(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月6日(06.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/084800 A1

(51) 国際特許分類:
B29B 11/16 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
B29B 7/48 (2006.01)
B29C 48/08 (2019.01)
B29C 48/305 (2019.01)
B29C 48/40 (2019.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/025916

(22) 国際出願日： 2020年7月1日(01.07.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-199020 2019年10月31日(31.10.2019) JP

(71) 出願人:株式会社ＴＢＭ(**TBM CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目７－１７ ６Ｆ Tokyo (JP).

(72) 発明者:黒木 重樹(**KUROKI Shigeki**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目７－１７ ６Ｆ 株式会社ＴＢＭ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:正林 真之，外(**SHOBAYASHI Masayuki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD OF RESIN MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、及び樹脂成形品の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a technology capable of suppressing the hydrolysis of a biodegradable resin when molding a resin composition containing a biodegradable resin with high moisture content. The present invention provides a resin composition including a biodegradable resin and heavy calcium carbonate particles at a mass ratio of 50:50 to 10:90, wherein 0.5-3.5 mass% of calcium oxide is contained with respect to the resin composition, and at least 0.2 mass% of moisture is contained with respect to the resin composition.

(57) 要約：本発明の課題は、水分含量が高い生分解性樹脂含有樹脂組成物について、成形時における生分解性樹脂の加水分解を抑制できる技術を提供することである。 本発明は、生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含む樹脂組成物であって、前記樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含み、かつ、前記樹脂組成物に対し、０．２質量％以上の水分を含む、樹脂組成物を提供する。

WO 2021/084800 A1

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物、及び樹脂成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、及び樹脂成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ポリ乳酸樹脂に代表される生分解性樹脂は、環境中加水分解や微生物代謝等の作用により自然界に元来存在する物質へと変化することから、環境に優しい樹脂として注目され、幅広く利用されると共に今後の応用領域の拡大が求められている樹脂である。

[0003] しかし、生分解性樹脂は、耐加水分解性が低いため、成形時に加水分解されやすく、生分解性樹脂から得られる樹脂成形品は強度に劣る傾向にある等の問題がある。この様な問題を踏まえて、引用文献１では、所定の金属塩を含有するポリ乳酸樹脂組成物において、酸化亜鉛や酸化銅を配合することでポリ乳酸樹脂の加水分解を抑制することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１５／０６４５６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、高湿度下での成形等においては、成形しようとする原料樹脂組成物の水分含量が不可避的に高まってしまう場合がある。この様な場合、従来の技術においては、生分解性樹脂の加水分解を充分に抑制できない可能性があった。

[0006] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、水分含量が高い生分解性樹脂含有樹脂組成物について、成形時における生分解性樹脂の加水分解を抑制できる技術の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂組成物において、生分解性樹脂と共に、所定量の重質炭酸カルシウム粒子、及び、酸化カルシウムを配合することで、水分含量が高い生分解性樹脂含有樹脂組成物であっても、生分解性樹脂の加水分解が抑制され、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は以下を提供する。

[0008] （１） 生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含む樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含み、かつ、

前記樹脂組成物に対し、０．２質量％以上の水分を含む、

樹脂組成物。

[0009] （２） 前記重質炭酸カルシウム粒子の平均粒子径が、１．０μｍ以上１０．０μｍ以下である、（１）に記載の樹脂組成物。

[0010] （３） 前記重質炭酸カルシウム粒子のＢＥＴ比表面積が、０．１m^2／ｇ以上１０．０m^2／ｇ以下である、（１）又は（２）に記載の樹脂組成物。

[0011] （４） 前記重質炭酸カルシウム粒子の真円度が、０．５０以上０．９５以下である、（１）から（３）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0012] （５） 重質炭酸カルシウム粒子がその表面部において部分酸化された、（１）から（４）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0013] （６） 前記生分解性樹脂が、ポリ乳酸を含む、（１）から（５）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0014] （７） 前記生分解性樹脂が、乳酸と、ポリヒドロキシアルカン酸との多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを含む、（１）から（５）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0015] （８） 前記多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの乳酸分率が、２０モル％以上８０モル％以下である、（７）に記載の樹脂組成物。

[0016] （９） 前記生分解性樹脂が、重量平均分子量（Ｍｗ）５０，０００以上

３００，０００以下のポリＬ－乳酸を、前記生分解性樹脂全体の１０質量％以上１００質量％以下の割合で含む、（１）から（８）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0017] （１０） ペレットの形態である、（１）から（９）の何れかに記載の樹脂組成物。

[0018] （１１） 樹脂組成物を成形する成形工程を含み、

前記樹脂組成物が、生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含み、かつ、

前記樹脂組成物が、前記樹脂組成物に対し０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含み、

前記成形工程の開始時点における樹脂組成物の水分含量が０．２質量％以上である、

樹脂成形品の製造方法。

[0019] （１２） 前記成形工程は、０℃以上５０℃以下、相対湿度７５％ＲＨ以上の環境である、（１１）に記載の製造方法。

[0020] （１３） 延伸処理を含まない、（１１）又は（１２）に記載の製造方法。

[0021] （１４） 前記成形工程が、二軸押出機により樹脂組成物を１４０℃以上２２０℃以下で溶融混練後、Ｔダイにてシート状に成形する工程を含む、（１１）から（１３）の何れかに記載の製造方法。

[0022] （１５） 前記成形工程が、二軸押出機により樹脂組成物を１４０℃以上２２０℃以下で溶融混練後、金型温度２０℃以上１１０℃以下に保持された金型に注入して成形する工程を含む、（１１）から（１４）の何れかに記載の製造方法。

[0023] （１６） 前記樹脂成形品が積層体であり、

前記積層体は、

前記樹脂組成物からなる樹脂層と、

前記樹脂層の少なくとも一方の表面を被覆する生分解性樹脂からなる表面

層と、

を有する、（１１）から（１５）の何れかに記載の製造方法。

[0024] （１７） 前記樹脂成形品が、シートである、（１１）から（１６）の何れかに記載の製造方法。

[0025] （１８） 前記樹脂成形品が、容器体である、（１１）から（１６）の何れかに記載の製造方法。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、水分含量が高い生分解性樹脂含有樹脂組成物について、成形時における生分解性樹脂の加水分解を抑制できる技術が提供される。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれに特に限定されない。

[0028] ＜樹脂組成物＞

本発明の樹脂組成物は、以下の要件を全て満たす。

（１）生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含む。

（２）樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含む。（３）樹脂組成物に対し、０．２質量％以上の水分を含む。

[0029] 本発明者らは、まず、生分解性樹脂を含む製品の生分解性を高める上で、生分解性樹脂に対し配合する充填剤乃至無機物質粉末として、重質炭酸カルシウム粒子、すなわち、石灰石等$CaCO_3$を主成分とする天然原料を機械的に粉砕分級して得られる炭酸カルシウム粒子を使用し、これを組成物全体の５０質量％以上配合することが極めて有効であることを見出した。すなわち、重質炭酸カルシウム粒子を高配合した生分解性樹脂組成物を用いて成形した成形品においては、重質炭酸カルシウム粒子がその製造履歴に由来して不定形等の形状であり高い比表面積を有するため、マトリックスを構成する生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子との界面においては、成形時に特に延伸等の処理を加えなくとも、成形品の成形当初から、生分解性樹脂が重質炭

酸カルシウム粒子表面に未接着で微細な空隙を多数形成している、乃至は接着が非常に弱い部分が多数存在する状態となることが判明した。結果的に成形品においては、組成物中に配合される重質炭酸カルシウム粒子の配合量が高いことも加わって、生分解性樹脂の表面積が非常に高いものとなり、酵素の作用による成形品の分解の場が飛躍的に向上するため、生分解性の効率が高まったものと思われる。

重質炭酸カルシウム粒子を充填剤として配合した場合には、生分解性樹脂組成物の成形時における熱履歴によって、重質炭酸カルシウム粒子の表面部位においては、炭酸カルシウムが一部酸化されて酸化カルシウムが生じているものであることが確認された。

また、重質炭酸カルシウム粒子は自然界において大量に存在する原料より製造され得るものであり、環境性という面においても生分解性樹脂に対して配合することに何ら問題はなく、また生分解性樹脂に対して高配合することで、機械的強度、耐熱性等の物性の向上があり、さらにコスト的な面においてもより有利なものとなることが判明した。

[0030] さらに、本発明者らは、生分解性樹脂に無機物質粉末を配合した生分解性樹脂組成物において、生分解性樹脂として、乳酸とその他ポリヒドロキシアルカン酸との多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを用い、また無機物質粉末として重質炭酸カルシウムを用いて、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーと重質炭酸カルシウムとを質量比１０：９０～７０：３０の割合で含有する組成とすることで、充分な機械的強度と柔軟性とを兼ね備え、かつ環境下における分解性についても非常に良好なものとなることも見出した。

なお、環境下における分解性が極めて良好であることは、乳酸と例えばヒドロキシ酪酸に代表されるその他ポリヒドロキシアルカン酸とを共重合体化することで使用するポリマー自体の生分解性が、例えばポリ乳酸と比べて良好となるということもあるが、生分解性樹脂に対し配合する無機物質粉末として、重質炭酸カルシウム粒子、すなわち、石灰石等$CaCO_3$を主成分とする天然原料を機械的に粉砕分級して得られる炭酸カルシウム粒子を使用し、

これを組成物全体の３０質量％以上配合することが大いに貢献していることが判明した。この様な生分解性樹脂組成物を用いて成形した成形品においては、重質炭酸カルシウム粒子がその製造履歴に由来して不定形等の形状であり高い比表面積を有するため、マトリックスを構成する生分解性樹脂である多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーと重質炭酸カルシウム粒子との界面においては、成形時に特に延伸等の処理を加えなくとも、成形品の成形当初から、生分解性樹脂が重質炭酸カルシウム粒子表面に未接着で微細な空隙を多数形成している、乃至は接着が非常に弱い部分が多数存在する。もちろん、延伸処理を加えるとその特徴はより顕著となる。結果的に得られる成形品においては、生分解性樹脂の表面積が非常に高いものとなり、酵素の作用による成形品の分解の場が飛躍的に向上すること、さらに、重質炭酸カルシウムの存在により、生分解性の効率が高まったものと考えられる。

[0031] しかし、上記の様に、生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子との組み合わせが、生分解性樹脂を含む製品の生分解性を高める一方、成形時に生分解性樹脂が加水分解されてしまうと、成形品を安定的に生産できなかったり、成形品の強度にばらつきが生じたりするという問題が新たに見出された。

[0032] そこで、本発明者がさらに検討した結果、生分解性樹脂及び重質炭酸カルシウム粒子に加え、所定量の酸化カルシウムを、成形しようとする原料樹脂組成物に配合すると、水分含量が高い原料樹脂組成物であっても、成形時の生分解性樹脂の加水分解を抑制できる点が見出された。すなわち、本発明によれば、生分解性樹脂から得られる樹脂成形品の生分解性を損なわずに、成形時における生分解性樹脂の加水分解を抑制できる。

[0033] 上記の様な作用は、脱水作用を有する物質によって奏されるものとも思われた。しかし、酸化カルシウムの代わりに、酸化カルシウム同様に脱水作用を有することが知られる物質（シリカゲル等）を用いた場合は、成形時における生分解性樹脂の加水分解を充分に抑制できなかったことから、上記作用は、酸化カルシウムによる脱水作用によるものだけではないものと推察される。

[0034] 以下、本発明の樹脂組成物の構成について詳述する。

[0035] （生分解性樹脂）

本発明において用いられる生分解性樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシブチレート、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）（ＰＨＢＨ）、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）、ポリブチレンサクシネート／アジペート（ＰＢＳＡ）、ポリエチレンサクシネート（ＰＢＡ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸（ＰＧＡ）、ポリジオキサノン、ポリ（２－オキセタノン）等の脂肪族ポリエステル樹脂；ポリブチレンテレフタレート／サクシネート（ＰＥＴＳ）、ポリブチレンアジペート／テレフタレート（ＰＢＡＨ）、ポリテトラメチレンアジペート／テレフタレート等の脂肪族芳香族共重合ポリエステル樹脂；デンプン、セルロース、キチン、キトサン、グルテン、ゼラチン、ゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン等の天然高分子と上記の脂肪族ポリエステル樹脂あるいは脂肪族芳香族コポリエステル樹脂との混合物等が挙げられる。これらのなかで、加工性、経済性、入手容易性等の点から、脂肪族ポリエステル樹脂が好ましく、特に、ポリ乳酸がより好ましい。

[0036] なお、本明細書において「ポリ乳酸」とは、原料モノマーとして乳酸成分のみを縮重合させて得られるポリ乳酸ホモポリマーのみならず、原料モノマーとして乳酸成分と乳酸成分と共重合可能なその他のモノマー成分とを用い、それらを縮重合させて得られるポリ乳酸共重合体を含有する。

[0037] 乳酸と共重合可能なその他のモノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、オキシ酸、二価アルコール類乃至三価以上の多価アルコール類、芳香族ヒドロキシ化合物、二価のカルボン酸乃至三価以上の多価カルボン酸、ラクトン類等がある。

[0038] オキシ酸としては、例えば、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシヘプタン酸等のオキシ酸が挙げら

れ、このうち、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸が好ましい。

[0039] 二価のアルコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチエレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、また、三価以上の多価アルコール類としては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0040] また芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールＡ等が挙げられる。

[0041] また、二価のカルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス（４－カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、ビス（４－カルボキシフェニル）エーテル、５－スルホイソフタル酸ナトリウム等が挙げられ、三価以上の多価カルボン酸、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0042] ラクトン類、例えばカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、１，５－オキセパン－２－オン等が挙げられる。

[0043] なお、ポリ乳酸が含有する乳酸以外の成分は、ポリ乳酸本来の生分解性を損なわない範囲において共重合することが可能であるが、その量比は全構成成分の２０モル％以下とすることが望ましく、好ましくは０モル％以上１０モル％以下、より好ましくは０モル％以上５モル％以下の範囲である。

[0044] また、ポリ乳酸は、主鎖に不斉炭素を持つため、乳酸単位のみからなるホモポリマーであっても、光学純度１００％の結晶性ポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸、光学純度０％の非晶性ポリＤＬ乳酸、及びその中間の光学純度を持つポリ乳酸が存在する。

さらに、ポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸とを、溶液あるいは溶融状態で混合することにより、ステレオコンプレックスポリ乳酸が形成されることも知られている。また、ポリＬ－乳酸ブロックとポリＤ－乳酸ブロックとからなるブロックコポリマーも知られている。

[0045] 本発明において、生分解性樹脂として用いられるポリ乳酸としては、これら何れのものであっても良く、得ようとする成形品において望まれる、耐熱性、耐衝撃強度等あるいは、柔軟性、弾性等の特性の観点から、適宜好適な特性のものを使用することが可能である。

[0046] 以下、本発明において生分解性樹脂として使用し得るポリ乳酸の各タイプに関して、理解を容易とするために、より詳細に説明するが、本発明において使用し得るポリ乳酸乃至は生分解性樹脂が、以下の例示的な説明に挙げられるものに何ら限定されるものではない。

[0047] ［ポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸］

ポリＬ－乳酸又はポリＤ－乳酸は、直接溶融重合法、固相重合法、乳酸の直接縮重合法、ラクチドの溶融開環重合法等により製造することができる。これらのうち、ラクチドの溶融開環重合が、経済的に好ましい。溶融開環重合法でポリＬ－乳酸又はポリＤ－乳酸を製造するとき、乳酸のＬ－体、Ｄ－体を導入するためＬ－ラクチド、Ｄ－ラクチドを使用する。

[0048] なお、ポリＤ－乳酸単位の原料となるＤ－ラクチド又はＤ－乳酸は、供給源が限られている上に流通量が少なく、ポリＬ－乳酸単位の原料となるＬ－ラクチド又はＬ－乳酸と比較して市場価格が高いため、結晶性のポリ乳酸を使用する態様においては、ポリＬ－乳酸を用いることが経済的観点からは望ましい。

