

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5635406号
(P5635406)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014. 12. 3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014. 10. 24)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 3/02 (2006. 01)	C O 8 L 3/02 Z B P
C O 8 L 3/04 (2006. 01)	C O 8 L 3/04
C O 8 L 63/00 (2006. 01)	C O 8 L 63/00 A
C O 8 L 67/00 (2006. 01)	C O 8 L 67/00
C O 8 L 101/16 (2006. 01)	C O 8 L 101/16

請求項の数 37 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-530438 (P2010-530438)	(73) 特許権者	503422262
(86) (22) 出願日	平成20年10月22日(2008. 10. 22)		バイオーテック ビオローギッシュ ナチ
(65) 公表番号	特表2011-500934 (P2011-500934A)		ユーフェアパッキングエン ゲーエムペーハ
(43) 公表日	平成23年1月6日(2011. 1. 6)		ー ウント コンパニ カーゲー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/064270		ドイツ国 4 6 4 4 6 エマリッヒ ヴェ
(87) 国際公開番号	W02009/053383		ルナーハイセンベルクーシュトラーセ
(87) 国際公開日	平成21年4月30日(2009. 4. 30)		3 2
審査請求日	平成23年10月13日(2011. 10. 13)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	102007050769. 2		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成19年10月22日(2007. 10. 22)	(72) 発明者	ハラルド シュミット
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ国 4 6 4 4 6 エマリッヒ シュ
前置審査		(72) 発明者	クリストフ ヘーシュ
			ドイツ国 4 7 5 3 3 クレーフェ ナッ
			サウアー アレー 1 6 6 アー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー材料およびその生産のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

でんぶんを含有するポリマー材料を生産するための方法であって、

(a) 少なくとも

- ・ 1～75重量%のでんぶんおよび／またはでんぶん誘導体、
- ・ 10～85重量%のポリエステル、および
- ・ 0.05～3重量%のアクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマー
- ・ 3重量%未満のグリセロール、ソルビトールおよび／またはそれらの混合物

を含有する混合物を生成するステップと、

(b) 熱的および／または機械的エネルギーを供給することによって混合物を均質化するステップと、

(c) 混合物の含水量を、最終生成物が、混合物の合計組成に基づき1.5重量%未満の含水量をもつように設定するステップと

によって特徴付けられる、方法。

【請求項 2】

混合物は、5～75重量%のでんぶんおよび／またはでんぶん誘導体を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

混合物は、20～85重量%のポリエステルを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

ポリマー材料は E N 1 3 4 3 2 に従って生分解性であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ポリエステルは、脂肪族－芳香族コポリエステル、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリヒドロキシアルカン酸（PHA）、ポリ乳酸（PLA）、ポリヒドロキシ酪酸（PHB）およびポリ（3－ヒドロキシ酪酸－co－ヒドロキシ吉草酸）（PHBV）からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ポリエステルは、0℃未満のガラス転移温度（T_g）をもつことを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ポリエステルは、少なくともアジピン酸に基づいた脂肪族－芳香族ポリエステルとして用いられることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ポリエステルは、少なくとも 1, 4－ブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸またはテレフタル酸誘導体に基づいた脂肪族－芳香族ポリエステルとして用いられることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ポリエステルは、－25～－40℃のガラス転移温度（T_g）および／または 100～120℃の融解範囲をもつことを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ポリエステルは、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリヒドロキシ酪酸－ポリヒドロキシ吉草酸コポリマーおよびポリカプロラクトンからなる群より選ばれる脂肪族ポリエステルであることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

ポリエステルはスクシナートに基づいた脂肪族ポリエステルであり、ポリブチレンスクシナート（PBS）、ポリブチレンスクシナートアジペート（PBSA）およびポリエチレンスクシナート（PES）からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

ポリエステルは E N 1 3 4 3 2 に従って生分解性であることを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、（a）スチレンおよび／またはエチレンおよび／またはメタクリル酸メチルおよび／またはアクリル酸メチルと（b）アクリル酸（メタクリル酸）グリシジルとからなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、スチレン、エチレン、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを基にしたエポキシド基含有コポリマーであることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、スチレン－メタクリル酸メチル－メタクリル酸グリシジル、エチレン－アクリル酸メチル－メタクリル酸グリシジルおよびエチレン－メタクリル酸グリシジルからなる群より選ばれるコポリマーであることを特徴とする、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーの合計組成を基にして、1～60重量%の量でアクリル酸（メタクリル酸）グリシジルを含むことを特徴とする、請求項13～15のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、1000～25000の分子量（Mw）をもつことを特徴とする、請求項13～16のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

混合物は、分散、攪拌、混練および／または押出によって均質化されることを特徴とする、請求項1～17のうちいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項19】

混合物は押出によって均質化されることを特徴とする、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

混合物は、混合物に作用するせん断力によって均質化されることを特徴とする、請求項1～19のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

混合物は、均質化または押出の間、90～250℃の温度まで加熱されることを特徴とする、請求項1～20のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

20

混合物の含水量は、1重量%未満に設定されることを特徴とする、請求項1～21のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

混合物の含水量は均質化の間に設定されることを特徴とする、請求項1～22のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

混合物の含水量は、混合物の脱気によって設定されることを特徴とする、請求項1～23のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項25】

混合物の含水量は、均質化または押出の間に混合物の乾燥によって設定されることを特徴とする、請求項1～24のうちいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項26】

ポリマー材料から生産されたフィルムは、5～60N/mm²のDIN53455に従った引っ張り強さをもつことを特徴とする、請求項1～25のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

ポリマー材料から生産されたフィルムは、100～1000%のDIN53455に従った破断点の伸びをもつことを特徴とする、請求項1～26のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項28】

