

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-512314

(P2012-512314A)

(43) 公表日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.

**C08G 63/183** (2006.01)  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**C08L 101/16** (2006.01)

F 1

C08G 63/183 Z B P  
C08L 67/02  
C08L 101/00  
C08L 101/16

テーマコード(参考)

4 J 002  
4 J 029  
4 J 200

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2011-542299 (P2011-542299)  
(86) (22) 出願日 平成21年12月14日 (2009.12.14)  
(85) 翻訳文提出日 平成23年6月15日 (2011.6.15)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2009/067838  
(87) 國際公開番号 WO2010/077804  
(87) 國際公開日 平成22年7月8日 (2010.7.8)  
(31) 優先権主張番号 61/122,500  
(32) 優先日 平成20年12月15日 (2008.12.15)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 61/262,683  
(32) 優先日 平成21年11月19日 (2009.11.19)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 100092093  
弁理士 辻居 幸一  
(74) 代理人 100082005  
弁理士 熊倉 賢男  
(74) 代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】引裂き強さを向上させたコポリエステル

## (57) 【要約】

本発明は、改良された引裂き強さおよび改良された生分解速度を示すことができる脂肪族 - 芳香族コポリエステルに関する。具体的にはジカルボン酸成分およびグリコール成分を有する脂肪族 - 芳香族コポリエステルに関する。本発明はまた、それらコポリエステルを用いた物品およびブレンド物に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

I、全酸成分 100モル%を基準にして、  
a) 本質的にテレフタル酸成分からなる約40から80モル%の第一の芳香族ジカルボン酸成分、  
b) 約60から10モル%の線状脂肪族ジカルボン酸成分、および  
c) 約2から30モル%の第二の芳香族ジカルボン酸成分  
から本質的になるジカルボン酸成分と、  
II、全グリコール成分 100モル%を基準にして、  
a) 約100から96モル%の線状グリコール成分、および  
b) 約0から4モル%のジアルキレングリコール成分  
から本質的になるグリコール成分と  
から本質的になる脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 2】**

前記コポリエステルが半結晶性である、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 3】**

前記コポリエステルが、EN 13432により定義される生分解性である、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 4】**

前記線状グリコール成分が、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、および1,4-ブタンジオールからなる群から選択される、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 5】**

前記線状脂肪族ジカルボン酸成分が、アゼライン酸、セバシン酸、およびブラシリル酸からなる群から選択される、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 6】**

前記第二の芳香族ジカルボン酸成分が、フタル酸無水物、フタル酸、およびイソフタル酸からなる群から選択される、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 7】**

前記ジカルボン酸成分が、全酸成分 100モル%を基準にして、  
a) 本質的にテレフタル酸成分からなる約46から69モル%の第一の芳香族ジカルボン酸成分、  
b) 約49から26モル%の線状脂肪族ジカルボン酸成分、および  
c) 約4から19モル%の第二の芳香族ジカルボン酸成分  
から本質的になる、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 8】**

前記ジカルボン酸成分が、全酸成分 100モル%を基準にして、  
a) 本質的にテレフタル酸成分からなる約51から59モル%の第一の芳香族ジカルボン酸成分、  
b) 約44から34モル%の線状脂肪族ジカルボン酸成分、および  
c) 約6から14モル%の第二の芳香族ジカルボン酸成分  
から本質的になる、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 9】**

前記全芳香族含有率が、全酸成分 100モル%を基準にして 61モル%を超える、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 10】**

前記ポリマーが、イオウ原子およびリン原子を含有しない、請求項1に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステル。

**【請求項 11】**

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステルおよび少なくとも 1 種の他の高分子材料を含むブレンド物。

**【請求項 1 2】**

前記他の高分子材料が、天然ポリマー、デンプン、およびポリ(乳酸)からなる群から選択される、請求項 1 1 に記載のブレンド物。

**【請求項 1 3】**

請求項 1 に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを含む造形品。

**【請求項 1 4】**

請求項 1 1 に記載のブレンド物を含む造形品。

**【請求項 1 5】**

請求項 1 に記載の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを含むフィルム。

**【請求項 1 6】**

請求項 1 1 に記載のブレンド物を含むフィルム。

**【請求項 1 7】**

A S T M D 1 9 2 2 に準拠する約 5 0 0 0 g / m m を超える引裂き強さを有する請求項 1 5 に記載のフィルム。

**【請求項 1 8】**

A S T M D 1 9 2 2 に準拠する約 8 0 0 0 g / m m を超える引裂き強さを有する請求項 1 5 に記載のフィルム。

**【請求項 1 9】**

A S T M D 1 9 2 2 に準拠する約 1 6 0 0 0 g / m m を超える引裂き強さを有する請求項 1 5 に記載のフィルム。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0 0 0 1】**

本発明は、改良された引裂き強さおよび改良された生分解性を示すことができる脂肪族 - 芳香族コポリエステルに関する。本発明はまた、それらコポリエステルを用いた物品およびブレンド物に関する。

**【背景技術】**

**【0 0 0 2】**

人口の増加につれて資源が不足するようになり、また社会習慣が我々の環境に大きな影響を与えている。これらの事実を認識することが持続可能性の活動につながっており、そこではエネルギー源、カーボンフットプリント、および土地利用がすべて役割を演じる。あるべき世界では我々が使用する材料は、再生可能なエネルギーを使用して再生可能な材料から作られ、またそれらがその目的を果たした直後に無害に分解してそれらの元の形に戻る。本発明の目的は、そのような材料開発の取組みをこれまで悩ませてきた欠点の幾つかを克服することによってこの方向に一步踏み出すことである。

**【0 0 0 3】**

そのようなこれまでの取組みは、2つの広範な分野、すなわち脂肪族ポリエステルおよびコポリエステル、ならびに脂肪族 - 芳香族コポリエステルに焦点を合わせてきた。脂肪族ポリエステルは、一般には単鎖(singl e)ジオールを1種類または複数種類の線状脂肪族ジカルボン酸と反応させることによって合成される。顕著な生分解可能性を示すにもかかわらずそれらの熱的性質が現実世界で利用するには不十分ことが多い。具体的にはそれらホモポリマーは多くの場合、溶融温度が低く、またコポリマーは多くの場合、結晶化度が低いか、またはアモルファスである。

