

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6138233号
(P6138233)

(45) 発行日 平成29年5月31日 (2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 K 5/1535 (2006.01)

C O 8 K 5/1535

C O 8 K 5/11 (2006.01)

C O 8 K 5/11

C O 8 L 67/00 (2006.01)

C O 8 L 67/00

C O 8 L 1/12 (2006.01)

C O 8 L 1/12

C O 8 L 27/06 (2006.01)

C O 8 L 27/06

請求項の数 2 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-503304 (P2015-503304)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月14日 (2013.3.14)
 (65) 公表番号 特表2015-518469 (P2015-518469A)
 (43) 公表日 平成27年7月2日 (2015.7.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/031438
 (87) 国際公開番号 W02013/148255
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)
 審査請求日 平成28年3月10日 (2016.3.10)
 (31) 優先権主張番号 61/618,030
 (32) 優先日 平成24年3月30日 (2012.3.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

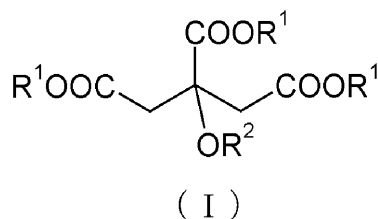
(54) 【発明の名称】 クエン酸のテトラヒドロフルフリル及び／又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルを
 含有する組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 式 (I) :

【化 1】



[式中、

R¹ 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル基、又はアルキル置換テトラヒ
 ドロフルフリル基であり、少なくとも 1 個の R¹ がテトラヒドロフルフリル基又はアルキ
 ル置換テトラヒドロフルフリル基であり、

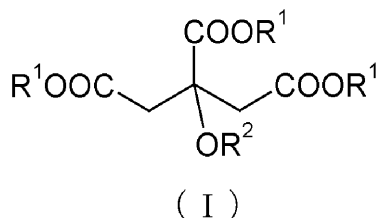
R² は、水素又はアシル基である]

の少なくとも 2 種類の異なるクエン酸エステルを含む、組成物。

【請求項 2】

a) 式 (I) :

【化 2】



[式中、

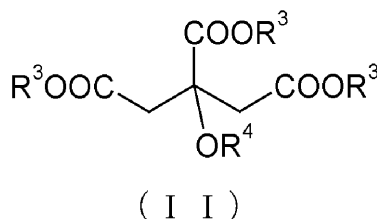
R¹ 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル基、又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基であり、少なくとも 1 個の R¹ がテトラヒドロフルフリル基又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基であり、

R² は、水素又はアシル基である]

の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルと、

b) 式 (I I) :

【化 3】



[式中、

R³ はそれぞれアルキルであり、

R⁴ は、水素又はアシル基である]

の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルと、

を含む、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は 2012 年 3 月 30 日出願の米国特許仮出願第 61 / 618 , 030 号に基づく利益を主張するものであり、その開示内容の全容を本明細書に援用するものである。

【0002】

(発明の分野)

1 又は 2 以上のクエン酸のテトラヒドロフルフリル及び / 又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルを含有する組成物及び物品を提供する。

【背景技術】

【0003】

クエン酸の各種のエステルが知られており、例えば、国際特許出願公開第 WO 2011 / 082052 号 (マイヤース (Myers) ら)、米国特許出願公開第 2011 / 0046283 号 (グラス (Grass) ら)、並びに米国特許第 4,710,532 号 (ハル (Hall) ら)、同第 5,026,347 号 (パテル (Patel))、同第 6,403,825 号 (フラッピー (Frappier) ら)、同第 5,102,926 号 (ロス (Ross) ら、及び同第 7,166,654 号 (フジタ (Fujita) ら) に述べられるように各種のポリマー材料の可塑剤として使用されている。これらのエステルは、一般的にクエン酸と石油系アルコールから調製されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

クエン酸のテトラヒドロフルフリルエステル、アルキル置換テトラヒドロフルフリルエステル、又はその両方を含む組成物が提供される。クエン酸のテトラヒドロフルフリル及び／又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルは再生可能資源から製造することが可能であり、例えば各種のポリマー材料の可塑剤として使用することができる。クエン酸のテトラヒドロフルフリル及び／又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルは一般的に低臭であり、親水性ポリマー材料などの各種のポリマー材料と高い相溶性を有し、ポリマー材料のホットメルト加工においてしばしば用いられる温度で 사용할 ことができる。

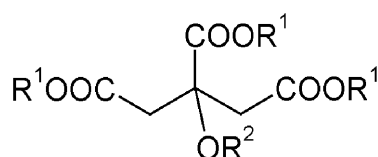
【 0 0 0 5 】

10

第 1 の態様では、式 (I) の少なくとも 2 種類の異なるクエン酸エステルを含有する組成物が提供される。

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



(I)

20

【 0 0 0 7 】

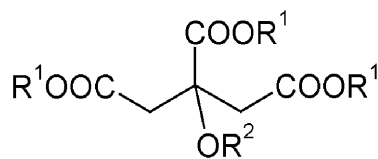
式 (I) において、 R^1 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルであり、少なくとも 1 個の R^1 がテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^2 基は、水素又はアシルである。

【 0 0 0 8 】

第 2 の態様では、(a) 式 (I) の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルと、

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



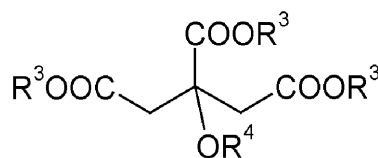
(I)

30

式 (I I) の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルとを含有する組成物が提供される。

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】



(I I)

40

【 0 0 1 1 】

式 (I) において、 R^1 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルであり、少なくとも 1 個の R^1 がテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^2 基は、水素又はアシルである。式 (I I) において、 R^3 基はそれぞれアルキルであり、 R^4 基は水素又はアシルである。

。

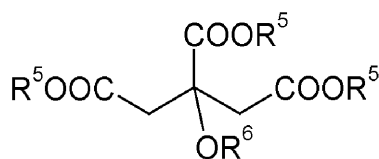
50

【 0 0 1 2 】

第3の態様では、式(I I I)の少なくとも1種類のクエン酸エステルを含有する組成物が提供される。

【 0 0 1 3 】

【化4】



(I I I)

10

【 0 0 1 4 】

式(I I I)において、 R^5 基はそれぞれ、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^6 基は、水素又はアシルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

少なくとも1種類のクエン酸のテトラヒドロフルフリル及び/又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルを含む組成物が提供される。これらのクエン酸のエステルは、クエン酸をテトラヒドロフルフリルアルコール及び/又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルアルコールと反応させることによって生成することができる。クエン酸及びアルコールはいずれも植物系材料(すなわち再生可能材料)であってよい。クエン酸のテトラヒドロフルフリル及び/又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルエステルは、親水性でポリマー材料の可塑剤として機能しうるものなど、各種のポリマー材料と相溶性を有している。

20

【 0 0 1 6 】

「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」なる語は、互換可能に使用される。

【 0 0 1 7 】

「及び/又は」なる語は、例えば、「A及び/又はB」なる表現がAのみ、Bのみ、又はA及びBの両方を指すように、一方又は両方を意味する。

30

【 0 0 1 8 】

「アルキル」なる語は、アルカンの一価のラジカルのことを指す。適当なアルキル基は、20個以下の炭素原子、16個以下の炭素原子、12個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、8個以下の炭素原子、6個以下の炭素原子、4個以下の炭素原子、又は3個以下の炭素原子を有するものでよい。これらのアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はこれらの組み合わせであってよい。直鎖状アルキル基は、1~20個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子をしばしば有する。分子鎖状アルキル基は、3~20個の炭素原子、3~10個の炭素原子、又は3~6個の炭素原子をしばしば有する。環状アルキル基は、3~20個の炭素原子、5~20個の炭素原子、6~20個の炭素原子、5~10個の炭素原子、又は6~10個の炭素原子をしばしば有する。

40

【 0 0 1 9 】

「アシル」なる語は、式 $-(\text{CO})\text{R}^a$ の一価の基を指し、式中、 R^a はアルキル基であり、 (CO) はカルボニル基(すなわち二重結合により酸素原子と結合した炭素原子)を示す。アルキル基 R^a は、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、1~4個の炭素原子、又は1~3個の炭素原子をしばしば有する。アシル基の一例として、アセチル基 $-(\text{CO})\text{CH}_3$ がある。

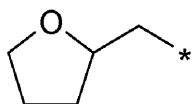
【 0 0 2 0 】

「テトラヒドロフルフリル基」なる語は、2-テトラヒドロフルフリル基：

【 0 0 2 1 】

50

【化 5】

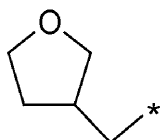


を指すか、

3-テトラヒドロフルフリル基：

【 0 0 2 2 】

【化 6】



を指すか、

又は 2-テトラヒドロフルフリル基及び 3-テトラヒドロフルフリル基の両方を指す。
アスタリスク記号は、テトラヒドロフルフリル基の、クエン酸エステル化合物の残りの部分との結合部位を示す。

【 0 0 2 3 】

「アルキル置換テトラヒドロフルフリル基」なる語は、少なくとも 1 個のアルキル基で置換された 2-テトラヒドロフルフリル基又は 3-テトラヒドロフルフリル基のいずれかのことを指す。アルキル置換基の数はしばしば 1～3 個の範囲である。テトラヒドロフルフリル基の適当なアルキル置換基は、1～10 個の炭素原子、1～6 個の炭素原子、1～4 個の炭素原子、又は 1～3 個の炭素原子をしばしば有する。アルキルは、5 員環の任意の適当な炭素原子に位置しうるが、しばしば 4 位又は 5 位にある。特定の実施形態では、アルキル置換基は、5-メチル-2-テトラヒドロフルフリルにおけるようにメチルである。

【 0 0 2 4 】

「THF 基」なる語は、テトラヒドロフルフリル基、アルキル置換テトラヒドロフルフリル基、又はこの両方を指して用いられる場合がある。

【 0 0 2 5 】

「THF クエン酸エステル」なる語は、1 個、2 個、又は 3 個のテトラヒドロフルフリル基、アルキル置換テトラヒドロフルフリル基、又はこれらの組み合わせを有するクエン酸エステルのことを指す。