40

でんぷんを含有し、熱可塑的に処理可能なポリマー材料であって、

(a) ポリマー材料は、合計組成を基にして、1.5重量%未満の水を含み、

(b) ポリマー材料のでんぷんの割合は、少なくとも34重量%であり、

(c) ポリマー材料は、アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーを含み、および

(d) ポリマー材料は、ポリエステルを含み、

(e) ポリマー材料から生産されるフィルムは、少なくとも200%のDIN53455に従った破断点の伸びおよび／または少なくとも5g/μmのASTM D-1709に従ったダートドロップ値をもつことを特徴とする、ポリマー材料。

【請求項29】

50

ポリマー材料は、合計組成を基にして、7重量%未満のグリセロール、ソルビトールおよび／またはその混合物を含むことを特徴とする、請求項28に記載のポリマー材料。

【請求項30】

ポリマー材料のでんぷんの割合は、少なくとも35重量%であることを特徴とする、請求項28または29に記載のポリマー材料。

【請求項31】

ポリマー材料から生産されるフィルムは、少なくとも300%のDIN53455に従った破断点の伸びおよび／または少なくとも10g/μmのASTM D-1709に従ったダートドロップ値をもつことを特徴とする、請求項28～30のうちいずれか一項に記載のポリマー材料。

10

【請求項32】

ポリマー材料は、ポリエステルを、65重量%未満の量で含有することを特徴とする、請求項28～31のうちいずれか一項に記載のポリマー材料。

【請求項33】

ポリエステルは、請求項6～12のうちいずれか一項に記載のポリエステルであることを特徴とする、請求項28～32のうちいずれか一項に記載のポリマー材料。

【請求項34】

成形品、フィルムまたは繊維を生産するための、請求項28～33のうちいずれか一項に記載のポリマー材料の使用。

【請求項35】

請求項28～33のうちいずれか一項に記載のポリマー材料を含むフィルム。

20

【請求項36】

請求項28～33のうちいずれか一項に記載のポリマー材料を含む成型品。

【請求項37】

請求項28～33のうちいずれか一項に記載のポリマー材料を含む繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、でんぷんを含むポリマー材料に、その生産のための方法に、およびその材料から生産された成形品、フィルムおよび／または繊維に関する。

30

【背景技術】

【0002】

1つまたはそれよりも多くの熱可塑性ポリマー、例は、ポリエステルと組み合わせたでんぷんを含む、でんぷんに基づくポリマー材料は一般的に既知である。でんぷんを含む非可塑化ポリマーブレンドの生産および特性は、例えば、出版物の欧州特許第0596437号明細書および欧州特許第0917540号明細書（特許文献1および2）に記載される。

【0003】

一般的に、でんぷんを含む非可塑化ポリマーブレンドは、ポリマーブレンドの合計組成に基づき最大限でも約33重量%の割合までを含む。でんぷんの割合におけるさらなる増加は、経済的および生態学的理由のために望ましいが、これには、でんぷんの割合における増加が一般にポリマーの機械的特性における相当な劣化を付随するので、容易に可能ではない。

40

【0004】

でんぷんに基づく非可塑化ポリマーブレンドは、とりわけ、十分に生分解性の生成物のブローフィルム押し出し、フラットフィルム押し出し、および射出成型に適し、エンメリヒ（ドイツ国）におけるBiotec GmbH & Co. KGのから登録商標名“Bioplast^(R)（商標）GF106/02”の下で商業上入手可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0005】

【特許文献1】欧州特許第0596437号明細書

【特許文献2】欧州特許第0917540号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、序文に述べたでんぷんを含む材料の、およびそれらから生産された生成物（例は、成形品、フィルムおよび／または繊維）の機械的特性の改善をねらう。とりわけ、本発明は、可能な限り高いでんぷん含量、および同時に、優れた機械的特性をもつ、でんぷんに基づく非可塑化ポリマーブレンドを提供することをねらう。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的は、本発明に従って、次の、

(a) 少なくとも

- ・ 1～75重量%のでんぷんおよび／またはでんぷん誘導体、
- ・ 10～85重量%のポリエステル、および
- ・ 0.01～7重量%のエポキシド基含有ポリマー

含有の混合物を生成すること、

(b) 熱的および／または機械的エネルギーを供給することによって混合物を均質化（均一化）すること、

20

(c) 混合物の含水量を、最終生成物が、混合物の合計組成の約12重量%未満の含水量をもつように設定すること

によって特徴付けられるポリマー材料を生産するための方法により達成する。

【0008】

有利には、本発明の具体化は、従属する請求項において記載される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明に従う方法の基本的な特長は、エポキシド基含有ポリマーの添加である。驚くべきことに、でんぷんを含むポリマー材料の生産の間で、添加物としてのエポキシド基含有ポリマーの存在は、その材料の機械的特性において、とりわけその引っ張り強さ（抗張力）、破断点の伸びおよびダーツドロップ値（ダーツ滴値）における著しい改善を導くことを見出した。

30

【0010】

本発明に従う方法に従って生産されたポリマー材料は、優れた機械的特性によって特徴付けられる。したがって、このポリマー材料から生産されたフィルムは、5～60N/mm²、とりわけ10～40N/mm²のDIN53455に従った抗張力および／または100～1000%、とりわけ200～800%のDIN53455に従った破断点の伸びをもつ。

【0011】

さらに、本発明に従った方法を用い、最初であるでんぷんに基づいた非可塑化ポリマーブレンドは、34重量%よりも多い、またはそれに等しいでんぷん含量を伴い生産することができ、そこではこれらのポリマーブレンドから生産されたフィルムは、少なくとも300%のDIN53455に従った破断点の伸びおよび／または少なくとも10g/μmのASTM D-1709に従ったダーツドロップ値をもつ。