**【0 0 0 4】**

これらの欠点のために努力の主体は、脂肪族 - 芳香族コポリエステルにより多く集中している。一般にこれらは、単鎖ジオールを線状脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、一般にはテレフタル酸と反応させることによって合成される。例えば、W i t t , U . 等、J . E n v i r o n . P o l y m . D e g r . 1 9 9 5 , 3 ( 4 ) , p p 2 1 5

10

20

30

40

50

~ 223 を参照されたい。

**【0005】**

4種類あるいはそれ以上のモノマーを含む脂肪族・芳香族コポリエステルは、それほど頻繁に検討されることがない。米国特許出願公開第20080081898号明細書中で Armstrong World Industries, Inc. は、このような混合物からなる繊維を開示している。具体的にはジオールの混合物、6種類以上のモノマーの混合物、かなりの分率の三官能性分子、および脂環式分子の使用がその出願中に例示されている。

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

10

**【0006】**

本明細書中では、より限定されたモノマーの混合物を含む脂肪族・芳香族コポリエステルを開示する。これらの組成物は、脂肪族・芳香族コポリエステルに関するより広範な一連の著述中に記載されているものと比べて引裂き強さの向上を示すフィルムを提供する。同時にこれらの組成物は、それらを可撓性フィルムの用途に特に有用にする熱的および生分解特性を提供する。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明は、

I . 全酸成分 100 モル%を基準にして、

20

a . 本質的にテレフタル酸成分からなる約 40 から 80 モル%の第一の芳香族ジカルボン酸成分、

b . 約 60 から 10 モル%の線状脂肪族ジカルボン酸成分、および

c . 約 2 から 30 モル%の第二の芳香族ジカルボン酸成分

から本質的になるジカルボン酸成分と、

II . 全グリコール成分 100 モル%を基準にして、

a . 約 100 から 96 モル%の線状グリコール成分、および

b . 約 0 から 4 モル%のジアルキレングリコール成分

から本質的になるグリコール成分と

から本質的になる脂肪族・芳香族コポリエステルに関する。

30

**【0008】**

本発明はさらに、上記脂肪族・芳香族コポリエステルと、天然物質を含めた他の高分子材料とのブレンド物に関する。本発明はまた、上記脂肪族・芳香族コポリエステルおよびそれらのブレンド物を含む造形品に関する。

**【発明を実施するための形態】**

**【0009】**

本明細書中では引裂き強さを向上させたフィルムに加工することができる脂肪族・芳香族コポリエステルについて述べる。これらコポリエステルは一般に半結晶性かつ生分解性であり、それらのフィルムは一般に堆肥にできる。これらコポリエステルは、グリコール成分を、第一のジカルボン酸成分としてのテレフタル酸、線状脂肪族ジカルボン酸成分、および第二の芳香族ジカルボン酸成分と重合させることによって調製される。これら酸のエステル、酸無水物、またはエステル形成性誘導体を使用することができることに注目されたい。用語「グリコール」および「ジオール」は、2個のヒドロキシル基を含有する第一、第二、または第三アルコールの全般的な組成物を区別なく指すために使用される。用語「半結晶性」は、脂肪族・芳香族コポリエステルのポリマー鎖の一部分が結晶相中に存在し、ポリマー鎖の残りの部分が非配向ガラス質アモルファス相中に存在することを指すことを意図している。この結晶相は融解温度 T<sub>m</sub> によって、またアモルファス相はガラス転移温度 T<sub>g</sub> によって特徴づけられ、これらは示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定することができる。

40

**【0010】**

50

一般に酸成分は、全酸成分100モル%を基準にして約80と40モル%の間のテレタル酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約10と60モル%の間の線状脂肪族ジカルボン酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約2と30モル%の間の第二の芳香族ジカルボン酸成分とを含むはずである。これに加えてグリコール成分は、全グリコール成分100モル%を基準にして約100と96モル%の間の線状グリコール成分および全グリコール成分100モル%を基準にして約0と4モル%の間のジアルキレングリコール成分から本質的になる。

#### 【0011】

一般に酸成分は、全酸成分100モル%を基準にして約69と46モル%の間のテレタル酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約26と49モル%の間の線状脂肪族ジカルボン酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約4と19モル%の間の第二の芳香族ジカルボン酸成分とを含む。

10

#### 【0012】

多くの場合、酸成分は、全酸成分100モル%を基準にして約59と51モル%の間のテレタル酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約34と44モル%の間の線状脂肪族ジカルボン酸成分と、全酸成分100モル%を基準にして約6と14モル%の間の第二の芳香族ジカルボン酸成分とを含む。

#### 【0013】

一般に第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約3：4未満である。より一般的には第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約19：46未満である。多くの場合、第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約14：51未満である。幾つかの実施形態では、第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約19：81未満である。

20

#### 【0014】

一般に第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約1：20を超える。より一般的には第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約2：23を超える。多くの場合、第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約6：51を超える。幾つかの実施形態では、第二の芳香族ジカルボン酸対テレタル酸のモル%比は約5：26を超える。

#### 【0015】

一般に全芳香族ジカルボン酸対全線状脂肪族ジカルボン酸の合計モル%比は2：3を超える。より一般的には全芳香族ジカルボン酸対全線状脂肪族ジカルボン酸の合計モル%比は51：49を超える。多くの場合、全芳香族ジカルボン酸対全線状脂肪族ジカルボン酸の合計モル%比は56：44を超える。幾つかの実施形態では、全芳香族ジカルボン酸対全線状脂肪族ジカルボン酸の合計モル%比は61：39を超える。

30

#### 【0016】

脂肪族-芳香族コポリエステルに有用なテレタル酸成分には、テレタル酸、テレタル酸のビス(グリコール酸エステル)、および炭素原子8個から20個を有するテレタル酸の低級アルキルエステルが挙げられる。望ましいテレタル酸成分の特定の例には、テレタル酸、テレタル酸ジメチル、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタラート、ビス(3-ヒドロキシプロピル)テレフタラート、ビス(4-ヒドロキシブチル)テレフタラートが挙げられる。

40

#### 【0017】

脂肪族-芳香族コポリエステルに有用な線状脂肪族ジカルボン酸成分には、非置換およびメチル置換脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの炭素原子2個から36個を有する低級アルキルエステルが挙げられる。望ましい線状脂肪族ジカルボン酸成分の特定の例には、シュウ酸、シュウ酸ジメチル、マロン酸、マロン酸ジメチル、コハク酸、コハク酸ジメチル、グルタル酸、グルタル酸ジメチル、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸、セバシン酸ジメチル、ウンデカン二酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,1

