

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203809 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/1539 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011213

(22) 国際出願日: 2024年3月22日(22.03.2024)

(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:

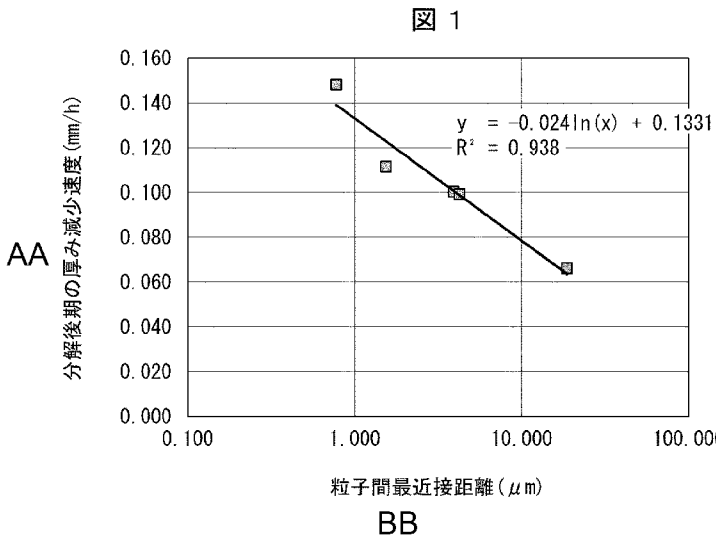
特願 2023-051976 2023年3月28日(28.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 将田 元春 (SHODA, Motoharu); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 卓磨 (KOBAYASHI, Takuma); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 史典 (KOBAYASHI, Fuminori); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 奈津美 (SATO, Natsumi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(54) Title: MOLDED BODY, DOWNHOLE TOOL MEMBER, AND DOWNHOLE TOOL

(54) 発明の名称: 成形体、ダウンホールツール部材およびダウンホールツール



AA Thickness reduction rate in late period of decomposition

BB Shortest interparticle distance

(57) Abstract: Provided is a molded body which retains tensile strength and has an improved thickness reduction rate after a reduction of 5 mm or more from the initial thickness. This molded body comprises a glycolic acid polymer, a cyclic ester, a basic metal oxide, and a carboxylic acid anhydride, wherein the content of the cyclic ester is 21 parts by mass or less when the total mass of the glycolic acid polymer, the cyclic ester, the basic metal oxide, and the carboxylic acid anhydride is taken as 100 parts by mass, and the basic metal oxide has a shortest interparticle distance of 9.1 μm or less.

[続葉有]

(74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z
O W O R L D P A T E N T & T
R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD
PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大
和南森町ビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 引張強度を維持しつつ、初期厚みから5 mm以上減少後における厚み減少速度が向上した成形体を提供する。本発明の成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含み、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物との質量の合計を100質量部としたときに、環状エステルの含有量が21質量部以下であり、塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が9.1 μm以下である。

明 細 書

発明の名称：

成形体、ダウンホールツール部材およびダウンホールツール

技術分野

[0001] 本発明は、グリコール酸重合体を含む組成物からなる成形体、当該成形体からなるダウンホールツール部材、および、当該ダウンホールツール部材を含むダウンホールツールに関する。

背景技術

[0002] グリコール酸重合体は高強度でありながら、加水分解性および分解性を有する分解性樹脂材料である。グリコール酸重合体は、その特性を活かし、骨固定材および縫合糸等の医療材料として使用されている。また、近年では、炭化水素資源の回収に使用されるダウンホールツールの部材として用途が拡大している。用途によってはさらなる分解速度が求められており、グリコール酸重合体の分解速度向上について様々な研究開発が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、グリコール酸重合体と、可塑剤と、分解促進剤とを含む組成物からなる成形体とすることにより、成形体の分解速度を向上できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2022／209885号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] グリコール酸重合体を含む樹脂組成物からなる成形体は、成形体の分解性および強度の観点から、ダウンホールツールまたはその部材の材料として有用である。ダウンホールツールまたはその部材でのグリコール酸重合体を含む成形体の使用においては、成形体の更なる分解速度向上が求められている。特に、厚み5mm超の成形体において、引張強度を維持しつつ、初期厚み

から5 mm以上減少した後における厚み減少速度の向上が求められている。

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献1に開示されている樹脂組成物からなる成形体では、初期厚みから5 mm以上減少した後の厚み減少速度が低下することが分かった。また、強度の観点からみると厚み減少速度の向上に伴い、引張強度が低下する傾向があることが分かった。

[0007] 本発明の一態様は、引張強度を維持しつつ、初期厚みから5 mm以上減少後における厚み減少速度が向上された成形体を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、組成物がグリコール酸重合体の他に、環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物を含むことによって、初期厚みから5 mm以上減少後における成形体の厚み減少速度が向上することを見出した。さらに、当該成形体の49℃における引張強度低下が抑制されていることも見出して本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の一態様に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、前記グリコール酸重合体と、前記環状エステルと、前記塩基性金属酸化物と、前記カルボン酸無水物との質量の合計を100質量部としたときに、前記環状エステルの含有量が21質量部以下であり、前記塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が9.1 μm以下であり、厚みまたは直径が5 mm超である。

[0010] 本発明の別の一態様に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、49℃の水中に保持したときに、初期厚みから5 mm以上厚みが減少した後における厚み減少速度が0.080 mm/h以上である。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、引張強度を維持しつつ、初期厚みから5 mm以上減少後における厚み減少速度が向上した成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施例15～18および比較例15に係る、塩基性金属酸化物

の粒子間最近接距離と成形体の分解後期の厚み減少速度の相関を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 〔成形体〕

本実施形態に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む組成物からなる。換言すれば、本実施形態に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体である。

[0014] （グリコール酸重合体）

本明細書において、グリコール酸重合体は、グリコール酸由来の繰り返し単位（ $-(O-CH_2-CO)-$ ）を含むポリマーを示す。グリコール酸重合体はグリコール酸の単独重合体（ポリグリコール酸（PGA））であってもよい。また、グリコール酸重合体はグリコール酸由来の繰り返し単位と他の単量体由来の繰り返し単位とを含む共重合体であってもよい。

[0015] グリコール酸重合体がグリコール酸の単独重合体である場合、当該グリコール酸重合体の重量平均分子量（Mw）は、成形体の強度が維持できる点および押出成形の点で、15万以上が好ましく、16万以上がより好ましく、17万以上がさらに好ましい。また、押出成形時または射出成形時の成形が容易となる点等で、当該グリコール酸重合体のMwは、50万以下が好ましく、45万以下がより好ましく、40万以下がさらに好ましい。

[0016] 以下、グリコール酸由来の繰り返し単位と他の単量体由来の繰り返し単位とを含む共重合体（以下、「グリコール酸共重合体」と示す。）について説明する。

[0017] （グリコール酸共重合体）

グリコール酸共重合体は、分解速度向上の点で、グリコール酸由来の繰り返し単位からなる直鎖状の高分子鎖Aが、該高分子鎖Aとは異なる高分子鎖Bに2以上化学結合してなる共重合体であってもよい。高分子鎖Aおよび高分子鎖Bについては後述する。

[0018] グリコール酸共重合体において、高分子鎖Aが、高分子鎖Bに2以上化学結合していればよく、高分子鎖Bにおける高分子鎖Aの結合位置は特に限定されない。例えば、当該共重合体は、高分子鎖Aが高分子鎖Bの主鎖の両末端に化学結合したトリブロック共重合体（「ABA型ブロック共重合体」、ただし、Aは高分子鎖A、Bは高分子鎖Bである。）であってもよく、2以上の高分子鎖Aが高分子鎖Bにグラフト結合したグラフト共重合体であってもよい。

[0019] グリコール酸共重合体を成形体としたときの分解時の厚み減少速度の向上効果がより優れることから、共重合体は、ABA型ブロック共重合体（ただし、Aは高分子鎖A、Bは高分子鎖Bである。）であることが好ましい。

[0020] また、グリコール酸共重合体において、高分子鎖Aと高分子鎖Bとがエステル結合により結合していることが好ましい。これにより、グリコール酸共重合体組成物を成形体としたときの分解時の厚み減少速度が向上しやすいという効果を奏する。