40

【0012】

本発明に従う方法は、均質化するべき、でんぷんまたはでんぷん誘導体、ポリエステルおよびエポキシド基含有ポリマーを含む混合物のために規定を設ける。

【0013】

でんぷんを含む出発混合物を均質化することによるでんぷん含有熱可塑性ポリマーの生産は、一般的に既知であり、および通常、押出機において行われる。でんぷん含有熱可塑

50

性ポリマーのための適切な生産方法は、例えば、出版物の欧州特許第0596437号明細書および欧州特許第0917540号明細書に記載される。

【0014】

本発明に従う方法において用いるでんぷんおよびでんぷん誘導体は、好ましくは、自然なポテト（ジャガイモ）でんぷん、タピオカでんぷん、ライス（米）でんぷんおよびメイズ（トウモロコシ）でんぷんから選ばれる。

【0015】

本発明の1種の好ましい具体化によると、混合物は、5～75重量%、とりわけ10～75重量%、好ましくは15～70重量%、より好ましくは25～55重量%、最も好ましくは34～51重量%のでんぷんおよび／またはでんぷん誘導体を含む。

10

【0016】

混合物において含まれるポリエステルは、好ましくは、脂肪族－芳香族コポリエステル、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、PHA、PLA、PHBおよびPHBVからなる群より選ばれる。

【0017】

本発明に従う方法のために、ポリエステルは、とりわけ（しかし排他的でなく）、EN 13432に従って生分解性であると考えられ、および／または、0℃未満、とりわけ－4℃未満、より好ましくは－10℃未満、さらにより好ましくは－20℃未満および最も好ましくは－30℃未満のガラス転移温度（T_g）をもつ。本発明に従う方法において用いるポリエステルは、さらにまた好ましくは熱可塑性である。

20

【0018】

本発明のとくに好ましい具体化によると、コポリエステル、とりわけランダムコポリエステルは、少なくともアジピン酸に基づいた脂肪族－芳香族ポリエステルとして用いられる。より好ましくは、少なくとも1, 4－ブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸またはテレフタル酸誘導体（例は、ジメチルテレフタレートDMT）に基づいたコポリエステルまたはランダムコポリエステルである。これは、とりわけ－25℃～－40℃、とりわけ－30℃～－35℃のガラス転移温度（T_g）および／または100～120℃、とりわけ105～115℃の融解範囲をもつことができる。

【0019】

適切なポリエステルは、さらに、とりわけポリヒドロキシ吉草酸、ポリヒドロキシ酪酸－ポリヒドロキシ吉草酸コポリマーおよびポリカプロラクトンからなる群より選ばれる脂肪族ポリエステルである。より好ましい脂肪族ポリエステルは、ポリエステルの、とりわけポリブチレンスクシナート（コハク酸エステル）（PBS）、ポリブチレンスクシナート（コハク酸）アジペート（アジピン酸）（PBSA）およびポリエチレンスクシナート（コハク酸）（PES）またはそれらの混合物からなる群より選ぶことができる、スクシナート（コハク酸エステル）に基づいた脂肪族ポリエステルである。

30

【0020】

混合物におけるポリエステル含量は、合計組成を基にして、好ましくは20～85重量%、とりわけ30～80重量%、より好ましくは40～80重量%である。

【0021】

本発明に従うポリマー材料はまた、エポキシド基含有ポリマーを含み、これは好ましくは、エポキシド基含有コポリマーである。とくに十分考えられたエポキシド基含有ポリマーまたはコポリマーは、1000～25000、とりわけ3000～10000の分子量（M_w）をもつものである。

40

【0022】

好ましくは、エポキシド基含有ポリマーは、アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーである。適切なアクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーは、例えば、（a）スチレンおよび／またはエチレンおよび／またはメタクリル酸メチルおよび／またはアクリル酸メチルと、（b）アクリル酸（メタクリル酸）グリシジルとからなるコポリマーである。アクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーとしてとくに十分

50

に適するのは、スチレンーメタクリル酸メチルーメタクリル酸グリシジル、エチレンーアクリル酸メチルーメタクリル酸グリシジルおよびエチレンーメタクリル酸グリシジルからなる群より選ばれるコポリマーである。アクリル酸（メタクリル酸）グリシジルは、好ましくは、そこではアクリル酸（メタクリル酸）グリシジル含有ポリマーの合計組成を基にして、1～60重量%、とりわけ5～55重量%、より好ましくは45～52重量%の量で含まれる。

【0023】

スチレン、エチレン、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを基にしたエポキシド基含有コポリマーもまた、エポキシド基含有ポリマーとして考えられる。

【0024】

混合物は、好ましくは、合計組成を基にして0.01～5重量%、とりわけ0.05～3重量%、より好ましくは0.1～2重量%のエポキシド基含有ポリマーを含む。

【0025】

でんぷんまたはでんぷん誘導体、ポリエステルおよびエポキシド基含有ポリマーの主成分に加えて、混合物は、例えば、加工助剤、可塑剤、安定剤、難燃剤および／または充填剤等のような慣習的な添加剤（物）を含むことができる。

【0026】

本発明に従う方法は、均質化される混合物を提供する。均質化は、プラスチック技術の分野において活動するこの技術における熟練者によく知られている任意の手法を使って遂行することができる。好ましくは、混合物は、分散、攪拌、混練および／または押出によって均質化される。本発明の好ましい具体化によると、均質化の間、せん断力が混合物に作用する。でんぷん含有熱可塑性ポリマーのための適した生産方法はまた、本発明に従うポリマー材料の生産に同じように適用することができ、例えば、出版物の欧州特許第0596437号明細書および欧州特許第0917540号明細書に記載される。