[0049] また、ポリＤ－乳酸又はポリＬ－乳酸の重縮合においては、ポリＤ－乳酸単位の原料となるＤ－ラクチド若しくはＤ－乳酸、又は、ポリＬ－乳酸単位の原料となるＬ－ラクチド又はＬ－乳酸に対して、ポリＤ－乳酸又はポリＬ－乳酸の結晶性を大きく損なわない範囲において、対称となる乳酸単位の原料である乳酸成分（すなわちポリＤ－乳酸の場合にＬ－ラクチド又はＬ－乳

酸、一方、ポリＬ－乳酸の場合にはＤ－ラクチド又はＤ－乳酸）や、共重合可能なその他のモノマー成分を、例えば全構成成分の１モル％以下において配合し共重合することが可能である。

[0050] 溶融開環重合法によるポリＤ－乳酸又はポリＬ－乳酸の製造は、例えば、光学純度９０％以上１００％以下のＤ－ラクチド又はＬ－ラクチドを、アルコール系開始剤及び金属触媒の存在下、溶融開環重合し、触媒失活剤を金属触媒の金属元素１当量当たり０．３当量以上２０．０当量以下添加した系において合成することが挙げられる。

[0051] 金属触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属類、アルミニウム、ゲルマニウム、錫、アンチモン、チタン等の脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラート等が挙げられ、このうち、錫、アルミニウム、亜鉛、カルシウム、チタン、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウム及び希土類元素より選択される少なくとも一種の金属の脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラートが好ましい。これらの触媒は単独で使用しても良いし、場合によっては、複数併用して使用することもできる。触媒の使用量は、ラクチド１Ｋｇ当たり０．４×１０$^{-4}$モル以上１００．０×１０$^{-4}$モル以下程度である。

[0052] 金属触媒の存在下、溶融開環重合されたポリ乳酸の触媒失活に使用される失活剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスフィン酸、リン酸ジブチル、リン酸ジノニル、Ｎ’－ビス（サリチリデン）エチレンジアミン、Ｎ、Ｎ’－ビス（サリチリデン）プロパンジアミンが例示され、このうち、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸が好ましい。これらの失活剤は単独で使用しても良いし場合によっては、複数併用して使用することもできる。失活剤の使用量は、金属元素１当量あたり０．４当量以上１５．０当量以下程度の範囲である。

[0053] アルコール系開始剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プ

ロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、ｎ－デシルアルコール、ｎ－ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ラウリルアルコール、エチルラクテート、ヘキシルラクテート等の炭素数１～２２の脂肪族一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の炭素数１～２０の脂肪族多価アルコール；ジ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、その他フェノール類のエチレンオキシド付加体、ビスフェノールのエチレングリコール付加体等のポリアルキレングリコール等が例示される。このうち、反応性、ポリラクチド物性の点から、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が好ましい。

[0054] アルコール開始剤の使用量は第一義的に、所望の重量平均分子量（Ｍｗ）を勘案して決められる。例えば、１価アルコールの場合、Ｍｗが７０，０００以上１１０，０００以下程度のポリ乳酸を製造するときは、ラクチド１Ｋｇに対し、０．００９モル以上０．０３０モル以下、特に好ましくは０．０１４モル以上０．０２１モル以下が使用される。さらにＭｗが１００，０００以上２００，０００以下程度のポリ乳酸を製造するときは、ラクチド１Ｋｇに対し、０．００９モル以上０．０２０モル以下、特に好ましくは０．０１０モル以上０．０１８モル以下が使用される。なお、本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、溶離液にクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量値である。

[0055] ラクチド、触媒、アルコール系開始剤の混合物は従来公知の方法に従い、

１８０℃以上２３０℃以下の温度範囲で、反応熱を除去しつつ、２時間以上１０時間以下の反応時間をかけ、連続、あるいは回分プロセスにより縦型重合槽、あるいは横型重合槽、管型重合槽あるいはこれらを併用して重合され得る。

[0056] この様にして得られるポリＤ－乳酸又はポリＬ－乳酸の融点は、一般に１６５℃以上１８５℃以下、ガラス転移点（Ｔｇ）は５５℃以上６０℃以下程度である。また、重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に限定されるものではなく、目的とする成形品の用途、例えば押出成形品、射出成形品にした場合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されない。概して、分子量が低いと得られる成形品の強度が低下し、分解速度が速くなり、一方、分子量が高いと強度が向上するが、加工性が低下し、成形が困難になる。従って、重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５０，０００以上３００，０００以下、より好ましくは１００，０００以上２００，０００以下である。

[0057] ［ポリＤＬ乳酸］

ポリＤＬ乳酸は、Ｌ－乳酸単位及びＤ－乳酸単位からなるランダム共重合体である。Ｌ乳酸単位とＤ乳酸単位との比は、特に限定されるものではないが、非晶性とし柔軟性を付与する上では、Ｌ乳酸単位／Ｄ乳酸単位＝６０／４０～４０／６０程度、より好ましくは５５／４５～４５／５５程度とすることが望ましい。なお、前記した様に、Ｄ－乳酸単位の原料となるＤ－ラクチド又はＤ－乳酸は、供給源が限られている上に流通量が少なく、ポリＬ－乳酸単位の原料となるＬ－ラクチド又はＬ－乳酸と比較して市場価格が高いため、ポリＤＬ乳酸とする場合であっても、Ｌ－乳酸単位の配合量をＤ－乳酸単位の配合量よりも大きくすることが、経済面から好ましい。

[0058] また、ポリＤＬ乳酸の重縮合においては、乳酸成分と共重合可能なその他のモノマー成分を、ポリＤＬ乳酸の生分解性等の特性を大きく損なわない範囲、例えば全構成成分の２０モル％以下において配合することが共重合することが可能である。

[0059] ポリＤＬ乳酸の製造方法としても、上記したポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸の場合と同様に、直接溶融重合法、固相重合法、乳酸の直接縮重合法、ラクチドの溶融開環重合法等により製造することができ、基本的に、原料として乳酸のＬ－体、Ｄ－体を導入するためのＬ－乳酸乃至Ｌ－ラクチド、Ｄ－乳酸乃至Ｄ－ラクチド虞ぞれ単独で使用することに代えて、上記した所定の混合比率でのＬ－乳酸乃至Ｌ－ラクチドと、Ｄ－乳酸乃至Ｄ－ラクチドとの混合物を用いる以外は、上記したポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸の製造の場合と同様にしてポリＤＬ乳酸を得ることができる。

[0060] ポリＤＬ乳酸のガラス転移点（Ｔｇ）は、好ましくは４５℃以上６０℃以下、より好ましくは５０℃以上６０℃以下である。なお、ポリＤＬ乳酸は、非晶質であるため融点は示さない。また、その重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に限定されるものではなく、目的とする成形品の用途、例えば押出成形品、射出成形品にした場合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されない。概して、分子量が低いと得られる成形品の強度が低下し、分解速度が速くなり、一方、分子量が高いと強度が向上するが、加工性が低下し、成形が困難になる。従って、重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５０，０００以上３００，０００以下、より好ましくは１００，０００以上２００，０００以下である。

[0061] ［ステレオコンプレックスポリ乳酸］

ポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸とは相互に立体規則性が異なっているため、両者を混合及び溶融した後に結晶化させると、いわゆるステレオコンプレックスを形成する。なお、一般に、ポリ乳酸のステレオコンプレックス体としては、ポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸とを原料とするものであるが、これらに加えて、あるいはこれらの一方に代えて、後述する様なポリ乳酸のＤＬブロックコポリマーを原料として用いてステレオコンプレックス体とすることも可能である。なお、ステレオコンプレックス体を形成する上での混合装置への各化合物の投入順序等は問わない。従って、２乃至３成分以上の全ての成分を同時に混合装置に投入しても良く、例えば、何れかの化合物を混合装置

に投入後に、順次他の成分を投入及び混合しても良い。この際、各化合物は、粉末状、顆粒状又はペレット状等の何れの形状であっても良い。

[0062] あるいはまた、本発明において、生分解性樹脂としてこの様なポリ乳酸のステレオコンプレックス体を含むものを用いる態様においては、重質炭酸カルシウム粒子及び酸化カルシウムと、生分解性樹脂との混合に際して、同時に各ポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸あるいはポリ乳酸のＤＬブロックコポリマー等の各成分を混合装置に投入し、ステレオコンプレックス体の形成と重質炭酸カルシウム粒子及び酸化カルシウムとの混合とを同時に実施することも可能である。

[0063] 混合には、ミルロール、ミキサー、単軸又は二軸押出機等を用いて加熱し混練すれば良い。換言すれば、ステレオコンプレックスは、上記混合物をその融点以上に溶融し、次いで冷却することで形成される。

[0064] 混合物の温度は、混合物に含まれる成分が溶解する温度範囲内にあれば良く、一般には１７０℃以上２５０℃以下程度である。加熱による溶融混合によってポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸及び／又は下記のブロックコポリマーを均一に混練し、その後に冷却及び結晶化させてステレオコンプレックスを形成させる。該溶融混合物は冷却によって結晶化させることができるが、その際の冷却条件によってステレオコンプレックス構造や結晶化度が異なる場合がある。冷却速度は、原料として使用したポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸、及び／又は下記のブロックコポリマー共重合体の重量平均分子量や混合比、重量平均分子量比等によって適宜選択することができるが、一般には、冷却速度は特に限定されない。ただし、急激に冷却すると結晶化が起こらず、好ましくは２０～１００℃／分の冷却速度にて冷却する。なお、結晶化の温度は融点以下であれば良く特に制限はない。ポリＬ－乳酸又はポリＤ－乳酸の融点の何れか高い方を下限とし、その下限値より５０℃以内、より好ましくは３０℃以内、特に１０～２０℃高い温度を上限とする範囲で溶融することが好ましい。結晶化の際の圧力にも特に制限はなく、常圧で良いが、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うこともでき、また不活性ガス流通下、若しくは減

圧下で行っても良い。溶融の際に分解生成するモノマーを取り除くためには、減圧下で行うことが好ましい。なお、ＤＳＣ又はＸ線回折によって結晶化の有無を確認することができる。溶融混合時間は、一般には２分以上６０分以下程度である。なお、溶融混合が充分に進行し、ステレオコンプレックスが形成されると融点が上昇する。それに応じて溶融温度を溶融混合物が固まらない程度に徐々に上げていくと、結晶化による硬化が避けられるため好ましい。

[0065] なお、溶融混合物は、一軸押出機や二軸押出機で押出し、プレート等に成形したり、又は溶融紡糸等の溶融成形工程においてステレオコンプレックスを形成させたりすることもできる。

[0066] 原料化合物の混合時には原料化合物を溶解又は分散できる溶媒を使用しても良い。例えば、ポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸、ポリ乳酸ブロックコポリマーをそれぞれ別々に溶液に溶解し、それらを混合した後に溶媒を除去させても良い。溶媒を留去した後に上記条件で加熱により溶融し、次いで冷却すればステレオコンプレックスが形成される。従って、該混合溶液を加熱下にキャスティングする溶液キャスティングによってもポリ乳酸ステレオコンプレックス体を製造することができる。

[0067] 溶液混合に用いられる溶媒は、ポリＬ－乳酸、ポリＤ－乳酸、及び／又はポリ乳酸ブロックコポリマーが溶解するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、フェノール、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ブチロラクトン、アセトニトリル、１，４－ジオキサン、トリオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール等の単独あるいは２種以上混合したものが好ましい。溶媒の量は、ポリ乳酸の合計１００質量部に対し、１００質量部以上４０００質量部以下、好ましくは２００質量部以上３０００質量部以下である。混合は、各ポリ乳酸をそれぞれ溶媒に溶解しそれらを混合することにより行っても良いし、一方を溶媒に溶解した後、他方を加えて混合しても良い。溶媒の除去は、加熱又は減圧により

行うことができる。

[0068] この様にして得られるポリ乳酸ステレオコンプレックス体は、ポリＬ－乳酸やポリＤ－乳酸に比べて、２００℃以上２３０℃以下と融点が高く、高い結晶性を示す。さらに、ステレオコンプレックスポリ乳酸は、コンプレックス相に混じってホモ相が共存し得るため、ステレオコンプレックスポリ乳酸の耐熱性をより発揮させる上では、次式（ａ）で規定されるステレオ化度（Ｓ）が８０％以上、より好ましくは９０％以上であることが望ましい。

Ｓ＝〔△Ｈｍｓｃ／（△Ｈｍｈ＋△Ｈｍｓｃ）〕×１００ （ａ）

（式（ａ）中、Ｈｍｈは、ＤＳＣ測定でホモ相結晶の融解に対応する１９０℃未満の結晶融解ピークの結晶融解熱、△Ｈｍｓｃは、ＤＳＣ測定でコンプレックス相結晶の融解に対応する１９０℃以上の結晶融解ピークの結晶融解熱である。）

また、その重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に限定されるものではなく、目的とする成形品の用途、例えば押出成形品、射出成形品にした場合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されない。概して、分子量が低いと得られる成形品の強度が低下し、分解速度が速くなり、一方、分子量が高いと強度が向上するが、加工性が低下し、成形が困難になる。従って、重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５０，０００以上３００，０００以下、より好ましくは１００，０００以上２００，０００以下である。

[0069] ［ポリ乳酸ブロックコポリマー］

ポリ乳酸ブロックコポリマーは、それぞれ１つ以上のＬ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントとを含むステレオブロック共重合体である。Ｌ－乳酸セグメント、Ｄ－乳酸セグメントとは、Ｌ－乳酸又はＤ－乳酸の２以上の重合体を意味する。その重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に限定されるものではないが、好ましい重量平均分子量は５００以上３００，０００以下、より好ましくは５，０００以上１００，０００以下である。分子量が５００

を下回ると、Ｌ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントとが隣接構造を形成し難く、液状あるいは非晶状になる場合がある。一方、３００，０００を越えると流動性が低下するために、やはり隣接構造が形成し難くなる。なお、Ｌ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントにおける、それらを構成するＬ－乳酸とＤ－乳酸の光学純度は８５％ｅｅ以上、より好ましくは９０％ｅｅ以上であることが好ましい。光学純度が８５％ｅｅ未満では、Ｌ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントとのそれぞれの対称らせん構造が崩れるため隣接構造を形成し難くなり、結晶促進効果が低下する場合がある。

[0070] さらに、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体のＬ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントとの配合比には、特に限定はなく、少なくとも各１以上のセグメントが共重合していれば良く、総セグメント数は、２～２，０００程度が好ましい。２，０００を越えるコポリマーは、ステレオコンプレックスの形成促進効果が低下する。

[0071] この様なポリ乳酸ステレオブロック共重合体の製造方法としては、従来、いくつかの方法が提案されており、本発明において用いるものとして、これらの方法に特に制限はない。例えば、（１）Ｌ－ラクチドとＤ－ラクチドとを重合開始剤の存在下に逐次添加する逐次リビング開環重合でＬ－乳酸セグメントとＤ－乳酸セグメントとからなるステレオブロック共重合を得ることができる。また、（２）重量平均分子量が５，０００以上のポリＬ－乳酸とポリＤ－乳酸との混合物を溶融混合及び結晶化し、次いで、該結晶の融解温度以下の温度で固相重合して鎖長を延長して製造することができる。さらに、（３）ポリ－Ｌ－乳酸とポリＤ－乳酸とを混合し、次いで、エステル交換及び／又は脱水縮合により鎖長を延長しても製造することができる。また、（４）重合体鎖の両末端にアントラセニル基若しくはフラニル基を有するポリ－Ｌ乳酸と、重合体鎖の少なくとも一方の末端にマレイミド基を有するポリＤ－乳酸とをディールス・アルダー反応させる工程、又は、重合体鎖の両末端にアントラセニル基若しくはフラニル基を有するポリＤ－乳酸と、重合体鎖の少なくとも一方の末端にマレイミド基を有するポリＬ－乳酸とをディ