50

1 - ウンデカンジカルボン酸( プラシリル酸 ) 、 1 , 1 2 - ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、ドコサンニ酸、テトラコサンニ酸、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。好ましくは線状脂肪族ジカルボン酸成分は、再生可能な生物源、具体的にはアゼライン酸、セバシン酸、およびプラシリル酸から誘導される。しかし本質的には既知の任意の線状脂肪族ジカルボン酸または誘導体を使用することができ、それにはこれらの混合物も含まれる。

#### 【 0 0 1 8 】

これら脂肪族 - 芳香族コポリエステルに有用な芳香族ジカルボン酸成分には、非置換およびメチル置換芳香族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸のビス( グリコール酸エステル ) 、および炭素 8 個から炭素 2 0 個を有する芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。望ましいジカルボン酸成分の例には、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、ナフタル酸エステル、および二安息香酸エステルから誘導されるものが挙げられる。望ましい芳香族ジカルボン酸成分の特定の例には、フタル酸、フタル酸ジメチル、フタル酸無水物、ビス( 2 - ヒドロキシエチル ) フタラート、ビス( 3 - ヒドロキシプロピル ) フタラート、ビス( 4 - ヒドロキブチル ) フタラート、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、ビス( 2 - ヒドロキシエチル ) イソフタラート、ビス( 3 - ヒドロキシプロピル ) イソフタラート、ビス( 4 - ヒドロキブチル ) イソフタラート、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 6 - ナフタル酸ジメチル、2 , 7 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 7 - ナフタル酸ジメチル、1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸、1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1 , 8 - ナフタル酸無水物、3 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、3 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、3 , 4 ' - ベンゾフェノンジカルボン酸、3 , 4 ' - ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、4 , 4 ' - ベンゾフェノンジカルボン酸、4 , 4 ' - ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、1 , 4 - ナフタル酸ジメチル、4 , 4 ' - メチレンナフタレン( 安息香酸 ) 、4 , 4 ' - メチレンビス( 安息香酸 ) ジメチル、ビフェニル - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。一般にこの第二の芳香族ジカルボン酸成分は、フタル酸無水物、フタル酸、イソフタル酸、またはこれらの混合物から得られる。しかし当業界で知られている任意の芳香族ジカルボン酸または誘導体を、その混合物を含めてこの第二の芳香族ジカルボン酸用に使用することができる。一般に本発明のモノマーにはイオン性置換基、例えば陽イオンスルホン酸およびリン酸基を含めないつもりである。

#### 【 0 0 1 9 】

本明細書中で開示する実施形態中で一般に使用される線状グリコール成分には、2 個から 1 0 個の炭素原子を有する非置換およびメチル置換脂肪族ジオールが挙げられる。例には、1 , 2 - エタンジオール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、および 1 , 4 - ブタンジオールが挙げられる。好ましくは線状グリコール成分は、再生可能な生物源、具体的には 1 , 3 - プロパンジオールおよび 1 , 4 - ブタンジオールから誘導される。

#### 【 0 0 2 0 】

本明細書中で開示する実施形態中に見出されるジアルキレングリコール成分は、モノマーとして重合に加えることもできるが、一般には重合に必要な条件下での線状グリコール成分の二量体化によって in situ で生成される。線状グリコールの二量体化を制御する方法には、ジカルボン酸およびそれらの誘導体のどちらか、またはスルホン化モノマーを含めるかの選択などのモノマーの選択、触媒の選択、触媒量、強ブレンステッド酸を加えること、水酸化テトラメチルアンモニウムまたは酢酸ナトリウムなどの塩基性成分の添加、および他の工程条件、例えば温度および滞留時間が挙げられる。一般にはジアルキレングリコール成分は、全グリコール成分 1 0 0 モル % を基準にして約 0 から 4 モル % 存在する。一般にはジアルキレングリコール成分は、全グリコール成分 1 0 0 モル % を基準にして少なくとも約 0 . 1 モル % 存在する。

10

20

30

40

50

## 【0021】

本明細書中で開示する実施形態で使用される1,3-プロパンジオールは、好ましくは再生可能な供給源から生化学的に得られる（「生物学的に誘導される」1,3-プロパンジオール）。1,3-プロパンジオールの特に好ましい供給源は、再生可能な生物源を用いた発酵法によるものである。再生可能な供給源由来の出発原料の具体例としては、トウモロコシ原料などの生物学的かつ再生可能な供給源から生産される原料を利用する1,3-プロパンジオール（P D O）への生化学的ルートが記述されている。例えば、グリセロールを1,3-プロパンジオールに変換することができる細菌株が、クレブシエラ属（*Klebsiella*）、シトロバクター属（*Citrobacter*）、クロストリジウム属（*Clostridium*）、およびラクトバシラス属（*Lactobacillus*）の種の中に発見されている。この技術は、米国特許第5633362号、第5686276号、および第5821092号明細書を含めて幾つかの刊行物中に開示されている。とりわけ米国特許第5821092号明細書は、組換え生物を用いてグリセロールから1,3-プロパンジオールを生物学的に产生する方法を開示している。この方法は、1,2-プロパンジオールに対して特異性を有する異種pduジオール脱水酵素遺伝子を用いて形質転換した病原性大腸菌（*E. coli bacteria*）を組み込む。この形質転換した大腸菌（*E. coli*）は、炭素源としてのグリセロールの存在下で増殖し、1,3-プロパンジオールがその増殖培地から単離される。細菌も酵母菌もグルコース（例えばコーンシュガー）または他の炭水化物をグリセロールに変換することができるので、これらの刊行物中で開示されている方法は1,3-プロパンジオールモノマーの速やかな、安価な、かつ環境責任を果たす供給源を提供する。

10

20

30

## 【0022】

上記で記述しました参照した方法によって生産されるものなどの生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールは、その1,3-プロパンジオールの生産用原料を構成する植物によって取り込まれる大気中の二酸化炭素由来の炭素を含有する。このように、本発明の脈絡で用いられる好ましい生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールは再生可能な炭素のみを含有し、化石燃料系または石油系の炭素を含有しない。したがって、生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールを利用したものから作られるポリトリメチレンテレフタラートは、使用される1,3-プロパンジオールが、減少しつつある化石燃料を枯渇させず、かつ分解時に炭素を放出して大気中に戻し、再度植物によって使用されるので環境に与える影響がより少ない。したがって本発明の組成物は、石油系ジオールを含む類似の組成物よりも自然のままであり、環境に与える影響が少ないと特徴付けることができる。