【0027】

本発明の好ましい具体化によると、混合物は、均質化の間（例は、押出機において）、好ましくは、90～250℃、とりわけ130～220℃までの温度に加熱される。

【0028】

本発明によると、混合物の含水量を可能な限り低く保つのが好ましい。好適には、混合物の含水量は、合計組成を基にして、10重量%未満に、とりわけ7重量%未満、より好ましくは5重量%未満、とりわけ3重量%未満、さらにより好ましくは1.5重量%未満および最も好ましくは1重量%未満に設定される。

【0029】

好ましくは、含水量は、均質化の間での乾燥によって設定される。乾燥プロセスは、例えば、混合物または溶解物の脱気によって、有利には、押出の間での水蒸気の除去によって遂行することができる。

【0030】

本発明の別の好ましい具体化によると、本発明に従う方法に従って生産されたポリマー材料は、熱可塑性の特性をもつ。好ましくは、材料は、熱可塑的に処理することができる。

【0031】

本発明に従う方法を用いて、少なくとも34重量%のでんぷん含量をもち、同時に、優れた機械的特性をもつ、でんぷんに基づいた非可塑化された、熱可塑性ポリマーブレンドを生産することが可能である。これに関連して非可塑化は、とりわけポリマーブレンドが任意のグリセロールおよび／または任意のソルビトールも含まないことを意味する。とりわけ、フィルムを、本発明に従う方法に従って生産されたポリマー材料から生産することができ、それは少なくとも200%のDIN53455に従った破断点の伸びおよび／または少なくとも5g/μmのASTM D-1709に従ったダードロップ値をもつ。

【0032】

したがって、本発明はまた、でんぷん含有の、熱可塑的に処理できるポリマー材料にも

10

20

30

40

50

関連し、そこでは、

(a) ポリマー材料は、合計組成を基にして、10重量%未満の低分子物質を含み、

(b) ポリマー材料のでんぶんの割合は、少なくとも34重量%であり、

(c) ポリマー材料から生産されたフィルムは、少なくとも200%のDIN53455に従った破断点の伸びおよび／または少なくとも5g/μmのASTM D-1709に従ったダートドロップ値をもつ。

【0033】

本発明に従うでんぶん含有材料は、約10重量%未満の低分子物質を含み、そしてそれによって本質的に非可塑化される。本発明に関して、低分子物質は、500g/mol未満、とりわけ250g/mol未満の分子量を有する物質であると理解される。本発明に関して低分子物質は、とりわけ水、グリセロール、ソルビトールおよび／またはそれらの混合物である。

10

【0034】

本発明の好ましい具体化によると、本発明に従うポリマー材料は、合計組成を基にして、7重量%未満、とりわけ5重量%未満、好ましくは3重量%未満の低分子物質を含む。本発明の別の好ましい具体化によると、本発明に従うポリマー材料は、何らのグリセロールおよび／または何らのソルビトールも含まない。

【0035】

本発明のさらに好ましい具体化によると、ポリマー材料のでんぶんの割合は、少なくとも35重量%、とりわけ少なくとも36重量%、好ましくは少なくとも37重量%、より好ましくは少なくとも38重量%および最も好ましくは少なくとも39重量%である。

20

【0036】

本発明に従うポリマー材料はまた、別の成分としてのポリエステルを、好ましくは70重量%未満、とりわけ65重量%未満、より好ましくは60重量%未満、最も好ましくは55重量%未満の量で含むことができる。

【0037】

本発明に従うポリマー材料は、多種多様な目的のために適する。これらの材料は、とりわけ成形品、フィルムまたは繊維の生産のために適する。結果として、本発明はまた、本発明に従う物質から生産された成形品、フィルムまたは繊維にも関する。

【0038】

この後、本発明を模範的な具体化を使ってより一層念入りに説明する。

30

例1

でんぶん含有グリシジル修飾ポリマー材料の生産

【0039】

以下に詳細に示す割合で天然ジャガイモでんぶん、脂肪族－芳香族コポリエステルおよびエポキシド基含有ポリマーからなる混合物を、2軸押出機中に充填した。

【0040】

1, 4-ブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸に基づいたランダムコポリエステルは、-30から-35℃までのガラス転移温度(T_g)および105～115℃の融解範囲をもち、脂肪族－芳香族コポリエステルとして用いた。

40

【0041】

約6800の分子量M_wおよび285g/molのエポキシ基当量(添加物A)をもつスチレン－メタクリル酸メチルーメタクリル酸グリシジルに基づいたランダムコポリマーを、エポキシド基含有ポリマー(グリシジル添加物)として加えた。

【0042】

混合物を、150～190℃の温度範囲内で押出機において激しく混ぜ、そこで混合物を脱水するために、溶解物を同時に脱気した。均一な溶解物を形成し、それは抽出および顆粒化することができた。記載したやり方において均質化され、そして熱可塑的に処理された複合物の含水量は1重量%より下であった。

【0043】

50

でんぷんを脂肪族－芳香族コポリエステルと混合および均質化することによって、2相のブレンドを生成し、そこで、でんぷんは分散相を形成し、および脂肪族－芳香族コポリエステルは連続層を形成する。エポキシド基含有ポリマー（すなわち、グリシジル含有ポリマー）の添加によって、でんぷんおよび脂肪族－芳香族コポリエステルの分子内および分子間の化学的架橋結合を生じさせ、それは生産された熱可塑性ブレンドの機械的特性に著しい効果を与えた。