[0021] とりわけ、高分子鎖Bが高分子鎖Aよりも親水性または柔軟性の高いユニットである場合には、高分子鎖Aと高分子鎖Bとがエステル結合により結合していることが特に好ましい。具体的には、高分子鎖Bが高分子鎖Aよりも親水性または柔軟性の高いユニットである場合、高分子鎖A付近よりも高分子鎖B付近に水が浸透しやすくなり、高分子鎖Aと高分子鎖Bのエステル結合が高分子鎖A内のエステル結合よりも加水分解しやすくなる。つまり、高分子鎖Aと高分子鎖Bとの間のエステル結合が加水分解してグリコール酸共重合体が高分子鎖Aと高分子鎖Bとの間で切断されやすくなる。これによってその分子量が大きく低下することになるため、厚み減少速度が向上しやすくなる。

[0022] 以下に、グリコール酸共重合体を構成する高分子鎖Aおよび高分子鎖Bについて説明する。

[0023] （高分子鎖A）

高分子鎖Aの例として、グリコール酸単位からなる直鎖状の高分子鎖が挙

げられる。グリコール酸共重合体中の高分子鎖Aの1ブロックを構成するグリコール酸単位の数には特に限定されず、グリコール酸共重合体が高分子鎖Aに由来する分解性を発現できる範囲において、適宜決定することができる。

[0024] (高分子鎖B)

高分子鎖Bは、高分子鎖Aとは異なる高分子鎖である。例えば、高分子鎖Bは、ガラス転移温度(T_g)が45℃未満である高分子化合物に由来する高分子鎖であってもよい。また、高分子鎖Bは、重量平均分子量が1500以上250000以下である高分子化合物に由来する高分子鎖であってもよい。

[0025] 高分子鎖Bの由来となる高分子化合物(以下、「高分子化合物B」)のガラス転移温度は、グリコール酸共重合体のガラス転移温度を高分子鎖Aのみからなる重合体より低くする観点から、45℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましい。高分子鎖Bの由来となる高分子化合物のガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)法により測定することができる。

[0026] 高分子化合物Bの重量平均分子量は、成形体における分解時の厚み減少速度がより向上する観点から、2500以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましく、7500以上であることがさらに好ましい。また、成形体における強度がより向上する観点から、高分子化合物Bの重量平均分子量は、50000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましい。高分子化合物Bの重量平均分子量が50000以下であることは、グリコール酸共重合体重合時におけるグリコリドへの溶解性と、共重合反応性の制御という観点からも有利である。高分子化合物Bの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置を用いて測定することができる。

[0027] 高分子化合物Bは、重合開始剤として機能するために、高分子鎖Aを構成するグリコール酸単位と化学結合可能な官能基を2つ以上の末端に有し且つ当該特定の範囲の重量平均分子量および／またはガラス転移温度を有してい

る、ポリグリコール酸以外的高分子化合物であれば特に限定されない。

[0028] このような高分子化合物Bとして、例えば、当該特定の重量平均分子量およびガラス転移温度を有している、ポリオールを挙げることができる。ポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカプロラクトン、ポリジオキサノン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキサレート等が含まれる。「ポリオール」は、1種の繰り返し単位のみからなる単独重合体であってもよく、他の単量体由来の繰り返し単位をさらに含む共重合体であってもよい。

[0029] グリコール酸共重合体に親水性を付与することができることから、高分子化合物Bは、末端ヒドロキシ基を有する親水性多価アルコール系重合体であることが好ましい。当該末端ヒドロキシ基を有する親水性多価アルコール系重合体の例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール等が含まれる。

[0030] 本発明の一態様において、高分子化合物Bは、重量平均分子量3000以上50000以下である末端ヒドロキシ基を有する親水性多価アルコールであり得る。高分子化合物Bが重量平均分子量3000以上50000以下である末端ヒドロキシ基を有する親水性多価アルコールであることにより、グリコール酸共重合体において高分子鎖Bが有する親水性が発現されて、分解時の水との親和性が向上し、その結果、成形体における分解時の厚み減少速度がより向上するという効果を奏する。

[0031] 本発明の他の一態様において、高分子化合物Bは、重量平均分子量3000以上50000以下であるポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールであり得る。ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールは、ガラス転移温度が特に低く、また親水性も特に高い。このため、末端ヒドロキシ基を有する親水性多価アルコールがポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールであることにより、グリコール酸共重合体に柔軟性と親水性とを付与することができるという効果を奏する。

[0032] 本発明の他の一態様において、高分子化合物Bは、重量平均分子量7500以上50000以下であるポリエチレングリコールであり得る。高分子化合物Bが重量平均分子量7500以上50000以下であるポリエチレングリコールであることにより、成形体における分解時の厚み減少速度がより一層向上するという効果を奏する。

[0033] 高分子化合物Bは、単一の単量体由来の繰り返し単位のみからなる単独重合体であってもよく、他の単量体由来の繰り返し単位をさらに含む共重合体であってもよい。

[0034] 他の単量体としては、例えば、シュウ酸エチレン（1, 4-ジオキサネ-2, 3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）、カーボネート類（例えば、トリメチリンカーボネート等）、エーテル類（例えば、1, 3-ジオキサン等）、エーテルエステル類（例えば、ジオキサノン等）、アミド類（ ϵ -カプロラクタム等）等の環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレンエーテルグリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類と、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げることができる。

[0035] 他の単量体由来の繰り返し単位は、高分子化合物Bの物性を調整する観点から採用することができる。例えば、他の繰り返し単位の採用により、高分子化合物Bの水に対する親和性を調整することが可能である。高分子化合物Bにおける他の繰り返し単位の含有量は、高分子鎖Bによる所期の効果が十分に得られる範囲において、適宜決定することができる。例えば、高分子化合物Bにおける他の単量体由来の繰り返し単位の含有量は、50質量%以下

であってよく、好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下である。高分子化合物Bは、直鎖状であってもよく、他の高分子化合物がグラフト結合したグラフト共重合体であってもよい。

[0036] 高分子鎖Bは、分子内にエステル結合を有していてもよい。高分子鎖Bが分子内にエステル結合を有していることにより、高分子鎖B内でもエステル結合の加水分解による切断が生じるため、厚み減少速度がより向上しやすくなる。

[0037] グリコール酸共重合体において高分子鎖Bが有する親水性が十分に発現されて、成形体における分解時の厚み減少速度が向上することから、グリコール酸共重合体における高分子鎖Bの量は、質量比で、高分子鎖Aの総量100に対して0.5以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましい。また、グリコール酸共重合体の強度保持の観点から、グリコール酸共重合体における高分子鎖Bの量は、質量比で、高分子鎖Aの総量100に対して30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

[0038] グリコール酸重合体は、公知の方法により製造することが可能である。例えば、グリコール酸共重合体は、高分子鎖Bの由来となる高分子化合物Bを重合開始剤として用い、グリコール酸の二量体であるグリコリドを少量の触媒の存在下で、かつ溶剤が実質的には存在しない条件（すなわち塊状重合条件）において、開環重合させることにより好適に製造することができる。開環重合における反応温度は、グリコリドの開環重合が適切に進行する範囲で適宜決定することができ、例えば、140℃である。触媒の例には、有機カルボン酸スズ、ハロゲン化スズおよびハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒が含まれる。グリコール酸重合体は、市販品を使用してもよい。

[0039] （グリコール酸重合体の含有量）

本実施形態の組成物におけるグリコール酸重合体の含有量、すなわち本実施形態の成形体における、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物との合計を100質量部としたときのグリ

コール酸重合体の含有量は、50質量部以上97質量部以下であることが好ましい。グリコール酸重合体の含有量が50質量部以上であることは、当該組成物の引張強度を十分に確保する観点から好ましい。当該引張強度の向上の観点から、グリコール酸重合体の含有量は、55質量部以上であることがより好ましく、60質量部以上であることがさらに好ましい。また、後述の通り、環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物は、グリコール酸重合体に対して分解促進作用を有している。したがって、グリコール酸重合体の含有量が97質量部以下であることは、分解促進作用を有する化合物の含有量が相対的に増加することになるため、厚み減少速度を増加する観点から好ましい。当該厚み減少速度の増加の観点から、90質量部以下であることがより好ましく、80質量部以下であることがさらに好ましい。

[0040] (環状エステル)