40

## 【0023】

この生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールおよびそれから作られるポリトリメチレンテレフタラートを、二重炭素同位体フィンガープリント法（dual carbon-isotopic finger printing）によって、石油化学供給源から、または化石燃料炭素から生産された類似の化合物と区別することができる。この方法は、化学的にまったく同じ材料を実用的に区別し、炭素材料をその生物圏（植物）成分の成長の起点（または、場合によっては歴年）によって振り分ける。同位体<sup>14</sup>Cおよび<sup>13</sup>Cは、この問題に相補的情報をもたらす。その核半減期が5730年である放射性炭素年代測定用同位体（<sup>14</sup>C）は、試験片炭素を化石（「死んでいる」）原料と生物圏（「生きている」）原料の間で明確に振り分けることを可能にする（Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles", Characterization of Environmental Particles, J. Buffle and H. P. van Leeuwen, Eds., 1 of Vol. I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc.) (1992) 3~74）。放射性炭素年代測定における基本的前提は、大気中の<sup>14</sup>C濃度の恒常性が生物中の<sup>14</sup>Cの恒常性をもたらすということである。

50

単離された試料を扱う場合、試料の経年数は関係式

$$t = (-5730 / 0.693) \ln (A / A_0)$$

によりおおよそ推定することができる。ただし、 $t$  = 経年数であり、5730年は放射性炭素の半減期であり、 $A$  および  $A_0$  は、それぞれ試料および現代標準の  $^{14}\text{C}$  の比放射能である (Hsieh, Y., Soil Sci. Am. J., 56, 460 (1992))。しかしながら、1950年以降の大気圏核実験および1850年以降の化石燃料の燃焼のために  $^{14}\text{C}$  は第二の地球化学的時間特性を獲得した。大気中の  $\text{CO}_2$  の、したがって現存する生物圏中のその濃度は、1960年代中盤の核実験のピーク時にはおおよそ2倍になった。以後、おおよそ7~10年の緩和「半減期」で、定常状態の宇宙線起源の(大気中の)基線である約  $1.2 \times 10^{-12}$  の同位体比 ( $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ) に徐々に戻ってきた。この近頃の半減期は文字通りに解釈してはならず、むしろ核時代の幕開け以降の大気中および生物圏の  $^{14}\text{C}$  の変動を追跡するためには、詳細な大気中の核の投入 / 崩壊関数を使用しなければならない。最近の生物圏炭素の毎年の年代測定の裏付けを与えるのが、この後者の生物圏  $^{14}\text{C}$  時間特性である。 $^{14}\text{C}$  は、加速器質量分析法 (AMS) によって測定することができ、その結果は「現代炭素の分率」の単位 ( $f_M$ ) で与えられる。 $f_M$  は、National Institute of Standards and Technology (NIST) の標準参照物質 (SRM) 4990B および 4990C によって規定され、それぞれシュウ酸標準 HOXI および HOXII として知られる。この基本定義は、HOXI の  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  同位体比の 0.95 倍 (AD 1950 を基準とした) と関係がある。これは、崩壊補正した産業革命前の木材に概略で相当する。最新の現存する生物圏(植物材料)の場合、 $f_M = 1.1$  である。

#### 【0024】

安定な炭素同位体比 ( $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ) は、供給源の識別および振り分けに対する補完的ルートを提供する。所与の生物起源の材料中の  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  比は、大気中の二酸化炭素が固定された時点におけるその二酸化炭素中の  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  比の結果であり、その正確な代謝経路もまた反映している。地域的な変動もまた起こる。石油、 $\text{C}_3$  植物(広葉タバコ)、 $\text{C}_4$  植物(イネ科の草木)、および海成炭酸塩はすべて、 $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  とその対応する  $^{13}\text{C}$  の値の顕著な違いを示す。さらに、 $\text{C}_3$  および  $\text{C}_4$  植物の脂質物質は、その代謝経路の結果として、その同一植物の炭水化物成分から得られる材料とは異なる分析結果を示す。その測定精度の範囲内で  $^{13}\text{C}$  は、同位体分画の影響のせいで大きな変動を示し、本発明にとって最も重要な影響は光合成機構である。植物中の炭素同位体比の違いの主な原因是、それら植物中の光合成炭素代謝経路の違い、具体的には一次カルボキシル化、すなわち大気中  $\text{CO}_2$  の最初の固定の間に起こる反応の違いと密接に関連している。植物成長の2つの大分類は、「 $\text{C}_3$ 」(すなわちカルビン-ベンソン) 光合成回路を組み込むもの、および「 $\text{C}_4$ 」(すなわちハッチ-スラック) 光合成回路を組み込むものである。広葉樹および針葉樹などの  $\text{C}_3$  植物は、温暖な気候の地帯が大勢を占める。 $\text{C}_3$  植物では、その一次  $\text{CO}_2$  固定化またはカルボキシル化反応は、リブロース-1,5-二リン酸カルボキシラーゼ酵素を伴い、その最初の安定な産物が炭素3個の化合物である。一方、 $\text{C}_4$  植物には熱帯のイネ科の草木、トウモロコシ、およびサトウキビのような植物が含まれる。 $\text{C}_4$  植物では、別の酵素であるホスフェノール-ピルビン酸カルボキシラーゼを伴う追加のカルボキシル化反応がその一次カルボキシル化反応である。その最初の安定な炭素化合物は炭素4個の酸であり、それは続いて脱カルボキシル化される。こうして放出される  $\text{CO}_2$  は、その  $\text{C}_3$  回路により再び固定される。

#### 【0025】

$\text{C}_4$  および  $\text{C}_3$  植物は両方とも様々な  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  同位体比を示すが、典型的な値は1ミル当たり約-10から-14 ( $\text{C}_4$ ) および1ミル当たり-21から-26 ( $\text{C}_3$ ) である (Weber等、J. Agric. Food Chem., 45, 2042 (1997))。石炭および石油は、一般にこの後者の範囲に入る。 $^{13}\text{C}$  測定の尺度は、当初 p.e.e.d.e.e ベレムナイト (PDB) 石灰石をゼロに設定することによって定められ、その値は、この物質からの1000分の1偏差で与えられる。「 $^{13}\text{C}$ 」値は、単位1000分の1