ールス・アルダー反応させる工程、を含んで製造させることができる。ここで用いられる重合体鎖の両末端にアントラセニル基若しくはフラニル基を有するポリＤ－乳酸又はポリＬ－乳酸を得る方法としては特に限定はなく、重合開始剤としてアントラセン化合物を用いてＬ－乳酸又はＤ－乳酸を脱水縮合した後に得られる重合体鎖の片末端にアントラセニル基を有するポリＬ－乳酸又は重合体鎖の片末端にアントラセニル基を有するポリＤ－乳酸を、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行う方法；重合開始剤としてアントラセン化合物を用いてＬ－ラクチド又はＤ－ラクチドを開環重合して重合体鎖の片末端にアントラセニル基を有するポリＬ－乳酸又は重合体鎖の片末端にアントラセニル基を有するポリＤ－乳酸を得た後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行う方法；等が挙げられる。重合開始剤としてアントラセン化合物を用いＬ－ラクチドを開環重合するか又はＬ－乳酸を脱水縮合した後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行えば両末端にアントラセニル基を有するポリＬ－乳酸が得られる。重合開始剤としてアントラセン化合物を用い、Ｄ－ラクチドを開環重合するか又はＤ－乳酸を脱水縮合した後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行えば両末端にアントラセニル基を有するポリＤ－乳酸が得られる。また、例えば、重合開始剤としてフラン化合物を用いてＬ－乳酸又はＤ－乳酸を脱水縮合した後に得られる重合体鎖の片末端にフラニル基を有するポリＬ－乳酸又は重合体鎖の片末端にフラニル基を有するポリＤ－乳酸を、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行う方法；重合開始剤としてフラン化合物を用いてＬ－ラクチド又はＤ－ラクチドを開環重合して重合体鎖の片末端にフラニル基を有するポリＬ－乳酸又は重合体鎖の片末端にフラニル基を有するポリＤ－乳酸を得た後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行う方法；等が挙げられる。重合開始剤としてフラン化合物を用いＬ－ラクチドを開環重合するか又はＬ－乳酸を脱水縮合した後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行えば両末端にフラニル基を有するポリＬ－乳酸が得られる。重合開始剤としてフラン化合

物を用い、Ｄ－ラクチドを開環重合するか又はＤ－乳酸を脱水縮合した後、ジイソシアネート化合物を用いてカップリング反応を行えば両末端にフラニル基を有するポリＤ－乳酸が得られる。

[0072] この様にして得られるポリ乳酸ブロックコポリマーの融点は、１００℃以上１７０℃以下程度、ガラス転移点（Ｔｇ）は３０℃以上６０℃以下程度である。

[0073] 本発明の樹脂組成物において用いられる生分解性樹脂としては、上述した様に特に限定されるものでなく、好ましく使用されるポリ乳酸の各タイプとしても特に限定されるものではなく、何れかの単独であっても混合体であっても良いが、成形性の観点から、ポリＬ－乳酸が好ましい。

[0074] さらに、経済性、入手容易性という観点を加味すれば、生分解性樹脂としてポリＬ－乳酸を主成分とすることが望ましい。なお本明細書において「主成分」とは、樹脂成分全量の５０質量％以上となることを通常意味する。特に、ポリＬ－乳酸を８０質量％以上、さらに９０質量％以上含有することが好ましい一実施態様として挙げられる。

[0075] 生分解性樹脂としてポリ乳酸、特にポリＬ－乳酸を主成分とする場合、樹脂成分として配合されるその他の成分としては、主成分となるタイプ以外のポリ乳酸や、ポリ乳酸以外の生分解性樹脂が配合され得る。

[0076] 生分解性樹脂としてポリ乳酸、特にポリＬ－乳酸を主成分とする場合、重量平均分子量（Ｍｗ）５０，０００以上３００，０００以下のポリＬ－乳酸を、生分解性樹脂全体の１０質量％以上１００質量％以下の割合で含むことが好ましい。

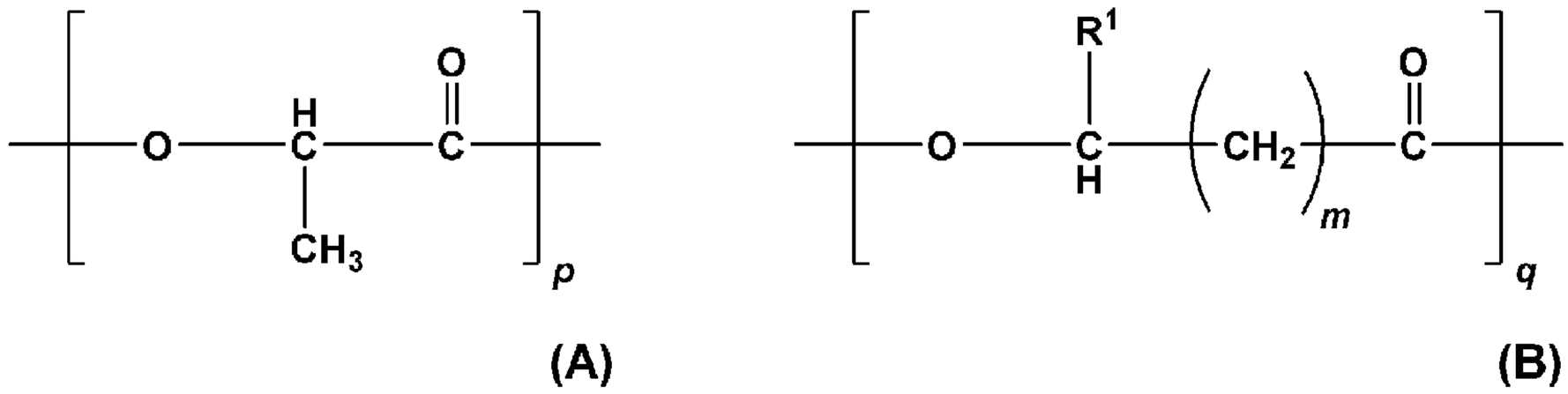
[0077] （多元ヒドロキシアルカン酸コポリマー）

本発明において用いられる生分解性樹脂の好ましい例として、コモノマーとして、乳酸とその他のポリヒドロキシアルカン酸とを含む多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーが挙げられる。

[0078] 多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーは、特に限定されないが、具体的には例えば次式に示す様な乳酸繰り返し単位（Ａ）及びその他のヒドロキシア

ルカン酸繰り返し単位（Ｂ）を有し得る。

[0079] [化1]



[0080] なお、式中、Ｒ１はC_nH_{2n+1}で表されるアルキル基であり、例えば、ｎは１～１２の整数、より好ましくは１～８の整数である。またｍは例えば、１～３の整数である。

[0081] 繰り返し単位（Ｂ）を構成するその他のヒドロキシアルカン酸としては、具体的には、例えば、３－ヒドロキシ酪酸（３ＨＢ）、３－ヒドロキシ吉草酸（３ＨＶ）、３－ヒドロキシヘキサン酸（３ＨＨ）、３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート（ＰＨＢＨ）、３－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシデカン酸、４－ヒドロキシ酪酸（４ＨＢ）、４－ヒドロキシ吉草酸（４ＨＶ）等が挙げられる。このうち、特に、３－ヒドロキシ酪酸（３ＨＢ）、３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート（ＰＨＢＨ）等が好ましく、さらに好ましくは、３－ヒドロキシ酪酸（３ＨＢ）である。

[0082] 従って、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの好ましい一例としては、酪酸－３－ヒドロキシ酪酸共重合体、すなわち、ポリ（ラクテート－コ－３－ヒトロキシブチレート）（ｐｏｌｙ（ｌａｃｔａｔｅ－ｃｏ－３－ｈｙｄｒｏｘｙｂｕｔｙｒａｔｅ）（Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ））を挙げることができる。

[0083] なお、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーにおいて、乳酸繰り返し単位（Ａ）と共重合されるその他のヒドロキシアルカン酸繰り返し単位（Ｂ）と

しては、１種のコモノマーに由来するものに限られず、２種以上のコモノマーに由来するものであっても良い。すなわち、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーとしては、二元のみならず、三元乃至それ以上の共重合体が含まれ得る。

[0084] また、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを構成するコモノマーとして、乳酸とその他のヒドロキシアルカン酸は、何れも主鎖に不斉炭素を持つため、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーとしても、結晶性のＤ体あるいはＬ体、非晶性のＤＬ体、及びその中間の光学純度を持つ多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーが存在する。

[0085] 本発明において、生分解性樹脂として用いられる多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーとしては、これら何れのものであっても良く、得様とする成形品において望まれる、耐熱性、耐衝撃強度等あるいは、柔軟性、弾性等の特性の観点から、適宜好適な特性のものを使用することが可能である。さらに、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーとしては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等の如何なる繰り返し単位のものであっても良い。また、ブロック共重合体としては、上記した乳酸繰り返し単位（Ａ）及びその他のヒドロキシアルカン酸繰り返し単位（Ｂ）におけるＤ体あるいはＬ体のブロックポリマーセグメントを含む形態のものも含まれ得る。

[0086] 多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーにおいては、特に限定されないが、好ましくは、乳酸分率、すなわち上記した繰り返し単位（Ａ）、（Ｂ）における｛ｐ／（ｐ＋ｑ）｝×１００で表される値が、２０モル％以上８０モル％以下であることが望ましい。乳酸分率が２０モル％以上８０モル％以下であると、例えば、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーに対して重質炭酸カルシウムを多量に配合しても、より良好な柔軟性が得られるためである。

[0087] この乳酸分率は、本発明の樹脂組成物の用途によっても最適値が変動する。例えば、真空成形用として用いられる場合においては、乳酸分率がより好ましくは５０モル％以上８０モル％以下であることが望ましい。すなわち、真空成形により得られる容器等の成型品に関しては、充分な機械的強度を得

る上で、この様な範囲とすることが望ましい。また、例えば、インフレーション成形用として用いられる場合においては、乳酸分率がより好ましくは２０モル％以上５０モル％以下であることが望ましい。すなわち、インフレーション成形により得られるフィルムに関しては、充分な延伸性、柔軟性を得る上で、この様な範囲とすることが望ましい。

[0088] 多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されず、目的とする成形品の用途、例えば、真空成形品、インフレーション成形品にした場合に、実質的に充分な機械的強度を示すものであれば、その分子量は特に制限されない。概して、分子量が低いと得られる成形品の機械的強度が低下し、生分解速度が速くなり、一方、分子量が高いと機械的強度が向上するが、加工性が低下し、成形が困難になる。従って、重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５０，０００以上３００，０００以下、より好ましくは１００，０００以上２００，０００以下である。

[0089] また、特に限定されないが、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの融点としては、一般に１２０℃以上１８０℃以下、より好ましくは１４０℃以上１７０℃以下程度のものが望ましい。この様な範囲内であれば、各種の成形加工性が良好となる。

[0090] 多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを得る上での合成方法としては、所定の組成のものが得られる限りにおいて、特に限定されず、公知の何れの方法に基づくものであっても良い。

[0091] 代表的な製造方法としては、生合成法が知られている。基本的には、例えば、ポリ３－酪酸等のポリヒドロキシアルカンに対する重合活性を有する酵素を持つ微生物において、ヒドロキシアルカン酸との共存下において乳酸重合活性を示す酵素を持つ変異体を、バイオマス中で培養することにより、本発明において用いられる、乳酸とその他のヒドロキシアルカン酸とを含む多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを得ることができる。

[0092] この様な変異体としては、遺伝子組み換え技術により所定の外来遺伝子を微生物中で発現させた遺伝子組み換え菌を用いることが可能である。

[0093] より具体的には、例えば、この遺伝子組み換え菌としては、大腸菌（Ｅｓｃｈｅｒｉｃｈｉａ　ｃｏｌｉ）、ラクトバシラス属（Ｌａｃｔｏｂａｃｉｌｌｕｓ）を含む各種乳酸菌、枯草菌（Ｂａｃｉｌｌｕｓ　ｓｕｂｔｉｌｉｓ）、その他の多元ポリ乳酸の製造に好適な真正細菌等を用いることが可能であり、特に、遺伝子組み換え大腸菌を好適に用いることが可能である。

[0094] この遺伝子組み換え大腸菌としては、メガスフェラ・エルスデニ（Ｍｅｇａｓｐｈａｅｒａ　ｅｌｓｄｅｎｉｉ）由来のプロピオニルＣｏＡ転移酵素遺伝子、ＳＴＱＫ変異のあるポリヒドロキシ酸合成酵素遺伝子、Ｒａｌｓｔｏｎｉａ　ｅｕｔｒｏｐｈａ由来β－ケトチオラーゼ遺伝子、Ｒａｌｓｔｏｎｉａ　ｅｕｔｒｏｐｈａ由来アセトアセチル－ＣｏＡリダクターゼ遺伝子を含むプラスミド（ファージミド）等により形質転換されたものが好適である。なお、ＳＴＱＫ変異のあるポリヒドロキシ酸合成酵素遺伝子については、人為的にランダムな変異を起こして特性の優れた酵素を選ぶ酵素進化工学手法等により、さらに収率等が改良されたものを用いても良い。また、形質転換する菌種等に合わせて、コドン等を最適化した遺伝子を合成したもので形質転換しても良い。

[0095] この様な微生物をバイオマス中、例えば、バイオマスの熱水抽出物を含む培地中で培養することで、所定の組成を有する多元ポリヒドロキシアルカン酸コポリマーを製造することが可能である。

[0096] 原料として用いるバイオマスとしては、五炭糖、六炭糖を構成糖として含むものであれば、木本類、草本類由来の何れであっても、特に制限なく使用することができる。

より具体的に説明すると、木本類由来のバイオマスとしては、広葉樹、針葉樹の木部、樹皮、枝、葉等、林地残材、間伐材、廃材等のチップ又は樹皮、製材工場等から発生するおが屑、街路樹の剪定枝葉、建築廃材等が挙げられる。また、草本類由来のバイオマス原料としては、ケナフ、麻、バガス、イネ、稲藁、麦わら、コーンコブ等（農産廃棄物も含む）、油用作物やゴム用作物等の工芸作物の残渣及び廃棄物、草本系エネルギー作物のエリアンサ

ス、ミスカンサスやネピアグラス等のバイオマスを用いることも可能である。また、工芸作物の残渣及び廃棄物として、例えば、ＥＦＢ（Ｅｍｐｔｙ Ｆｒｕｉｔ　Ｂｕｎｃｈ）等を用いることもできる。これらのバイオマスのなかで木本類由来のバイオマスを用いるのが好ましく、広葉樹、針葉樹の木部等のリグノセルロース系バイオマスを用いるのが特に好ましい。

[0097] これらのバイオマスは、単独、又は複数を組み合わせて使用しても良い。また、バイオマスは、乾燥固形物であっても、水分を含んだ固形物であっても、スラリーであっても用いることができる。バイオマスが乾燥固形物又は水分を含んだ固形物であれば、水と混合させスラリー状態にした後に、加熱加圧装置に供給することが好適である。

[0098] また、木本類の木部や樹皮の部位、あるいは草本性植物の茎、枝葉等の部位を微細化処理した微細化物を用いることができる。微細化の方式は、リファイナー、ウィレーミル、ボールミル等による粉末化、破砕、爆砕等の手法を用いることができる。

[0099] 微生物による反応を促進する上で、上記した様なバイオマスの熱水抽出物を用いることができる。

[0100] 加熱加圧装置による熱水抽出処理におけるバイオマスの乾燥重量に対する水の量（液比）は、特に限定されないが、例えば、１．０～１０．０、好ましくは１．５～５．０程度とされる。熱水処理における水の添加方法は、特に限定されず、外部から水を添加しても良く、バイオマスに元々含まれる水を利用しても良い。また、加熱時に蒸気を使用する場合には、蒸気に含まれる水を利用しても良い。