【0044】

生産された材料から、約40 μmの厚さをもつフィルムをブローフィルム押し出しによって製造した。この趣意での、顆粒を1軸押出機内に運び（L/D=30、冷却された吸入口、スクリーン250 μm）、165℃～190℃で融解し、管状ダイ（モノ、ダイギャップ0.8 mm）まで引き伸ばし、フィルム泡を形成し（引き伸ばし率3.5）および平坦化後取り出した。

例2

【0045】

この例において、異なるでんぷん含量をもつブローンフィルムの機械的特性へのグリシジル添加物の効果を定めた。

【0046】

でんぷんを含む種々のポリマー材料を、例1に従って、脂肪族－芳香族コポリエステル（59.5～66.1重量%）、天然ジャガイモでんぷん（33.4～40重量%）およびエポキシド基含有コポリマー（0.5重量%）から生産した。天然ジャガイモでんぷんの割合を、この経過において、脂肪族－芳香族コポリエステルを犠牲にして段階的に33.4および40重量%の間で変動させた（図1および2参照）。

【0047】

比較組成として、例1において説明した手法に従って、ポリマー材料を、グリシジル添加物を伴わずに脂肪族－芳香族コポリエステル（66.6重量%）および天然ジャガイモでんぷん（33.4重量%）から生産した。

【0048】

異なる組成変形を配合した後、ブローンフィルムを、生成され、そしてそれらの機械的特性を定めたポリマー材料から生産した。とりわけ、フィルムの抗張力（TS）、破断点の伸び（EB）、MFR（メルトフローレート）およびダーツドロップ値（穿刺抵抗）を定めた。

【0049】

図1は、異なるでんぷん含量を用いて生産したフィルムの抗張力および破断点の伸びを示す。

【0050】

グリシジル添加物を伴わない比較組成から生産した標準的なフィルムと比べて、同じでんぷん含量（33.4重量%）を有する対応するグリシジル修飾フィルムは、相当により一層高い抗張力をもつ。この相違は、でんぷんの割合の増加に伴って張力値が概して減少するため、33.4重量%のでんぷんを有する標準的なフィルムおよび40重量%のでんぷんを有するグリシジル修飾フィルムの匹敵する抗張力に導く。

【0051】

でんぷん含量が同じならば、グリシジル修飾フィルムの破断点の伸びのための値は、標準的なフィルムのものと異ならない。しかしながら、グリシジル添加物を用いることによって、40%のでんぷんの割合を有するフィルムに対してさえ、破断点の伸びのレベル（＝弾性）を400%より上で維持することができる。

【0052】

同時に、グリシジル添加物を伴わない、34%よりも高いでんぷんの割合を有する同じ組成のポリマー材料からなるフィルムが、極めて粒状で、脆弱で、および壊れ易く、その結果、機械的特性の決定がほとんど不可能であることを考慮しなければならない。

【0053】

図2において、でんぷん含量の増加を伴うグリシジル修飾フィルムのMFR（メルトフローレート）およびダートドロップ値（穿刺抵抗）を例示する。

【0054】

図2から、双方の曲線がでんぷん含量の増加に伴ってわずかに下降するだけであることがわかる。ダートドロップ値がグリシジル添加物を伴わない標準的な組成について、および修飾された組成について、同じレベルである一方、グリシジル添加物は、標準的な値の半分未満にまでMFRにおける下降をもたらす。

【0055】

グリシジル添加物を伴わない標準的なフィルムと比較して、グリシジル用いて処置した調剤物のはっきりと低下したMFRレベルは、1種の特定の理論に束縛されることなく、ポリマー鎖のエポキシド誘導された架橋結合に原因がある。したがって、MFRは、対応する鎖の延長剤（Kettenverlangerer）／架橋結合剤の化学反応を評価するための適するパラメータとして現れる。

10

【0056】

また、図2において印象的なものは、全体のでんぷん濃度範囲にわたって安定なダートドロップ値である。抗張力および破断点の伸びをプロットすることによって既に行われた観察は（図1）、基礎組成に反応性グリシジル添加物を加えることによって、材料の脆弱性が、通常、増加するでんぷんの割合に伴って増加し、効果的に反対に作用することができることを確認する。

20

例3

【0057】

この例において、でんぷんを含むブローンフィルムの機械的特性に与える異なるグリシジル添加物の効果を定めた。

【0058】

例2を、3つの異なるエポキシド含有ポリマー（グリシジル添加物）で繰り返した。

【0059】

でんぷんを含む種々のポリマー材料を、例1において説明した手法に従って、脂肪族－芳香族コポリエステル（59.5～66.1重量%）、天然ジャガイモでんぷん（33.4～40重量%）およびエポキシド基含有コポリマー（添加物A、BまたはC、以下を参照）（0.5重量%）から生産した。天然ジャガイモでんぷんの割合を、この過程において脂肪族－芳香族コポリエステルを犠牲にして段階的に33.4および40重量%の間で変動させた。

30

【0060】

比較組成として、例1において説明した手法に従って、ポリマー材料を、グリシジル添加物を伴わずに脂肪族－芳香族コポリエステル（66.6重量%）および天然ジャガイモでんぷん（33.4重量%）から生産した。

【0061】

約6800の分子量 M_w および285 g/molのエポキシ基当量をもつスチレン－メタクリル酸メチル－メタクリル酸グリシジルに基づいたランダムコポリマーを、添加物Aとして用いた。

40

【0062】

約24重量%のアクリル酸メチル、68重量%のエチレンおよび8重量%のメタクリル酸グリシジル、および1775 g/molのエポキシ基当量をもつエチレン－アクリル酸メチル－メタクリル酸グリシジルに基づいたランダムコポリマーを、添加物Bとして用いた。