【 0 0 2 6 】

「クエン酸のアルキルエステル」なる語は、「トリ(アルキル)クエン酸エステル」なる語と互換可能に用いられ、3 個のアルキル基を有するクエン酸エステルのことを指す。より詳細には、本化合物は、3 個の式 - (CO)OR^a の基を有するクエン酸エステルである(式中、R^a はアルキル基である)。アルキル基は、20 個以下の炭素原子、16 個以下の炭素原子、12 個以下の炭素原子、10 個以下の炭素原子、8 個以下の炭素原子、6 個以下の炭素原子、4 個以下の炭素原子、又は 3 個以下の炭素原子を有するものでよい。これらのアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はこれらの組み合わせであってよい。

【 0 0 2 7 】

「クエン酸エステル」なる語は、(a) 1 又は 2 以上の THF クエン酸エステル、及び (b) 必要に応じて存在してもよい任意のトリ(アルキル)クエン酸エステルのことを指す。

【 0 0 2 8 】

「ポリマー材料」なる語は、任意のホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどのことを指す。

10

20

30

40

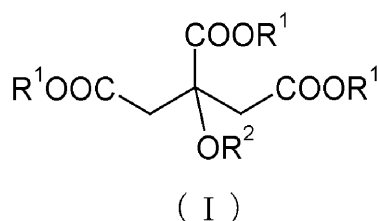
50

【 0 0 2 9 】

第 1 の態様では、式 (I) の少なくとも 2 種類の異なる T H F クエン酸エステルを含有する組成物が提供される。

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



10

【 0 0 3 1 】

式 (I) において、 R^1 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルであり、少なくとも 1 個の R^1 がテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^2 基は、水素又はアシルである。アルキル、テトラヒドロフルフリル、アルキル置換テトラヒドロフルフリル、及びアシル基は上記に定義したものと同様である。

【 0 0 3 2 】

1 個の T H F 基 (すなわちテトラヒドロフルフリル基及び / 又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基) を有する T H F クエン酸エステルは、モノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステルと呼ぶことができる。モノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステルは、T H F (すなわち式 (I) の 1 個の R^1 基がテトラヒドロフルフリル及び / 又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基) と同等の 1 個の R^1 基と、アルキルと同等の 2 個の R^1 基を有する。2 個の T H F 基を有する T H F クエン酸エステルは、ジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステルと呼ぶことができる。ジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステルは、T H F と同等の 2 個の R^1 基とアルキルと同等の 1 個の R^1 基を有する。3 個の T H F 基を有する T H F クエン酸エステルは、トリ (T H F) クエン酸エステルと呼ぶことができる。トリ (T H F) クエン酸エステルは、T H F と同等の 3 個の R^1 基を有する。

20

【 0 0 3 3 】

この第 1 の態様では、組成物は、少なくとも 2 種類の異なる T H F クエン酸エステルを含有する。モノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステルを、ジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、トリ (T H F) クエン酸エステル、又はこれら両方と組み合わせることができる。同様に、ジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステルを、モノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、トリ (T H F) クエン酸エステル、又はこれら両方と組み合わせることができる。

30

【 0 0 3 4 】

式 (I) の少なくとも 2 種類の異なる T H F クエン酸エステルを有する組成物は、1 ~ 75 重量 % のモノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、1 ~ 75 重量 % のジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、及び 1 ~ 75 重量 % のトリ (T H F) クエン酸エステルを含有する。式 (I) の少なくとも 2 種類の異なる T H F クエン酸エステルを有する特定の具体的な組成物は、1 ~ 50 重量 % のモノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、10 ~ 75 重量 % のジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、及び 1 ~ 50 重量 % のトリ (T H F) クエン酸エステルを含有する。より具体的な組成物は、10 ~ 50 重量 % のモノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、30 ~ 70 重量 % のジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、及び 10 ~ 50 重量 % のトリ (T H F) クエン酸エステルを含有する。特定の更により具体的な組成物は、15 ~ 35 重量 % のモノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、35 ~ 65 重量 % のジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、及び 15 ~ 35 重量 % のトリ (T H F) クエン酸エステルを含有する。重量 % の値は、組成物中のクエン酸エステルの全重量 (すなわち少な

40

50

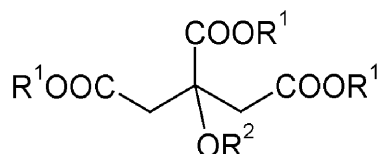
くとも 1 個の T H F 基を有するクエン酸エステルと、トリ (T H F) クエン酸エステルなどの存在しうる他の任意のクエン酸エステルを合わせたもの)に基づいたものである。

【 0 0 3 5 】

第 2 の態様では、(a) 式 (I) の少なくとも 1 種類の T H F クエン酸エステルと、

【 0 0 3 6 】

【 化 8 】



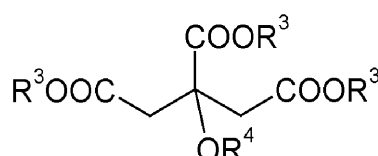
(I)

10

式 (I I) の少なくとも 1 種類のトリ (アルキル) クエン酸エステルとを含有する組成物が提供される。

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



(I I)

20

【 0 0 3 8 】

式 (I) において、R¹ 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル、又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルである。少なくとも 1 個の R¹ 基はテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。R² 基は、水素又はアシルである。式 (I I) において、R³ 基はそれぞれアルキルであり、R⁴ 基は水素又はアシルである。アルキル、テトラヒドロフルフリル、アルキル置換テトラヒドロフルフリル、及びアシル基は上記に定義したものと同様である。

30

【 0 0 3 9 】

この態様では、式 (I I) のトリ (アルキル) クエン酸エステルを式 (I) の少なくとも 1 種類の T H F クエン酸エステルと組み合わせることができる。すなわち、トリ (アルキル) クエン酸エステルを、モノ (T H F) ジ (アルキル) クエン酸エステル、ジ (T H F) モノ (アルキル) クエン酸エステル、トリ (T H F) クエン酸エステル、又はこれらの組み合わせと組み合わせることができる。

【 0 0 4 0 】

特定の具体的な組成物は、0.5 ~ 75 重量%の式 (I I) のトリ (アルキル) クエン酸エステル、及び 25 ~ 99.5 重量%の式 (I) の T H F クエン酸エステルを含有する。特定のより具体的な組成物は、1 ~ 60 重量%のトリ (アルキル) クエン酸エステル、及び 40 ~ 99 重量%の T H F クエン酸エステルを含有する。特定の更により具体的な組成物は、10 ~ 60 重量%のトリ (アルキル) クエン酸エステル及び 40 ~ 90 重量%の T H F クエン酸エステル、又は 10 ~ 40 重量%のトリ (アルキル) クエン酸エステル及び 60 ~ 90 重量%の T H F クエン酸エステルを含有する。重量%の値は、組成物中のクエン酸エステルの全重量%に基づいたものである。

40

【 0 0 4 1 】

第 2 の態様の特定の実施形態では、トリ (アルキル) クエン酸エステルは、トリ (T H F) クエン酸エステルと混合される。特定のこうした組成物は、10 ~ 90 重量%のトリ (T H F) クエン酸エステル及び 10 ~ 90 重量%のトリ (アルキル) クエン酸エステルを含有する。特定のより具体的な組成物は、20 ~ 80 重量%のトリ (T H F) クエン酸

50

エステル及び 20 ~ 80 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。特定のより具体的な組成物は、40 ~ 60 重量%のトリ(THF)クエン酸エステル及び 40 ~ 60 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。これらの実施形態における THF クエン酸エステルは主にトリ(THF)クエン酸エステルであるが、いずれの組成物も 0 ~ 10 重量%のジ(THF)モノ(アルキル)クエン酸エステル、モノ(THF)ジ(アルキル)クエン酸エステル、又はこれらの組み合わせを含有しうる。重量%の値は、組成物中のクエン酸エステルの全重量%に基づいたものである。

【0042】

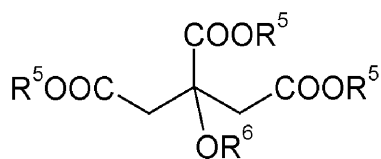
第2の態様の他の実施形態では、組成物は、異なる THF クエン酸エステルの混合物を含有する。特定のこうした組成物は、0 ~ 50 重量%のトリ(THF)クエン酸エステル、1 ~ 75 重量%のジ(THF)モノ(アルキル)クエン酸エステル、5 ~ 75 重量%のモノ(THF)ジ(アルキル)クエン酸エステル、及び 0.5 ~ 75 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。特定のより具体的な組成物は、1 ~ 40 重量%のトリ(THF)クエン酸エステル、5 ~ 60 重量%のジ(THF)モノ(アルキル)クエン酸エステル、10 ~ 60 重量%のモノ(THF)ジ(アルキル)クエン酸エステル、及び 1 ~ 60 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。特定の更により具体的な組成物は、1 ~ 30 重量%のトリ(THF)クエン酸エステル、10 ~ 60 重量%のジ(THF)モノ(アルキル)クエン酸エステル、20 ~ 60 重量%のモノ(THF)ジ(アルキル)クエン酸エステル、及び 1 ~ 50 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。更なる他の組成物は、1 ~ 20 重量%のトリ(THF)クエン酸エステル、10 ~ 40 重量%のジ(THF)モノ(アルキル)クエン酸エステル、20 ~ 60 重量%のモノ(THF)ジ(アルキル)クエン酸エステル、及び 1 ~ 40 重量%のトリ(アルキル)クエン酸エステルを含有する。重量%の値は、組成物中のクエン酸エステルの全重量%に基づいたものである。

【0043】

第3の態様では、式(III)の少なくとも1種類のトリ(THF)クエン酸エステルを含有する組成物が提供される。

【0044】

【化10】



(III)

【0045】

式(III)において、 R^5 基はそれぞれ、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^6 基は、水素又はアシルである。テトラヒドロフルフリル、アルキル置換テトラヒドロフルフリル、及びアシル基は上記に定義したものと同様である。

【0046】

式(III)のトリ(THF)クエン酸エステルは単独で使用するか(例えば組成物中の唯一のクエン酸エステルとして)、又はトリ(THF)クエン酸エステルではない式(I)の1又は2以上のTHFクエン酸エステル及び/又は式(II)の1又は2以上のトリ(アルキル)クエン酸エステルと組み合わせることができる。特定の実施形態では、トリ(THF)クエン酸エステルは組成物中の唯一のクエン酸エステルである。他の実施形態では、トリ(THF)クエン酸エステルは組成物中の唯一のTHFクエン酸エステルであるが、式(II)の少なくとも1種類のトリ(アルキル)クエン酸エステルと組み合わせられる。このような組成物は、10 ~ 90 重量%の式(III)のトリ(THF)クエン酸エステル及び 10 ~ 90 重量%の式(II)のトリ(アルキル)クエン酸エステル、2