[0101] 熱水抽出処理の処理温度は、例えば、加圧状態で１４０℃以上２００℃以下、好ましくは１６０℃以上１７０℃以下とされる、１４０℃未満であると、充分な糖質濃度が得られず、一方、２００℃を超えると、セルロースの加水分解やヘミセルロースの過分解等が起きる虞があるため好ましくない。熱水抽出処理の処理時間は、上述の温度での加圧状態で３０分以上１２０分以下であることが好適である。ここで、３０分未満であると、充分な糖質濃度

が得られない。また、１２０分を超えても、生成される糖質の濃度は殆ど変化しない。

[0102] 必要に応じて、上記加熱処理により取得した熱水抽出物の原液を減圧、透過膜等により濃縮する。この濃縮は、酸加水分解に適した濃度、例えば、原液が１．５～３０．０倍になる程度に濃縮することが好適である。

[0103] 次に、上述の濃縮液を酸の存在下で加水分解処理して、粗単糖液を得る。この酸加水分解処理は、当業者が用いる硫酸や塩酸等の一般的な酸を用いることが可能である。また、酸加水分解処理の酸としては、硝酸やリン酸等の無機酸や、トリフルオロ酢酸や蟻酸等の有機酸を用いても良い。また、この酸加水分解処理の反応時間、温度、圧力等は、セルロースやヘミセルロースが加水分解される当業者に知られた一般的な条件を用いることが可能である。例えば、本実施形態の酸加水分解処理として、濃縮液に希硫酸を添加し、ｐＨを１．０程度に調整し、１２０℃程度で６０分間以上反応させ、中和後に沈殿を除去するといった処理であっても良い。

[0104] なお、粗単糖液は、セルラーゼやヘミセルラーゼ等の酵素による糖化された糖化液、亜臨界水による水熱糖化された水熱糖化液等であっても良い。

[0105] 次に、上述の酸加水分解処理された粗単糖液をカラム等に通過させ、精製し、例えば、熱水抽出物の水溶液に含まれる糖の糖濃度を１質量％とした際の波長４２０ｎｍにおける吸光度が０．０４以下になる様な状態に精製した溶液（以下、「透過液」という。）、又は精製糖液を取得する。

[0106] バイオマス、特に上述の様にして得られた熱水抽出物を唯一の炭素源として、ヒドロキシアルカン酸との共存下において乳酸重合活性を示す酵素を持つ微生物を、一般的な培養条件下にて培養することにより、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを微生物内に蓄積させ、回収することが可能である。

[0107] 具体的には、遺伝子組み換え大腸菌は、例えば、上述の一般的な大腸菌培養用の培地を用いて、３７℃で好気的に１２～９０時間培養することにより多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを菌体内に蓄積させ、回収することが可能である。なお、この培養時には、ＬＢ培地等の一般的な培地を用いるこ

とも可能である。また、培養時に、例えばアンモニウム塩、ペプトン、肉エキス、酵母エキス等を窒素源として加えても良い。また、培養時に、無機物として、例えばリン酸塩、硫酸塩、塩化ナトリウム等を加えても良い。また、培養時に、プラスミド保持用に、培地中に、カナマイシン、アンピシリン、テトラサイクリン等の抗生物質を培地に添加して培養しても良い。

[0108] また、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの産生に用いた微生物、例えば、上述した遺伝子組み換え大腸菌は、培養菌中に多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを蓄積させるため、回収した菌体から容易に多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを採取して製造することが可能である。この培養菌の菌体は、遠心分離して粉砕し、クロロホルム、メタノール等の一般的な溶媒で多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを溶出させて取得しても良い。また、この溶出させた際に、ＰＴＦＥ膜等のフィルターで残渣等を濾過させても良い。

[0109] 多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーは、上記した生合成法のみならず、化学合成法により調製することも可能である。すなわち、例えば、直接溶融重合法、固相重合法、乳酸の直接縮重合法、ラクチドの溶融開環重合法等によりポリＤ－乳酸、ポリＬ－乳酸、ポリＤＬ－乳酸を合成する上において、原料モノマーとして乳酸成分のみならず、例えば、３－ヒドロキシ酪酸（３ＨＢ）、３－ヒドロキシ吉草酸（３ＨＶ）、３－ヒドロキシヘキサン酸（３ＨＨ）、３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート（ＰＨＢＨ）、３－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシデカン酸、４－ヒドロキシ酪酸（４ＨＢ）、４－ヒドロキシ吉草酸（４ＨＶ）等の乳酸成分と共重合可能なその他のモノマー成分を用い、それらを縮重合させて、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを製造することが可能である。

[0110] 生分解性樹脂として多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを主成分とする場合、重量平均分子量（Ｍｗ）５０，０００以上３００，０００以下の多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを、生分解性樹脂全体の１０質量％以上１００質量％以下の割合で含むことが好ましい。

[0111] （その他の樹脂）

本発明の樹脂組成物中には、必要に応じて生分解性樹脂以外の樹脂、好適には熱可塑性樹脂を配合することは可能であるが、その他の熱可塑性樹脂の配合量は、本発明の樹脂組成物から得た樹脂成形品の生分解性に実質的に影響を与えない様に、樹脂成分全容量に対し、２０質量％以下とすることが好ましく、より好ましくは１０質量％以下であり、特に好ましくは、これらのその他の熱可塑性樹脂は配合しない態様である。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチル－１－ペンテン、エチレン－環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体の金属塩（アイオノマー）、エチレン－アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン－メタクリル酸アルキルエステル共重合体、マレイン酸変性ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン等の官能基含有ポリオレフィン系樹脂；ナイロン－６、ナイロン－６，６、ナイロン－６，１０、ナイロン－６，１２等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート及びその共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル系樹脂、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル系樹脂等の熱可塑性ポリエステル系樹脂；芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート等のポリカーボネート樹脂；アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アクリロニトリル－スチレン（ＡＳ）共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）共重合体等のポリスチレン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリ塩化ビニル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテル系樹脂等が挙げられる。

[0112] （重質炭酸カルシウム粒子）

本発明の樹脂組成物中には、生分解性樹脂と共に、重質炭酸カルシウム粒

子が配合されるが、この重質炭酸カルシウムとは、以下に示す様な天然炭酸カルシウムを機械的に粉砕・加工して得られるものであって、化学的沈殿反応等によって製造される合成炭酸カルシウムとは明確に区別されるものである。

[0113] 本明細書において重質炭酸カルシウムとは、方解石（石灰石、大理石等）、貝殻、サンゴ等の天然炭酸カルシウムを粉砕、分級したものを指す。重質炭酸カルシウムの原料である石灰石は、日本国内に高純度なものが豊富に産出し、経済的に入手できる。

[0114] 生分解性樹脂として、乳酸とヒドロキシアルカン酸とを含む多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを用いる場合、重質炭酸カルシウム粒子と共に併用することで、マトリックスとなる生分解性樹脂である多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーと当該重質炭酸カルシウム粒子表面との間に未接着で微細な空隙を多数形成されること、またこの様な界面の空隙に水分が入り込むと重質炭酸カルシウムからアルカリ成分が溶出すること等によって、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの生分解性が促進される。

[0115] 重質炭酸カルシウムの粉砕方法は、湿式、乾式どちらを選択しても良いが、経済的な観点で、脱水、乾燥工程等が不要な乾式粉砕が有利である。粉砕機に関しても特に限定されず、衝撃式粉砕機、ボールミル等の粉砕メディアを用いた粉砕機、ローラーミル等が使用できる。

[0116] 分級も空気分級、湿式サイクロン、デカンター等を利用した分級で良く、表面処理は粉砕前、粉砕中、分級前、分級後何れの工程で行っても良いが、好ましくは、分級前に表面処理した方が効率的に粒度分布のシャープなものが得られる。また、表面処理剤の一部を粉砕前や粉砕中に粉砕助剤として添加し、残りを後の工程で添加して表面処理を行っても良い。

[0117] また、重質炭酸カルシウム粒子の分散性又は反応性を高めるために、重質炭酸カルシウム粒子の表面を予め表面改質しておいても良い。表面改質法としては、プラズマ処理等の物理的な方法や、カップリング剤や界面活性剤で表面を化学的に表面処理するもの等が例示できる。カップリング剤としては

、例えば、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等が挙げられる。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の何れのものであっても良く、例えば、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩等が挙げられる。

[0118] 重質炭酸カルシウム粒子としては、その平均粒子径が、１．０μｍ以上１．０μｍ以下が好ましく、１．０μｍ以上３．０μｍ以下がより好ましい。特に、その粒径分布において、粒子径５０．０μｍ以上の粒子を含有しないことが好ましい。他方、粒子が細かくなり過ぎると、前述した生分解性樹脂と混練した際に粘度が著しく上昇し、成形品の製造が困難になる虞がある。そのため、その平均粒子径は１．０μｍ以上とすることが好ましい。なお、本明細書において述べる無機物質粉末（重質炭酸カルシウム粒子）の平均粒子径は、ＪＩＳ　Ｍ－８５１１に準じた空気透過法による比表面積の測定結果から計算した値をいう。測定機器としては、例えば、島津製作所社製の比表面積測定装置ＳＳ－１００型を好ましく用いることができる。

[0119] 平均粒子径が１０．０μｍよりも大きくなると、例えば、当該組成物を用いてシート状の成形品を形成した場合に、その成形品の層厚にもよるが、成形品表面より重質炭酸カルシウム粒子が突出して、当該重質炭酸カルシウム粒子が脱落したり、表面性状や機械的強度等を損なう虞がある。

[0120] 本発明において使用される重質炭酸カルシウム粒子としては、例えば、合成法による軽質炭酸カルシウム等とは異なり、粒子形成が粉砕処理によって行われたことに起因する、表面の不定形性、比表面積の高さが、特に重要である。生分解性樹脂組成物中に配合された重質炭酸カルシウム粒子がこの様に不定形性、比表面積の高さを有するため、マトリックスを構成する生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子との界面においては、成形時に特に延伸等の処理を加えなくとも、成形品の成形当初から、生分解性樹脂が重質炭酸カルシウム粒子表面に未接着で微細な空隙が多数形成される、乃至は接着が非常に弱い部分が多数存在する状態となる。

[0121] この様な理由から、重質炭酸カルシウム粒子の比表面積（ＢＥＴ比表面積

）としては、０．１ｍ^2／ｇ以上１０．０ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは０．２ｍ^2／ｇ以上５．０ｍ^2／ｇ以下、さらに好ましくは１．０ｍ^2／ｇ以上３．０ｍ^2／ｇ以下であることが望まれる。ここでいうＢＥＴ吸着法とは窒素ガス吸着法によるものである。比表面積がこの範囲内にあると、得られる成形品において、上記した理由から生分解性樹脂が、生分解反応の起点となる表面を多く有することとなり、自然環境下における生分解性が良好に促進される一方で、重質炭酸カルシウム粒子を配合することによる樹脂組成物の加工性の低下も生じない。なお、重質炭酸カルシウム粒子の比表面積（ＢＥＴ比表面積）は、実施例に示した方法で特定される。

[0122] また、重質炭酸カルシウム粒子の不定形性は、粒子形状の球形化の度合いが低いことで表すことができ、具体的には、真円度が０．５０以上０．９５以下、より好ましくは０．５５以上０．９３以下、さらに好ましくは０．６０以上０．９０以下であることが望まれる。本発明においては使用される重質炭酸カルシウム粒子の真円度が範囲内にあると、マトリックスを構成する生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子との界面においては、未接着で微細な空隙が多数形成される、乃至は接着が非常に弱い部分が多数存在する状態が形成されやすく、自然環境下における生分解性を高める上で好適なものとなる一方で、製品としての機械的強度や成形加工性も適度なものとなる。

[0123] なお、ここで、真円度とは、（粒子の投影面積）／（粒子の投影周囲長と同一周囲長を持つ円の面積）で表されるものである。真円度の測定方法は特に限定されないが、例えば、顕微鏡写真から粒子の投影面積と粒子の投影周囲長とを測定し、各々（Ａ）と（ＰＭ）とし、粒子の投影周囲長と同一周囲長を持つ円の半径を（ｒ）とすると、

$$PM = 2\pi r \qquad (1)$$

であり、粒子の投影周囲長と同一周囲長を持つ円の面積を（Ｂ）とすると、

$$B = \pi r^2 \qquad (2)$$

である。（１）式を変形すると、

$$r = PM / 2\pi \qquad (3)$$

となるから、（２）式に（３）式を代入すると、

$B = \pi \times (PM / 2\pi)^2$ （４）

となり、真円度＝Ａ／Ｂ＝Ａ×４π／（ＰＭ）^{2}

となる。測定する粒子は、粉末の粒度分布を代表する様に、サンプリングを行う。測定粒子の数が多い程、測定値の信頼性は増すが、測定時間も考慮して、一般に１００個程度の粒子の平均値で表すものとされており、本明細書においても１００個の粒子の平均値とした。これらの測定は走査型顕微鏡や実体顕微鏡等で得られる各粒子の投影図を一般に商用されている画像解析ソフトによって真円度を求めることが可能である。

[0124] さらに本発明の樹脂組成物において含まれる重質炭酸カルシウム粒子は、成形品の状態においては、その粒子表面が部分的に酸化され、一部に酸化カルシウムの組成を含むものとなっていることが好ましい。この酸化の度合いとしては特に限定されるものではないが、粒子表面の比較的少ない部分、例えば粒子の体積の２％よりも充分に小さな割合であっても、生分解性を促進させる効果が見られるので、過剰な酸化は必要ではない。なお、この様な成形品中に含まれる重質炭酸カルシウム粒子の表面の部分酸化は、成形に使用する重質炭酸カルシウム粒子に予め別途熱処理等を施す等を行う必要は特になく、生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子とを混合溶融して成形品を製造する際に、当該重質炭酸カルシウム粒子が受ける熱履歴により表面の酸化が生じ得る。なお、粒子表面における酸化による酸化カルシウムの生成については、例えば、ＪＩＳ　Ｒ　９０１１：２００６に規定されるＥＤＴＡ滴定法、過マンガン酸カリウム滴定法等によって確認、定量可能である。なお、その表面が部分酸化された重質炭酸カルシウム粒子における酸化カルシウムの含量は極微量であるため、後述する、本発明の樹脂組成物に配合される酸化カルシウムの含量に影響を与えない。つまり、本発明の樹脂組成物における酸化カルシウムの含量には、重質炭酸カルシウム粒子の部分酸化によって生じた酸化カルシウムの含量は含まれない。

[0125] 本発明の樹脂組成物に含まれる生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子との配合比（質量％）は、生分解性樹脂：重質炭酸カルシウム粒子＝５０：

５０～１０：９０の比率であれば特に限定されないが、４０：６０～２０：８０の比率であることが好ましく、４０：６０～２５：７５の比率であることがさらに好ましい。生分解性樹脂と重質炭酸カルシウム粒子との配合比において、重質炭酸カルシウム粒子の割合が５０質量％より低いものであると、重質炭酸カルシウム粒子を配合したことによる生分解性樹脂成形品の所定の質感、耐衝撃性等の物性が得られないものとなり、一方９０質量％よりも高いものであると、押出成形、射出成形等による成形加工が困難となるためである。

[0126] 生分解性樹脂として、乳酸とヒドロキシアルカン酸とを含む多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを用いる場合、本発明の樹脂組成物に含まれる多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーと、重質炭酸カルシウム粒子との配合比（質量％）は、多元ヒドロキシアルカン酸コポリマー：重質炭酸カルシウム粒子＝５０：５０～１０：９０の比率であれば特に限定されないが、４０：６０～２０：８０の比率であることが好ましく、４０：６０～２５：７５の比率であることがさらに好ましい。多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーと重質炭酸カルシウム粒子との配合比において、重質炭酸カルシウム粒子の割合が５０質量％より低いと、樹脂組成物を用いて得られる成形品の所定の質感、耐衝撃性等の物性が得られず、また経済性が劣るものとなり、一方９０質量％より高いと、押出成形、射出成形等による成形加工が困難となるためである。

[0127] 本発明の樹脂組成物に含まれる生分解性樹脂及び重質炭酸カルシウム粒子の総量は、特に限定されないが、樹脂組成物に対し、好ましくは９５．０質量％以上９９．５質量％以下、より好ましくは９６．５質量％以上９９．５質量％以下である。