【0063】

約92重量%のエチレンおよび8重量%のメタクリル酸グリシジルおよび1775 g/molのエポキシ基当量をもつエチレン－メタクリル酸グリシジルに基づいたランダムコポリマーを、添加物Cとして用いた。

【0064】

50

用いたグリシジル添加物は、とりわけ反応性エポキシ単位のそれらの量に関しては異なる。エポキシ単位の質量に関連する濃度は、添加物 2 および 3 におけるよりも添加物 A において 6. 2 3 の係数だけ高い [s i c : B および C ?]。それ故、量の面で元来同じ重さにされた添加物 B および添加物 C は、添加物 A と比較して 6 分の 1 よりも少ない反応性エポキシ基を含む。

【0065】

この著しい相違は、同等に生産された組成物の特性上に対応した相当な効果をもつ。

【0066】

図 3 および 4 は、例として、例 2 に従ったでんぷん含有ポリマー材料の抗張力および M F R のでんぷん含量依存的進展は、0. 5 % の添加物 A、B または C を用いる各場合においてオフセットする。

10

【0067】

図 3 から、添加物 A を用いて、フィルムの抗張力が、でんぷん含量の増加に伴って直線的に増加するが、添加物 2 および 3 を用いるとそれが減少することがわかる。

【0068】

図 4 からは、M F R 値が、でんぷんの割合の増加に伴ってすべてが直線的にわずかに下降し、添加物 A を用いて処置された材料について非常に低いレベルであることがわかる。グリシジル添加物を伴わない標準的なフィルムと、添加物 2 および 3 を用いて処置された材料との比較は、対照的に、メルトフローレートに何らかの知覚できるほどかなりな効果をもつグリシジル添加物を示さない。

20

【0069】

図 3 および 4 において例示された曲線の経過は、添加物 2 および 3 が、用いられた 0. 5 重量 % の濃度を有するフィルムの機械的特性に対し、知覚できるほど影響を及ぼすことをほとんど検出することができないことを示す。それでもなお、でんぷんおよびポリエステル成分の適合性における改善もまた、グリシジル添加物を伴わない比較組成と比べて用いられる濃度において添加物 B および C と共に検出された。

例 4

【0070】

この例において、異なる濃度のエポキシド基含有ポリマー（グリシジル添加物）による最大 4 2 重量 % までのでんぷん含量をもつブローンフィルムの機械的特性上の効果を定めた。

30

【0071】

まず、異なる添加物濃度の有効性を、製造プラント（Z S K 7 0 / 7）にて試験した。この目的のため、3 つの異なる添加物濃度を有する材料を配合した（0. 1 重量 % のグリシジル添加物、0. 5 重量 % のグリシジル添加物および添加物を伴わない比較組成（標準））。例 3 からの添加物 A をエポキシド基含有ポリマーとして用いた。

【0072】

でんぷんを含む種々のポリマー材料を、例 1 において説明した手法に従って、脂肪族－芳香族コポリエステル（5 7. 5 ～ 6 6. 5 重量 %）、天然ジャガイモでんぷん（3 3. 4 ～ 4 2 重量 %）およびエポキシド基含有ポリマー（0. 1 および 0. 5 重量 %）から生産した。天然ジャガイモでんぷんの割合を、脂肪族－芳香族コポリエステルを犠牲にして段階的に 3 3. 4 および 4 2 重量 % の間で変動させた（図 5 および 6 参照）。同等に、エポキシド基含有ポリマー（添加物 A）の割合を、脂肪族－芳香族コポリエステルを犠牲にして変動させた。

40

【0073】

比較組成として、例 1 において説明した手法に従って、ポリマー材料を、グリシジル添加物を伴わずに脂肪族－芳香族コポリエステル（6 6. 6 重量 %）および天然ジャガイモでんぷん（3 3. 4 重量 %）から生産した。

【0074】

図 5 は、でんぷん含量および添加物の濃度に依存して、これらの材料から生産されたブ

50

ローンフィルムのメルトフローレート（MFR）の経過を示す。これらの値から、メルトフローレート（MFR）（すなわち流動性）がでんぷん含量の増加およびグリシジル濃度の増加に伴って減少することが明らかである。標準的な組成（円）と比較して、42重量%のでんぷんおよび0.5重量%のグリシジル添加物を有する調剤物のMFR値は、5分の1未満に落ち（三角）、含まれるポリマーの広範な架橋結合の表示である。

【0075】

1種の特定の理論に束縛されることなく、この経過は、グリシジル添加物とポリエステルおよびでんぷんとの架橋結合反応によって明らかにすることができる。連続線（実線）から点線までの切り替えにおける40重量%のでんぷんでのMFRの突然の二分は、MFR値の下降が単にでんぷん含量における増加に寄与することができず（33および40重量%の間の連続曲線の場合においてもそうであるように）、しかしまた、より一層高く濃縮された形態において用いられたグリシジル添加物の増加した反応に著しく寄与することができることを示す。

10

【0076】

図6において、抗張力（TS）、破断点の伸び（EB）およびダートドロップ（DD）の経過を、でんぷんおよびグリシジル添加物の異なる含量を有するフィルムに対して例示する。TSおよびEBはでんぷん含量の増加に伴って減少するが、DD値は一定レベルのままである。

【0077】

図6からは、でんぷん含量の増加に伴って直線的に減少する破断点の伸びは、グリシジル添加物を加えることによって知覚できるほどは大きく影響を受けないことが明らかである。添加物の0.5重量%の割合でさえも（連続曲線）、値はさらに40重量%のでんぷんを超えた後も下降する。穿刺抵抗（DD値）は、全体の研究した範囲にわたり一定レベルでそれ自体を維持する。