0 ~ 80 重量%の式 (III) のトリ (THF) クエン酸エステル及び20 ~ 80 重量%の式 (II) のトリ (アルキル) クエン酸エステル、又は40 ~ 60 重量%の式 (III) のトリ (THF) クエン酸エステル及び40 ~ 60 重量%の式 (II) のトリ (アルキル) クエン酸エステルを含有しうる。

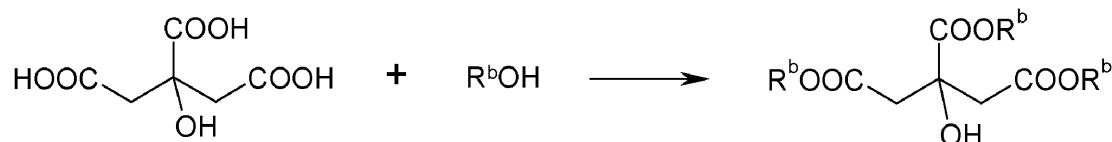
【0047】

式 (I) 又は式 (III) の各種のTHFクエン酸エステル、及び式 (II) の各種のトリ (アルキル) クエン酸エステルは、強酸触媒の存在下でアルコールをクエン酸と反応させることによって調製することができる。強酸触媒としては、これらに限定されるものではないが、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、及びこれらの混合物が挙げられる。この反応は、灌流条件下又は約80 ~ 160 の範囲の温度でしばしば行われる。ヘプタン、トルエンなどの有機溶媒がこの反応にしばしば用いられる。所望の反応生成物に応じて、アルコールはTHFアルコール (すなわちR^bOHがテトラヒドロフルフリルアルコール、アルキル置換テトラヒドロフルフリルアルコール、又はこれらの混合物である)、アルキルアルコール (すなわち式R^bOHのアルコールであり、式中、R^bは上記に定義したアルキルである)、又はこれらの混合物である。この反応を反応スキームAに示す。

【0048】

【化11】

反応スキームA



【0049】

トリ (THF) クエン酸エステルは、テトラヒドロフルフリルアルコール (すなわちテトラヒドロフラン-2-メタノール若しくはテトラヒドロフラン-3-メタノール)、又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルアルコール (例えば5-メチルーテトラヒドロフラン-2-メタノール) を使用して調製することができる。トリ (THF) クエン酸エステルに完全に変換するためにはクエン酸1モル当たり3モル以上のテトラヒドロフルフリルアルコールがしばしば用いられる。

【0050】

反応スキームAの代わりに、式 (I) の各種のTHFクエン酸エステルは、式 (III) のトリ (アルキル) クエン酸エステルとテトラヒドロフルフリルアルコール及び/又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルアルコールとのエステル交換反応によって調製することもできる。例えば、トリ (メチル) クエン酸エステル又はトリ (エチル) クエン酸エステルを、アルコールR^bOH (式中、R^bはテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換フルフリルである) とエステル交換させることができる。

【0051】

トリ (アルキル) クエン酸エステルは、アルキルアルコールを用いて調製することができる。トリ (アルキル) クエン酸エステルへの完全な変換を実現するためにはクエン酸1モル当たり3モル以上のアルキルアルコールがしばしば用いられる。特定のトリ (アルキル) クエン酸エステルが、例えば、バーテラス・スペシャルティーズ社 (Vertellus Specialties, Inc.) (米国、ノースカロライナ州、グリーンズボロ) よりCI TR OF LE Xの商品名で市販されている。

【0052】

モノ (THF) ジ (アルキル) クエン酸エステル及びジ (THF) モノ (アルキル) クエン酸エステルは、THFアルコール (すなわちテトラヒドロフルフリルアルコール及び/又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルアルコール) をアルキルアルコールと組み合わせて使用することで調製することができる。THFアルコールの量に対するアルキルア

10

20

30

40

50

ルコールの量を変えることで異なるクエン酸エステルの混合物を生成することができる。この生成物は、モノ（ＴＨＦ）ジ（アルキル）クエン酸エステルとジ（ＴＨＦ）モノ（アルキル）クエン酸エステルの混合物をしばしば含有している。更に、この生成物は、少なくとも一定量のトリ（アルキル）クエン酸エステル及び少なくとも一定量のトリ（ＴＨＦ）クエン酸エステルをしばしば含んでいる。

【 0 0 5 3 】

クエン酸及びＴＨＦアルコールはいずれも再生可能材料から生成することができる。クエン酸はしばしば、各種のカビ（例えばクロコウジカビ（アスペルギルス・ニガー（*Aspergillus niger*））によって糖から生成される。ＴＨＦアルコールは五炭糖（すなわち５個の炭素原子を有する糖）から生成することができる。五炭糖は脱水によりフルフラール（すなわち２－フルアルデヒド又はフルフラルデヒド）とし、フルフラールを水素化してフルフリルアルコールとすることができる。フルフリルアルコールは、ニッケル触媒により更に水素化してテトラヒドロフルフリルアルコールとすることができる。テトラヒドロフルフリルアルコールの調製法は、参考文献である *Hoydonckx et al., Furfural and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 285 ~ 313 (2012)* に更に述べられている。

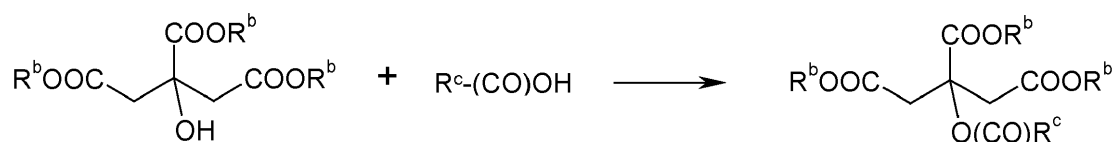
【 0 0 5 4 】

各種のＴＨＦクエン酸エステル又はトリ（アルキル）クエン酸エステルを反応スキームＢに示されるように更に反応させることによってヒドロキシル基をアシルオキシ基に置換することができる。添加する反応物質は、アルキルカルボン酸（示されるような $R^c - (CO)OH$ ）、アルキル無水物（ $R^c - (CO)O(CO) - R^c$ ）、又はアルキル酸塩化物（ $R^c - (CO)Cl$ ）（式中、 R^c はアルキルである）でよい。アルキル基は、２０個以下の炭素原子、１６個以下の炭素原子、１２個以下の炭素原子、１０個以下の炭素原子、８個以下の炭素原子、６個以下の炭素原子、４個以下の炭素原子、又は３個以下の炭素原子を有するものでよい。これらのアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はこれらの組み合わせであってよい。この反応はしばしば約 ８０ ～ １２０ の範囲の温度で行われる。

【 0 0 5 5 】

【 化 １ ２ 】

反応スキームＢ



【 0 0 5 6 】

本組成物のいずれも、ポリマー材料を更に含むことができる。適当なポリマー材料は、１又は２以上のＴＨＦクエン酸エステルを含む本組成物と相溶性を有する（すなわち混和する）ものが選択される。相溶性は、ポリマー材料とＴＨＦクエン酸エステルとの混合物から調製したフィルムのヘイズ値によって測定することができる。ヘイズ値の測定に適した方法の１つを、実施例のセクションに含まれる試験方法３（全透過率、ヘイズ値、及び透明度の測定法）で述べる。低いヘイズ値（例えば５未満、４未満、３未満、２未満、又は１未満）は一般的に相溶性成分を含む混合物と関連している。

【 0 0 5 7 】

一般的にＴＨＦクエン酸エステルは、ポリマー材料に可溶である場合にそのポリマー材料と相溶性を有するものとみなされる。ポリマー材料とＴＨＦクエン酸エステルとの相溶性は、ポリマー材料とＴＨＦクエン酸エステルとの溶解度パラメータを計算することによって測定することもできる。２つの材料の溶解度パラメータの値が近いほど、これらの材料が相溶性を有する傾向が高くなる。溶解度パラメータは、ベルメアズ（*Belmares*）らに

よる論文 (Belmaresら、J. Comp. Chem., 24 (15), 1813 (2004)) に述べられる、カルギ・ソフトウェア社 (Culgi Software) (オランダ、ライデン) より CULGI の商品名で市販されるソフトウェアで実行される一般的手順を用いて計算することができる。各種の THF クエン酸エステルの溶解度パラメータは、しばしば、 $7 \sim 13 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、 $8 \sim 12 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、又は $9 \sim 12 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲である。THF クエン酸エステルとポリ乳酸などの各種の材料との溶解度パラメータは、トリ (アルキル) クエン酸エステルと同程度に一致させるか又はそれよりも高くてもよい。

【0058】

THF クエン酸エステルと組み合わせるのに適したポリマー材料は一般的に親水性である。ポリマー材料の例としては、各種の脂肪族ポリエステル (例えばポリ乳酸)、セルロースエステル、ポリ塩化ビニルなどの各種の熱可塑性ポリマー、及びポリ (メチルメタクリレート) などの各種のアクリルポリマーが挙げられる。ポリマー材料の他の例としては、接着剤組成物中に含まれるもののような各種のエラストマーポリマーが挙げられる。エラストマーポリマーはしばしば、少なくとも1種類のアルキル (メタ) アクリレート、及び場合により (メタ) アクリル酸などの極性モノマーを用いて生成されるポリマーなどのアクリルポリマーである。

【0059】

脂肪族ポリエステルは、1又は2以上の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合反応によって生成することができる。ヒドロキシカルボン酸の例としては、これらに限定されるものではないが、L 乳酸、D 乳酸、グリコール酸、3 - ヒドロキシプロパン酸、3 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシペンタン酸、3 - ヒドロキシペンタン酸、5 - ヒドロキシペンタン酸、3 - ヒドロキシヘキサン酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、3 - ヒドロキシヘプタン酸、3 - ヒドロキシオクタン酸、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0060】