本実施形態に係る組成物に含まれる環状エステルの例として、グリコリド、ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、ジグリコール酸無水物およびグルタル酸無水物等が挙げられる。中でも特に可塑化効果の高い、グリコリドまたは ϵ -カプロラクトンが好ましい。環状エステルは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0041] 本実施形態に係る組成物において、環状エステルのFedorsの溶解度パラメータと、グリコール酸重合体のFedorsの溶解度パラメータとの差の絶対値は、好ましくは $6.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、より好ましくは $5.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、さらに好ましくは $5.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下である。以下、「Fedorsの溶解度パラメータ」を「SP値」と略記する場合がある。環状エステルのSP値とグリコール酸重合体のSP値との差の絶対値が上記範囲であることによって、組成物は十分な可塑性を有する。

[0042] SP値は例えば、山本秀樹著「SP値 基礎・応用と計算方法」((株)情報機構発行(2005年)第66～67頁)により算定することができる

。より具体的には、下記式（１）に従い、対象化合物（グリコール酸重合体または環状エステル）のＳＰ値 δ （ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）を計算する。

$$\delta = (\Sigma E_{coh} / \Sigma V)^{1/2} \quad \dots \quad (1)$$

式（１）中、 ΣE_{coh} は、 E_{coh} （対象化合物の構成単位の凝集エネルギー密度（ cal/cm^3 ））の総和； ΣV は、 V （対象化合物の構成単位のマール分子容（ cm^3 ））を示す。

[0043] 上記組成物中に２種類以上の環状エステルが含まれる場合、少なくとも１種類の環状エステルのＳＰ値とグリコール酸重合体のＳＰ値との差の絶対値が $6.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。

[0044] 組成物に含まれる環状エステルの構造は、例えば、ガスクロマトグラフィー質量分析（ＧＣＭＳ分析）を行い、既知の化合物を標準資料とした比較により特定することができる。また、必要に応じてＮＭＲ測定およびＦＴ－ＩＲなどその他の分析方法も組み合わせて特定することができる。

[0045] 当該組成物における環状エステルの含有量は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物との合計を１００質量部としたときに好ましくは３質量部以上であり、より好ましくは５質量部以上であり、さらに好ましくは７質量部以上である。また、当該含有量は、２１質量部以下であり、好ましくは２０質量部以下であり、より好ましくは１８質量部以下であり、さらに好ましくは１７質量部以下である。環状エステルの含有量が当該範囲内であると、組成物のガラス転移温度（ T_g ）を十分に低下させ、組成物に十分な可塑性を付与することができ、かつ当該組成物の引張強度を十分に確保することができる。本発明の実施形態の一態様においては、当該組成物における環状エステルの含有量は、当該組成物１００質量％に対して、好ましくは３質量％以上であり、より好ましくは５質量％以上であり、さらに好ましくは７質量％以上である。また、当該含有量は、２１質量％以下であり、好ましくは２０質量％以下であり、より好ましくは１８質量％以下であり、さらに好ましくは１７質量％以下である。

[0046] 当該組成物における環状エステルの含有量は、仕込む材料の割合から算出

することができる。あるいは、例えば、GCMS分析によっても測定することができる。ガスクロマトグラフィ（GC）測定の一例を以下に示す。

試料の調製方法：

約100mgの組成物に、p-クロロベンゾフェノン含有脱水DMSO（0.4mg/2mL）を加え、160℃において約10分で加熱溶解させる。室温まで冷却した後、溶液をろ過する。得られたろ液についてガスクロマトグラフィ（GC）測定を行う。

測定条件：

装置：島津製作所GC-2010

カラム：RESTEK Rxi-5ms

カラム温度：150℃にて5分間保持→20℃/分で昇温→270℃にて3分間保持

インジェクション温度：180℃。

[0047]（塩基性金属酸化物）

本実施形態に係る組成物に含まれる塩基性金属酸化物の例として、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化銅が挙げられる。中でも、強塩基金属酸化物は母材の高分子自体を分解させてしまうため、弱塩基金属酸化物または両性金属酸化物である酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛であることが好ましい。また、上記塩基性金属酸化物は環状エステルやカルボン酸無水物と比較して、成形物中に留まり溶出しにくいという特徴から、5mm以上厚み減少した長期間においても、厚み減少速度を高く保つことが可能である。

[0048] 本実施形態に係る成形体における塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離は、好ましくは0.35μm以上であり、より好ましくは0.50μm以上である。また、当該粒子間最近接距離は9.1μm以下であり、好ましくは4.0μm以下であり、より好ましくは1.0μm以下である。本明細書において「粒子間最近接距離」とは、成形体の任意の断面における、任意の金属酸化物粒子の重心と、当該重心から最も近い別の金属酸化物粒子の重心との

間の距離の平均値として定義される。具体的には当該距離は、例えば走査型電子顕微鏡を用いて、3,000倍電子顕微鏡画像内で検出された粒子であって、粒子の縁全体が画像内に収まっている粒子について粒子間の距離を測定し、平均値を求めることで得られる。例えば、1辺の長さが5mmである立方体である成形体において、2mm×2mm×5mmの直方体となるように切り出し、2mm×2mmである面のうち、1面を錐体状（例えばピラミッド状）にトリミングしたあと、液体窒素で凍結する。凍結した試料をクライオスタットウルトラミクロトームで断面を出し、得られた断面を、走査型電子顕微鏡を用いて3,000倍電子顕微鏡の画像を得る。粒子の縁全体が画像内に収まっているすべての粒子について最近接の別の粒子との粒子間の距離を測定し、平均値を求めることで、粒子間最近接距離を得ることができる。走査型電子顕微鏡の画像で、塩基性金属酸化物を特定する方法は、例えば、電子顕微鏡用元素分析装置による元素分析を行うことで、塩基性金属酸化物の金属元素をマッピングすることにより特定できる。成形体において、塩基性金属酸化物が当該範囲内の粒子間最近接距離で存在することで、組成物の加水分解が促進し、成形体の厚み減少速度がより向上する。また、分解加速効果の高い塩基性金属酸化物を併用添加することで、母材を可塑化して分解促進する環状エステルの添加量を減らすことができ、結果として母材の強度向上に繋がる。

[0049] 塩基性金属酸化物の好ましい含有量は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物との合計を100質量部としたときに、0.5質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましく、また、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることが特に好ましい。このような含有量とすることで、成形体において、厚み減少速度を高くすることができる。また、成形加工において、分子量低下を少なくすることができ、好ましい分子量の成形体を得られやすくなる。

[0050] 塩基性金属酸化物の好ましい平均粒子径は、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。このような粒子径とすることで、成形体において、分散性が良好となり、好ましい粒子間最近接距離が得られやすくなる。本明細書における塩基性金属酸化物の粒子径とは、成形体中における粒子径を指す。粒子径を測定する方法としては、例えば、走査型電子顕微鏡用元素分析装置による元素分析を行い、塩基性金属酸化物の金属元素をマッピングすることで像を得ることができ、これを画像解析処理することで粒子径を得ることができる。楕円形のように径の大きさを複数示せるような形状の場合は、直線の最大長を粒子径とする。なお、本明細書における平均粒子径はメディアン径として算出した値を指す。マッピング後の画像解析処理の方法に特に制限はなく、市販の画像解析ソフトを使用してもよい。例えば、市販の画像解析ソフトを使用し、走査型電子型顕微鏡用元素分析装置を使用して得られた塩基性金属酸化物の金属元素をマッピングした画像をモノクロ画像に変換し、次いで、キャリブレーションによって、モノクロ画像のコントラストが元の画像と照らし合わせて最も近い階層となるように調整した後、二値化した画像から粒子径を測定する方法などが挙げられる。

[0051] 組成物に含まれる塩基性金属酸化物は、例えば、XRD測定を使って、塩基性金属酸化物のピークパターンから特定することができる。また、必要に応じて、電子顕微鏡用の元素分析装置による元素分析およびFTIRなど複数の分析方法を組合せてもよい。

[0052] (カルボン酸無水物)

本実施形態に係る組成物に含まれるカルボン酸無水物の例として、無水ヘキサン酸、無水オクタン酸、無水デカン酸、無水ラウリン酸、無水ミスチリン酸、無水パルミチン酸、無水ステアリン酸、無水安息香酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二

無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、およびグリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテートが挙げられるが、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物（ピロメリット酸無水物）、および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。カルボン酸無水物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] 組成物に含まれるカルボン酸無水物の構造は、例えば、GCMS分析を行い、既知の化合物を標準資料とした比較により特定することができる。また、必要に応じてNMR測定によるスペクトルなどその他の分析方法も組み合わせて特定することができる。