20

【0078】

1種の特定の理論に束縛されることなく、普通はでんぷん含量の増加に伴って減少する（すなわち、フィルムがより一層脆くなる）DD値の効果は、グリシジル添加物とのポリマー架橋結合によって相殺されると予想される。ストランド架橋結合は、より一層高いグリシジル添加物含量を伴ってより一層広範囲であり、同じでんぷん含量を有する十分により一層高い抗張力によって立証することができる（40重量%のでんぷんでのダッシュドットの曲線の突然の切り替え）。

30

例5

【0079】

この例において、例3からのグリシジル添加物1および2を同等のグリシジル割合で比較した。

【0080】

まず、でんぷんを含むポリマー材料を、例1において説明した手法に従って、脂肪族—芳香族コポリエステル（59.9重量%）、天然ジャガイモでんぷん（40重量%）および例3からの添加物A（0.1重量%）から生産した。

【0081】

次に、でんぷんを含むポリマー材料を、例1において説明した手法に従って、脂肪族—芳香族コポリエステル（59.4重量%）、天然ジャガイモでんぷん（40重量%）および例3からの添加物B（0.6重量%）から生産した。

40

【0082】

このようにして生産した2つの材料およびそれらから生産した2つのブローンフィルムを互いに比較した。図7はそれらの結果を示す。

【0083】

図7は、添加物1および2が、定量的に同等のグリシジル割合を有し（0.1重量%の添加物Aに対して0.6重量%の添加物B）、ポリマー材料において匹敵する材料特性を生成することを示す。破断点の伸び（EB）のための値だけが、添加物Bを含むフィルム

50

と共に知覚できるほどより一層高い。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】例2の結果を示すグラフである。

【図2】例2の他の結果を示すグラフである。

【図3】例3の結果を示すグラフである。

【図4】例3の他の結果を示すグラフである。

【図5】例4の結果を示すグラフである。

【図6】例4の他の結果を示すグラフである。

【図7】例5の結果を示すグラフである。

10

【0085】

この結果から、遂行した試験に基づいて以下のことを確立することができる。

【0086】

でんぷんを含む一般的なポリマー材料の材料特性は、グリシジル含有添加物を加えることによって著しく変わることがある。グリシジル添加物を伴わずにでんぷんを含む慣習的なポリマー材料は、約34重量%より上で不適切な機械的特性をもつが、ただの0.1%のグリシジル添加物の含量は、40重量%のでんぷん含量を用いて生産されるポリマー材料が、同時に優れた機械的特性を有することを可能にする。

【0087】

でんぷん含量における増加は、必然的にグリシジル修飾材料の弾性を犠牲にするが、グリシジル修飾材料の穿刺抵抗は、でんぷんの割合における増加に影響されない。

20

【0088】

1種の特定の理論に束縛されることなく、グリシジル添加物が、適合性薬剤 (Compatibilizer、相溶化剤) として、さもなければ不適合性のでんぷんおよびポリエステルポリマーの間にて、作用することが推測される。ポリマーの架橋結合の効率、増加した抗張力値において見せられ、また同時に、より一層低いメルトフローレート (MFR) を伴う。

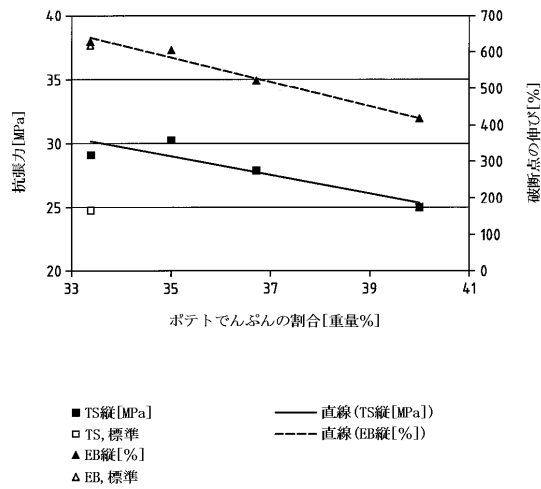
【0089】

本発明を模範的な具体化を使って上述した。同時に、本発明は説明した模範的な具体化に制限されないことが理解される。むしろ、修飾および改良のための変化に富んだ選択肢がこの技術における熟練者のために本発明の範囲内で生じ、および本発明のための保護の範囲はとりわけ、次の請求の範囲によって規定される。

30

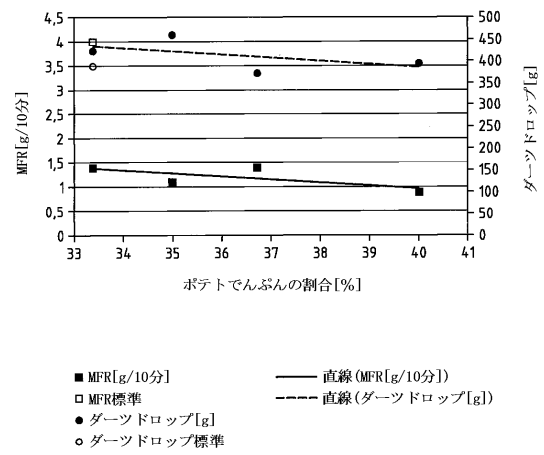
【図 1】

でんぷんの割合の抗張力および破断点の伸びに与える影響
(それぞれグリシジル添加物含有量0.5重量%)