また、脂肪族ポリエステルは、脂肪族ポリカルボン酸 (すなわち2個以上のカルボン酸基を有する化合物) 及び脂肪族ポリオール (すなわち2個以上のヒドロキシル基を有する化合物) を含有する混合物の脱水重縮合反応によって形成することもできる。ポリカルボン酸の例としては、これらに限定されるものではないが、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、及びこれらの無水物が挙げられる。ポリオールの例としては、これらに限定されるものではないが、エチレングリコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール及び1, 4 - シクロヘキサンジメタノールが挙げられる。適当なポリカルボン酸はしばしば2個のカルボン酸基を有するものであり、適当なポリオールはしばしば2個のヒドロキシル基を有するものである。

【0061】

脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸系樹脂 (PLA系樹脂) でありうる。PLA系樹脂の特定の例は、L 乳酸、D 乳酸、又はこれらの混合物から生成することができる。PLA系樹脂の他の例は、L 乳酸、D 乳酸、又はこれらの混合物と少なくとも1種類の脂肪族ヒドロキシカルボン酸 (乳酸以外) との組み合わせから調製することができる。更なる他の PLA 系樹脂は、L 乳酸、D 乳酸、又はこれらの混合物から調製されるコポリマーである。ラクチドは、ヒドロキシカルボン酸などのヒドロキシル基を有する化合物の存在下で開環重合反応に供することができる乳酸の環状ダイマーである。適当なヒドロキシルカルボン酸としては、これらに限定されるものではないが、グリコール酸、3 - ヒドロキシプロパン酸、3 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシペンタン酸、3 - ヒド

10

20

30

40

50

ロキシペンタン酸、5 - ヒドロキシペンタン酸、3 - ヒドロキシヘキサン酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、3 - ヒドロキシヘプタン酸、3 - ヒドロキソクタン酸、又はこれらの混合物が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸の例は、上記に列記したものと同様である。

1又は2以上の具体例において、PLA系樹脂は、(1) L 乳酸、D 乳酸、又はこれらの混合物と、(2) グリコール酸とのコポリマーである。

【0062】

PLA系樹脂の他の例は、(1) 乳酸(例えばD 乳酸、L 乳酸、又はこれらの混合物)、(2) 脂肪族ポリカルボン酸(すなわち少なくとも2個のカルボン酸基を有する化合物)、及び(3) 脂肪族ポリオール(すなわち少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物)の組み合わせを用いて調製することができる。更なる他のPLA系樹脂は、(1) ラクチド(例えばD-ラクチド、L-ラクチド、又はこれらの混合物)、(2) 脂肪族ポリカルボン酸、及び(3) 脂肪族ポリオールの組み合わせを用いて調製することができる。適当なポリカルボン酸及びポリオールは、上記に列記したものと同様である。

10

【0063】

PLA系樹脂はしばしば、乳酸単位(すなわちポリマー材料中に存在する乳酸の残基)及びヒドロキシカルボン酸単位などの他の必要に応じて存在する単位(すなわちポリマー材料中に存在するヒドロキシカルボン酸の残基)、ポリカルボン酸単位(すなわちポリマー材料中に存在するポリカルボン酸の残基)、並びにポリオール単位(すなわちポリマー材料中に存在するポリオールの残基)を含有する。これらのPLA系樹脂はしばしば、少なくとも50重量%の乳酸単位を含有する。例えばPLA系樹脂は、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも98重量%の乳酸単位を含有しうる。

20

【0064】

適当なPLA系樹脂が、ネイチャーワークス社(NatureWorks, LLC)(米国、ミネソタ州、ミネトンカ)よりINGEO(例えばINGEO 4032D、INGEO 4043D、及びINGEO 4060D)の商品名で市販されている。

【0065】

PLA系樹脂は組成物中の唯一のポリマー材料として使用するか、又は別のポリエステル樹脂、ポリオレフィン(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、又はこれらのコポリマー)などの別のポリマー材料と組み合わせることができる。多くの実施形態において、ポリマー材料の少なくとも50重量%はPLA系樹脂である。例えば、ポリマー材料は、50~95重量%のPLA系樹脂と5~50重量%の別のポリエステル及び/又はポリオレフィン、60~95重量%のPLA系樹脂と5~40重量%の別のポリエステル及び/又はポリオレフィン、又は75~95重量%のPLA系樹脂と5~25重量%の別のポリエステル及び/又はポリオレフィンを含みうる。

30

【0066】

他の実施形態では、ポリマー材料はセルロースエステルである(すなわちセルロースとカルボン酸との反応生成物)。セルロースエステルの例としては、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、三プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、三酪酸セルロース、及び酢酸酪酸セルロースが挙げられる。存在するヒドロキシル基の数に応じて溶解度の異なる各種のセルロースエステルを調製することができる。各種のセルロースエステルが、イーストマン社(Eastman)(米国、テネシー州、キングスポート)より市販されている。

40

【0067】

更なる他の実施形態では、ポリマー材料は、ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂である。ポリ塩化ビニルは重合させてホモポリマー又はコポリマーを生成することができる。コポリマーの生成に適したモノマーとしては、例えば、2~10個の炭素原子又は2~6個の炭素原子を有するものなどのエチレン性不飽和オレフィン(例えばエチレン及びプロピレン)、2~10個の炭素原子又は2~6個の炭素原子又は2~6個の炭素原子を有するカルボン酸などのカルボン酸のビニルエステル(例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、

50

及び 2-エチルヘキサン酸ビニルエステル)、ビニルハライド(例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、及び塩化ビニリデン)、ビニルエーテル(例えばビニルメチルエーテル及びビニルブチルエーテル)、ビニルピリジン、及び不飽和酸(例えばマレイン酸、フマル酸)が挙げられる。

【0068】

PVC樹脂はしばしば、少なくとも50%の塩化ビニル単位(すなわちポリマー材料中に存在する塩化ビニルモノマーの残基)を含有する。例えば、ポリ塩化ビニル樹脂は、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも98重量%の塩化ビニル残基を含有する。

【0069】

PVC樹脂は、オキシケム社(OxyChem)(米国、テキサス州、ダラス)よりOXV INYLSの商品名で、フォルモサ・プラスチック社(Formosa Plastics)(米国、ニュージャージー州、リビングストン)よりFORMOLONの商品名で、又はポリワン社(PolyOne)(米国、オハイオ州、エイボンレイク)よりGEONの商品名で市販されている。

【0070】

更なる別の実施形態では、熱可塑性ポリマー材料は、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)又はそのコポリマーである。コポリマーは、メタクリル酸メチルと、各種のアルキル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸などの各種の必要に応じて用いられるモノマーとの混合物から調製される。PMMAは、ルーサイト・インターナショナル社(Lucite International)(米国、テネシー州、メンフィス)よりELVACITEの商品名で、また、アルケマ社(Arkema)(米国、ペンシルベニア州、プリストル)よりPLEXIGLASの商品名で市販されている。

【0071】

本組成物を使用して接着剤組成物を提供することができる。このような組成物では、ポリマー材料はエラストマー材料である。エラストマー材料はしばしば、例えば1又は2以上のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを用いて生成されるものなどのアクリルポリマーである。アクリルポリマーはしばしば、1又は2以上のアルキル(メタ)アクリレートモノマーと、例えば(メタ)アクリル酸、ヒドロキシ置換アルキル(メタ)アクリレートモノマー、又はこれらの混合物などの少なくとも1種類の極性モノマーとから生成されるコポリマーである。

【0072】

任意の適当な分子量を、クエン酸エステルと組み合わせられるポリマー材料に用いることができる。重量平均分子量はしばしば、少なくとも1,000g/mol、少なくとも10,000g/mol、少なくとも20,000g/mol、少なくとも50,000g/mol、少なくとも100,000g/mol、又は少なくとも200,000g/molである。重量平均分子量は、100万g/mol以下、800,000グラム/mol以下、600,000グラム/mol以下、40,000グラム/mol以下でありうる。例えば、ポリマー材料は、10,000g/mol~100万g/molの範囲、20,000g/mol~600,000g/molの範囲、50,000g/mol~500,000g/molの範囲、又は10,000g/mol~100,000g/molの範囲の重量平均分子量を有しうる。

【0073】

1又は2以上のクエン酸エステル(すなわち1又は2以上のTHFクエン酸エステル及び任意の必要に応じて用いられるトリ(アルキル)クエン酸エステル)を含有する組成物を、ポリマー材料の可塑剤として使用することができる。可塑剤はしばしば、ポリマー材料をより可撓性とし、より柔軟、及びより加工性を高く(すなわちより加工しやすく)するためにポリマー材料に加えられる。より詳細には、ポリマー材料への可塑剤の添加によって得られる混合物は、ポリマー材料単独と比較してより低いガラス転移温度を一般的に有する。ポリマー材料のガラス転移温度は、1又は2以上のクエン酸エステルを添加することによって少なくとも30、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60

10

20

30

40

50

、又は少なくとも70 低くすることができる。この温度変化（すなわち低下）は、ポリマー材料に添加される可塑剤の量と相関を有する傾向がある。可撓性の増大、伸び率の増大、及び加工性の増大に通常つながるのはこうしたガラス転移温度の低下である。

【0074】

特定の実施形態では、複数のクエン酸エステルを含むことが有利である。異なるクエン酸エステルとポリマー材料との混合物はしばしば、式（III）のトリ（THF）クエン酸エステルのみを用いた組成物よりも低い粘度を有する組成物を与えることができる。別の言い方をすると、式（I）の2以上のTHFクエン酸エステルを含有する組成物、又は式（I）のTHFクエン酸エステル及び式（II）のトリ（アルキル）クエン酸エステルを含有する組成物は、式（III）のトリ（THF）クエン酸エステルのみを含む組成物よりも低い粘度をしばしば有する。更に、式（I）の2以上のTHFクエン酸エステルを含有する組成物、又は式（I）のTHFクエン酸エステル及び式（II）のトリ（アルキル）クエン酸エステルを含有する組成物は、式（III）のトリ（THF）クエン酸エステルのみを含む組成物よりも高い伸び率（すなわち破断点伸び率）をしばしば有する。

【0075】

これに対して、式（III）のトリ（THF）クエン酸エステルは、式（II）のモノ（THF）ジ（アルキル）クエン酸エステル及びジ（THF）モノ（アルキル）クエン酸エステルよりも高い沸点を有する傾向がある。すなわち、トリ（THF）クエン酸エステルの使用は、他のTHFクエン酸エステルよりも組成物の経時安定性を高めうる。更に、ポリマー材料とトリ（THF）クエン酸エステルとの混合物は、式（II）のモノ（THF）ジ（アルキル）クエン酸エステル及びジ（THF）モノ（アルキル）クエン酸エステルと比較してより高い弾性率を有しうる。