[0054] 当該組成物におけるカルボン酸無水物の含有量は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物との合計を100質量部としたときに、好ましくは0.5質量部以上であり、より好ましくは1質量部以上である。また、当該含有量は好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは8質量部以下である。カルボン酸無水物の含有量が当該範囲内であると、カルボン酸無水物が組成物からブリードアウトしにくいのので、組成物の分解速度を促進しつつ、また組成物の熱安定性が維持され、成型加工を容易にすることができる。本発明の実施形態の一態様においては、当該組成物におけるカルボン酸無水物の含有量は、当該組成物100質量%に対して好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。また、当該含有量は好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下である。

[0055] 当該組成物におけるカルボン酸無水物の含有量は、仕込む材料の割合から算出することができる。あるいは、例えば、GCMS分析によっても測定することができる。ガスクロマトグラフィ（GC）測定の一例を以下に示す。
試料の調製方法：

約100mgの組成物に、p-クロロベンゾフェノン含有脱水DMSO（0.4mg/2mL）を加え、160℃において約10分で加熱溶解させる

。室温まで冷却した後、溶液をろ過する。得られたろ液についてガスクロマトグラフィ（GC）測定を行う。

測定条件：

装置：島津製作所GC-2010

カラム：RESTEK Rxi-5ms

カラム温度：180℃にて4分間保持→10℃/分で210℃まで昇温→40℃/分で330℃まで昇温→330℃にて3分間保持

インジェクション温度：250℃。

[0056] （組成物の重量平均分子量）

成形体を形成する材料である当該組成物の重量平均分子量（Mw）は、成形体の強度が維持できる点および押出成形の点等で、15万以上が好ましく、16万以上がより好ましく、17万以上がさらに好ましい。また、押出成形時または射出成形時の成形が容易となる点等で、当該組成物のMwは、50万以下が好ましく、45万以下がより好ましく、40万以下がさらに好ましい。

[0057] 当該組成物の重量平均分子量は例えば、以下に示す方法によって測定することができる：約10mgの組成物を0.5mLのDMSOで150℃において加熱溶解し、室温まで冷却させる。冷却した溶液をヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）で10mLにメスアップして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置を用いて、当該組成物の重量平均分子量の測定を行う。標準物質としてポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いる。GPC装置として、shodexGPC-104（検出器：RI、カラム：HFIP-606M 2本）が例として挙げられる。また、溶媒として5mMのCF₃COONaを含むHFIPを使用してもよい。

[0058] （その他の成分）

当該組成物には、グリコール酸重合体、環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物の他に、本発明の目的に反しない範囲で、その他の成分が含まれていてもよい。

- [0059] その他の成分の例として、分解促進剤、熱安定剤、光安定剤、無機フィラー、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、親水剤、吸水剤、核剤、増孔剤等の各種添加剤が挙げられる。また、当該組成物は、重合体の調製に使用される重合開始剤および触媒等を含んでいてもよい。
- [0060] 当該組成物は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを混合することにより調製することができる。環状エステルは、グリコール酸重合体の調製時に添加してもよい。また、グリコリドの開環重合によってグリコール酸重合体を得る場合、残存するグリコリドを環状エステルとして使用してもよい。すなわち、グリコール酸重合体の調製によって得られた、グリコリドとグリコール酸重合体とを含むグリコール酸重合体組成物と、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物と、任意で環状エステルとを混合して組成物を調製してもよい。
- [0061] 本実施形態に係る成形体は、当該組成物からなるポリグリコール酸成形体である。当該成形体の厚みまたは直径は5 mm超である。
- [0062] 本発明の一態様に係る成形体を49℃の水中に保持したときに、初期厚み（水中に保持する前の成形体の厚み）から厚みが5 mm減少した後における成形体の厚み減少速度は0.080 mm/時間以上であることが好ましく、0.088 mm/時間以上であることがより好ましく、0.10 mm/時間以上であることがさらに好ましい。以下、「49℃の水中に保持したときに、初期厚みから5 mm以上減少後の成形体」を「分解後期の成形体」と示す場合がある。
- [0063] 49℃の水中に保持したときに、初期厚みから5 mm以上減少後における厚み減少速度が0.080 mm/時間以上であるとき、本発明の一態様に係る成形体の49℃における引張強度は52 MPa以上であることが好ましく、55 MPa以上であることがより好ましく、57 MPa以上であることがさらに好ましい。本明細書における引張強度の値は、ISO 527-1に準拠して行われた値とする。具体的には、ISO 527-1に規定される形状の試験片（5号試験片）について、49℃（温度49℃±1℃）において、

速度 20 mm/分で引張試験を行い、試験片が破断されるまでの間に示した最大点応力を算出し、5回の平均値から求めることができる。

[0064] 本実施形態に係る成形体は上述の通り、環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物を含む。環状エステルはグリコール酸重合体の吸水量を向上し、成形体の分解を加速する作用を有する。塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物は、グリコール酸重合体の加水分解速度を向上させ、成形体の分解を加速させる作用を有する。また、カルボン酸無水物は、成形加工性を安定させる作用を有する。具体的には、成形加工時の熱および塩基性金属酸化物によって生じるグリコール酸重合体の分子量低下を抑制する作用を有する。環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物を含む成形体は、グリコール酸重合体の吸水量、および加水分解速度が向上し、成形体の分解を相乗的に加速させる。実施例に示すとおり、環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物のいずれかを欠いた成形体と比較して、本実施形態に係る成形体は環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物の相乗効果によって、厚み減少速度が高い。

[0065] 本明細書では、厚み減少速度は、成形体の脆化していない部分の厚みが減少していく速度を意図している。「脆化」とは、グリコール酸重合体が加水分解されることで、グリコール酸重合体の分子量が低下し、その結果、成形体が脆くなることをいう。成形体における脆くなった部分のことを脆化層とも称する。脆化は成形体の表面から中心に向かって進行し、脆化していない部分の厚みは表面側から減少していく。このため、脆化の進行速度は厚み減少速度と正の相関を示す。したがって、本明細書では、成形体の脆化進行速度を厚み減少速度として規定する。

[0066] 厚み減少速度は、例えば、以下に示す方法によって測定することができる：
：成形体から、一辺が40 mmの立方体の試験片を所要数調製する。温度49℃の1 Lのオートクレーブ中に試験片を入れ、オートクレーブに水（脱イオン水）を満たして浸漬試験を行う。所定時間間隔で浸漬後の試験片を取り出し、ドライルーム（露点−65℃、温度23℃）内で一晩放置して乾燥さ

せた後、試験片の芯部（硬い部分）の厚みを測定する。芯部の厚みと浸漬前の試験片の厚み（初期厚み、具体的には40mmである。）との差から減少厚みを算出する。異なる浸漬時間により測定した試験片の減少厚みの測定値に基づいて、試験片の減少厚みの時間変化を求める。ここで、初期厚みからの厚み減少が5mmまでの期間を分解初期、初期厚みからの厚み減少が5mm以上である期間を分解後期と定義する。分解初期または分解後期の範囲における試験片の減少厚みの時間変化から、厚み40mmの試験片の厚み減少速度を算出する（単位：mm/h）。なお、芯部を特定する方法は、例えば、試験片の表面にある脆化層をカッター等で削り落とし、削り落とした後の各面の表面を芯部表面として芯部を特定する方法が挙げられる。あるいは、脆化層はグリコール酸重合体の加水分解による分子量低下のため色みが変わるため、脆化層を含んだ状態で成形体を切断して断面を露出させ、表層の色と異なる部分を芯部として特定する方法が挙げられる。厚みを測定する方法は、厚みを測定できればよく、例えばノギスまたはマイクロスコプを使う方法が挙げられる。

[0067] （成形体の製造方法）

本実施形態に係る成形体は、当該組成物を成形することによって得ることができる。成形方法は限定されず、その例には、射出成形、溶融押出成形、固化押出成形、圧縮成形（プレス成形）および遠心成形が含まれる。