[0128] （酸化カルシウム）

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含む。本発明においては、かかる量の酸化カルシウムを配合することで、水分含量が高い生分解性樹脂含有組成物において、

成形時の生分解性樹脂の加水分解を抑制できる。さらに、かかる量の酸化カルシウムは、生分解性樹脂含有組成物に含まれる重質炭酸カルシウム粒子の作用を損ない難く、該組成物から得られた樹脂成形品の生分解性は良好である。

[0129] 酸化カルシウムの含量の下限は、樹脂組成物に対し、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．８質量％以上である。かかる量の酸化カルシウムを配合することで、成形時の生分解性樹脂の加水分解をより抑制できる。

[0130] 酸化カルシウムの含量の上限は、樹脂組成物に対し、好ましくは３．５質量％以下、より好ましくは２．０質量％以下である。かかる量の酸化カルシウムを配合することで、本発明の樹脂組成物から得られる樹脂成形品の機械的特性が均一となりやすくなる。

[0131] 生分解性樹脂と酸化カルシウムとの質量比は、特に限定されないが、本発明の効果が奏されやすいという観点から、生分解性樹脂：酸化カルシウム＝９９．５：０．５～９６．５：３．５が好ましく、９９．２：０．８～９８．０：２．０がより好ましい。

[0132] 酸化カルシウムの形状や粒子径は特に限定されない。酸化カルシウムとして、例えば、平均粒子径が、好ましくは０．１μｍ以上２０．０μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以上１０．０μｍ以下のものを使用できる。

[0133] （水分）

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物に対し、０．２質量％以上の水分を含む。生分解性樹脂含有組成物は、水分含量が高いと生分解性樹脂の加水分解が促進し、樹脂組成物の成形性等が損なわれる結果、成形品を安定的に生産できなかったり、成形品の強度にばらつきが生じたりするという問題がある。しかし、本発明によれば、生分解性樹脂含有組成物中の水分含量が高くとも、酸化カルシウムの作用により、成形時の生分解性樹脂の加水分解が抑制される。

[0134] 水分含量の下限は、樹脂組成物に対し、好ましくは０．２質量％以上、よ

り好ましくは０．５質量％以上である。本発明によれば、この様に高い含量の水分が含まれていても成形時の生分解性樹脂の加水分解が抑制され得る。

[0135] 水分含量の上限は、樹脂組成物に対し、好ましくは３．０質量％以下、より好ましくは２．０質量％以下である。水分含量は過度ではないことが好ましい。

[0136] 本発明の樹脂組成物に含まれる水分の由来は特に限定されない。例えば、成形環境における大気中の水分、樹脂組成物の材料（樹脂等）に不可避的に含まれる水分、重質炭酸カルシウム粒子表面に吸着した水分等が挙げられる。従って、本発明によれば、例えば、高湿度環境下（０℃以上５０℃以下、相対湿度７５％ＲＨ以上）においても、成形時の生分解性樹脂の加水分解を抑制しつつ、樹脂組成物の成形が可能である。

[0137] （その他の添加剤）

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、補助剤としてその他の添加剤を配合することも可能である。その他の添加剤としては、例えば、可塑剤、重質炭酸カルシウム粒子以外の充填剤、色剤、滑剤、カップリング剤、流動性改良材、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、安定剤、帯電防止剤、発泡剤等を配合しても良い。これらの添加剤は、単独で用いても良く、２種以上を併用しても良い。また、これらは、後述の混練工程において配合しても良く、混練工程の前に予め樹脂組成物に配合していても良い。本発明の樹脂組成物において、これらのその他の添加剤の添加量は、上記した生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子との配合による所望の効果を阻害しない限り特に限定されないが、例えば、樹脂組成物全体の質量を１００％とした場合に、その他の添加剤はそれぞれ０質量％以上５質量％以下程度の割合で、かつ当該その他の添加剤全体で１０質量％以下となる割合で配合されることが望まれる。

[0138] 以下に、これらのうち、重要と考えられるものについて例を挙げて説明するが、これらに限られない。

[0139] 可塑剤としては、上記生分解性樹脂として、例えば、結晶化度の高いポリ

Ｌ－乳酸又はポリＤ－乳酸を主成分として用いた場合に、その加工性や、得られる成形品の柔軟性を付与するために添加され得る。例えば、乳酸、重量平均分子量３，０００以下程度の乳酸オリゴマー、分岐状ポリ乳酸（例えば、国際公開ＷＯ２０１０／０８２６３９号明細書等を参照。）等が挙げられる。

[0140] 重質炭酸カルシウム粒子以外の充填剤としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、チタン、鉄、亜鉛等の炭酸塩（重質炭酸カルシウムを除く）、硫酸塩、珪酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、酸化物、若しくはこれらの水和物の粉末状のものが挙げられ、具体的には、例えば、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ、アルミナ、クレー、タルク、カオリン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、硫酸バリウム、珪砂、カーボンブラック、ゼオライト、モリブデン、珪藻土、セリサイト、シラス、亜硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、チタン酸カリウム、ベントナイト、黒鉛等が挙げられる。これらは合成のものであっても天然鉱物由来のものであっても良い。

[0141] 色剤としては、公知の有機顔料又は無機顔料あるいは染料の何れをも用いることができる。具体的には、アゾ系、アンスラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオオサジン系、ペリノン系、キノフタロン系、ペリレン系顔料等の有機顔料や群青、酸化チタン、チタンイエロー、酸化鉄（弁柄）、酸化クロム、亜鉛華、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

[0142] 滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、複合型ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪族アルコール系滑剤、ステアロアミド、オキシステアロアミド、オレイルアミド、エルシルアミド、リシノールアミド、ベヘンアミド、メチロールアミド、メチレンビスステアロアミド、メチレンビスステアロベヘンアミド、高級脂肪酸のビスアミド酸

、複合型アミド等の脂肪族アマイド系滑剤、ステアリン酸－ｎ－ブチル、ヒドロキシステアリン酸メチル、多価アルコール脂肪酸エステル、飽和脂肪酸エステル、エステル系ワックス等の脂肪族エステル系滑剤、脂肪酸金属石鹸系滑剤等を挙げることができる。

[0143] 酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ペンタエリスリトール系酸化防止剤が使用できる。より具体的には亜リン酸エステル、リン酸エステル等のリン系酸化防止剤が好ましく用いられる。亜リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、等の亜リン酸のトリエステル、ジエステル、モノエステル等が挙げられる。

[0144] リン酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、２－エチルフェニルジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらリン系酸化防止剤は単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。

[0145] フェノール系の酸化防止剤としては、α－トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンＥ、ｎ－オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネイト、２－ｔ－ブチル－６－（３’－ｔ－ブチル－５’－メチル－２’－ヒドロキシベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル）フェノール、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネイトジエチルエステル、及びテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル］メタン等が例示され、これらは単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0146] 難燃剤としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン系難燃剤、ある

いはリン系難燃剤や金属水和物等の非リン系ハロゲン系難燃剤を用いることができる。ハロゲン系難燃剤としては、具体的には例えば、ハロゲン化ビスフェニルアルカン、ハロゲン化ビスフェニルエーテル、ハロゲン化ビスフェニルチオエーテル、ハロゲン化ビスフェニルスルフォン等のハロゲン化ビスフェノール系化合物、臭素化ビスフェノールＡ、臭素化ビスフェノールＳ、塩素化ビスフェノールＡ、塩素化ビスフェノールＳ等のビスフェノール－ビス（アルキルエーテル）系化合物等が、またリン系難燃剤としては、トリス（ジエチルホスフィン酸）アルミニウム、ビスフェノールＡビス（ジフェニルホスフェート）、リン酸トリアリールイソプロピル化物、クレジルジ２、６－キシレニルホスフェート、芳香族縮合リン酸エステル等が、金属水和物としては、例えば、アルミニウム三水和物、二水酸化マグネシウム又はこれらの組み合わせ等がそれぞれ例示でき、これらは単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。難燃助剤として働き、より効果的に難燃効果を向上させることが可能となる。さらに、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等の酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等を難燃助剤として併用することも可能である。

[0147] 発泡剤は、溶融混練機内で溶融状態にされている原料である樹脂組成物に混合し、又は圧入し、固体から気体、液体から気体に相変化するもの、又は気体そのものであり、主として発泡シートの発泡倍率（発泡密度）を制御するために使用される。原料となる樹脂組成物に溶解した発泡剤は、常温で液体のものは樹脂温度によって気体に相変化して溶融樹脂に溶解し、常温で気体のものは相変化せずそのまま溶融樹脂に溶解する。溶融樹脂に分散溶解した発泡剤は、溶融樹脂を押出ダイからシート状に押出した際に、圧力が開放されるのでシート内部で膨張し、シート内に多数の微細な独立気泡を形成して発泡シートが得られる。発泡剤は、副次的に原料樹脂組成物の溶融粘度を下げる可塑剤として作用し、原料樹脂組成物を可塑化状態にするための温度を低くする。

[0148] 発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフロオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、パーフルオロシクロブタン等のハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス；水等が挙げられる。

[0149] 成形工程において発泡剤に含まれる発泡剤の含有量は生分解性樹脂、重質炭酸カルシウム粒子の量等に応じて、適宜設定することができ、樹脂組成物の全質量に対して０．０４質量％以上５．００質量％以下の範囲とすることが好ましい。

[0150] ＜本発明の樹脂組成物の製造方法＞

本発明の樹脂組成物は、上記の成分を公知の方法によって、必要に応じ、混合、撹拌等することで得られる。

[0151] 酸化カルシウムの添加は、樹脂組成物中の酸化カルシウムの最終濃度が０．５質量％以上３．５質量％以下となる量で配合できれば、添加の方法や条件は特に限定されない。生分解性樹脂、重質炭酸カルシウム粒子、酸化カルシウムの混合順序も特に限定されない。

[0152] 作業のしやすさから、本発明の樹脂組成物におけるベース樹脂である生分解性樹脂に重質炭酸カルシウム粒子を加えた後、酸化カルシウムが添加されることが好ましい。通常、酸化カルシウムを添加後、樹脂組成物中の酸化カルシウムの濃度が均一となる様に、生分解性樹脂や、重質炭酸カルシウム粒子と共に撹拌される。

[0153] 生分解性樹脂、重質炭酸カルシウム粒子、及び酸化カルシウムの混合は、成形方法（押出成形、射出成形、真空成形等）に応じて適宜設定して良く、

例えば、成形機にホッパーから投入する前に生分解性樹脂、重質炭酸カルシウム粒子、及び酸化カルシウムを混練溶融しても良く、成形機と一体で成形と同時に生分解性樹脂、重質炭酸カルシウム粒子、及び酸化カルシウムを混練溶融しても良い。溶融混練は、生分解性樹脂に重質炭酸カルシウム粒子及び酸化カルシウムを均一に分散させる傍ら、高い剪断応力を作用させて混練することが好ましく、例えば二軸混練機で混練することが好ましい。

[0154] 本発明の樹脂組成物の形態は特に限定されず、ペレットとして調製しても良いが、ペレットとして調製せずにそのまま成形工程に供しても良い。加工や扱いの容易さから、本発明の樹脂組成物の形態はペレットであることが好ましい。

[0155] 本発明の樹脂成形体がペレットの形態である場合、ペレットの形状は特に限定されず、例えば、円柱、球形、楕円球状等のペレットを成形しても良い。ペレットを得るための造粒操作は、当業者が通常用いる手順又は装置によって行われ得る。例えば、二軸押出機等を用いて生分解性樹脂を溶融させながら、重質炭酸カルシウム粒子及びその他の添加剤を投入して溶融混練し、ストランド形状に押出して冷却後ペレタイザーによってペレットを作製する等すれば良い。この様に作製したペレットは充分に乾燥して水分を除去した後、射出成形等に用いることができる。

[0156] ペレットのサイズは、形状に応じて適宜設定すれば良いが、例えば、球形ペレットの場合、直径１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であって良い。楕円球状のペレットの場合、縦横比０．１以上１．０以下の楕円状とし、縦横１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であって良い。円柱ペレットの場合は、直径１ｍｍ以上１０ｍｍ以下の範囲内、長さ１ｍｍ以上１０ｍｍ以下の範囲内であって良い。これらの形状は、混練工程後、常法に従って成形させて良い。

[0157] ＜樹脂成形品＞

本発明の樹脂成形品は、本発明の樹脂組成物を用いて任意の形態に成形された成形品である。

[0158] 本発明の樹脂成形品の形状等は特に限定されず、各種の形態のものであっ

ても良いが、例えば、フィルム、シート、食品用容器及びその他の容器体、あるいは、比較的短期間で廃棄される、日用品、自動車用部品、電気・電子部品、建築部材等の分野における消耗品等の各種成形品として成形され得る。

[0159] 本発明の樹脂成形品の肉厚としても特に限定されるものではなく、その成形品の形態に応じて、薄肉のものから厚肉のものまで種々のものであり得るが、例えば、肉厚４０μｍ以上５，０００μｍ以下、より好ましくは肉厚５０μｍ以上１，０００μｍ以下である成形品が示される。この範囲内の肉厚であれば、成形性、加工性の問題なく、偏肉を生じることなく均質で欠陥のない成形品を形成することが可能である。

[0160] 特に、成形品の形態が、印刷用シート、又は包装用シートである場合には、より好ましくは、肉厚５０μｍ以上１，０００μｍ以下、さらに好ましくは肉厚５０μｍ以上４００μｍ以下であることが望ましい。この様な範囲内の肉厚を有するシートであれば、一般的な印刷・情報用、及び包装用の用途の紙あるいは合成紙に代えて、好適に使用できるものである。

[0161] また、成形品の形態が、真空成形用シートである場合には、より好ましくは、肉厚３００μｍ以上２，０００μｍ以下、さらに好ましくは肉厚５００μｍ以上１，０００μｍ以下であることが望ましい。この様な範囲内の肉厚を有するシートであれば、その後の真空成形によっても、充分な機械的強度を有して、表面性状等に優れた二次成形体を加工性良く得ることができる。

さらに、成形品の形態が、インフレーション成形によるフィルムである場合には、より好ましくは、肉厚１０μｍ以上２００μｍ以下、さらに好ましくは肉厚３０μｍ以上１００μｍ以下であることが望ましい。この様な範囲内の肉厚を有するフィルムに成形すると、充分な機械的強度と柔軟性とを有し、かつ表面性状等にも優れた成形品とすることができる。

[0162] 本発明の樹脂成形品の一実施態様においては、成形品を構成する部材が、積層構造を有するもの（すなわち積層体）であっても良い。本発明の樹脂組成物より形成される成形品は、良好な機械的強度、柔軟性、耐熱性及び生分

解性等を有するものとなるが、表面に、含有成分非移行性、耐擦傷性、光沢性、ヒートシール性等の種々の機能性を持たせる目的のため、積層体においては、本発明の樹脂組成物からなる層の少なくとも一方の表面を、表面層により被覆してなる態様とし得る。この様な表面層の好ましい例として、生分解性樹脂からなる表面層（生分解性樹脂のみが含まれる表面層）が挙げられる。

[0163] なお、本発明の樹脂組成物よりなる層の両面を被覆する場合において、それぞれの面に配置される表面層としては、同一のものであっても、異なるものであっても良い。さらに、この様な表面層と本発明の樹脂組成物よりなる層との間に別の単一又は複数の中間層を設けることも可能である。この様な表面層を構成する素材としては、付与しようとする機能等に応じて、種々のものを用いることができるため特に限定されるものではないが、例えば、添加物を有さない乃至は添加物の配合量が非常に低い生分解性樹脂、特にポリ乳酸、あるいはポリオレフィン樹脂、さらに、無添加ポリプロピレンフィルム層や無添加ポリエチレンフィルム層等の石油系合成樹脂である態様が例示できる。これらの表面層の肉厚としては、本発明の樹脂組成物よりなる層の肉厚に比べて充分に薄いものであって良く、例えば、肉厚１μｍ以上４０μｍ以下、さらに好ましくは肉厚２μｍ以上１５μｍ以下程度のものとすることができる。