部（ミル当たり）であり、°/。と略記され、

【数1】

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})\text{試料} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})\text{標準}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})\text{標準}} \times 1000\%.$$

に従って計算される。PDB基準物質(RM)を使い果たしてしまったために、IAEA、USGS、NIST、および他の選ばれた国際同位体研究機関の協力のもとに一連の代替RMが開発された。PDBからのミル当たり偏差の表記法が<sup>13</sup>Cである。測定は、CO<sub>2</sub>に関して、質量44、45、および46の分子イオンに対する高精度安定同位体比質量分析法(IRMS)によって行われる。

10

【0026】

したがって生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールおよび生物学的に誘導される1,3-プロパンジオールを含む組成物を、<sup>14</sup>C(f<sub>M</sub>)および二重炭素同位体フィンガープリント法に基づいて、今までにない物質組成を示すこれらの石油化学的に誘導される対応物と完全に区別することができる。これらの製品を区別する能力は、商業目的のためにそれらの材料を追跡するのに有益である。例えば、「新しい」および「古い」炭素同位体プロフィールの両方を含む製品を、「古い」材料だけで作られた製品と区別することができる。したがって対象とする材料を、それらの独特的なプロフィールに基づいて商業目的で、また競争相手を明らかにする目的で、貯蔵寿命を決めるために、また特に環境に与える影響を評価するために追跡調査することができる。

20

【0027】

本明細書中で開示するポリマーを製造する際に反応物として、または反応物の成分として使用される1,3-プロパンジオールは、好ましくは、ガスクロマトグラフ分析によって測定される約99重量%を超える、より好ましくは約99.9重量%を超える純度を有する。米国特許第7038092号、米国特許第7098368号、米国特許第7084311号、および米国特許第20050069997A1号明細書に開示されている精製された1,3-プロパンジオールが特に好ましい。

【0028】

精製された1,3-プロパンジオールは、好ましくは下記の特徴を有する。

- (1) 紫外吸収が、220nmにおいて約0.200未満、250nmにおいて約0.075未満、275nmにおいて約0.075未満であり、かつ／または
- (2) 組成物が、約0.15未満のCIELAB「b<sup>\*</sup>」色値(ASTM D6290)、および270nmにおいて約0.075未満の吸光度を有し、かつ／または
- (3) 過酸化物の組成が約10ppm未満であり、かつ／または
- (4) ガスクロマトグラフィーで測定した全有機不純物(1,3-プロパンジオール以外の有機化合物)の濃度が、約400ppm未満、より好ましくは約300ppm未満、さらに一層好ましくは約150ppm未満である。

30

【0029】

一般に脂肪族・芳香族コポリエステルは、開示したモノマーからポリエステルの調製に関して知られている任意の方法によって重合することができる。そのような方法は、適切な反応器の構成を用いてバッチ、セミバッチのいずれかで、または連続方式で働くことができる。本明細書の実施形態中で開示したポリマーを調製するために使用される特定のバッチ反応工程は、260に反応物を加熱する手段、揮発性液体を蒸留除去するための分別カラム、高粘度溶融物を攪拌することができる効率のよい攪拌機、反応器の内容物を窒素で覆うための手段、および1トル未満の真空を達成することができる真空システムを備える。

40

【0030】

このバッチ工程は一般に2段階で行った。第一ステップではジカルボン酸モノマーまたはそれらの誘導体をエステル交換触媒の存在下でジオールと反応させた。その結果、アルコールおよび／または水(これらは反応容器から蒸留除去される)と、ジカルボン酸のジ

50

オールアダクトとが形成された。反応器に装入されるモノマーの正確な量は、所望のポリマー量およびその組成に応じて熟練者によって容易に決められた。エステル交換工程中過剰のジオールを使用するのが有利である。その過剰分は第二の重縮合のステップの間に蒸留除去される。10から100%のジオール過剰量が一般に使用される。これら触媒は当業界で一般に知られており、この工程のための好ましい触媒はチタンアルコキシドである。使用される触媒の量は、一般にポリマー100万部当たりチタン20から200部である。一緒にしたモノマーを、混合しながら200から250の範囲の温度まで徐々に加熱する。使用的反応器およびモノマーによっては反応器を直接250まで加熱することもでき、また200から230の範囲の温度を保ってエ斯特ル交換を起こさせ、揮発性生成物を過剰なジオールの損失なしに蒸留除去することもできる。エ斯特ル交換のステップは、通常は240から260の範囲の温度で完了した。この交換のステップの完了は、回収されたアルコールおよび／または水の量から、また蒸留カラムの上部における降下温度により判定された。

10

## 【0031】

第二ステップ、すなわち重縮合を真空下で240から260で行って過剰のジオールを蒸留除去した。真空は反応器の内容物の突沸を避けるために徐々に加えるのが好ましい。所望の溶融体粘度に達するまで、完全真空下(1トル未満)で攪拌を続けた。反応器の経験のある熟練者は、攪拌機のモーターに掛かるトルクからポリマーが所望の溶融体粘度に達したかどうかを判定することができた。

20

## 【0032】

脂肪族・芳香族コポリエステルは、造形品に加工するのに適した溶融体粘度および上記物品に有用なレベルの機械的性質を与えるのに十分な高い分子量を有することが一般に好ましい。一般に約20,000g/molから約150,000g/molの重量平均分子量(Mw)が有用である。約50,000g/molから約130,000g/molのMwがより一般的である。約80,000g/molから約110,000g/molのMwが最も一般的である。実際面では分子量は、固有または内部粘度などの溶液粘度と相關関係がある場合が多い。正確な相關性は所与のコポリマーの組成によって決まるが、上記分子量は一般には約0.5d1/gから約2.0d1/gの固有粘度(Iv)値に相当する。約1.0d1/gから約1.8d1/gのIv値がより典型的である。約1.3d1/gから約1.6d1/gのIv値が最も典型的である。本明細書中で開示する方法によって調製されるコポリエステルは満足のいくような分子量に達するが、交換および重縮合のステップの温度および接触時間を低減させると同時に、上記分子量を迅速に増大させ、かつそれらの熱履歴をできるだけ少なくするために連鎖延長剤を使用するのが得策なこともある。好適な連鎖延長剤には、ジイソシアナート、ポリイソシアナート、酸ニ無水物、ジエポキシド、ポリエポキシド、ビスオキサゾリン、カルボジイミド、およびジビニルエーテルが挙げられ、これらは重縮合のステップの終わりに、または機械的押出設備による加工の間に、またはそのコポリエステルを所望の造形品に加工する間に加えることができる。望ましい連鎖延長剤の特定の例には、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)、およびピロメリト酸ニ無水物が挙げられる。このような連鎖延長剤は、一般にはコポリエステルを基準にして0.1から2重量%で使用される。