【0076】

トリ（THF）クエン酸エステル、ジ（THF）モノ（アルキル）クエン酸エステル、及びモノ（THF）ジ（アルキル）クエン酸エステルの効果は異なりうることから、伸び率、弾性率、ガラス転移温度、及び経時安定性などの特性は、組成物に含まれる1又は2以上のTHFクエン酸エステルの選択によって変えることができる。すなわち、特定の用途に応じて、所望の特性を与えるために可塑剤を選択することができる。

【0077】

ポリマー材料及び1又は2以上のクエン酸エステルの両方を含む組成物はしばしば、組成物の全重量に対して少なくとも1重量%のクエン酸エステルを含有する。組成物のクエン酸エステルの含有量が1重量%未満、又は5重量%未満である場合には、クエン酸エステルの添加効果は検出されない場合がある。例えば、ガラス転移温度にはほとんど変化がないか又は極めてわずかな変化しか見られない可能性がある。組成物は例えば少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも20重量%、又は少なくとも25重量%のクエン酸エステルを含みうる。組成物中のクエン酸エステルの量は、組成物の全重量に対して99重量%以下でありうる。上限値はしばしば、クエン酸とポリマー材料との相溶性によって決定される。組成物の特定の例は、95重量%以下、75重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、又は20重量%以下のクエン酸エステルを含みうる。

【0078】

熱可塑性ポリマー材料を含む組成物は、組成物の全重量に対して1～95重量%のクエン酸エステル及び5～99重量%のポリマー材料を含有しうる。この組成物の特定の例は、5～95重量%のクエン酸エステル及び5～95重量%のポリマー材料、5～75重量%のクエン酸エステル及び25～95重量%のポリマー材料、5～50重量%のクエン酸エステル及び50～95重量%のポリマー材料、5～30重量%のクエン酸エステル及び70～95重量%のポリマー材料、又は5～20重量%のクエン酸エステル及び80～95重量%のポリマー材料を含有する。

【0079】

接着剤として使用するためのエラストマーポリマー材料を含む組成物は、組成物の全重

10

20

30

40

50

量に対して70～99重量%のポリマー材料及び1～30重量%のクエン酸エステルを含有する。この組成物の特定の例は、75～99重量%のポリマー材料及び1～25重量%のクエン酸エステル、80～99重量%のポリマー材料及び1～20重量%のクエン酸エステル、又は80～95重量%のポリマー材料及び5～20重量%のクエン酸エステルを含有する。

【0080】

他の任意の必要に応じて用いられる成分を組成物に加えることができる。このような必要に応じて用いられる成分としては、アンチブロッキング剤、増摩剤、充填剤、核形成剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、顔料、着色料、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、熔融強度改善剤、衝撃改質剤などが挙げられる。これらの更なる必要に応じて用いられる成分のいずれかの使用が、特定の用途に適した組成物を提供するうえで望ましい場合がある。

10

【0081】

更に、各種のTHFクエン酸エステルを、石油系のもの（すなわち再生可能材料に基づいたものではない可塑剤）などの1又は2以上の他の種類の可塑剤と組み合わせて使用することができる。可塑剤の特定の例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、及びフタル酸ベンジルブチルなどの各種のフタル酸エステル；アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、及びアジピン酸ジイソデシルなどの各種のアジピン酸エステル；リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル、リン酸トリオクチル、及びリン酸トリクレシルなどの各種のリン酸エステル；トリメリット酸トリス-2-エチルヘキシル、及びトリメリット酸トリオクチルなどの各種のトリメリット酸エステル；各種のセバシン酸エステル及びアゼライン酸エステル；並びに各種のスルホン酸エステルが挙げられる。可塑剤の他の例としては、プロパンジオール又はブタンジオールとアジピン酸との縮合反応により生成することができるポリエステル可塑剤が挙げられる。

20

【0082】

乾燥混合、熔融混合、又は適当な溶媒（例えばポリマー及び1又は2以上のクエン酸エステルの両方を溶解する溶媒）の存在下での混合などの前記ポリマー材料と前記1又は2以上のクエン酸エステルとを混合するのに適した任意の方法を用いることができる。混合は、例えば、熔融押出成形機、混練押出成形機、ロールミル、高剪断力ミキサー、二軸コンパウンダー、又は当該技術分野において知られる他の任意のプロセス装置を用いて行うことができる。混合に必要な条件は当業者には一般的に周知のものである。

30

【0083】

混合方法の1つの例では、ポリマー材料と1又は2以上のクエン酸エステルとは所定の重量比で混合した後、熔融押出することができる。別の例では、ポリマー材料と1又は2以上のクエン酸エステルとを、所定の重量比で混合した後、ペレットに成形する。このペレットを型成形及び/又は押出プロセス法で使用して各種の物品を作製することができる。

【0084】

任意の適当な物品を混合物から成形することができる。物品の特定の例は、射出成形、圧縮成形などのプロセスによって作製された成形物品である。物品の他の例は、紡糸法（例えば熔融紡糸法）により成形された繊維である。物品の更なる他の例は、溶媒含有混合物からのキャストリング、熔融圧縮、熔融押出などによって作製されたフィルムである。

40

【0085】

物品の一部のものは接着性物品である。別の言い方をすると、本明細書で述べる組成物は、接着剤組成物とすることができる。接着剤組成物は、液体の状態に接着剤組成物を熔融することによって表面に塗布することができる。例えば、熔融押出法によりテープ支持体などの基材上に接着剤層を形成することができる。

【0086】

50

押出法は、組成物中のポリマー材料を少なくともある程度配向させる傾向がある。これにより、溶媒キャスト又は圧縮成形されたものではなく、押出成形された組成物では弾性率が高くなりうる。弾性率は縦方向に延伸することによって更に高めることができる。延伸はポリマー材料の更なる配向をもたらす傾向がある。

【0087】

本組成物から作製されたポリマーフィルムは、任意の所望の厚さを有しうる。フィルムはしばしば視覚的に透明である。フィルムは、実施例のセクションで述べる試験方法3（全透過率、ヘイズ値、及び透明度の測定法）を用いた場合に、5%未満のヘイズ値、少なくとも90%に等しい透過率、及び少なくとも90%に等しい透明度を有しうる。このようなフィルム試料のヘイズ値はしばしば5%未満、4%未満、3%未満、2%未満、又は1%未満である。透過率及び透明度はいずれもしばしば、少なくとも92%、少なくとも94%、少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも98%、又は少なくとも99%である。低いヘイズ値（例えば5%未満）、高い透過率（例えば90%超）、及び高い透明度（例えば90%超）は、ポリマー材料と可塑剤（例えばTHFクエン酸エステル）との高い相溶性を一般的に示す。

【0088】

特定の物品は、植物系であるか、生分解性であるか、又はその両方であるポリマー材料を用いて作製される。例えば、THFクエン酸エステルと組み合わせられるポリマー材料を、セルロース系材料又はポリ（乳酸系）材料とすることができる。このような組成物は、可塑剤及びポリマー材料を石油資源ではなく植物から得ることができるためにしばしば望ましい。別の言い方をすると、これらの組成物は環境に優しいと考えられ、再生可能な資源から誘導することができる。

【0089】

一部の従来の可塑剤（例えばフタル酸ジエチルなどの各種のフタル酸エステル）は、その比較的高い揮発性のために物品の外表面へと移動して蒸発する傾向を有している。これらの従来の可塑剤が可塑剤を含有するポリマーフィルムなどの物品から蒸発すると、物品はその最初の可撓性と比較して可撓性が低下しうる。更に、引っ張り強度、引き裂き強度、及び破断点伸び率などの他の特性も悪影響を受けうる。このような変化を生じた物品は、低い経時安定性を示すものとして特徴付けられる傾向を有する。

【0090】

フタル酸エステル（例えばフタル酸ジエチル）及び市販のトリ（アルキル）クエン酸エステル（例えば、バーテラス社（Vertellus）（米国、ノースカロライナ州、グリーンズボロ）よりCITROFLEXの商品名で市販されるトリ（アルキル）クエン酸エステル）と異なり、THFクエン酸エステルは揮発性が低い傾向にあり、それらを含有する物品は高い経時安定性を有しうる。別の言い方をすれば、THFクエン酸エステルは、多くの従来の可塑剤と同様のガラス転移温度の低下をもたらす一方で高い経時安定性を有しうるものである。各種の可塑剤の揮発性を、高温に曝露した組成物の重量損失を監視することによって比較することができる。例えば、クエン酸エステルは、100に最大96時間加熱した場合の重量損失が、2重量%未満、1重量%未満、0.8重量%未満、0.6重量%未満、又は0.5重量%未満でありうる。可塑剤としてTHFクエン酸エステルを用いて作製されたポリマーフィルムは、通常の使用条件下では可塑剤の損失が最小限に抑えられるか又はまったくない。

【0091】

多くの一般的に用いられているフタル酸エステルと比較して、式(I)のTHFクエン酸エステルは、親水性ポリマー材料との相溶性がより高い傾向にあり、揮発性はより低い傾向にあり、ガラス転移温度を低下させるうえでより効果的である傾向を有する。多くの市販のトリ（アルキル）クエン酸エステルと比較して、THFクエン酸エステルは一般的に、親水性ポリマー材料との相溶性が幾分高く、揮発性がより低く、ガラス転移温度を低下させる効果は同等である。

【0092】

全体的に見て、ＴＨＦクエン酸エステルは、セルロース系ポリマー材料及びポリ（乳酸）系ポリマー材料などの各種の再生可能なポリマー材料を含む各種のポリマー材料の可塑剤として効果的に使用することができる。

【００９３】

組成物及び物品として各種の項目が提供される。

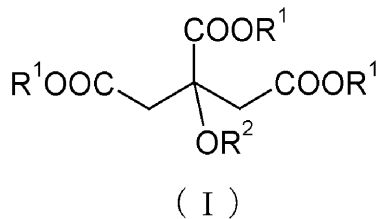
【００９４】

項目１は、少なくとも２種類の異なる式（Ⅰ）のクエン酸エステルを含有する組成物である。

【００９５】

【化１３】

10



【００９６】

式（Ⅰ）において、 R^1 はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル基、又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基であり、少なくとも１個の R^1 がテトラヒドロフルフリル基又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基であり、 R^2 は水素又はアシル基である。