[0164] 本発明の樹脂組成物よりなる層の少なくとも一方の表面を、表面層により被覆する方法としても特に限定されるものではなく、例えば、インフレーション成形等により別途調製した表面層用のフィルムを、本発明の樹脂組成物よりなる層の一方の面又は両面に、ラミネート加工により被着させる方法や、あるいは、従来公知の様に、２色乃至多色ダイを用いて、本発明の樹脂組成物と共に、これら表面層用の生分解性組成物と共押出しすることにより積層シートとするといった方法を用いることが可能である。

[0165] ＜樹脂成形品の製造方法＞

本発明の樹脂成形品の製造方法は、成形対象として、本発明の樹脂組成物

（すなわち、生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含み、かつ、樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含む樹脂組成物）を用いる点以外は、通常の方法を使用することができる。本発明の樹脂組成物を調製後、該樹脂組成物を任意の方法で成形することで樹脂成形品を得ることができる。

[0166] 本発明の樹脂成形品の製造方法において、成形工程の開始時点における樹脂組成物の水分含量は０．２質量％以上（好ましくは０．２質量％以上３．０質量％以下）である。

[0167] 本発明において、「成形工程の開始時点」とは、本発明の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を構成する各材料が、成形機に投入される直前（好ましくは投入される３０分以内、より好ましくは投入される１０分以内）を意味する。

[0168] 上記の通り、本発明においては、酸化カルシウムの作用により、成形時の生分解性樹脂の加水分解が抑制される。従って、本発明によれば、例えば、成形工程の開始時点における樹脂組成物の水分含量が高いだけではなく、成形工程が高湿度環境下にあっても、成形時の生分解性樹脂の加水分解が抑制され得る。

[0169] 本発明において、「高湿度環境」とは、例えば、０℃以上５０℃以下、相対湿度７５％ＲＨ以上（好ましくは７５％ＲＨ以上９８％ＲＨ以下）の環境を意味する。例えば、本発明の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を構成する各材料を成形機に投入する直前において、該樹脂組成物又は材料が接する環境が上記の様な高湿度環境であっても良い。

[0170] 樹脂組成物から樹脂成形品を得る方法は、任意の成形方法を採用できる。例えば、射出成形法、発泡射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、インフレーション成形法、プレス成形法、カレンダー成形法、真空成形法、さらに、インモールド成形法、ガスプレス成形法、２色乃至多色成形法、サンドイッチ成形法等公知の任意の成形方法を採用することができる。さらにまた、本発明の樹脂組成物が発泡剤を含有し、発泡体である態様

の成形品を得る場合においても、所望の形状に成形できるものであれば発泡体の成形方法として従来公知の、例えば、射出発泡，押出発泡，発泡ブロー等の液相発泡法、あるいは、例えば、ビーズ発泡，バッチ発泡、プレス発泡、常圧二次発泡等の固相発泡法の何れを用いることも可能である。

[0171] 成形時における成形温度は、その成形方法や使用する生分解性樹脂の種類等によっても異なるため、樹脂の種類に応じて適宜設定でき、例えば、溶融混練温度１４０℃以上２２０℃以下、より好ましくは１６０℃以上２００℃以下の温度範囲で成形するのが望ましい。この様な温度範囲においては、生分解性樹脂を変質させることなく良好な形状追従性を持って成形することができる。

[0172] 通常、生分解性樹脂の溶融混練時に、温度上昇に伴い水分の存在下で加水分解が促進する。この結果、樹脂組成物から得られる樹脂成形品には強度のばらつきや低下が生じる傾向があった。しかし、本発明によれば、酸化カルシウムの作用により、水分の存在下であっても加水分解が抑制され、樹脂成形品の強度のばらつきや低下が生じ難い。

[0173] 本発明の成形品の製造方法の具体的な好ましい一態様は、本発明の樹脂組成物を、二軸押出機により１４０℃以上２２０℃以下、より好ましくは１６０℃以上２００℃以下で溶融混練後、Ｔダイにてシート状（無延伸シート状）に成形する成形品の製造方法が示される。

[0174] 本発明の成形品の製造方法の具体的な好ましい別の一態様は、本発明の樹脂組成物を、二軸押出機により１４０℃以上２２０℃以下、より好ましくは１６０℃以上２００℃以下で溶融混練後、金型温度２０℃以上１１０℃以下で成形する成形品の製造方法が示される。

[0175] なお、上述した様に、本発明の成形品の成形においては他の樹脂組成物との多層化も可能であり、目的に応じて、本発明の樹脂組成物からなる層の片面、両面に他の樹脂組成物を適用することができ、あるいは逆に他の樹脂組成物からなる層の片面、両面に本発明の樹脂組成物を適用することもできる。

[0176] さらに、シート状、フィルム状に成形する際においては、その成形時あるいはその成形後に一軸方向又は二軸方向に、乃至は、多軸方向（チューブラー法による延伸等）に延伸することが可能であるが、本発明においては、無延伸乃至は実質的に無延伸である様な不可避的な弱延伸である態様が望ましい。この様な無延伸乃至は実質的に無延伸である状態において、本発明の成形品は、充分な機械的強度を有する一方で、良好な生分解性が得られる。

[0177] なお、本発明において生分解性樹脂として代表的に用いられ得る結晶性のポリ乳酸（ポリＬ－乳酸又はポリＤ－乳酸）は、ガラス転移温度が５７℃以上６０℃以下と比較的高いことからも明らかな通り、主鎖が剛直であり、結晶化速度が遅い。従って、延伸操作を伴わない射出成形においては、金型温度を結晶化に最適な９０℃以上１００℃以下に設定（高温金型）しても半溶融状態のままである。金型温度を室温近傍に設定（低温金型）することにより冷却・固化されるものの、結晶化度は極めて低く、耐熱性に劣るものしか得られない。

[0178] 一方、本発明の樹脂組成物においては、生分解性樹脂に対して、重質炭酸カルシウム粒子が高配合量で混合されており、例えば、生分解性樹脂として結晶性のポリ乳酸（ポリＬ－乳酸又はポリＤ－乳酸）を主成分と用いた場合でも、高温金型でも充分に硬化し、また低温金型においても結晶化度は高くなり、従来の結晶性ポリ乳酸を主成分としたものに比べて、重質炭酸カルシウム粒子が高配合量で配合されていることも加わって、耐熱性が高くなる。このため、冷却に充分な時間をとる必要がなく、成形サイクルが短くなり生産性が向上する。

実施例

[0179] 以下本発明を、実施例に基づき具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本明細書に開示され、また添付の請求の範囲に記載された、本発明の概念及び範囲の理解を、容易なものとする上で、特定の態様及び実施形態の例示の目的のためにのみ記載するのであって、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0180] ＜参考試験１＞

以下の方法で、生分解性樹脂を含む製品の生分解性を高める上で、重質炭酸カルシウム粒子を用いることの有用性を確認した。

[0181] 参考試験１においては、以下の成分を材料として用いた。

[0182] （樹脂成分（Ｐ））

Ｐ１－１： ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１３０，０００、融点：１７２℃）

Ｐ１－２： ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１７０，０００、融点：１７８℃）

Ｐ１－３： ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：８０，０００、融点：１６７℃）

Ｐ１－４： ポリＤ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：２３０，０００、融点：１８２℃）

Ｐ１－５：ポリＤＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１５０，０００）

Ｐ１－６：ポリ乳酸マルチブロックコポリマー（重量平均分子量Ｍｗ：７０，０００、融点：１４０℃）

Ｐ１－７：ポリグリコール酸（重量平均分子量Ｍｗ：２００，０００、融点：２２８℃）

[0183] （無機物質粉末（Ｉ））

Ｉ１－１：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：２．２μｍ、ＢＥＴ比表面積：１．０m^2／ｇ、真円度：０．８５

Ｉ１－２：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．１μｍ、ＢＥＴ比表面積：３．２m^2／ｇ、真円度：０．５５

Ｉ１－３：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：３．６μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．６m^2／ｇ、真円度：０．９

Ｉ１－４：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：８．０μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．３m^2／ｇ、真円度：０．９３

Ｉ１－ａ：軽質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．５μｍ、ＢＥＴ比表面

積：０．１ｍ^2／ｇ、真円度：１．０

Ｉ１－ｂ：タルク粒子　平均粒径：３．３μｍ、ＢＥＴ比表面積：１２．０ｍ^2／ｇ、真円度：０．４９

[0184]（可塑剤（Ｍ））

分岐状ポリ乳酸

[0185]＜実施例１－１＞

樹脂成分として上記ポリＬ－乳酸Ｐ１－１を、無機物質粉末として上記重質炭酸カルシウム粒子Ｉ１－１を、さらに上記可塑剤として分岐状ポリ乳酸Ｍを、表１に示す配合割合において用いた。なお、表１において各成分の数値は質量部の値である。各成分を、二軸スクリューを装備した押出成形機（東洋精機製作所製Ｔダイ押出成形装置（φ２０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝２５））に投入し、１７５℃の温度で混練し、ペレット化した。得られたペレットを１７５℃で射出成形して金型温度６０℃で保持して容器状の成形体を得た。その結果、離型性は良好であった。また、得られたペレットを用いて１８０℃でＴダイを通して厚み３ｍｍのシート、及び厚み２００μｍのフィルムを作製した。得られたシート、及びフィルムから作成した試験片を用いてアイゾット衝撃試験、酵素分解性試験、海水分解性試験を行った。得られた結果を表１に示す。

[0186]＜実施例１－２～１－１２、比較例１－１～１－４＞

樹脂組成物中における各成分の種類及び量をそれぞれ、下記表１に示す様に変更する以外は実施例１－１と同様にして、厚み３ｍｍのシート、及び厚み２００μｍのフィルムを作製し、同様にアイゾット衝撃試験、酵素分解性試験、海水分解性試験を行った。得られた結果を表１に示す。

[0187]＜評価方法＞

以下の実施例及び比較例においての各物性値はそれぞれ以下の方法により評価されたものである。

[0188]（粒子の比表面積）

マイクロトラック・ベル社製、ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉを用い、窒素ガ

ス吸着法によって求めた。

[0189] （粒子の平均粒径）

島津製作所社製の比表面積測定装置ＳＳ－１００型を用い、ＪＩＳ　Ｍ－８５１１に準拠して空気透過法による比表面積の測定結果から計算した。

[0190] （粒子の真円度）

粉末の粒度分布を代表する様に、１００個の粒子のサンプリングを行い、光学顕微鏡を用いて得たこれらの各粒子の投影図を粒子の画像を市販の画像解析ソフトを用いて画像解析することによって真円度を求めた。測定原理としては、粒子の投影面積と粒子の投影周囲長とを測定し、各々（Ａ）と（ＰＭ）とし、粒子の投影周囲長と同一周囲長を持つ円の半径を（ｒ）とすると、

ＰＭ＝２πｒ　　（１）

であり、粒子の投影周囲長と同一周囲長を持つ円の面積を（Ｂ）とすると、

Ｂ＝πｒ^2　　（２）

である。（１）式を変形すると、ｒ＝ＰＭ／２π　　（３）

となるから、（２）式に（３）式を代入すると、

Ｂ＝π×（ＰＭ／２π）^{2}　　（４）

となり、真円度＝Ａ／Ｂ＝Ａ×４π／（ＰＭ）^{2}

を求めるものである。

[0191] （重量平均分子量（Ｍｗ））

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による標準ポリスチレン値に換算した。測定機器は、検出器；示差屈折計　島津ＲＩＤ－６Ａ、ポンプ；島津ＬＣ－１０ＡＴ、カラム；東ソーＴＳＫｇｅｌＧ２０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌＧ３０００ＨＸＬとＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎＨＸＬ－Ｌを直列に接続したものを使用した。溶離液にはクロロホルムを使用し、温度４０℃、流速１．０ｍｌ／分、濃度１ｍｇ／ｍｌの試料を１０μｌ注入した。

[0192] （アイゾット衝撃強度）

アイゾット衝撃試験は、ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準拠して、幅１０ｍｍ及び厚み３ｍｍの試験片を用いて、室温（２３℃±１℃）中、ノッチありの条件で行った。

[0193] （酵素分解性試験）

ＣＬＥ酵素液の作製と分解液の作製；

ｐＨ７の６０ｍｍｏｌ／ｌリン酸緩衝液１０ｍｌに、ＣＬＥ酵素液（リパーゼ活性６５３Ｕ／ｍｌを示すＣｒｙｐｔｏｃｏｃｃｕｓ　ｓｐ．　Ｓ－２由来リパーゼ（独立行政法人酒類総合研究所：特開２００４－７３１２３））４８μｌを添加して分解液を作製した。なお、リパーゼ活性は基質としてパラニトロフェニルラウレートを用いて測定した。ここで、リパーゼ活性の１Ｕとは１μｍｏｌ／ｍｉｎのパラニトロフェノールをパラニトロフェニルラウレートから遊離させたときの酵素量で定義される。

酵素分解性試験；

各実施例及び比較例で作製されたフィルム（３０ｍｍ×３０ｍｍ）と、上記分解液１０ｍｌを２５ｍｌのバイアル瓶内に入れ、５８℃、１００ｒｐｍで７日間振とうさせた。なお、ｐＨの極端な低下を避けるため、７日間を２日、２日、３日に分け、それぞれ分解液を交換して行った。７日後、フィルムを取り出し４５℃オーブンで一晩乾燥させ、重量を測定した。フィルムの分解率は｛（初期のフィルム重量）－（７日後のフィルム重量）／初期のフィルム重量｝×１００で求めた。

[0194] （海水分解性試験）

人工海水の作製；

ドライタイプの人工海水（ジェックス株式会社製）３６ｇを水道水１Ｌに溶解して人工海水を作製した。

海水分解性試験；

各実施例及び比較例で作製されたフィルム（３０ｍｍ×３０ｍｍ）と、上記人工海水１０ｍｌを２５ｍｌのバイアル瓶内に入れ、５８℃、１００ｒｐｍで７日間振とうさせた。７日後、フィルムを取り出し４５℃オーブンで一

晩乾燥させ、重量を測定した。フィルムの分解率は｛（初期のフィルム重量）－（７日後のフィルム重量）／初期のフィルム重量｝×１００で求めた。

[0195] （引張弾性率及び伸び）

シートの引張試験は、（株）東洋精機製作所製、ストログラフを用いて、２３℃の温度で行った。試験片の形状としては、ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１７のダンベル状３号形試験片を用いた。延伸速度は２００ｍｍ／分であった。

得られた応力－歪曲線より、引張弾性率及び伸びを測定した。

[0196] （生分解性）

各実施例及び比較例で作製されたフィルム乃至シート（３０ｍｍ×３０ｍｍ）を、室温（２５℃±５℃）下に汲み置きした海水１０ｍｌと共に２５ｍｌのバイアル瓶内に入れ、１月間放置した後に、フィルム乃至シートの状態観察を目視にて行い、以下の評価基準によって評価した。

○：フィルム乃至シートが分解されている。

△：フィルム乃至シートが部分的に分解されている。

×：フィルム乃至シートに変化は見られない。

[0197]

[表1]