30

## 【0033】

脂肪族・芳香族コポリエステルの分子量はまた、固相重合および真空押出などの後重合工程によって増加させることもでき、これらは両方とも重縮合によって生ずるどのような揮発性物質の効率的な除去も温度および時間のそれぞれの規模で可能にする。これらの工程の利点は、コポリエステルがその工程条件によってかき乱されずに残存することである。固相重合ではポリエステルまたはコポリエステルをその融点より低い、より一般的にはポリマー粒子が粘着し始める温度より低い温度に保ち、真空または乾燥空気流にさらす。この方法は、ポリエチレンテレフタラート、ポリトリメチレンテレフタラート、およびポリブチレンテレフタラートなどのポリエステル、すなわち一般には200を超えるこれらの融点を実質的に低下させるコモノマーをほとんどまたは全く含有しないものにとって

40

50

最も有利である。真空押出ではポリエステルまたはコポリエステルを、それらを溶融するのに適した温度で機械的押出機に送り込み、次いで高真空に掛ける。この方法は、その調製について本明細書中で述べるすべての組成物を含めたコポリエステルにとって、一般に200未満のそれらの低融点のせいで最も有利である。それぞれの方法において重縮合による必要な分子量の増加を獲得するために必要な温度および時間は、試料を採取することによって、または工程の出力、例えば機械的押出機のトルク示数を監視することによって決めることができる。

#### 【0034】

これらコポリエステルを加工するのに適した機械的押出機は当業界でよく知られており、営利的供給業者から購入することができる。例えば、有利には一軸、二軸、共回転、または反転ユニットを含む押出機およびニーダ反応器を真空押出に使用することができる。二軸スクリュー押出機はCoperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Germany)から入手でき、また連続式ニーダ反応器はBUSAG (LR series, Pratteln, Switzerland)およびLIST AG (Ariisdorf, Switzerland)から入手できる。これらのユニットは、高転化率までの粘性相での重縮合用の連続プラグ流反応器として設計され、したがって約5から約40までの大さなL/D比を有する。

10

#### 【0035】

別法では、重合の間にコポリエステル中に分岐剤を取り込んで長鎖分岐を導入することによって溶融体粘度を増大させることもできる。好適な分岐剤には、カルボン酸官能基、ヒドロキシ官能基、またはこれらの混合物を含有する三官能性および多官能性化合物が挙げられる。望ましい分岐剤の特定の例には、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリト酸)、トリメチル-1,2,4-ベンゼントリカルボキシラート、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物(トリメリト酸無水物)、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリト酸)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(ピロメリト酸二無水物)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、ペニタエリトリール、グリセロール、2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。一般にはこのような分岐剤は、ジカルボン酸成分またはグリコール成分(その分岐剤の多数官能基によって決まる)に対して0.01から0.5モル%で使用される。

20

#### 【0036】

さらに、コポリエステルの重合または加工の間に核剤を取り込んでそれらの結晶化速度を加速し、かつポリマー全体にわたってクリスタライトのより均一な分布を実現することによって、コポリエステルの熱的挙動を或る程度まで調整することができる。このような方法で融解ポリマーのより均一でむらのない熱クエンチングを保つことによってコポリエステルの加工を改善することができ、これはもしかすると造形品の機械的性質の改良にもつながる。特に好ましい核剤には、カルボン酸のナトリウム塩、およびナトリウム陽イオンで部分的または完全に中和した高分子量アイオノマーが挙げられる。重合の間に取り込む場合、一般にはより低分子量のナトリウム塩が使用され、モノマーと一緒に、あるいは工程の後期、例えば交換のステップの完了後、重縮合のステップの前または間に加えることができる。完成したコポリエステルに配合する場合は、より高分子量のナトリウム塩および高分子量アイオノマーが一般に使用され、十分な混合を伴う機械的押出の間に加えることができる。望ましい核剤の特定の例には、酢酸ナトリウム、酢酸ナトリウム三水和物、ギ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、テレフタル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、エルカ酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム(Licomatic (登録商標) NaV 101、Clariant)、Surlyn (登録商標) ナトリウムアイオノマー(エチレン-メタクリル酸ナトリウムアイオノマー、DuPont™

30

40

50

)、およびA C l y n (登録商標) 2 8 5 (低分子量エチレン - メタクリル酸ナトリウムアイオノマー、H o n e y w e l l I n t e r n a t i o n a l , I n c . ) が挙げられる。一般にこのような核剤は、コポリエステルに対して10から1000 ppmのナトリウムを与えるレベルで使用される。

#### 【0037】

これら脂肪族 - 芳香族コポリエステルは、他の高分子材料とブレンドすることができる。そのような高分子材料は生分解性であってもなくてもよく、また天然由来のもの、それを変性したもの、または合成したものであることができる。

#### 【0038】

脂肪族 - 芳香族コポリエステルとブレンドするのに適した生分解性高分子材料には、ポリ(ヒドロキシアルカノアート)、ポリカーボナート、ポリ(カプロラクトン)、脂肪族ポリエステル、脂肪族 - 芳香族コポリエステル、脂肪族 - 芳香族コポリエーテルエステル、脂肪族 - 芳香族コボリアミドエステル、スルホン化脂肪族 - 芳香族コポリエステル、スルホン化脂肪族 - 芳香族コボリアミドエステル、およびそれらから誘導されるコポリマーおよび混合物が挙げられる。ブレンド可能な生分解性材料の特定の例には、D u P o n t C o m p a n y の B i o m a x (登録商標)スルホン化脂肪族 - 芳香族コポリエステル、E a s t m a n C h e m i c a l C o m p a n y の E a s t a r B i o (登録商標)脂肪族 - 芳香族コポリエステル、B A S F c o r p o r a t i o n の E c o f l e x (登録商標)脂肪族 - 芳香族コポリエステル、ポリ(1,4-ブチレンテレフタラート-co-アジパート)(50:50モル)、I R e C h e m i c a l C o m p a n y の E n P o l (登録商標)ポリエステル、ポリ(1,4-ブチレンスクシナート)、S h o w a H i g h P o l y m e r C o m p a n y の B i o n o l l e (登録商標)ポリエステル、ポリ(エチレンスクシナート)、ポリ(1,4-ブチレンアジパート-co-スクシナート)、ポリ(1,4-ブチレンアジパート)、ポリ(アミドエステル)、B a y e r C o m p a n y の B a k (登録商標)ポリ(アミドエステル)、ポリ(エチレンカーボナート)、ポリ(ヒドロキシブチラート)、ポリ(ヒドロキシバレラート)、ポリ(ヒドロキシブチラート-co-ヒドロキシバレラート)、M o n s a n t o C o m p a n y の B i o p o l (登録商標)ポリ(ヒドロキシアルカノアート)、ポリ(ラクチド-co-グリコリド-co-カプロラクトン)、U n i o n C a r b i d e C o m p a n y の T o n e (R) ポリ(カプロラクトン)、C a r g i l l D o w C o m p a n y の E c o P L A (登録商標)ポリ(ラクチド)、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。基本的には任意の生分解性材料をこの脂肪族 - 芳香族コポリエステルとブレンドすることができる。