[0068] 固化押出成形によって成形体を製造する場合の一例を示す。当該組成物からなるペレットを、当該組成物の融点以上255℃以下（通常、200～255℃）に設定したシリンダーの押出機に供給して溶融混練する。次いで、押出機先端の押出ダイからフォーミングダイの流路内に溶融混練物を押出して、フォーミングダイの流路内で当該組成物の結晶化温度以下に冷却して固化させ、フォーミングダイの先端から5～50mm/10分の速度で外部に押し出す。この押出物を加圧してフォーミングダイ方向に1,500～8,500kgの背圧をかけながら引き取ることで、固化押出成形物である成形体を製造する。この成形物を150～230℃の温度で3～24時間熱処理

してアニーリングしてもよい。

[0069] 射出成形によって成形体を製造する場合の一例を示す。当該組成物からなるペレットを、射出成形用金型を装着した射出成形機に供給する。シリンダーの温度を当該組成物の融点以上 255°C 以下（通常、 $200\sim 255^{\circ}\text{C}$ ）、金型温度を 0°C 以上当該組成物の融点以下（通常、 $0\sim 190^{\circ}\text{C}$ ）に設定する。そして、射出圧 $1\sim 104\text{MPa}$ （好ましくは $10\sim 104\text{MPa}$ ）で射出成形することによって、射出成形物である成形体を製造する。この成形物を組成物の結晶化温度以上融点以下（通常、 $70\sim 220^{\circ}\text{C}$ ）の温度で1分間～10時間アニーリングしてもよい。

[0070] 成形体の厚みまたは直径の上限は特に制限されないが、 500mm 以下が好ましく、 400mm 以下がより好ましい。

[0071] [ダウンホールツール部材]

本発明の一態様に係るダウンホールツール部材は、石油およびガス等の炭化水素資源を地中から回収するための地下掘削に用いられる部材であり、当該成形体からなる。成形体をそのままダウンホールツール部材として用いてもよいし、従来公知の機械加工（二次加工）を施してダウンホールツール部材を製造してもよい。機械加工の例として、切削加工が挙げられる。

[0072] 本発明の一態様に係るダウンホールツール部材の形状および大きさは、特に限定されないが、例えば、厚みまたは直径が $5\sim 500\text{mm}$ 、好ましくは $20\sim 300\text{mm}$ 、より好ましくは $30\sim 200\text{mm}$ である。また、ダウンホールツール部材の形状は、丸棒、平板、パイプ等の中空品、および異形品等種々の形状であってよい。押出成形およびその後の緻密化処理が容易であるとともに、機械加工用素材である押出成形物に適することが多い点で、丸棒、中空品または平板であることが好ましい。石油掘削用ダウンホールツール部材、特に目止めプラグの芯棒の形成のためには丸棒であることがより好ましい。

[0073] [ダウンホールツール]

本発明の一態様に係るダウンホールツールは、ダウンホールツール部材を

含む。本明細書において、坑井の掘削、坑井の閉塞およびフラクチャリング等の各種坑井処理に用いられ、坑井内に設置される装置またはその部材をダウンホールツールと称する。ダウンホールツールの形状は、特に限定されず、例えば従来知られている形状にすることができる。ダウンホールツールの例には、フラックプラグ、ブリッジプラグ、セメントリテイナー、パーフォレーションガン、ボールシーラー、目止めプラグ、およびパッカー、が含まれる。

[0074] 〔まとめ〕

本発明の態様 1 に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、前記グリコール酸重合体と、前記環状エステルと、前記塩基性金属酸化物と、前記カルボン酸無水物との質量の合計を 100 質量部としたときに、前記環状エステルの含有量が 21 質量部以下であり、前記塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が $9.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、厚みまたは直径が 5 mm 超である。

[0075] 本発明の態様 2 に係る成形体は、上記態様 1 において、 49°C の水中に保持したときに、初期厚みから 5 mm 以上減少後における厚み減少速度が $0.080\ \text{mm}/\text{時間}$ 以上であってもよい。

[0076] 本発明の態様 3 に係る成形体は、上記態様 2 において、 49°C における引張強度が $52\ \text{MPa}$ 以上であってもよい。

[0077] 本発明の態様 4 に係る成形体は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、 49°C の水中に保持したときに、初期厚みから 5 mm 以上厚みが減少した後における厚み減少速度が $0.080\ \text{mm}/\text{h}$ 以上である。

[0078] 本発明の態様 5 に係る成形体は、上記態様 1～4 のいずれかにおいて、上記環状エステルが、グリコリドまたは ϵ -カプロラクトンであってもよい。

[0079] 本発明の態様 6 に係る成形体は、上記態様 1～5 のいずれかにおいて、上記塩基性金属酸化物が、酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛であってもよい。

[0080] 本発明の態様 7 に係る成形体は、上記態様 1～6 のいずれかにおいて、上

記カルボン酸無水物が、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物または3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物であってもよい。

[0081] 本発明の態様8に係る成形体は、上記態様1～7のいずれかにおいて、上記グリコール酸重合体が、グリコール酸由来の繰り返し単位からなる直鎖状の高分子鎖Aが、該高分子鎖Aとは異なる高分子鎖Bに化学結合してなる共重合体であり、該高分子鎖Bが、ガラス転移温度が45℃未満である高分子化合物由来であってもよい。

[0082] 本発明の態様9に係る成形体は、上記態様8において、上記グリコール酸重合体が、上記高分子鎖Aと上記高分子鎖Bとのブロック共重合体であってもよい。

[0083] 本発明の態様10に係る成形体は、上記態様1～9のいずれかにおいて、上記グリコール酸重合体がグリコール酸の単独重合体であってもよい。

[0084] 本発明の態様11に係る成形体は、上記態様1～10のいずれかにおいて、上記成形体を形成する材料の重量平均分子量が15万以上50万以下であってもよい。

[0085] 本発明の態様12に係るダウンホールツール部材は、上記態様1～11のいずれかの成形体からなる。

[0086] 本発明の態様13に係るダウンホールツールは、上記態様12のダウンホールツール部材を含む。

[0087] 上述の本発明の態様1に係る成形体の別の態様は、グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む組成物からなり、前記組成物における、前記環状エステルの含有量が21質量%以下であり、前記塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が9.1 μm 以下であり、厚みまたは直径が5mm超である。

[0088] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明の以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述

した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0089] 以下、重合によって得られたグリコール酸重合体の組成物を「重合体組成物」という。また、グリコール酸重合体（または重合体組成物）と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物と、を含む組成物を、「成形用組成物」という。

[0090] 以下の実施例中、特に断りがない限り、％は質量％を表す。

[0091] 〔グリコール酸重合体および環状エステルのSP値の測定〕

山本秀樹著「SP値 基礎・応用と計算方法」（（株）情報機構発行（2005年）第66～67頁）を参照してSP値の測定を行った。より具体的には、下記式（1）に従い、対象化合物（グリコール酸重合体または環状エステル）のSP値 δ （ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）を計算した。

$$\delta = (\Sigma E_{coh} / \Sigma V)^{1/2} \quad \dots \quad (1)$$

式（1）中、 ΣE_{coh} は、 E_{coh} （対象化合物の構成単位の凝集エネルギー密度（ cal/cm^3 ））の総和； ΣV は、 V （対象化合物の構成単位のモル分子容（ cm^3 ））を示す。

[0092] SP値の測定結果、環状エステルのSP値とグリコール酸重合体のSP値との差、および混合物のガラス転移温度を表1に示す。なお、グリコール酸重合体のSP値は26.8である。また、混合物中に2種類の環状エステルが含まれる場合、それぞれの環状エステルのSP値とグリコール酸重合体のSP値との差の値のうち、SP値の差の絶対値が大きい値を示す。

[0093]

[表1]

重合体	環状エステル1		環状エステル2		環状エステルのSP値 (J/cm ³) ^{1/2}	PGAとのSP 値の差	混合物のガラス転移 温度 Tg (°C)
	名称	wt%	名称	wt%			
PGA	-	-	-	-	-	-	45
PGA	グリコリド	7.5	-	-	26.8	0	38
PGA	ラクチド	9.3	-	-	23.1	-3.7	37
PGA	γ-バロラクトン	6.5	-	-	21.6	-5.2	29
PGA	δ-バロラクトン	6.5	-	-	21	-5.8	31
PGA	ε-カプロラクトン	7.3	-	-	21	-5.8	31
PGA	ジグリコール酸無水物	7.5	-	-	27.9	1.1	32
PGA	グルタル酸無水物	7.4	-	-	25.9	-0.9	35
PGA	グリコリド	8	ラクチド	9.3	23.1	-3.7	25
PGA	グリコリド	8	γ-バロラクトン	6.5	21.6	-5.2	17
PGA	グリコリド	8	δ-バロラクトン	6.5	21	-5.8	19
PGA	グリコリド	8	ジグリコール酸無水物	7.5	27.9	1.1	20
PGA	グリコリド	8	グルタル酸無水物	7.4	25.9	-0.9	23