20

【００９７】

項目２は、ポリマー材料を更に含む、項目１の組成物である。

【００９８】

項目３は、前記ポリマー材料が再生可能な資源から調製されるか、生分解性であるか、又はその両方である、項目２の組成物である。

【００９９】

項目４は、前記ポリマー材料が、脂肪族ポリエステル、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、又はアクリルポリマーを含む熱可塑性ポリマーである、項目２又は３の組成物である。

30

【０１００】

項目５は、前記脂肪族ポリエステルがポリ乳酸系樹脂である、項目４の組成物である。

【０１０１】

項目６は、前記ポリマー材料がエラストマーポリマーである、項目２又は３の組成物である。

【０１０２】

項目７は、組成物の全重量に対して５～５０重量％の式（Ⅰ）のクエン酸エステル、及び５０～９５重量％の前記ポリマー材料を含む、項目２～６のいずれか１つの組成物である。

【０１０３】

項目８は、項目２～７のいずれか１つの組成物を含む物品である。

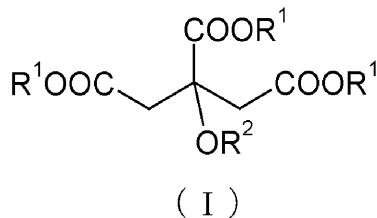
40

【０１０４】

項目９は、（ａ）式（Ⅰ）の少なくとも１種類のクエン酸エステルと、

【０１０５】

【化 1 4】

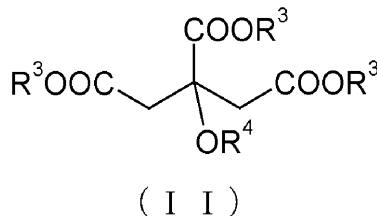


式 (I I) の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルとを含有する組成物である。

【 0 1 0 6 】

10

【化 1 5】



【 0 1 0 7 】

式 (I) において、 R^1 基はそれぞれ、アルキル、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリルであり、少なくとも 1 個の R^1 がテトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^2 基は、水素又はアシルである。式 (I I) において、 R^3 基はそれぞれアルキルであり、 R^4 基は水素又はアシルである。

20

【 0 1 0 8 】

項目 1 0 は、ポリマー材料を更に含む、項目 9 の組成物である。

【 0 1 0 9 】

項目 1 1 は、前記ポリマー材料が再生可能な資源から調製されるか、生分解性であるか、又はその両方である、項目 1 0 の組成物である。

【 0 1 1 0 】

項目 1 2 は、前記ポリマー材料が、脂肪族ポリエステル、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、又はアクリルポリマーを含む熱可塑性ポリマーである、項目 1 0 又は 1 1 の組成物である。

30

【 0 1 1 1 】

項目 1 3 は、前記脂肪族ポリエステルがポリ乳酸系樹脂である、項目 1 2 の組成物である。

【 0 1 1 2 】

項目 1 4 は、前記ポリマー材料がエラストマーポリマーである、項目 1 0 又は 1 1 の組成物である。

【 0 1 1 3 】

項目 1 5 は、組成物の全重量に対して 5 ~ 5 0 重量 % の式 (I) のクエン酸エステルと式 (I I) のクエン酸エステルとの合計量、及び 5 0 ~ 9 5 重量 % の前記ポリマー材料を含む、項目 1 0 ~ 1 4 のいずれか 1 つの組成物である。

40

【 0 1 1 4 】

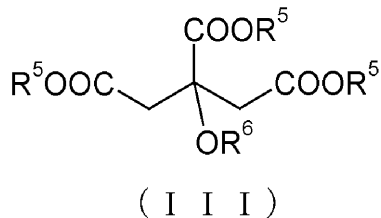
項目 1 6 は、項目 1 0 ~ 1 5 のいずれか 1 つの組成物を含む物品である。

【 0 1 1 5 】

項目 1 7 は、式 (I I I) の少なくとも 1 種類のクエン酸エステルを含有する組成物である。

【 0 1 1 6 】

【化 16】



【 0 1 1 7 】

式 (I I I) において、 R^5 基はそれぞれ、テトラヒドロフルフリル又はアルキル置換テトラヒドロフルフリル基である。 R^6 基は、水素又はアシルである。

10

【 0 1 1 8 】

項目 18 は、ポリマー材料を更に含む、項目 17 の組成物である。

【 0 1 1 9 】

項目 19 は、前記ポリマー材料が再生可能な資源から調製されるか、生分解性であるか、又はその両方である、項目 18 の組成物である。

【 0 1 2 0 】

項目 20 は、前記ポリマー材料が、脂肪族ポリエステル、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、又はアクリルポリマーを含む熱可塑性ポリマーである、項目 18 又は 19 の組成物である。

【 0 1 2 1 】

20

項目 21 は、前記脂肪族ポリエステルがポリ乳酸系樹脂である、項目 20 の組成物である。

【 0 1 2 2 】

項目 22 は、前記ポリマー材料がエラストマーポリマーである、項目 18 又は 19 の組成物である。

【 0 1 2 3 】

項目 23 は、組成物の全重量に対して 5 ~ 50 重量 % の式 (I) のクエン酸エステルと式 (I I) のクエン酸エステルとの合計量、及び 50 ~ 95 重量 % の前記ポリマー材料を含む、項目 18 ~ 22 のいずれか 1 つの組成物である。

【 0 1 2 4 】

30

項目 24 は、項目 18 ~ 23 のいずれか 1 つの組成物を含む物品である。

【 0 1 2 5 】

項目 25 は、前記組成物が接着剤組成物である、項目 6、16、又は 24 のいずれかの物品である。

【 0 1 2 6 】

項目 26 は、前記接着剤組成物がホットメルト加工可能である、項目 25 の物品である。

【実施例】

【 0 1 2 7 】

実施例において使用するすべての重量及び比率 (%) は、特に断らないかぎり重量に基づくものである。

40

【 0 1 2 8 】

無水酢酸は、シグマ・アルドリッチ社 (Sigma-Aldrich) (米国、ミズーリ州、セントルイス) より入手することができる。

【 0 1 2 9 】

バイ・ダブリュー・アール社 (VWR) (米国、ペンシルベニア州、ウェストチェスター) よりアセトン入手した。

【 0 1 3 0 】

アルコールとして、イソブタノール、 n -ブタノール (1 - ブタノール)、及び THF アルコールと呼ぶテトラヒドロフルフリルアルコールを、アルファ・エイサー社 (Alfa A

50

esar) (米国、マサチューセッツ州、ワードヒル)より入手した。

【0131】

イーストマン・ケミカル社 (Eastman Chemical Company) (米国、テネシー州、キングスポート)より商品名 CA-398-3 及び CA-398-30 の酢酸セルロースを入手した。CA-398-3 及び CA-398-30 の数平均分子量は、それぞれ 30,000 g/mol 及び 50,000 g/mol である。

【0132】

バーテラス・パフォーマンス・マテリアルズ社 (Vertellus Performance Materials) (米国、ノースカロライナ州、グリーンズボロ) 及び/又はアルファ・エイサー社 (Alfa Aesar) (米国、マサチューセッツ州、ワードヒル)より商品名 CITROFLEX 2 (クエン酸トリエチル)、CITROFLEX 4 (クエン酸トリ-n-ブチル)、及び CITROFLEX A-4 (クエン酸アセチルトリ-n-ブチル)のトリ(アルキル)クエン酸エステルを入手した。

10

【0133】

アルファ・エイサー社 (Alfa Aesar) (米国、マサチューセッツ州、ワードヒル)よりクエン酸を入手した。

【0134】

フタル酸ジエチルは、シグマ・アルドリッチ社 (Sigma-Aldrich) (米国、ミズーリ州、セントルイス)より入手することができる。

【0135】

20

ブイ・ダブリュー・アール社 (VWR) (米国、ペンシルベニア州、ウェストチェスター)より酢酸エチルを入手した。

【0136】

アルドリッチ・ケミカル社 (米国、ウィスコンシン州、ミルウォーキー)よりメタンスルホン酸を入手した。

【0137】

アルドリッチ・ケミカル社 (米国、ウィスコンシン州、ミルウォーキー)より製品番号 18958-8 として重量平均分子量約 62,000 g/mol のポリ(塩化ビニル)を入手した。

【0138】

30

ネイチャーワークス社 (NatureWorks, LLC) (米国、ミネソタ州、ミネトンカ)より商品名 PLA 4032D のポリ乳酸を入手した。

【0139】

試験方法

試験方法 1 A : 示差走査熱量計 (DSC) を用いたガラス転移温度の測定

約 5 ~ 7 mg のポリマーフィルム試料を、ティー・エー・インスツルメンツ社 (TA Instruments) (米国、デラウェア州、ニューカッスル)より入手可能なフタのある個別の標準的アルミニウム DSC パンに入れた。次いでこのパンを示差走査熱量計 (ティー・エー・インスツルメンツ社 (TA Instruments)より販売されるモデル Q2000 DSC) のオートサンプラーに入れた。各分析では、試料の入ったパンを、反対側のポストの空の基準パンとともに、封入された DSC セル内の示差ポストの 1 つに置いた。各試料を -20 ~ 250 の温度範囲にわたって加熱 - 冷却 - 加熱プロファイルに供した。プロファイルの第 2 の加熱工程においてガラス転移ピークの中心温度 (ピークの半分の高さ) をガラス転移温度 (T_g) として記録した。

40

【0140】

試験方法 1 B : 示差走査熱量計 (DSC) を用いたガラス転移温度の測定

各試料を -20 ~ 210 の温度範囲にわたる加熱 - 冷却 - 加熱プロファイルに供した点以外は試験方法 1 A と同様にして試料を試験した。

【0141】

試験方法 2 : フィルムの物理特性の測定

50

エム・ティー・エス・システムズ社 (MTS Systems Corporation) (米国、ミネソタ州、エデンプレイリー) より S I N T E C H として市販される引張試験装置を使用してフィルムの伸び率 (%) 及び弾性率を測定した。この試験の試料は、幅 2.54 cm、長さ 15 cm のものとした。初期のジョー間隔 5.1 cm、及びクロスヘッド速度 12.7 cm / 分を用いた。

【0142】

試験方法 3 : 全透過率、ヘイズ値、及び透明度の測定

ビー・ワイ・ケー・ガードナー・ユー・エス・エー社 (BYK-Gardner USA) (米国、メリーランド州、コロンビア) より H A Z E - G A R D P L U S (モデル 4725) の商品名で市販されるヘイズ計を使用して、光透過率 (%) (全透過率)、ヘイズ値、及び透明度の 3 つの光学的パラメータについて各フィルムを測定した。測定する部分に油分、汚れ、埃、又は指紋がないように 15 cm × 15 cm の試料片をフィルムから切り取った。次いで各試料をヘイズ計のヘイズポートにわたして手で取り付け、測定を行った。各光学的パラメータを測定して記録した。全透過率を下記各表に「透過率」として示す。

