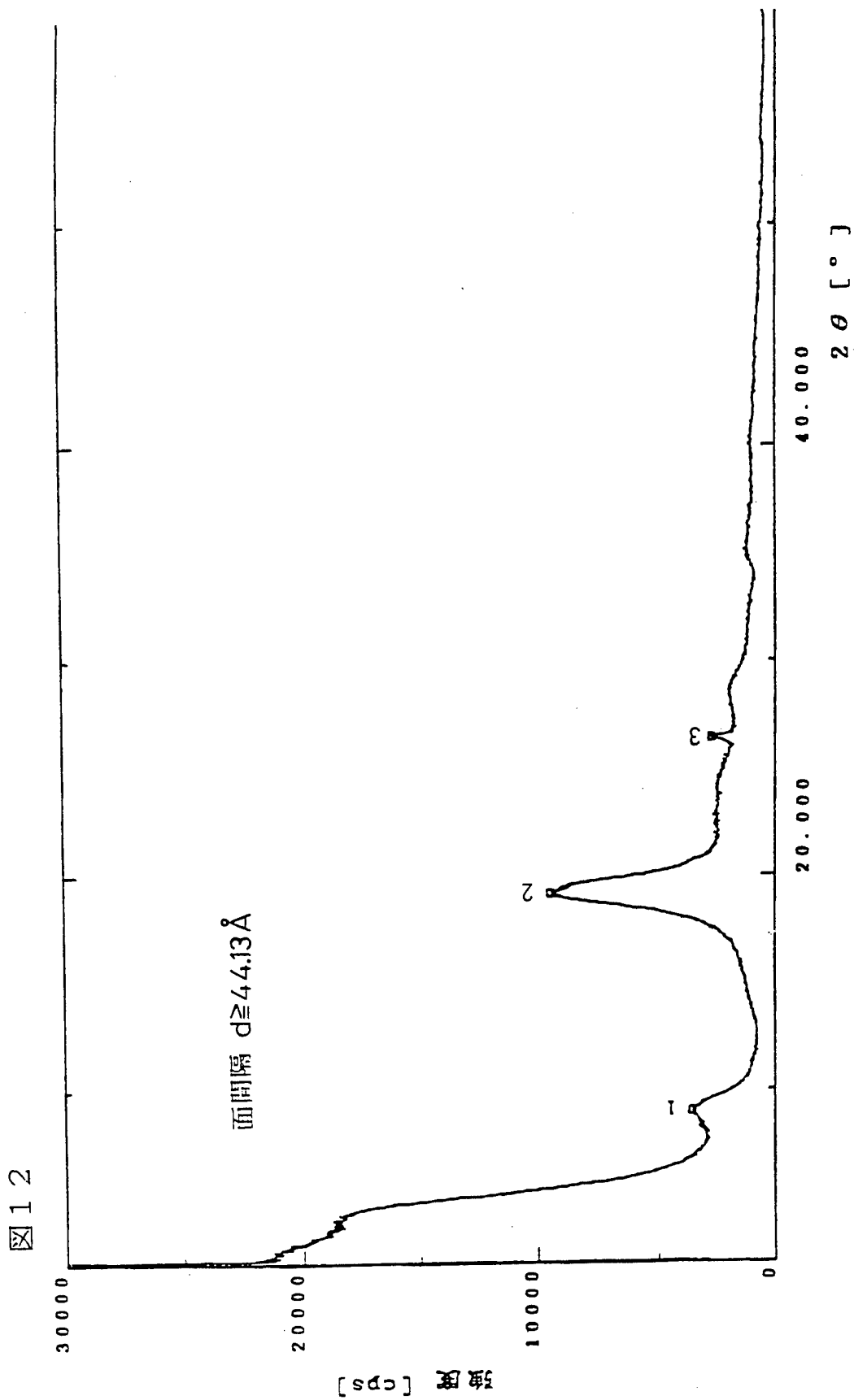
第 1 表

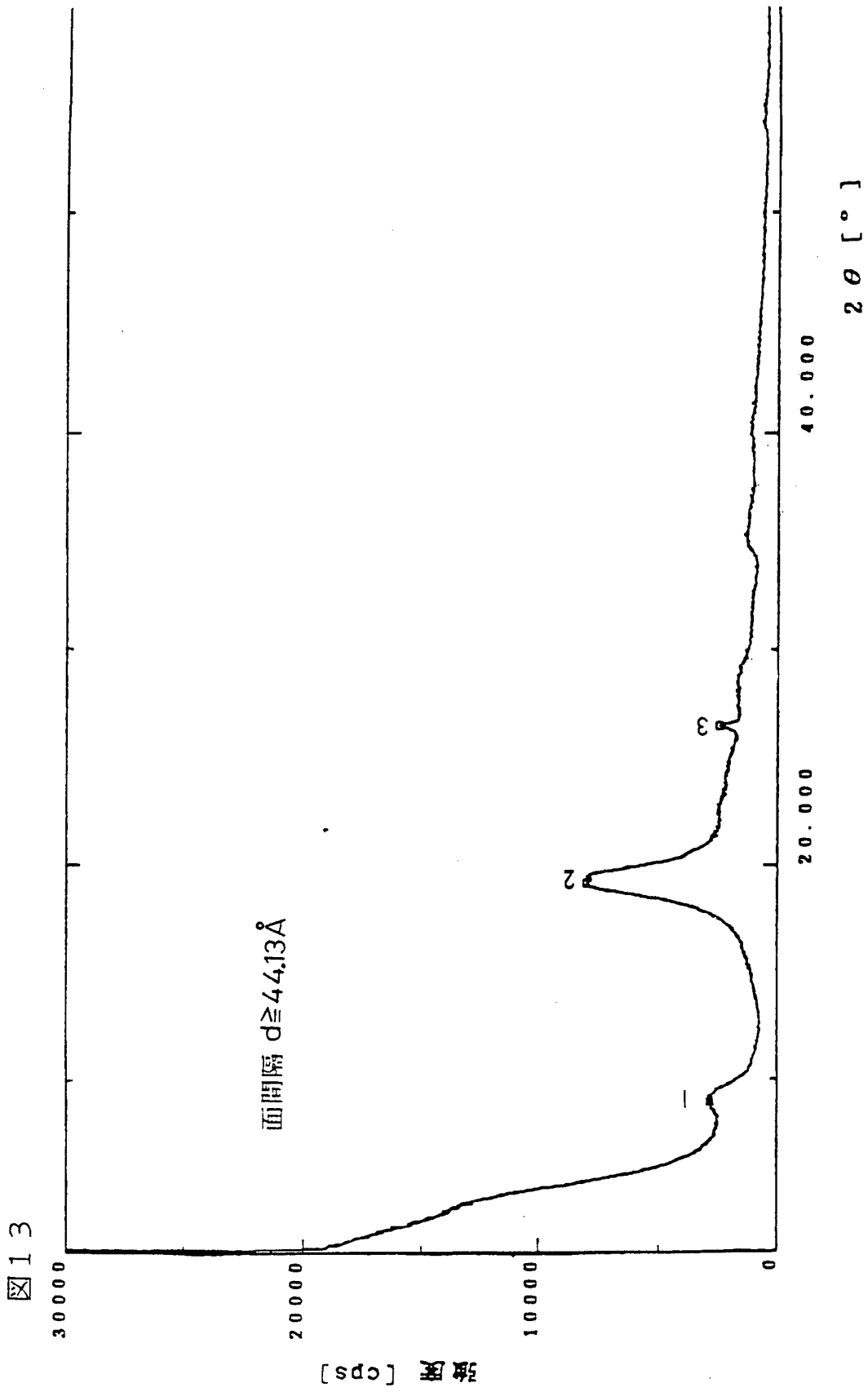
| | 基材層 (厚み μm) | 無機物含有層 [体積比] (厚 μm) | 酸素透過度 (30°C, 60%RH) $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ | 生分解テスト | |
|-------|----------------------------|------------------------------------|--|---------------|----|
| | | | | 残存面 積率 (%) | 外観 |
| 実施例1 | PHB (150) | F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 | 55 | × |
| 実施例2 | HBHV4 (150) | F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 | 78 | × |
| 実施例3 | HBHV9 (150) | F/H [3/7] (0.5) | 0.1未満 | 75 | × |
| 実施例4 | HBHV9 (150) | F/H [4/6] (0.8) | 0.1未満 | 70 | × |
| 実施例5 | HBHV4 (150) | F/H [2/8] (1.5) | 0.1未満 | 69 | × |
| 実施例6 | HBHV4 (150) | F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 | 81 | × |
| 実施例7 | HBHV4 (150) | F/H [1/8] (1.5) | 0.1未満 | 75 | × |
| 実施例8 | CHI (50) | F/H [2/8] (1.5) | 0.1未満 | 51 | × |
| 実施例9 | CHIT (50) | F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 | 40 | × |
| 実施例10 | PUR (20) | F/H [1.5/8] (2.0) | 0.1未満 | 40 | × |
| 実施例11 | PHB (150) | F/H [2/8] (0.5) Z | 0.1未満 | 70 | × |
| 実施例12 | PHB (150) | F/H [1.5/8] (0.8) Z | 0.1未満 | 75 | × |
| 比較例1 | PHB (150) | なし | 50 | 76 | × |
| 比較例2 | HBHV4 (150) | なし | 80 | 分解 | ×× |
| 比較例3 | HBHV9 (150) | なし | 80 | 30 | × |
| 比較例4 | PHB (150) | 117H (0.5) | 4.0 | 83 | × |
| 比較例5 | LDPE (60) | なし | 500以上 | 100 | ○ |











INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00071


| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C08L101/00, C08L29/04, C08L3/00, C08L5/00, C08L67/04, C08K7/00, C08K3/34, B32B19/02, B32B27/20, B32B27/30, B32B27/36 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) Int. Cl ⁶ C08L29/04, C08L3/00-5/16, C08L67/04, C08L101-10, B32B19/00-08, C08K3/00-40, C08K7/00-7/28, B32B27/00-42 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP, A, 3-30944 (Toyobo Co., Ltd.), February 8, 1991 (08. 02. 91), Claim, lines 5 to 18, page 8 (Family: none) | 1-9, 14-16 |
| P,X | JP, A, 6-93133 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), April 5, 1994 (05. 04. 94), Claim, paragraph Nos. 15 to 18, 33 & EP, A2, 590263 & EP, A1, 581260 | 1-11, 14-16 |
| P,X | JP, A, 7-33909 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), February 3, 1995 (03. 02. 95), Claim, paragraph Nos. 15 to 17, 39 (Family: none) | 1-11, 14-16 |
| A | JP, A, 4-323244 (Tosoh Corp.), November 12, 1992 (12. 11. 92), Claim, paragraph Nos. 11 to 12, 15 (Family: none) | 1 - 16 |
| A | JP, A, 1-43554 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), | 1 - 16 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 March 30, 1995 (30. 03. 95) | | Date of mailing of the international search report May 2, 1995 (02. 05. 95) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00071

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | February 15, 1989 (15. 02. 89), Claim, line 13, page 13 to line 18, page 15 & EP, A1, 301878 & US, A, 4818782 & US, A, 4983432 JP, B1, 46-5053 (Toshiba Corp.), February 8, 1971 (08. 02. 71), Claim, line 20, right column, page 1 to line 26, left column, page 2 (Family: none) | 1 - 16 |

| | | |
|--|--|---|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁶ C08L101/00, C08L29/04, C08L3/00, C08L5/00, C08L67/04, C08K7/00, | | |
| 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 ⁶ C08L29/04, C08L3/00-5/16, C08L67/04, C08L101/00-10, | | |
| 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 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1995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/L | | |
| 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 請求の範囲の番号 |
| X | JP, A, 3-30944 (東洋紡績株式会社), 8. 2月. 1991 (08. 02. 91), 特許請求の範囲, 第8頁第5-18行 (ファミリーなし) | 1-9, 14-16 |
| P, X | JP, A, 6-93133 (住友化学工業株式会社), 5. 4月. 1994 (05. 04. 94), 特許請求の範囲, 第15-18段落, 第33段落 & EP, A2, 590263 & EP, A1, 581260 | 1-11, 14-16 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、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 30. 03. 95 | | 国際調査報告の発送日 02. 05. 95 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 橋本 栄和  4 J 9 4 5 7 電話番号 03-3581-1101 内線 3459 |

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 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| P, X | JP, A, 7-33909 (住友化学工業株式会社), 3. 2月. 1995 (03. 02. 95), 特許請求の範囲, 第15-17段落, 第39段落 (ファミリーなし) | 1-11, 14-16 |
| A | JP, A, 4-323244 (東ソー株式会社), 12. 11月. 1992 (12. 11. 92), 特許請求の範囲, 第11-12段落, 第15段落 (ファミリーなし) | 1-16 |
| A | JP, A, 1-43554 (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・ アンド・コンパニー), 15. 2月. 1989 (15. 02. 89), 特許請求の範囲, 明細書第13頁第13行-第15頁 第18行 & EP, A1, 301878 & US, A, 4818782 & US, A, 4983432 | 1-16 |
| A | JP, B1, 46-5053 (東京芝浦電気株式会社), 8. 2月. 1971 (08. 02. 71), 特許請求の範囲, 明細書第1頁右欄第20行-第2頁左欄 第26行 (ファミリーなし) | 1-16 |

第2ページA欄の続き

C08K3/34, B32B19/02, B32B27/20,
B32B27/30, B32B27/36

第2ページB欄の続き

B32B19/00-08, C08K3/00-40,
C08K7/00-7/28, B32B27/00-42