[0094] [成形用組成物および成形体の評価]

実施例および比較例で得られた成形用組成物および成形体について、以下の評価を行った。

[0095] (成形体の重量平均分子量の測定)

約 10 mg のサンプルを 0.5 mL の DMSO で 150℃ において加熱溶解し、室温まで冷却させた。冷却した溶液をヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) で 10 mL にメスアップして、GPC 装置によって組成物の重量平均分子量の測定を行った。標準物質としてポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた。測定条件を以下に示す。

装置：shodexGPC-104 (検出器：RI、カラム：HFIP-606M 2本)

溶媒：5 mM の CF_3COONa を含む HFIP

[0096] (成形体中のグリコリド含有量の測定)

約 100 mg のサンプルに、p-クロロベンゾフェノン含有 DMSO (0.4 mg / 2 mL) を加え、150℃ において約 10 分で加熱溶解させた。室温まで冷却した後、溶液をろ過した。得られたろ液のガスクロマトグラフィ (GC) 測定を行った。測定条件を以下に示す。

装置：島津製作所 GC-2010

カラム：RESTEK Rxi-5ms

カラム温度：150℃ にて 5 分間保持 → (20℃ / 分で昇温) → 270℃ にて 3 分間保持
インジェクション温度：180℃

[0097] (成形体の厚み減少速度の測定)

成形体について、一辺が 40 mm の立方体の試験片を所要数調製した。次いで、温度 49℃ の 1 L のオートクレーブ中に、試験片を入れた。そして、オートクレーブに水 (脱イオン水) を満たして浸漬試験を行った。所定時間間隔で浸漬後の試験片を取り出し、切断して断面を露出させた。そして、ドライルーム内で一晩放置して乾燥させた後、試験片の芯部 (硬い部分) の厚みを測定した。浸漬前の厚み (初期厚み、具体的には 40 mm である。) との差から減少厚みを測定した。異なる浸漬時間により測定した試験片の減少厚みの測定値に基づいて、試験片の減少厚みの時間変化を求めた。ここで、初期厚みからの厚み減少が 5 mm までの期間を分解初期、初期厚みからの厚み減少が 5 mm 以上である期間を分解後期と定義する。分解初期または分解

後期の範囲における試験片の減少厚みの時間変化から、厚み40mmの試験片の厚み減少速度を算出した（単位：mm/h）。

[0098]（成形体の引張強度の測定）

厚みが5mm以上である成形品は、所定の試験片によって測定した引張強度が52MPa以上であれば、実用上十分な引張強度を有するといえることができる。試験片の引張強度は、ISO 527-1に準拠して測定することができる。ISO 527-1に規定される形状の試験片（5号試験片）について、49℃（温度49℃±1℃）において、速度20mm/分で引張試験を行い、試験片が破断されるまでの間に示した最大点応力を算出し、試験片の引張強度とした（n=5の平均値。単位：MPa）。

[0099]（成形体中の塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離の算出）

成形体をカミソリで2mm×2mm×5mmの大きさに切り出し、片側をピラミッド状にトリミングした後、液体窒素で凍結した。凍結した試料をクライオウルトラミクロトム（ナイフ温度：100℃、試料温度：120℃、チャンバー温度：120℃）で断面出しした。その後、当該サンプルを金属蒸着後、日立ハイテク製電界放出形走査電子顕微鏡「SU8220」による観察及びブルカー製電子顕微鏡用元素分析装置「QUANTAX Flat QUAD」による元素分析を倍率3000倍にて行った。元素分析によって得られた金属酸化物の元素マッピング画像について、Light Stone社製画像解析ソフト「MIPAR」を用いて二値化し、金属酸化物粒子を白色画像として抽出した。さらに、抽出した金属酸化物粒子の重心から最も近い、他の抽出物の重心との距離を粒子間最近接距離として算出した。抽出されたすべての粒子に関して上記のように粒子間最近接距離を算出し、その平均値を算出した。

[0100]（グリコール酸重合体、環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物の組成の有無による比較）

〔実施例1〕

ポリグリコール酸（PGA、株式会社クレハ製）に、環状エステルとして

グリコリド（GL）、塩基性金属酸化物として酸化マグネシウム（MgO）、カルボン酸無水物としてベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物（PMDA）、熱安定剤としてジステアリルアシッドホスフェートおよびモノステアリルアシッドホスフェートの混合体（株式会社ADEKA製「アデカスタブAX-71」）を配合し、成形用組成物を得た。成形用組成物に含まれる、環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の含有量、ならびに塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離を表2に示す。なお、各実施例および各比較例における質量部は、ポリグリコール酸（またはポリグリコール酸-ポリエチレングリコール重合体）、環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物（またはN, N-ジイソプロピルカルボジイミド）の合計を100質量部としたときの質量部を示している。

[0101] スクリュー温度を190～240℃に設定した二軸押出混練機（東洋精機株式会社製「2D25S」）のフィード部に成形用組成物を供給して熔融混練を行い、押出成形して成形用組成物のペレットを得た。そして、成形用組成物のペレットを、シリンダー温度を190～240℃に設定した射出成形機（東芝機械製「EC-100N」）のフィード部に供給して射出成形を行い、成形体を得た。射出成形を行う際の金型温度は80～100℃に設定した。

[0102] [実施例2～11]

環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。実施例2～11の環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の含有量、ならびに塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離は表2に示す。

[0103] [実施例12]

カルボン酸無水物として3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）を7質量部配合し、また環状エステルおよび塩基性金属酸化物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。実施例12の環状エステル、塩基性金属酸化物およ

びカルボン酸無水物の含有量、ならびに塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離は表 2 に示す。

[0104] 〔実施例 1 3〕

環状エステルとして ϵ -カプロラクトン (ϵ -CL) を 7.3 質量部配合し、また塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。実施例 1 3 の環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の含有量、ならびに塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離は表 2 に示す。

[0105] 〔実施例 1 4〕

塩基性金属酸化物として酸化亜鉛 (ZnO) を 14 質量部配合し、また環状エステル、およびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。実施例 1 4 の環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の含有量、ならびに塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離は表 2 に示す。

[0106] 〔比較例 1〕

環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物のいずれも配合しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。

[0107] 〔比較例 2、3〕

環状エステル、および塩基性金属酸化物を配合せず、またカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例 2 および 3 のびカルボン酸無水物の含有量は表 3 に示す。

[0108] 〔比較例 4、5〕

塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物を配合せず、また環状エステルの量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例 4 および 5 の環状エステルの含有量は表 3 に示す。

[0109] 〔比較例 6～8〕

グリコリド 100 質量部に対して、触媒として二塩化スズ 0.03 質量部

、熱安定剤としてペンタエリトリールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕1質量部、重合開始剤としてポリエチレングリコール（PEG、Mw 7500）2質量部を重合容器に仕込んだ。仕込み内容物を140℃の加熱条件下で6時間保持し、ポリグリコール酸-ポリエチレングリコール重合体（PGA-PEG）を得た。上記の工程で得られたポリグリコール酸-ポリエチレングリコール重合体（PGA-PEG）にはグリコリドは含まれていない。塩基性金属酸化物を配合せず、ポリグリコール酸の代わりに、上記の工程で得られたポリグリコール酸-ポリエチレングリコール重合体（PGA-PEG）を用い、また環状エステルおよびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例6～8の環状エステルおよびカルボン酸無水物の含有量は表3に示す。

[0110] 〔比較例9〕

カルボン酸無水物を配合せず、また環状エステルおよび塩基性金属酸化物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物を得た。比較例9の環状エステルおよび塩基性金属酸化物の含有量は表3に示す。この成形用組成物は、熱分解のため射出成形が不可能であった。

[0111] 〔比較例10〕

カルボン酸無水物の代わりにN，N-ジイソプロピルカルボジイミド（CDI）を1質量部配合し、また環状エステルおよび塩基性金属酸化物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物を得た。比較例10の環状エステルおよび塩基性金属酸化物の含有量は表3に示す。この成形用組成物は、熱分解のため射出成形が不可能であった。