	樹脂成分（P）	無機物質粉末（I）	可塑剤（M）	アイゾット衝撃試験（kJ／m^2）	酵素分解性試験（%）	海水分解性試験（%）
実施例１－１	Ｐ１－１／４０	Ｉ１－１／６０	１	５．３	７８	６３
実施例１－２	Ｐ１－１／２０	Ｉ１－１／８０	１	５．４	８０	６５
実施例１－３	Ｐ１－１／１０	Ｉ１－１／９０	１	４．５	８１	６７
実施例１－４	Ｐ１－２／３０	Ｉ１－１／７０	１	５．３	７７	６１
実施例１－５	Ｐ１－３／３０	Ｉ１－１／７０	１	４．７	７６	６０
実施例１－６	Ｐ１－４／３０	Ｉ１－１／７０	１	４．９	７３	５８
実施例１－７	Ｐ１－５／３０	Ｉ１－１／７０	１	４．８	７０	５７
実施例１－８	Ｐ１－６／３０	Ｉ１－１／７０	１	４．５	７４	５９
実施例１－９	Ｐ１－１／３０	Ｉ１－２／７０	１	５．３	７６	６１
実施例１－１０	Ｐ１－１／３０	Ｉ１－３／７０	１	５．０	７２	５７
実施例１－１１	Ｐ１－１／３０	Ｉ１－４／７０	１	４．８	７０	５５
実施例１－１２	Ｐ１－１／２８ Ｐ１－７／　２	Ｉ１－１／７０	１	５．５	７５	６０
比較例１－１	Ｐ１－１／　５	Ｉ１－１／９５	１	２．５	７９	６５
比較例１－２	Ｐ１－１／６０	Ｉ１－１／４０	１	５．１	４０	２５
比較例１－３	Ｐ１－１／４０	Ｉ１－ａ／６０	１	５．４	３５	１８
比較例１－４	Ｐ１－１／２０	Ｉ１－ｂ／８０	１	５．４	３６	１９

[0198] 重質炭酸カルシウム粒子配合熱可塑性樹脂組成物の実施例１－１～１－１２においては、何れも良好な成形性を有し、強度的に良好な成形品が得られたことがわかる。また、生分解性に関しても、比較例１－２、１－３、１－４と比べ、生分解特性が向上していることが明らかであった。

[0199] ＜参考試験２＞

以下の方法で、生分解性樹脂として多元ヒドロキシアルカン酸コポリマー（Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ））を用い、かつ、生分解性樹脂を含む製品の生分解性を高める上で、重質炭酸カルシウム粒子を用いることの有用性を確認した。

[0200] 参考試験２においては、以下の成分を材料として用いた。

[0201] （樹脂成分（Ｐ））

Ｐ２－１：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率８０モル％）

Ｐ２－２：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率７０モル％）

Ｐ２－３：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率５０モル％）

Ｐ２－４：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率３０モル％）

Ｐ２－５：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率２０モル％）

Ｐ２－ａ：ポリＬ－乳酸

Ｐ２－ｂ：ポリ３－ヒドロキシ酪酸

[0202]（炭酸カルシウム（Ｉ））

Ｉ２－１：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：２．２μｍ、ＢＥＴ比表面積：１．０ｍ^2／ｇ、真円度：０．８５

Ｉ２－２：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．１μｍ、ＢＥＴ比表面積：３．２ｍ^2／ｇ、真円度：０．５５

Ｉ２－３：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：３．６μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．６ｍ^2／ｇ、真円度：０．９０

Ｉ２－ａ：軽質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．５μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．１ｍ^2／ｇ、真円度：１．００

[0203]＜比較例２－１～２－７＞

樹脂中における乳酸分率が異なる樹脂Ｐ２－１～Ｐ２－５並びにＰ２－ａ及びＰ２－ｂをそれぞれ用い、インフレーションフィルム押出ライン（６０ｍｍの円形ダイ、１．２ｍｍのダイギャップ、３０ｍｍのネジ直径、Ｌ／Ｄ比＝３０）にて厚さ３０μｍのフィルムを作成した。フィルムは、２．５のＢＵＲ（ブローアップ比）で処理した。なお、押出機において、各区域の温度は１６０℃～１８０℃に設定し、回転数は２０ｒｐｍに維持した。

得られたフィルムの引張弾性率、伸び、生分解性の評価結果を表２に示す。

表２に示す通り、Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）における乳酸分率が２０～８０％の範囲では柔軟性は充分なものとなり、実用上良好な伸びが示されたが、比較例２－１では伸びが低く脆いものであった。また生分解性としては、何れも不十分なものであった。

[0204]＜実施例２－１～２－９＞

樹脂中における乳酸分率が異なる樹脂Ｐ２－３、Ｐ２－４、Ｐ２－５をそれぞれ用い、これに炭酸カルシウム（Ｉ）として表２に示す通り添加して、上記比較例２－１～２－７と同様に、インフレーションフィルム押出ライン（６０ｍｍの円形ダイ、１．２ｍｍのダイギャップ、３０ｍｍのネジ直径、Ｌ／Ｄ比＝３０）にて厚さ３０μｍのフィルムを作成した。フィルムは３．０のＢＵＲ（ブローアップ比）で処理した。なお、押出機において、各区域の温度は１６０℃～１８０℃に設定し、回転数は２０ｒｐｍに維持した。

得られたフィルムの引張弾性率、伸び、生分解性の評価結果を表２に示す。

表２に示す様に、実施例２－１～２－９に係るものにおいては何れも柔軟性は充分なものとなり、実用上良好な伸びが示され、また生分解性としても充分なものとなった。

[0205] ＜実施例２－１０～２－１１及び比較例２－８＞

炭酸カルシウム（Ｉ）をそれぞれＩ２－２、Ｉ２－３、Ｉ２－ａに代える以外は、実施例２－１と同様にして、インフレーション法により厚さ３０μｍのフィルムを作成した。

得られたフィルムの引張弾性率、伸び、生分解性の評価結果を表２に示す。

表２に示す様に、実施例２－１０、２－１１に係るものにおいては何れも柔軟性、生分解性ともに良好な結果が得られた。これに対し、炭酸カルシウム（Ｉ）として軽質炭酸カルシウム粒子を配合した比較例２－８のものでは、成形性が著しく劣り、均一なフィルムの作成は困難であった。

[0206]

[表2]

	樹脂組成		炭酸カルシウム	引張弾性率	伸び	生分解性
	樹脂成分	乳酸（モル%）	3-ヒドロキシ酪酸（モル%）	炭酸カルシウム	配合量（質量%）	(MPa)	(%)	
比較例2—1	P2—a	100	0	—	0	3600	20	×
比較例2—2	P2—1	80	20	—	0	3300	100	×
比較例2—3	P2—2	70	30	—	0	2800	120	×
比較例2—4	P2—3	50	50	—	0	2500	150	×
比較例2—5	P2—4	30	70	—	0	2200	200	×
比較例2—6	P2—5	20	80	—	0	1900	250	△
比較例2—7	P2—b	0	100	—	0	1500	300	△
実施例2—1	P2—3	50	50	I2—1	50	2600	145	○
実施例2—2	P2—3	50	50	I2—1	55	2700	140	○
実施例2—3	P2—3	50	50	I2—1	60	2800	140	○
実施例2—4	P2—4	30	70	I2—1	50	2400	190	○
実施例2—5	P2—4	30	70	I2—1	55	2500	180	○
実施例2—6	P2—4	30	70	I2—1	60	2600	180	○
実施例2—7	P2—5	20	80	I2—1	50	2000	240	○
実施例2—8	P2—5	20	80	I2—1	55	2100	230	○
実施例2—9	P2—5	20	80	I2—1	60	2200	230	○
実施例2—10	P2—3	50	50	I2—2	50	2700	145	○
実施例2—11	P2—3	50	50	I2—3	50	2700	140	○
比較例2—8	P2—3	50	50	I2—a	50	フィルム作成不可		

[0207] ＜比較例２－９～２－１５＞

樹脂中における乳酸分率が異なる樹脂Ｐ２－１～Ｐ２－５並びにＰ２－ａ及びＰ２－ｂをそれぞれ用い、二軸押出機により１８０℃の温度でＴダイに

て厚さ５００μｍのシートに成形後、さらに３５０℃の熱板温度で、浅皿状の容器体への真空成形を行った。

得られた成形体の引張弾性率、伸び、生分解性の評価結果を表３に示す。

表３に示す様に、生分解性は、何れも不十分なものであった。

[0208] ＜実施例２－１２～２－２０及び比較例２－１６～２－１８＞

樹脂中における乳酸分率が異なる樹脂Ｐ２－１、Ｐ２－２、Ｐ２－３及びＰ２－ａをそれぞれ用い、これに炭酸カルシウム（Ｉ）として重質炭酸カルシウム粒子Ｉ２－１を表３に示す通り添加して、上記比較例２－９～２－１５と同様に、二軸押出機により１８０℃の温度でＴダイにて厚さ５００μｍのシートに成形後、さらに３５０℃の熱板温度で、浅皿状の容器体への真空成形を行った。

得られた成形体の引張弾性率、伸び、生分解性の評価結果を表３に示す。

表３に示す様に、実施例２－１２～２－２０に係るものにおいては何れも柔軟性は充分なものとなり、実用上良好な伸びが示され、また生分解性としても充分なものとなった。

[0209]

[表3]

	樹脂組成			炭酸カルシウム配合量（質量%）	引張弾性率（MPa）	伸び（%）	生分解性
	樹脂成分	乳酸（モル%）	3-ヒドロキシ酪酸（モル%）				
比較例2-9	P2-a	100	0	0	3600	20	×
比較例2-10	P2-1	80	20	0	3300	100	×
比較例2-11	P2-2	70	30	0	2800	120	×
比較例2-12	P2-3	50	50	0	2500	150	×
比較例2-13	P2-4	30	70	0	2200	200	×
比較例2-14	P2-5	20	80	0	1900	250	△
比較例2-15	P2-b	0	100	0	1500	300	△
比較例2-16	P2-a	100	0	20	3700	20	×
比較例2-17	P2-a	100	0	30	3800	15	△
比較例2-18	P2-a	100	0	40	3900	10	△
実施例2-12	P2-1	80	20	30	3400	100	○
実施例2-13	P2-1	80	20	40	3500	100	○
実施例2-14	P2-1	80	20	60	3600	100	○
実施例2-15	P2-2	70	30	30	2900	110	○
実施例2-16	P2-2	70	30	40	3000	110	○
実施例2-17	P2-2	70	30	60	3100	100	○
実施例2-18	P2-3	50	50	30	2600	140	○
実施例2-19	P2-3	50	50	40	2700	140	○
実施例2-20	P2-3	50	50	60	2800	130	○

[0210] 生分解性樹脂として多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを用いた場合であっても、重質炭酸カルシウム粒子配合熱可塑性樹脂組成物の実施例においては、何れも良好な成形性を有し、強度的に良好な成形品が得られたことが

わかる。

[0211] ＜試験１＞

参考試験１に記載した方法を基礎として、さらに所定量の酸化カルシウムを配合した樹脂組成物（ペレット）を作製し、各種評価を行った。酸化カルシウムの代わりに、酸化カルシウム同様に脱水作用を有することが知られるシリカゲルを用いた試験もあわせて行った。

[0212] なお、表４中、「樹脂成分（Ｐ）」及び「無機物質粉末（Ｉ）」の項目に示した数値は、樹脂成分と無機物質粉末の質量比を意味する。例えば、「Ｐ１－１／４０」かつ「Ｉ１－１／６０」とは、樹脂成分Ｐ１－１：無機物質粉末Ｉ１－１＝４０：６０の質量比で使用したことを意味する。

[0213] 試験１においては、以下の成分を材料として用いた。

[0214] （樹脂成分（Ｐ））

Ｐ１－１：ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１３０，０００、融点：１７２℃）

Ｐ１－２：ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１７０，０００、融点：１７８℃）

Ｐ１－３：ポリＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：８０，０００、融点：１６７℃）

Ｐ１－４：ポリＤ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：２３０，０００、融点：１８２℃）

Ｐ１－５：ポリＤＬ－乳酸（重量平均分子量Ｍｗ：１５０，０００）

Ｐ１－６：ポリ乳酸マルチブロックコポリマー（重量平均分子量Ｍｗ：７０，０００、融点：１４０℃）

[0215] （無機物質粉末（Ｉ））

Ｉ１－１：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：２．２μｍ、ＢＥＴ比表面積：１．０m^2／ｇ、真円度：０．８５

Ｉ１－ａ：軽質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．５μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．１m^2／ｇ、真円度：１．０

[0216] （脱水剤（Ｄ））

Ｄ１：酸化カルシウム

Ｄ２：シリカゲル

[0217] （水分含量（Ｗ））

各成分を混合後、ＪＩＳ　Ｋ０１１３：２００５　電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則に準拠して、樹脂組成物中の水分含量を調整した。

[0218] （実施例及び比較例）

参考試験１と同様の方法で、表４に示す成分を含む樹脂成形品（シート、及びフィルム）から作成した試験片を作製した。これらを用いて、各物性値を参考試験１と同様に測定した。その結果を表４に示す。

[0219]

[表4]

	樹脂成分(P)	無機物質粉末(I)	(P)及び(I)の総量(質量%)	脱水剤(D)	脱水剤含量(質量%)	水分含量(W)(質量%)	アイゾット衝撃試験(kJ／m²)	酵素分解性試験(%)	海水分解性試験(%)
実施例3－1	P1－1／40	I1－1／60	98.9	D1	0.6	0.5	5.4	78	63
実施例3－2	P1－1／20	I1－1／80	98.9	D1	0.6	0.5	5.5	80	65
実施例3－3	P1－1／10	I1－1／90	98.9	D1	0.6	0.5	4.6	81	67
実施例3－4	P1－1／40	I1－1／60	96.5	D1	3.0	0.5	5.2	78	63
実施例3－5	P1－1／20	I1－1／80	96.5	D1	3.0	0.5	5.3	80	65
実施例3－6	P1－1／10	I1－1／90	96.5	D1	3.0	0.5	4.4	81	67
比較例3－1	P1－1／40	I1－1／60	98.9	D2	0.6	0.5	3.6	78	62
比較例3－2	P1－1／20	I1－1／80	98.9	D2	0.6	0.5	3.6	80	64
比較例3－3	P1－1／10	I1－1／90	98.9	D2	0.6	0.5	3.4	81	67
比較例3－4	P1－1／40	I1－1／60	96.5	D2	3.0	0.5	3.6	78	63
比較例3－5	P1－1／20	I1－1／80	96.5	D2	3.0	0.5	3.6	80	65
比較例3－6	P1－1／10	I1－1／90	96.5	D2	3.0	0.5	3.4	81	66
比較例3－7	P1－1／40	I1－1／60	99.5	なし	0	0.5	3.9	78	63
比較例3－8	P1－1／40	I1－a／60	98.9	D1	0.6	0.5	3.9	78	62
比較例3－9	P1－1／60	I1－1／40	98.9	D1	0.6	0.5	3.9	69	50
比較例3－10	P1－1／40	I1－1／60	99.3	D1	0.2	0.5	3.9	78	63
比較例3－11	P1－1／40	I1－1／60	95.5	D1	4.0	0.5	3.8	78	62

[0220] 表４に示される通り、本発明の樹脂組成物から得られた樹脂成形品は、アイゾット衝撃試験における数値が高く、樹脂成形品の強度に優れることがわかる。このことは、成形時において生分解性樹脂の加水分解が抑制されたことによると推察された。

[0221] また、本発明の樹脂組成物から得られた樹脂成形品は、各種分解性試験の結果も良好であり、生分解性が損なわれることはなかった。

[0222] 上記の効果は、本発明の樹脂組成物の要件を満たさない樹脂組成物から得られた樹脂成形品においては認められなかった。

[0223] 特に、酸化カルシウムと同様に脱水作用を有することが知られるシリカゲルを用いると、樹脂成形品の強度が劣り、成形時において生分解性樹脂の加水分解が抑制されていないことが推察された。

[0224] なお、データは示していないが、樹脂として、Ｐ１－１の代わりに、Ｐ１－２乃至Ｐ１－６を用いた場合であっても、Ｐ１－１を用いた場合と同様の結果が得られた。

[0225] ＜試験２＞

参考試験２に記載した方法を基礎として、さらに所定量の酸化カルシウムを配合した樹脂組成物（ペレット）を作製し、各種評価を行った。酸化カルシウムの代わりに、酸化カルシウム同様に脱水作用を有することが知られるシリカゲルを用いた試験もあわせて行った。