10

【0143】

試験方法 4 : フィルムの重量損失の測定

各フィルム試料について 25 mm の円形片を打ち抜き、初期重量を記録した。各試料を 100 のオープンに 4、24、48、及び 96 時間入れ、オープンから取り出した後の重量を記録した。各試料は各時間について 2 重で測定を行い、重量損失率 (%) の平均を求めた。

20

【0144】

試験方法 5 : ガスクロマトグラフ分析

試料からの約 100 mg の生成物を 100 mL の容量フラスコ中に秤量した。試料をジクロロメタンで 100 mL の目盛りまで希釈した。次いで試料をオートサンプラーのバイアルに入れ、テフロンコーティングされたキャップで密封した。以下の条件にしたがって試料を分析した。

【0145】

【表 1】

GC 機器パラメータ

GC 機器:	5973 MSD の Agilent 6890 シリーズ
カラム:	J & W DB-5ms 30m × 320 μm × 1 μm
プログラム:	20°C / 分で 40°C ~ 320°C に加熱、320°C で 2 分間維持
気相:	ヘリウム、50 cm / 秒
注入:	25 μl、20:1 分割
トランスファーライン温度:	300°C
検出:	EI スキャン 14-650 Da

30

【0146】

GC ピーク面積比を求めることによって、試料中のトリ (THF) クエン酸エステル、ジ (THF) モノ (アルキル) クエン酸エステル、モノ (THF) ジ (アルキル) クエン酸エステル、及びトリ (アルキル) クエン酸エステルの相対量を示した。

40

【0147】

試験方法 6 : クエン酸エステルの熱重量分析 (TGA)

クエン酸エステルの重量損失を TGA により測定した。約 30 ~ 50 mg の試料を標準的アルミニウムパンに入れ、ティー・エー・インスツルメンツ社 (TA Instruments) (米国、デラウェア州、ニューカッスル) より市販されるモデル TGA 2950 を使用して 10 / 分の速度で 500 に加熱した。200 及び 250 での各試料の重量損失を測定した。

【0148】

50

(実施例 1 ~ 4)

テトラヒドロフルフリルアルコール (THFアルコール)、クエン酸、1-ブタノール (BuOH)、メタンスルホン酸 (MSA)、及びトルエンの混合物を加熱還流した。各成分の量を表 1 に示す。生成した水をディーン・スタークトラップで回収した。反応終了 (4 ~ 6 時間) 後、混合物を冷却してから飽和重炭酸ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄した。次いで R o t o ペーパーライザー中、真空下で有機相を濃縮した。次いで粗生成物を機械的に攪拌し、高真空 (0.8 mm Hg (0.11 kPa)) 下で 75 に加熱してテトラヒドロフルフリルクエン酸エステルを黄色又は橙色の油状物として得た。

【0149】

実施例 1 ~ 4 で生成した生成物の比を、試験方法 5 にしたがってガスクロマトグラフィーで求めた。結果を表 2 に示す。

【0150】

【表 2】

表 1 クエン酸エステル PE-1 ~ PE-4 の調製

実施例	THFアルコール (g)	クエン酸 (g)	BuOH (g)	MSA (g)	トルエン (mL)	収率 (g)
1	146.68	80.00		1.00	300	130.30
2	77.90	80.40	55.80	1.00	300	112.40
3	51.05	80.00	74.16	1.00	300	134.45
4	112.58	80.30	29.65	1.00	300	95.03

【0151】

(実施例 5)

実施例 1 のトリ (THF) クエン酸エステル (20.34 g, 45 mmol)、無水酢酸 (5.05 g, 49 mmol)、及びメタンスルホン酸 (0.030 g, 0.31 mmol) を 100 に 3 時間加熱した。混合物を冷却し、酢酸エチル (100 mL) で希釈し、飽和重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。次いで有機層を真空下で濃縮した。粗油状物を、ヘキサン中の酢酸エチルの勾配 (50% ~ 85%) を用いてカラムクロマトグラフィーによりシリカゲル上で精製して最終生成物を黄色油状物として得た (収量 17.27 g)。

【0152】

(実施例 6)

テトラヒドロフルフリルアルコール (585.70 g, 5.7 mol)、クエン酸 (600.00 g, 3.1 mol)、イソブタノール (415.80 g, 5.6 mol)、メタンスルホン酸 (5.00 g, 52 mmol)、及びトルエン (1675 mL) の混合物を加熱還流した。生成した水をディーン・スタークトラップで回収した。11 時間後、混合物を冷却してから飽和重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、R o t o ペーパーライザー中、真空下で濃縮した。次いで粗生成物を攪拌し、高真空 (0.3 mmHg (0.04 kPa)) 下で 17 時間、80 に加熱することによってテトラヒドロフルフリルクエン酸エステルを黄色油状物として得た (収量 934.58 g)。生成した生成物の相対量 (実施例のすべてのクエン酸エステルの重量比率 (%)) をガスクロマトグラフィーを用いて測定し (試験方法 5)、表 2 に示した。

【0153】

【表 3】

表 2 生成した生成物の相対量

実施例	トリ(THF) クエン酸エステル	ジ(THF)モノ(アルキル) クエン酸エステル	モノ(THF)ジ(アルキル) クエン酸エステル	トリ(アルキル) クエン酸エステル
1	100.0			
2	3.7	30.7	45.7	19.9
3	0.4	12.4	45.6	41.6
4	24.0	49.9	23.4	2.7
6	6.1	33.7	42.9	17.1

【0154】

10

クエン酸エステルの熱重量分析

上記に述べた TGA 法（試験方法 6）を用いて実施例 1～6 を分析した。その結果を 2 種類の市販のトリ（アルキル）クエン酸エステル（CITROFLEX 2 及び CITROFLEX 4）と比較した。200 及び 250 における重量損失率（％）を表 3 に示す。

【0155】

【表 4】

表 3 クエン酸エステルの熱重量分析

実施例	200℃での重量損失 (重量%)	250℃での重量損失 (重量%)
CITROFLEX 2	18.4	96.2
CITROFLEX 4	14.3	79.5
1	1.4	2.4
2	5.1	17.7
3	5.1	28.3
4	2.3	10.6
5	2.3	7.0
6	3.4	15.0

20

【0156】

溶解度パラメータ

各種のクエン酸エステルの溶解度パラメータを、ベルメアズ（Belmares）らにより述べられ（Belmares ら、J. Comp. Chem., 25 (15), 1814 (2004)）、カルギ社（Culgi BV）（P.O. Box 252, 2300 AG オランダ、ライデン）より市販される CULGI ソフトウェアで実行される一般の手順を用いた分子動力学的シミュレーションにより求めた。結果を表 4 に示し、カースト（Karst）及びヤン（Yang）によって報告されるポリ乳酸の溶解度パラメータ（Karst, D. and Yang, Y., J. Appl. Poly. Sci., 96, 416～422 (2005)）と比較した。

30

40

【0157】

【表 5】

表 4 溶解度パラメータ

材料	分子動力的溶解度パラメータ(cal/cc) ^{1/2}
ポリ乳酸	9.90
トリ(エチル)クエン酸エステル	11.70
トリ(ブチル)クエン酸エステル	8.87
実施例 1	11.10
ジ(THF)モノ(ブチル)クエン酸エステル	9.72
モノ(THF)ジ(ブチル)クエン酸エステル	9.32
実施例 5	9.30

10

【0158】

実施例 7 ~ 11 及び比較例 C1 ~ C5

酢酸セルロース(CA-398-30)をアセトンに固形分20重量%で溶解することにより酢酸セルロース組成物をそれぞれ調製した。表5に示す可塑剤を組成物に一定量加えて、全固体組成物(酢酸セルロース及び可塑剤)に対して20重量%の可塑剤となるようにした。各組成物を均一となるまで混合した(約1時間)。0.05mmのポリプロピレン支持体フィルム上にこの溶液をナイフコーティングすることにより各溶液からフィルムを調製した。キャストした各フィルムを室温で2分間、次いで70℃に設定したオーブン中で15分間乾燥させた。冷却後、乾燥したフィルムを支持体フィルムから剥離して表5に示す最終的な厚さとした。

20

【0159】

比較例 C1 ~ C5 は、可塑剤を加えないか(C1)、フタル酸ジエチルを加えるか(C2)、CITROFLEX 2を加えるか(C3)、CITROFLEX 4を加えるか(C4)、又はCITROFLEX A4を加えて(C5)調製した。

【0160】

各フィルムのTgを試験方法1Aにしたがって測定し、全透過率(透過率)、ヘイズ値、及び透明度を試験方法3にしたがって測定した。結果を表5に示す。

【0161】

実施例 12 ~ 16 及び比較例 C6 ~ C10

酢酸セルロースをCA-398-3とした点以外は実施例 7 ~ 11 及びC1 ~ C5の手順にしたがって酢酸セルロースフィルムを調製し、試験を行った。結果を表5に示す。

30

【0162】

実施例 17 ~ 21 及び比較例 C11 ~ C15

酢酸セルロースをCA-398-3とCA-398-30の重量基準で50/50の混合物とした点以外は実施例 7 ~ 11 及びC1 ~ C5の手順にしたがって酢酸セルロースフィルムを調製し、試験を行った。結果を表5に示す。