[0112] 〔比較例11〕

環状エステル、塩基性金属酸化物、およびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例1と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例11の環状エステルおよび塩基性金属酸化物の含有量は表3に示す。

[0113] 〔比較例12〕

環状エステルを配合せず、また塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例 1 2 の塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の含有量は表 3 に示す。

[0114] [比較例 1 3、1 4]

塩基性金属酸化物を配合せず、また環状エステルの量を変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で成形用組成物および成形体を得た。比較例 1 3 および 1 4 の環状エステルの含有量は表 3 に示す。

[0115] 表 2 に示す通り、実施例 1 ～ 1 4 の成形用組成物による成形体は、4 9℃において、分解後期の厚み減少速度が 0. 0 8 0 mm/h 以上かつ引張強度が 5 2 MP a 以上であり、分解後期の厚み減少速度と引張強度双方において良好な結果を示した。一方で表 3 に示す通り、環状エステル、塩基性金属酸化物、もしくはカルボン酸無水物のいずれかを配合していない、または塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が大きい比較例 1 ～ 1 4 の成形用組成物による成形体は、4 9℃において、分解後期の厚み減少速度が 0. 0 8 0 mm/h に満たないか、または引張強度が 5 2 MP a に満たなかった。

[0116]

[表2]

	重合体	環状エステル (質量部)		塩基性金属酸化物			カルボン酸無水物 (質量部)	Mw (g/mol)	分解後期の 厚み減少速度 V ₂ (mm/h), 49℃	引張強度 (MPa), 49℃
				種類	質量部	粒子間 最近接距離 (μm)				
実施例1	PGA	GL	16.1	MgO	1	1.39	PMDA	7	250000	63
実施例2	PGA	GL	5.7	MgO	10	0.782	PMDA	7	170000	71
実施例3	PGA	GL	6.9	MgO	12	0.81	PMDA	5	170000	62
実施例4	PGA	GL	8.1	MgO	14	0.646	PMDA	5	180000	63
実施例5	PGA	GL	7.9	MgO	14	0.77	PMDA	7	160000	55
実施例6	PGA	GL	8	MgO	14	0.72	PMDA	10	170000	53
実施例7	PGA	GL	5.8	MgO	16	0.775	PMDA	3	260000	66
実施例8	PGA	GL	7.2	MgO	16	0.64	PMDA	5	180000	57
実施例9	PGA	GL	6.7	MgO	16	0.64	PMDA	7	150000	54
実施例10	PGA	GL	3.0	MgO	25	0.36	PMDA	5	160000	53
実施例11	PGA	GL	20.6	MgO	7	1.05	PMDA	2.5	160000	52
実施例12	PGA	GL	7.0	MgO	16	0.64	BTDA	7	190000	56
実施例13	PGA	ε-CL	7.3	MgO	14	0.74	PMDA	5	160000	53
実施例14	PGA	GL	13.0	ZnO	14	0.62	PMDA	7	200000	63

[0117]

[表3]

	重合体	環状エスデル (質量部)		塩基性金属酸化物			カルボン酸無水物 (質量部)		CDI (質量部)	Mw (g/mol)	分解後期の 厚み減少速度 V _d (mm/h), 49℃	引張強度 (MPa), 49℃
				種類	質量部	粒子間 最近接距離 (μm)						
比較例1	PGA	-	-	-	-	-	-	-	-	220000	0.0080	110
比較例2	PGA	-	-	-	-	-	PMDA	5	-	220000	0.020	87
比較例3	PGA	-	-	-	-	-	PMDA	7.7	-	210000	0.030	83
比較例4	PGA	GL	30	-	-	-	-	-	-	220000	0.11	39
比較例5	PGA	GL	13.8	-	-	-	-	-	-	210000	0.053	83
比較例6	PGA-PEG	GL	18.0	-	-	-	PMDA	4.4	-	160000	0.11	47
比較例7	PGA-PBG	GL	21.2	-	-	-	PMDA	7	-	160000	0.12	41
比較例8	PGA-PEG	GL	21.6	-	-	-	-	-	-	160000	0.10	51
比較例9	PGA	GL	20	MgO	10	-	-	-	-	熱分解のため射出不可		
比較例10	PGA	GL	7.0	MgO	16	-	-	-	1	熱分解のため射出不可		
比較例11	PGA	GL	6.7	MgO	16	18.8	PMDA	3	-	170000	0.066	61
比較例12	PGA	-	-	MgO	20	1.22	PMDA	5	-	150000	0.055	72
比較例13	PGA	GL	12.0	-	-	-	PMDA	7	-	190000	0.062	68
比較例14	PGA	GL	18.0	-	-	-	PMDA	7	-	250000	0.078	61

[0118] (塩基性金属酸化物粒子間距離による比較)

[実施例15～18、比較例15]

実施例15～18および比較例15においては、さまざまな平均粒子径の

塩基性金属酸化物を使用することで、塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離の大小のみによる分解速度および引張強度への影響を比較した。成形用組成物および成形体は実施例 1 と同様の手順で得た。また、環状エステル、塩基性金属酸化物およびカルボン酸無水物の種類および含有量、ならびに塩基性金属酸化物の平均粒子径および粒子間最近接距離は表 4 に示す。

[0119]

[表4]

	重合体	環状エステル (GL, 質量部)	塩基性金属酸化物(MgO)			カルボン酸無水物 (PMDA, 質量部)	分解後期の 厚み減少速度 V _d (mm/h), 49℃	引張強度 (MPa), 49℃
			質量部	平均粒子径 (μm)	粒子間 最近接距離 (μm)			
実施例15	PGA	6	16	0.591	0.775	3	0.15	61
実施例16	PGA	6	16	1.02	1.54	3	0.11	57
実施例17	PGA	6	16	1.61	3.94	3	0.10	61
実施例18	PGA	6	16	2.11	4.25	3	0.099	52
比較例15	PGA	6	16	7.69	18.8	3	0.066	62

[0120] 表4に示す通り、実施例15～18の成形用組成物による成形体は49℃において、分解後期の厚み減少速度と引張強度双方において良好な結果を示した。一方で粒子間最近接距離が大きい比較例15は分解後期の厚み減少速度が遅かった。また、この結果を基に、塩基性金属酸化物の粒子間最近接距

離と成形体の分解後期の厚み減少速度の相関を考慮すると（図1）、塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が $9.1\mu\text{m}$ 以下であるとき、成形体の分解後期の厚み減少速度が 0.080mm/h 以上となることが示唆された。

[0121]（カルボン酸無水物の熱安定化効果の有無による比較）

〔実施例19～21、比較例16～20〕

実施例19～21および比較例16～20においては、カルボン酸無水物の他にさまざまな水酸基封止剤（CDI、シランカップリング剤）を使用することで、カルボン酸無水物およびその他の水酸基封止剤の存在による熱安定性への影響を比較した。シランカップリング剤として、信越シリコーン社製のKBM-4803、信越シリコーン社製のKBE-9007Nおよび信越シリコーン社製のX-12-967Cを使用した。成形用組成物および成形体は実施例1と同様の手順で得た。また、環状エステル、塩基性金属酸化物、カルボン酸無水物および水酸基封止剤の種類および含有量は表5に示す。

[0122]

[表5]

	重合体	環状エステル (GL,質量部)	塩基性金属酸 化物(MgO,質 量部)	カルボン酸無水物 (PMDA)		水酸基封止剤				射出後 Mw (g/mol)	射出前後 Mw 保持率 (%)
				質量部	官能基	種類	質量部	官能基			
実施例19	PGA	8	16	7	酸無水物	-	-	-	220000	100	
実施例20	PGA	8	16	3	酸無水物	-	-	-	210000	96	
実施例21	PGA	8	16	0.5	酸無水物	-	-	-	190000	88	
比較例16	PGA	8	16	-	-	CDI	1	カルボジイミド	85000	39	
比較例17	PGA	8	16	-	-	KBM-4803	1	シラン エポキシ	90000	41	
比較例18	PGA	8	16	0.5	酸無水物	KBE-9007N	1	シラン イソシアネート	150000	68	
比較例19	PGA	8	16	0.5	酸無水物	X-12-967C	1	シラン 酸無水物	110000	50	
比較例20	PGA	8	16	-	-	-	-	-	65000	30	