#### 【0039】

この脂肪族 - 芳香族コポリエステルとブレンドするのに適した非生分解性高分子材料の例には、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリ(エチレン-co-グリシジルメタクリラート)、ポリ(エチレン-co-メチル(メタ)アクリラート-co-グリシジルアクリラート)、ポリ(エチレン-co-n-ブチルアクリラート-co-グリシジルアクリラート)、ポリ(エチレン-co-メチルアクリラート)、ポリ(エチレン-co-エチルアクリラート)、ポリ(エチレン-co-ブチルアクリラート)、ポリ(エチレン-co-(メタ)アクリル酸)、ポリ(エチレン-co-(メタ)アクリル酸)の金属塩、ポリ(メチルメタクリラート)およびポリ(エチルメタクリラート)などのポリ((メタ)アクリラート)、ポリ(エチレン-co-一酸化炭素)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(エチレン-co-酢酸ビニル)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレン-co-ビニルアルコール)、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリエステル、ポリ(エチレンテレフタラート)、ポリ(1,3-プロピルテレフタラート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタラート)、ポリ(エチレン-co-1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタラート)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ノバラック、ポリ(クレゾール

10

20

30

40

50

)、ポリアミド、ナイロン、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン612、ポリカーボナート、ポリ(ビスフェノールAカーボナート)、ポリスルフィド、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリエーテル、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)、ポリスルホン、およびこれらのコポリマー、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。

#### 【0040】

この脂肪族-芳香族コポリエステルとブレンドするのに適した天然高分子材料の例には、デンプン、デンプン誘導体、加工デンプン、熱可塑性デンプン、カチオン性デンプン、アニオン性デンプン、デンプンエステル類、例えば酢酸デンプン、デンプンヒドロキシエチルエーテル、アルキルデンプン類、デキストリン類、アミンデンプン類、リン酸デンプン類、ジアルデヒドデンプン類、セルロース、セルロース誘導体、変性セルロース、セルロースエステル類、例えば酢酸セルロース、二酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、吉草酸セルロース、三酢酸セルロース、トリプロピオン酸セルロース、三酪酸セルロース、およびセルロース混合エステル類、例えば酢酸プロピオン酸セルロースおよび酢酸酪酸セルロース、セルロースエーテル類、例えばメチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびヒドロキシエチルプロピルセルロース、多糖類、アルギン酸、アルギン酸エステル、藻類コロイド、寒天(a g a r)、アラビアガム、グアールガム、アカシアガム、カラゲニンガム、ファーセランガム、ガティガム、サイリウムガム、マルメロガム、タマリンドガム、イナゴマメガム、カラヤガム、キサンタンガム、トラガカントガム、タンパク質、プロラミン、コラーゲンおよびその誘導体、例えばゼラチンおよびグルー、カゼイン、ヒマワリタンパク質、タマゴタンパク質、ダイズタンパク質、寒天(vegetable gelatin)、グルテン、およびこれらから得られる混合物が挙げられる。熱可塑性デンプンは、例えば米国特許第5,362,777号明細書に記載のように生産することができる。基本的には既知の任意の天然高分子材料を、所望のブレンド組成を得るのに必要な工程条件および相溶化剤によってこの脂肪族-芳香族コポリエステルとブレンドすることができる。

#### 【0041】

この脂肪族-芳香族コポリエステルおよびそれから形成されるブレンド物を用いて種々様々な造形品を製造することができる。脂肪族-芳香族コポリエステルから製造することができる造形品には、フィルム、シート、纖維、フィラメント、袋、メルトローン容器、刃物類などの成形品、塗装品、基体上へのポリマー溶融押出塗装品、基体上へのポリマー溶液塗装品、積層品、およびこのような造形品の複合、多層、および発泡集合体が挙げられる。この脂肪族-芳香族コポリエステルは、ポリマーから作ることができる任意の造形品の製造に有用である。この脂肪族-芳香族コポリエステルは、熱可塑性樹脂用の方法、例えば圧縮成形、熱成形、押出、同時押出、射出成形、プロー成形、溶融紡糸、フィルムキャスティング、フィルムブローイング、ラミネーション、ガスまたは化学発泡剤を用いた発泡成形を含めた任意の既知の方法を用いてこのような造形品にするか、あるいはこれらの任意の適切な組合せを用いてその所望の造形品を調製することができる。

#### 【0042】

造形品、具体的にはとりわけフィルム、袋、容器、カップ、および皿に使用されるものは、一般に堆肥にできることが望ましい。堆肥にできる包装および包装材料に対する現在の基準は、ASTM D6400-04およびEN 13432:2000に記載されている。より厳しい基準としてEN 13432は、新しい堆肥性包装材料の資格にとってより適切である。堆肥性としての資格を得るために、その包装は、堆肥化過程に及ぼす、または得られた堆肥を用いた場合の植物の成長に及ぼす毒性が原因の負の影響なしに工業的堆肥化施設の条件下で3ヶ月以内に崩壊し、かつ6ヶ月以内に二酸化炭素に90%のレベルで分解しなければならない。この点で本明細書中で開示する脂肪族-芳香族コポリエステルは、フィルムなどの包装材料として使用されるそれらの造形品が堆肥化可能なことを示す場合に生分解性であるということができる。本発明の典型的な実施形態では造