【0163】

【表 6】

表 5 可塑化した酢酸セルロースフィルムの光学特性及びT_g

実施例	可塑剤	可塑剤 (重量%)	厚さ (mm)	透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	透明度 (%)	T _g (°C)
C1	なし	0	0.030	94.87	0.51	99.6	196
C2	フタル酸ジエチル	20	0.028	94.90	0.40	99.60	134
C3	CITROFLEX 2	20	0.034	94.93	0.40	99.63	134
C4	CITROFLEX 4	20	0.036	95.13	0.45	99.60	118
C5	CITROFLEX A4	20	0.035	94.90	10.42	99.40	163
7	実施例1	20	0.034	95.03	0.39	99.30	141
8	実施例2	20	0.039	95.03	0.45	99.63	140
9	実施例3	20	0.044	94.77	0.50	99.43	137
10	実施例4	20	0.037	94.73	0.35	99.63	134
11	実施例5	20	0.030	94.93	0.59	99.50	140
C6	なし	0	0.032	94.87	0.99	99.47	191
C7	フタル酸ジエチル	20	0.034	94.53	0.67	99.60	123
C8	CITROFLEX 2	20	0.033	95.47	0.51	99.60	120
C9	CITROFLEX 4	20	0.035	95.13	0.47	99.63	125
C10	CITROFLEX A4	20	0.036	91.63	27.40	99.53	164
12	実施例1	20	0.036	94.50	0.57	99.60	132
13	実施例2	20	0.038	95.13	0.73	99.63	119
14	実施例3	20	0.037	95.10	0.68	99.57	134
15	実施例4	20	0.041	95.00	0.54	99.60	133
16	実施例5	20	0.040	95.00	0.47	99.67	138
C11	なし	0	0.028	94.93	0.64	99.57	193
C12	フタル酸ジエチル	20	0.030	95.10	0.43	99.6	126
C13	CITROFLEX 2	20	0.030	94.97	0.40	99.67	126
C14	CITROFLEX 4	20	0.030	95.23	0.30	99.70	131
C15	CITROFLEX A4	20	0.030	92.33	13.63	99.57	163
17	実施例1	20	0.030	95.07	0.42	99.70	133
18	実施例2	20	0.030	94.47	0.40	99.70	127
19	実施例3	20	0.030	95.23	0.63	99.60	134
20	実施例4	20	0.030	95.10	0.40	99.63	137
21	実施例5	20	0.030	95.20	0.36	99.63	137

【0164】

実施例22及び比較例C16～C17

酢酸セルロース(CA-398-30)を押出成形機のホッパー内で表6に示す可塑剤と配合することによって各組成物を調製し、20重量%の可塑剤を含有する組成物とした。各組成物を熔融温度230、設定ダイ温度221で2軸押出成形機から押出して、表6に示される最終的なフィルム厚さとした。各フィルム試料を、試験方法3にしたがって全透過率、ヘイズ値、及び透明度について、試験方法1A及び2にしたがって物理特性

【0165】

【表7】

表6 押出成形した可塑化酢酸セルロースフィルムの特性

実施例	可塑剤	可塑剤 (重量%)	厚さ (mm)	透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	透明度 (%)	伸び率 (%)	弾性率 (MPa)
C16	フタル酸ジエチル	20	0.030	94.7	7.1	96.6	8	13
C17	CITROFLEX 2	20	0.034	94.7	0.7	99.4	6	15
22	実施例1	20	0.041	94.2	0.8	99.4	4	39

【0166】

10

20

30

40

50

実施例 23 ~ 31 及び比較例 C18 ~ C19

ポリ乳酸 (PLA 4032D) を 80 に設定したオープン中で 2 時間乾燥した。80 重量%のポリ乳酸と 20 重量%の表 7 に示されるクエン酸エステル可塑剤とを含有する組成物を、温度 200 ~ 210 、100 回転/分 (rpm) の混合速度で溶融プロセッサ (シー・ダブリュー・ブラベンダー・インスツルメンツ社 (C.W. Brabender Instruments Company) (米国、ニュージャージー州、ハッケンサック) より販売される Brabender ATR Plasti-Corder) 内で混ぜ合わせた。

【0167】

5 ミル (0.127 mm) のシムを備えた、設定温度 200 、クランプ力 24,000 ポンド (10,886 kg) の熱プレス機 (Carver 2699、カーバー社 (Carver Inc.) 米国) 上で、2 枚のポリイミドフィルムの間で 3.5 g の上記組成物をプレスすることによりフィルムを調製した。プレスした各フィルムの厚さを表 7 に示す。試験方法 2 及び 3 を用いて全透過率、ヘイズ値、透明度、破断点伸び率、及び弾性率について各フィルムを試験した。これらの結果を表 7 に示す。ガラス転移温度を試験方法 1B にしたがって測定した。フィルムの重量損失を試験方法 4 にしたがって測定した。結果を表 8 に示す。

【0168】

【表 8】

表 7 可塑化した PLA フィルムの特性

実施例	可塑剤	可塑剤 (重量%)	厚さ (mm)	透過率 (%)	ヘイズ 値 (%)	透明度 (%)	伸び率 (%)	弾性率 (MPa)
C18	なし	0		95.0	2.9	95.3	ND	ND
C19	CITROFLEX 4	20	0.089	94.4	4.1	91.9	179	498
23	実施例 1	10	0.102	94.4	4.1	94.4	ND	ND
24	実施例 1	20	0.102	94.5	2.8	94.6	248	967
25	実施例 1	30	0.102	93.5	4.0	85.3	ND	ND
26	実施例 2	20	0.076	94.9	4.2	94.5	197	252
27	実施例 3	20	0.076	95.0	2.3	96.3	207	58
28	実施例 4	20	0.102	94.8	4.1	94.9	218	529
29	CITROFLEX 4 / 実施例 1 (重量基準で 50/50)	20	0.076	94.6	3.7	95.4	107	921
30	実施例 6	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
31	実施例 6	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND : 測定せず。

【0169】

【表 9】

表 8 可塑剤の T_g 及び可塑化した P L A フィルムの重量損失

実施例	可塑剤	T _g (°C)	100°Cでのフィルムの重量損失(重量%)			
			4時間	24時間	48時間	96時間
C18	なし	63	0.05	0.06	0.02	0.05
C19	CITROFLEX 4	31	1.03	1.14	1.17	1.18
23	実施例1	49	0.08	ND	0.10	0.11
24	実施例1	39	0.14	0.17	0.21	0.23
25	実施例2	20	0.20	ND	ND	ND
26	実施例2	26	0.21	0.35	0.46	0.53
27	実施例3	27	0.48	0.75	0.88	0.93
28	実施例4	30	0.20	0.32	0.40	0.46
29	CITROFLEX 4／実施例1 (重量基準で50／50)	32	0.48	0.51	0.54	0.53
30	実施例6	45	ND	ND	ND	ND
31	実施例6	30	ND	ND	ND	ND

ND：測定せず。

【0170】

実施例32～35及び比較例C20～C22

ポリ乳酸（P L A 4032D）を、押出成形に先だって65 に設定した乾燥機中に24時間置いた。乾燥したP L Aを表9に示される種類及び量の可塑剤と配合することにより各組成物を調製した。次いで各組成物を溶融温度176、ダイ温度176で2軸押出成形機から押出した。厚さ0.01～0.09mmの範囲のフィルムが得られ、各フィルム試料を上記に述べた方法を用いて全透過率、ヘイズ値及び透明度、破断点伸び率、並びに弾性率について試験した。ガラス転移温度を試験方法1Aにしたがって測定した。結果を表9に示す。

【0171】

【表10】

表 9 可塑化した P L A フィルムの特性

実施例	可塑剤	可塑剤 (重量%)	透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	透明度 (%)	厚さ (mm)	伸び率 (%)	弾性率 (MPa)	T _g (°C)
C20	なし	0	94.2	1.2	99.2	0.064	5	1515	62.1
C21	CITROFLEX 2	20	94.2	3.5	97.2	0.076	222	661	37.3
C22	CITROFLEX 4	20	94.2	3.0	98.4	0.064	346	682	35.6
32	実施例1	20	94.3	1.2	99.2	0.051	6	2150	39.7
33	実施例1	12	94.8	0.8	99.2	0.064	5	2179	50.6
34	実施例2	20	94.4	3.2	97.9	0.089	291	992	33.0
35	実施例2	12	94.1	0.7	98.9	0.013	34	1603	40.0

【0172】

実施例36～38及び比較例C23～C24

P L Aを溶融押出したフィルム試料を縦方向（M D）及び横方向（C D）の両方に配向させた（すなわち延伸した）。各フィルム試料を63.5mm×63.5mm四方に切断した。各フィルムをK A R O I Vラボラトリー延伸機（ブルックナー・テクノロジー・ホールディング（Brueckner Technology Holding）、ドイツ）に入れ、55 に30秒間加熱し、31.8mm/秒の速度で延伸した後、55 でアニーリングして101.6mm×101.6mmの比を有するフィルムを得た。試験方法2にしたがって各フィルムを縦方向（M D）及び横方向（C D）の両方で試験した。結果を表10に示す。

【0173】

【表 1 1】

表 1 0 配向及び可塑化した P L A フィルムの物理的特性

実施例	フィルム例	厚さ (mm)	伸び率 MD (%)	弾性率MD (MPa)	伸び率 CD (%)	弾性率 CD (MPa)
C23	C21	0.025	116	452	33	856
C24	C22	0.025	98	1028	73	956
36	32	0.127	66	3114	30	2449
37	34	0.025	34	1603	8	2116
38	35	0.025	6	2077	4	1781

10

【0174】

実施例 39 ~ 42 及び比較例 C25

表 1 0 に示される量の P V C (ポリ (塩化ビニル)) 、可塑剤、及びテトラヒドロフランの混合物を室温で 12 時間振盪した。約 5 . 0 g の各溶液をアルミニウムパンに注ぎ、真空 (0 . 5 mm H g (0 . 07 k P a)) 下、室温で 24 時間乾燥した。比較例 25 は P V C のみを含有する (可塑剤は加えない) 。試料はいずれも透明なフィルムであった。各試料のガラス転移温度を試験方法 1 B にしたがって測定し、表 1 1 に示す。

【0175】

【表 1 2】

表 1 1 可塑化したポリ (塩化ビニル) 組成物及び T_g

20

実施例	可塑剤	可塑剤 (g)	PVC (g)	テトラヒドロフラン (g)	T _g (°C)
C25	なし				81
39	実施例 1	0.50	4.50	20.80	47
40	実施例 1	1.01	4.00	21.82	33
41	実施例 1	0.51	4.50	19.42	47
42	実施例 1	1.00	4.00	20.91	17

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 33/00 (2006.01) C 0 8 L 33/00
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 7 D 307/12 (2006.01) C 0 7 D 307/12

(72)発明者 カヴァナー, モーリーン エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 レヴァンドフスキ, ケヴィン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特公昭4 1 - 0 0 3 1 8 9 (J P , B 1)
特開2 0 0 3 - 0 8 2 1 5 8 (J P , A)
米国特許第0 6 4 0 3 8 2 5 (U S , B 1)
国際公開第2 0 1 1 / 0 8 2 0 5 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 D 3 0 7 / 0 0 - 3 0 7 / 9 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)