[0123] 表5に示す通り、実施例19～21においては、射出成型前と比較した射出成型後における重量平均分子量の保持率において良好な結果を示した。一方でカルボン酸無水物以外の水酸基封止剤を配合した比較例16～19、お

よびカルボン酸無水物もその他の水酸基封止剤も配合しなかった比較例 20 においては、射出成型前と比較した射出成型後における重量平均分子量の保持率が低く、実施例 19～21 の組成物と比較して熱安定性が低いことが示された。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の成形体は分解速度が高く、例えば、坑井掘削におけるダウンホールツールに使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、
- 前記グリコール酸重合体と、前記環状エステルと、前記塩基性金属酸化物と、前記カルボン酸無水物との質量の合計を100質量部としたときに、前記環状エステルの含有量が21質量部以下であり、
- 前記塩基性金属酸化物の粒子間最近接距離が $9.1\mu\text{m}$ 以下であり、
- 厚みまたは直径が5mm超である、成形体。
- [請求項2] 49℃の水中に保持したときに、初期厚みから5mm以上厚みが減少した後における厚み減少速度が 0.080mm/h 以上である、請求項1に記載の成形体。
- [請求項3] 49℃における引張強度が52MPa以上である、請求項2に記載の成形体。
- [請求項4] グリコール酸重合体と、環状エステルと、塩基性金属酸化物と、カルボン酸無水物とを含む成形体であって、
- 49℃の水中に保持したときに、初期厚みから5mm以上厚みが減少した後における厚み減少速度が 0.080mm/h 以上である、成形体。
- [請求項5] 前記環状エステルは、グリコリドまたは ϵ -カプロラクトンである、請求項1または請求項4に記載の成形体。
- [請求項6] 前記塩基性金属酸化物は、酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛である、請求項1または請求項4に記載の成形体。
- [請求項7] 前記カルボン酸無水物は、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物または3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である、請求項1または請求項4に記載の成形体。
- [請求項8] 前記グリコール酸重合体は、グリコール酸由来の繰り返し単位からなる直鎖状の高分子鎖Aが、前記高分子鎖Aとは異なる高分子鎖Bに

化学結合してなる共重合体であり、

前記高分子鎖Bが、ガラス転移温度が45℃未満である高分子化合物由来である、請求項1または請求項4に記載の成形体。

[請求項9] 前記グリコール酸重合体は、前記高分子鎖Aと前記高分子鎖Bとのブロック共重合体である、請求項8に記載の成形体。

[請求項10] 前記グリコール酸重合体は、グリコール酸の単独重合体である、請求項1または請求項4に記載の成形体。

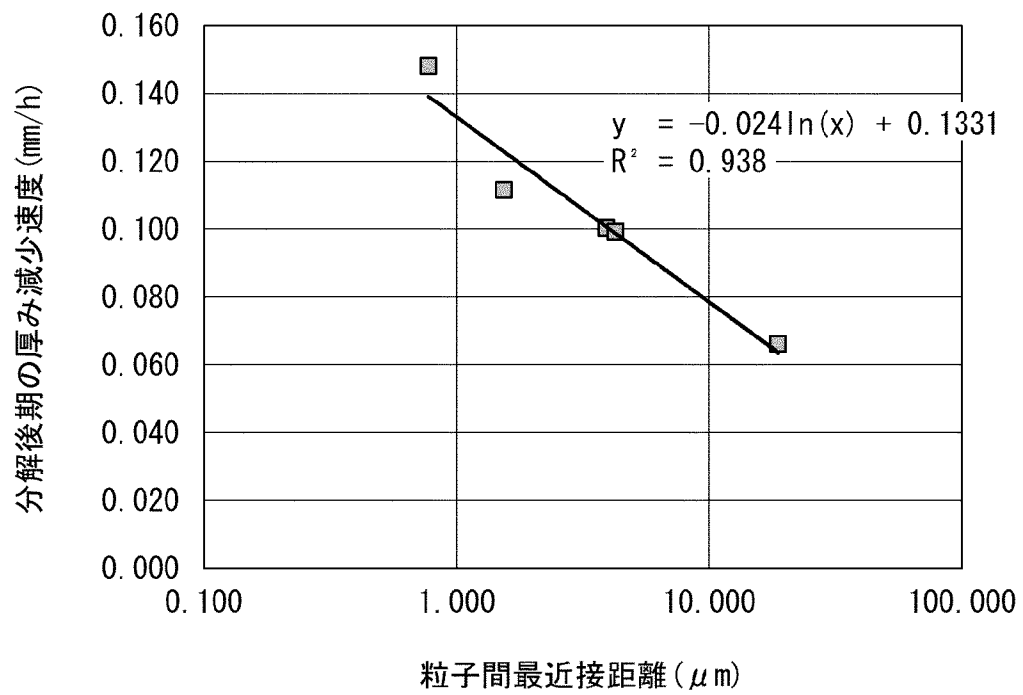
[請求項11] 前記成形体を形成する材料の重量平均分子量は、15万以上50万以下である、請求項1または請求項4に記載の成形体。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の成形体からなる、ダウンホールツール部材。

[請求項13] 請求項12に記載のダウンホールツール部材を含む、ダウンホールツール。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i; **C08K 5/09**(2006.01)i; **C08K 5/10**(2006.01)i; **C08K 5/1539**(2006.01)i
FI: C08L67/04 ZBP; C08K5/10; C08K3/22; C08K5/09; C08K5/1539

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)

C08L67/04; C08K3/22; C08K5/09; C08K5/10; C08K5/1539

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	WO 2022/209885 A1 (KUREHA CORPORATION) 06 October 2022 (2022-10-06) entire text	1-13
A	JP 2020-002189 A (KUREHA CORPORATION) 09 January 2020 (2020-01-09) entire text	1-13
A	JP 2022-512906 A (PUJING CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 07 February 2022 (2022-02-07) entire text	1-13
A	WO 2011/024653 A1 (KUREHA CORPORATION) 03 March 2011 (2011-03-03) entire text	1-13
A	WO 2007/060981 A1 (KUREHA CORPORATION) 31 May 2007 (2007-05-31) entire text	1-13

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

08 May 2024

Date of mailing of the international search report

21 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/011213

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/209885	A1	06 October 2022	EP	4317286	A1	
				entire text			
				CN	116917411	A	
				CA	3213362	A	

JP	2020-002189	A	09 January 2020	(Family: none)			

JP	2022-512906	A	07 February 2022	US	2021/0388154	A1	
				entire text			
				WO	2020/087216	A1	
				EP	3873972	A1	
				CN	112469765	A	

WO	2011/024653	A1	03 March 2011	(Family: none)			

WO	2007/060981	A1	31 May 2007	US	2009/0298979	A1	
				entire text			
				EP	1958976	A1	
				CN	101316877	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 67/04(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/10(2006.01)i;
C08K 5/1539(2006.01)i
FI: C08L67/04 ZBP; C08K5/10; C08K3/22; C08K5/09; C08K5/1539

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））

C08L67/04; C08K3/22; C08K5/09; C08K5/10; C08K5/1539

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
A	WO 2022/209885 A1（株式会社クレハ） 06.10.2022（2022 - 10 - 06） 全文	1-13
A	JP 2020-002189 A（株式会社クレハ） 09.01.2020（2020 - 01 - 09） 全文	1-13
A	JP 2022-512906 A（プージン ケミカル インダストリー カンパニー リミテッ ド） 07.02.2022（2022 - 02 - 07） 全文	1-13
A	WO 2011/024653 A1（株式会社クレハ） 03.03.2011（2011 - 03 - 03） 全文	1-13
A	WO 2007/060981 A1（株式会社クレハ） 31.05.2007（2007 - 05 - 31） 全文	1-13

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
08.05.2024

国際調査報告の発送日
21.05.2024

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）

▲高▼村 憲司 4W 8376

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2024/011213

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/209885	A1	06.10.2022	EP	4317286	A1	
				全文			
				CN	116917411	A	
				CA	3213362	A	

JP	2020-002189	A	09.01.2020	(ファミリーなし)			

JP	2022-512906	A	07.02.2022	US	2021/0388154	A1	
				全文			
				WO	2020/087216	A1	
				EP	3873972	A1	
				CN	112469765	A	

WO	2011/024653	A1	03.03.2011	(ファミリーなし)			

WO	2007/060981	A1	31.05.2007	US	2009/0298979	A1	
				全文			
				EP	1958976	A1	
				CN	101316877	A	