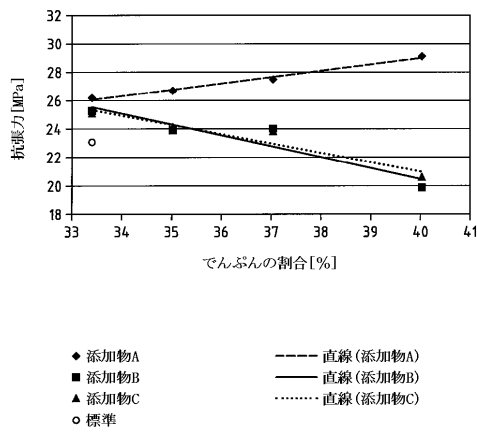
【図 2】

でんぷんの割合のMFRおよびダートドロップに与える影響
(それぞれグリシジル添加物含有量0.5重量%)



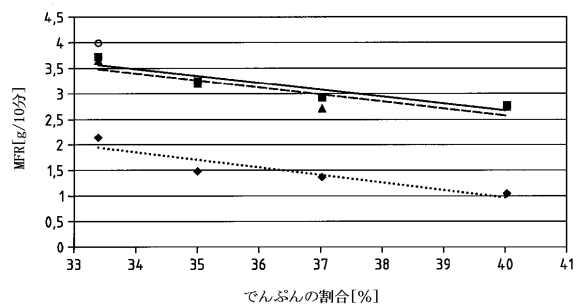
【図 3】

異なるグリシジル添加物の抗張力に与える影響
(それぞれグリシジル添加物含有量0.5重量%)



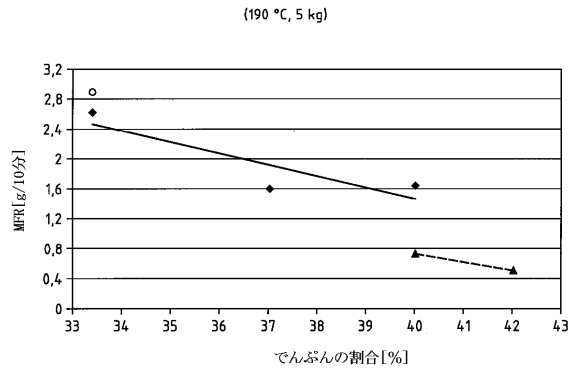
【図 4】

異なるグリシジル添加物のMFRコースに与える影響
(それぞれグリシジル添加物含有量0.5重量%)



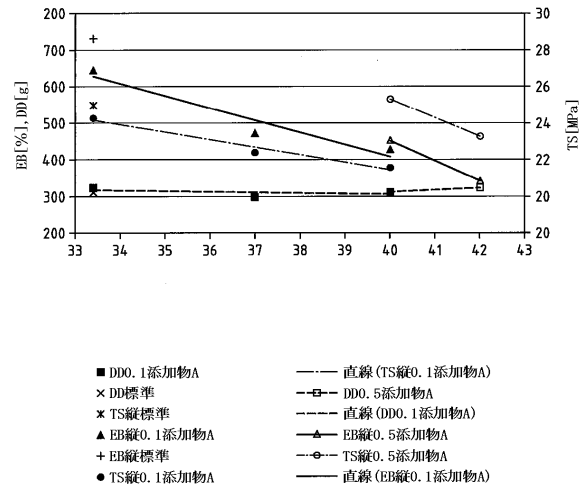
【図 5】

グリシジル添加物の異なる割合がMFRコースに与える影響



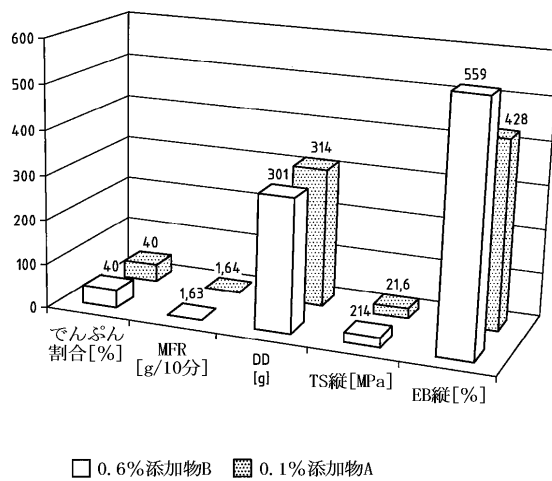
【図 6】

グリシジル添加物の異なる割合が破断点の伸びおよび抗張力に与える影響



【図 7】

異なるグリシジル添加物の当量のグリシジル割合での比較



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/053	(2006.01)	C 0 8 K 5/053
C 0 8 J	3/20	(2006.01)	C 0 8 J 3/20 C E P Z
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J 5/18 C E Z

(72)発明者 ヨハネス マタール
 オランダ国 7 0 4 1 ヘーペースーヘーレンベルグ デ ハンガールツ 1 1 3
 (72)発明者 ラルフ ハックフォルト
 ドイツ国 4 6 4 4 6 エメリッヒ スーヘーレンベルグ シュトラーセ 9 9

審査官 安田 周史

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 1 7 0 3 4 (WO, A 1)
 特表平0 7 - 5 0 3 0 2 9 (J P, A)
 特表平1 0 - 5 1 2 0 1 0 (J P, A)
 特開平1 0 - 0 7 7 3 9 5 (J P, A)
 特開平1 0 - 1 5 2 6 0 2 (J P, A)
 特開平1 1 - 1 2 4 4 8 5 (J P, A)
 特開平1 0 - 1 5 8 4 8 5 (J P, A)
 特開平0 6 - 3 1 3 0 6 3 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 C 0 8 L 3 / 0 2
 C 0 8 L 3 / 0 4
 C 0 8 L 6 3 / 0 0
 C 0 8 L 6 7 / 0 0
 C 0 8 K 5 / 0 5 3