[0226] なお、表５及び６中、「樹脂成分（Ｐ）」及び「炭酸カルシウム（Ｉ）」の項目に示した数値は、樹脂成分と無機物質粉末の質量比を意味する。例えば、「Ｐ２－３／５０」かつ「Ｉ２－１／５０」とは、樹脂成分Ｐ２－３：無機物質粉末Ｉ２－１＝５０：５０の質量比で使用したことを意味する。

[0227] 試験２においては、以下の成分を材料として用いた。

[0228] （樹脂成分（Ｐ））

Ｐ２－１：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率８０モル％）

Ｐ２－２：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率７０モル％）

Ｐ２－３：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率５０モル％）

Ｐ２－４：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率３０モル％）

Ｐ２－５：Ｐ（ＬＡ－ｃｏ－３ＨＢ）（乳酸分率２０モル％）

Ｐ２－ａ：ポリＬ－乳酸

Ｐ２－ｂ：ポリ３－ヒドロキシ酪酸

[0229]（炭酸カルシウム（Ｉ））

Ｉ２－１：重質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：２．２μｍ、ＢＥＴ比表面積：１．０m^2／ｇ、真円度：０．８５

Ｉ２－ａ：軽質炭酸カルシウム粒子　平均粒径：１．５μｍ、ＢＥＴ比表面積：０．１m^2／ｇ、真円度：１．００

[0230]（脱水剤（Ｄ））

Ｄ１：酸化カルシウム

Ｄ２：シリカゲル

[0231]（実施例及び比較例）

炭酸カルシウムの有無に応じた参考試験２と同様の方法で、表５及び６に示す成分を含む樹脂成形品（フィルム又は浅皿状の容器体）を作製した。これらを用いて、各物性値を参考試験２と同様に測定した。その結果を表５（樹脂成形品としてフィルムを成形した結果）及び表６（樹脂成形品として浅皿状の容器体を成形した結果）に示す。

[0232]

[表5]

	樹脂成分（P）	樹脂組成		炭酸カルシウム（I）	（P）及び（I）の総量（質量%）	脱水剤（D）	脱水剤含量（質量%）	水分含量（W）（質量%）	引張弾性率（MPa）	伸び（%）	生分解性
		乳酸（モル%）	3-ヒドロキシ酪酸（モル%）								
実施例4－1	P2－3／50	50	50	I2－1／50	98．9	D1	0．6	0．5	2900	160	○
実施例4－2	P2－3／40	50	50	I2－1／60	98．9	D1	0．6	0．5	3000	150	○
実施例4－3	P2－3／30	50	50	I2－1／70	98．9	D1	0．6	0．5	3100	140	○
実施例4－4	P2－3／50	50	50	I2－1／50	96．5	D1	3．0	0．5	3000	160	○
実施例4－5	P2－3／40	50	50	I2－1／60	96．5	D1	3．0	0．5	3100	150	○
実施例4－6	P2－3／30	50	50	I2－1／70	96．5	D1	3．0	0．5	3200	140	○
比較例4－1	P2－3／50	50	50	I2－1／50	98．9	D2	0．6	0．5	2400	130	○
比較例4－2	P2－3／40	50	50	I2－1／60	98．9	D2	0．6	0．5	2500	120	○
比較例4－3	P2－3／30	50	50	I2－1／70	98．9	D2	0．6	0．5	2600	110	○
比較例4－4	P2－3／50	50	50	I2－1／50	96．5	D2	3．0	0．5	2400	130	○
比較例4－5	P2－3／40	50	50	I2－1／60	96．5	D2	3．0	0．5	2500	120	○
比較例4－6	P2－3／30	50	50	I2－1／70	96．5	D2	3．0	0．5	2600	110	○
比較例4－7	P2－3／40	50	50	I2－1／60	99．5	なし	0	0．5	2500	120	○
比較例4－8	P2－3／40	50	50	I2－a／60	98．9	D1	0．6	0．5	2600	130	×
比較例4－9	P2－3／100	50	50	I2－1／ 0	98．9	D1	0．6	0．5	2600	130	×
比較例4－10	P2－3／40	50	50	I2－1／60	99．3	D1	0．2	0．5	2500	120	○
比較例4－10	P2－3／40	50	50	I2－1／60	95．5	D1	4．0	0．5	2600	130	○

[0233] [表6]

	樹脂成分（P）	樹脂組成		炭酸カルシウム（I）	（P）及び（I）の総量（質量%）	脱水剤（D）	脱水剤含量（質量%）	水分含量（W）（質量%）	引張弾性率（MPa）	伸び（%）	生分解性
		乳酸（モル%）	3－ヒドロキシ酪酸（モル%）								
実施例5－1	P2－3／50	50	50	I2－1／50	98.9	D1	0.6	0.5	3000	160	○
実施例5－2	P2－3／40	50	50	I2－1／60	98.9	D1	0.6	0.5	3100	150	○
実施例5－3	P2－3／30	50	50	I2－1／70	98.9	D1	0.6	0.5	3200	140	○
実施例5－4	P2－3／50	50	50	I2－1／50	96.5	D1	3.0	0.5	3100	160	○
実施例5－5	P2－3／40	50	50	I2－1／60	96.5	D1	3.0	0.5	3200	150	○
実施例5－6	P2－3／30	50	50	I2－1／70	96.5	D1	3.0	0.5	3300	140	○
比較例5－1	P2－3／50	50	50	I2－1／50	98.9	D2	0.6	0.5	2500	130	○
比較例5－2	P2－3／40	50	50	I2－1／60	98.9	D2	0.6	0.5	2600	130	○
比較例5－3	P2－3／30	50	50	I2－1／70	98.9	D2	0.6	0.5	2700	120	○
比較例5－4	P2－3／50	50	50	I2－1／50	96.5	D2	3.0	0.5	2500	110	○
比較例5－5	P2－3／40	50	50	I2－1／60	96.5	D2	3.0	0.5	2600	120	○
比較例5－6	P2－3／30	50	50	I2－1／70	96.5	D2	3.0	0.5	2700	110	○
比較例5－7	P2－3／40	50	50	I2－1／60	99.5	なし	0	0.5	2600	100	○
比較例5－8	P2－3／40	50	50	I2－a／60	98.9	D1	0.6	0.5	2700	110	×
比較例5－9	P2－3／100	50	50	I2－1／ 0	98.9	D1	0.6	0.5	2700	120	×
比較例5－10	P2－3／40	50	50	I2－1／60	99.3	D1	0.2	0.5	2600	120	○
比較例5－11	P2－3／40	50	50	I2－1／60	95.5	D1	4.0	0.5	2700	130	○

[0234] 表５及び６に示される通り、本発明の樹脂組成物から得られた樹脂成形品は、引張弾性率や伸びの値が高く、樹脂成形品の強度に優れることがわかる。このことは、成形時において生分解性樹脂の加水分解が抑制されたことによると推察された。

[0235] また、本発明の樹脂組成物から得られた樹脂成形品は、生分解性試験の結果も良好であり、生分解性が損なわれることはなかった。

[0236] 上記の効果は、本発明の樹脂組成物の要件を満たさない樹脂組成物から得られた樹脂成形品においては認められなかった。

[0237] 特に、酸化カルシウムと同様に脱水作用を有することが知られるシリカゲルを用いると、樹脂成形品の強度が劣り、成形時において生分解性樹脂の加水分解が抑制されていないことが推察された。

[0238] なお、データは示していないが、樹脂として、Ｐ２－３の代わりに、上記「（樹脂成分（Ｐ））」の項に示したＰ２－３以外の樹脂を用いた場合であっても、Ｐ２－３を用いた場合と同様の結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含む樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物に対し、０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含み、かつ、

前記樹脂組成物に対し、０．２質量％以上の水分を含む、

樹脂組成物。

[請求項2] 前記重質炭酸カルシウム粒子の平均粒子径が、１．０μｍ以上１０．０μｍ以下である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記重質炭酸カルシウム粒子のＢＥＴ比表面積が、０．１ｍ^2／ｇ以上１０．０ｍ^2／ｇ以下である、請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記重質炭酸カルシウム粒子の真円度が、０．５０以上０．９５以下である、請求項１から３の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項5] 重質炭酸カルシウム粒子がその表面部において部分酸化された、請求項１から４の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記生分解性樹脂が、ポリ乳酸を含む、請求項１から５の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記生分解性樹脂が、乳酸と、ポリヒドロキシアルカン酸との多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーを含む、請求項１から５の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記多元ヒドロキシアルカン酸コポリマーの乳酸分率が、２０モル％以上８０モル％以下である、請求項７に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記生分解性樹脂が、重量平均分子量（Ｍｗ）５０，０００以上３００，０００以下のポリＬ－乳酸を、前記生分解性樹脂全体の１０質量％以上１００質量％以下の割合で含む、請求項１から８の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項10] ペレットの形態である、請求項１から９の何れかに記載の樹脂組成

物。

[請求項11] 樹脂組成物を成形する成形工程を含み、

前記樹脂組成物が、生分解性樹脂と、重質炭酸カルシウム粒子とを、５０：５０～１０：９０の質量比で含み、かつ、

前記樹脂組成物が、前記樹脂組成物に対し０．５質量％以上３．５質量％以下の酸化カルシウムを含み、

前記成形工程の開始時点における樹脂組成物の水分含量が０．２質量％以上である、

樹脂成形品の製造方法。

[請求項12] 前記成形工程は、０℃以上５０℃以下、相対湿度７５％ＲＨ以上の環境である、請求項１１に記載の製造方法。

[請求項13] 延伸処理を含まない、請求項１１又は１２に記載の製造方法。

[請求項14] 前記成形工程が、二軸押出機により樹脂組成物を１４０℃以上２２０℃以下で溶融混練後、Ｔダイにてシート状に成形する工程を含む、請求項１１から１３の何れかに記載の製造方法。

[請求項15] 前記成形工程が、二軸押出機により樹脂組成物を１４０℃以上２２０℃以下で溶融混練後、金型温度２０℃以上１１０℃以下に保持された金型に注入して成形する工程を含む、請求項１１から１４の何れかに記載の製造方法。

[請求項16] 前記樹脂成形品が積層体であり、

前記積層体は、

前記樹脂組成物からなる樹脂層と、

前記樹脂層の少なくとも一方の表面を被覆する生分解性樹脂からなる表面層と、

を有する、請求項１１から１５の何れかに記載の製造方法。

[請求項17] 前記樹脂成形品が、シートである、請求項１１から１６の何れかに記載の製造方法。

[請求項18] 前記樹脂成形品が、容器体である、請求項１１から１６の何れかに

記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/025916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B29B11/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C05L101/02(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, B29B7/48(2006.01)i, B29C48/08(2019.01)i, B29C48/305(2019.01)i, B29C48/40(2019.01)i
FI: C08L101/00, C08K3/26, C08L67/04, C08K3/22, B29B7/48, B29C48/08, B29C48/305, B32B27/36, B32B27/20 Z, B29C48/40, C08L101/16, C08L101/02 ZBP, B29B11/16

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. B29B11/16, B32B27/20, B32B27/36, C08L67/04, C08L101/00, C08L101/02, C08L101/16, C08K3/22, C08K3/26, B29B7/48, B29C48/08, B29C48/305, B29C48/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-144105 A (KAO CORP.) 02 July 2009, claims, paragraphs [0002], [0006], [0011]-[0015], [0026], examples	1-14, 16, 17 1-18
X Y	JP 10-59466 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 03 March 1998, claims, paragraphs [0003], [0005]-[0008], [0020], examples	1-13, 15, 17, 18 1-18
X Y	JP 2000-239508 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 05 September 2000, claims, paragraphs [0004], [0011], [0012], examples	1-13, 15, 17, 18 1-18
Y	JP 2009-292875 A (KOBAYASHI KK) 17 December 2009, claims, paragraphs [0001]-[0011], examples	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30.07.2020	11.08.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/025916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-273582 A (OKURA INDUSTRIAL CO., LTD.) 13 October 1998, claims, paragraphs [0002], [0013], [0016], examples	1-18
A	JP 2016-106171 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 16 June 2016, entire text	1-18
A	JP 2010-6885 A (ACHILLES CORP.) 14 January 2010, entire text	1-18
A	JP 2015-108160 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 June 2015, entire text	1-18
A	JP 2019-521238 A (OMYA INT AG) 25 July 2019, entire text	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/025916

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-144105 A	02.07.2009	(Family: none)	
JP 10-59466 A	03.03.1998	(Family: none)	
JP 2000-239508 A	05.09.2000	(Family: none)	
JP 2009-292875 A	17.12.2009	(Family: none)	
JP 10-273582 A	13.10.1998	(Family: none)	
JP 2016-106171 A	16.06.2016	US 2013/0316106 A1 entire text EP 2671921 A1 CN 103339195 A	
JP 2010-6885 A	14.01.2010	(Family: none)	
JP 2015-108160 A	11.06.2015	US 2013/0331493 A1 entire text EP 2679633 A1 CN 103384702 A KR 10-2014-0007859 A	
JP 2019-521238 A	25.07.2019	EP 3272799 A1 entire text CN 109496224 A KR 10-2019-0031269 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/025916

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29B 11/16(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i; B29B 7/48(2006.01)i; B29C 48/08(2019.01)i; B29C 48/305(2019.01)i; B29C 48/40(2019.01)i
FI: C08L101/00; C08K3/26; C08L67/04; C08K3/22; B29B7/48; B29C48/08; B29C48/305; B32B27/36; B32B27/20 Z; B29C48/40; C08L101/16; C08L101/02 ZBP; B29B11/16

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））

B29B11/16; B32B27/20; B32B27/36; C08L67/04; C08L101/00; C08L101/02; C08L101/16; C08K3/22; C08K3/26; B29B7/48; B29C48/08; B29C48/305; B29C48/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2009-144105 A (花王株式会社) 02.07.2009 (2009-07-02) 特許請求の範囲,[0002],[0006],[0011]-[0015],[0026],実施例	１－１４、１６、１７ １－１８
X Y	JP 10-59466 A (信越ポリマー株式会社) 03.03.1998 (1998-03-03) 特許請求の範囲,[0003],[0005]-[0008],[0020],実施例	１－１３、１５、１７、１８ １－１８
X Y	JP 2000-239508 A (三菱瓦斯化学株式会社) 05.09.2000 (2000-09-05) 特許請求の範囲,[0004],[0011],[0012],実施例	１－１３、１５、１７、１８ １－１８
Y	JP 2009-292875 A (株式会社コバヤシ) 17.12.2009 (2009-12-17) 特許請求の範囲,[0001]-[0011],実施例	１－１８

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
30.07.2020	11.08.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
三宅　澄也 4J 1201
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/025916

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 10-273582 A (大倉工業株式会社) 13.10.1998 (1998-10-13) 特許請求の範囲,[0002],[0013],[0016],実施例	1－18
A	JP 2016-106171 A (三菱化学株式会社) 16.06.2016 (2016-06-16) 全文	1－18
A	JP 2010-6885 A (アキレス株式会社) 14.01.2010 (2010-01-14) 全文	1－18
A	JP 2015-108160 A (東レ株式会社) 11.06.2015 (2015-06-11) 全文	1－18
A	JP 2019-521238 A (オムヤ インターナショナル アーゲー) 25.07.2019 (2019-07-25) 全文	1－18

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/025916

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-144105 A	02.07.2009	（ファミリーなし）	
JP 10-59466 A	03.03.1998	（ファミリーなし）	
JP 2000-239508 A	05.09.2000	（ファミリーなし）	
JP 2009-292875 A	17.12.2009	（ファミリーなし）	
JP 10-273582 A	13.10.1998	（ファミリーなし）	
JP 2016-106171 A	16.06.2016	US 2013/0316106 A1 全文 EP 2671921 A1 CN 103339195 A	
JP 2010-6885 A	14.01.2010	（ファミリーなし）	
JP 2015-108160 A	11.06.2015	US 2013/0331493 A1 全文 EP 2679633 A1 CN 103384702 A KR 10-2014-0007859 A	
JP 2019-521238 A	25.07.2019	EP 3272799 A1 全文 CN 109496224 A KR 10-2019-0031269 A	