10

20

30

40

50

形品は、20ミクロンまで、より典型的には70ミクロンまで、幾つかの実施形態では120ミクロンまで、さらに他の実施形態では120ミクロンを超える厚さで堆肥化可能なフィルムを含む。

#### 【0043】

これら脂肪族-芳香族コポリエステルおよびそれらから形成されるブレンド物は、高い引裂き強さを有する堆肥化可能なフィルムの押出成形およびプロー成形に特に適している。これらフィルムの引裂き強さは、一般にASTM D1922-09に記載のエルメンドルフ法に従って試験される。袋などのこれらフィルムの一般的な用途では、引裂き強さが少なくとも1000g/mmでなければならないが、より高い値、例えば5000g/mmを超えるものは、それらがより薄いゲージの使用を可能にするので望ましい。8000g/mmを超える、12000g/mmを超える、または16000g/mmを超える値さえも、所与の用途にとって望ましい他の特性とバランスをとる場合、追加の利点をもたらすこともある。本発明の脂肪族-芳香族コポリエステルは、これらのレベルの引裂き強さを達成することができ、かつ似たテレフタル酸含有率を有する従来技術のコポリエステルと比較した場合、引裂き強さの向上したフィルムを提供する。その向上は、線状グリコールが1,4-ブタンジオールである場合に明白であり、特に線状グリコールが1,3-プロパンジオールである場合に明白である。したがって引裂き強さの向上は、他の線状グリコールを使用する場合にも明白であると無理なく予想できる。さらに引裂き強さの向上は、これら脂肪族-芳香族コポリエステルを他の材料、具体的にはデンプンなどの高分子材料とブレンドすることによって10000g/mmを超える、15000g/mmを超える、または20000g/mmさえも超える値を得ることも可能である。10 20

#### 【0044】

これら脂肪族-芳香族コポリエステル、それらのブレンド物、およびそれらから形成される造形品は、加工助剤としてこれらポリエステル中で使用される、または最終用途の性能のための任意の既知の添加剤を含むことができる。これら添加剤は、好ましくは非毒性であり、生分解性であり、かつ再生可能な生物源から誘導される。このような添加剤には、ポリマーブレンド成分用の相溶化剤、熱およびUV安定剤、難燃剤、可塑剤、流動性向上剤、スリップ剤、レオロジー調整剤、滑沢剤、強化剤、顔料、粘着防止剤、無機および有機充填剤、例えばシリカ、クレイ、タルク、チヨーク、二酸化チタン、カーボンブラック、木粉、ケラチン、精製羽毛、および補強纖維、例えばガラス纖維、および天然纖維、例えば紙、ジュート、および麻が挙げられる。30

#### 【0045】

##### 試験法

脂肪族-芳香族コポリエステルの固有粘度(IV)は、Viscotek Force<sup>d</sup> Flow Viscometer (FFV) Model Y-900を用いて測定した。試料を、50/50重量%のトリフルオロ酢酸/塩化メチレン(TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)中に19で0.4%(wt/vol)の濃度で溶解した。この方法によって記録された固有粘度値は、Good year Method R-103b「Determination of Intrinsic Viscosity in 50/50 (by weight) Trifluoroacetic Acid/Dichloromethane」を用いて求めた値と同値であった。この方法は、任意のポリエステル(すなわち、PET、3GT、PBT、PEN)に適用することができる。一般には25mlのポリマー溶液を調製するために試料サイズ0.1000gのポリエステルを使用した。通常、ポリマーの完全な溶解は、室温で8時間以内に起こった。溶解時間は、ポリエステルの分子量、結晶化度、化学構造、および形態(すなわち纖維、フィルム、摩碎粉(ground)、およびペレット)に左右された。40

#### 【0046】

ポリマーの組成は、核磁気共鳴分光法(NMR)によって測定した。各試料について数個のペレットまたはフレークを、室温(試料はまた、溶解速度を増すために構造変化を示さずに50まで加熱することができる)でトリフルオロ酢酸-d<sub>1</sub>中に溶解した。この50

溶液を 5 mm NMR 管に移し、Varian S 400 MHz 分光計により 30 でスペクトルを得た。スペクトルの適切な面積の積分から試料のモル%組成を計算した。

#### 【0047】

窒素雰囲気下で TA Instruments (New Castle, DE) Model Number 2920 により示差走査熱量測定 (DSC) を行った。試料を 20 /分で 20 から 270 まで加熱し、270 で 5 分間保ち、液体 N<sub>2</sub> 中で急冷し、10 /分で -100 から 270 まで加熱し (Tg) 、270 で 3 分間保ち、10 /分で -100 まで冷却し (Tc) 、-100 に 2 分間保ち、10 /分で -100 から 270 まで加熱した (Tc および Tm)。

#### 【0048】

試験用にこれらポリマーのプレス成形フィルムを下記のように調製した。Teflon (登録商標) でコーティングし、3 から 5 ミルのスペーサーによって分離されたアルミニウム箔シート間に、各ポリマー試料約 1.7 g を置いた。この複合体を金属板の間に置き、そのポリマーの溶融温度よりも約 50 高い温度に設定したプレス中に挿入した。約 3000 psi および 15000 psi の圧力を連続してこの複合体に加え、それぞれ約 3 分間保った。次いでこの複合体をプレスおよび金属板から取出し、放置して室温まで冷却した。複合体を分離することにより厚さ約 5 ミルの束縛なしのフィルムが生成された。これらプレス成形フィルムを、ASTM D1922-09 に準拠してエルメンドルフ引裂き強さを試験した。表 2 中で各実施例について報告された値は、少なくとも 5 回の反復試験の平均値である。

10

20

30

40

50

#### 【0049】

これらプレス成形フィルムはまた、下記のように酵素溶液中での消化による生分解可能性をスクリーニングするためにも使用した。フィルムを正確に 3 インチ × 1 インチのストリップに打ち抜き、正確な表面積を求めることができるように厚さを 3ヶ所で測定した。次いで脱イオン水中での一続きの水洗および 3 分間の穏やかな音波処理によりストリップを清浄にし、清浄な乾燥バイアル中に入れた。これらを真空オープン中でゆるやかな窒素抽気により約 65 および約 150 トルで 24 時間乾燥し、次いで取り出して直ちに計量した。次いでそれらを清浄な乾燥バイアル中に戻し、滅菌のために紫外線 (15 ワット、320 nm) に室温で 30 分間曝した。バイアルのキャップを同様に紫外線に曝した。それぞれの条件について 5 回の反復試験ストリップを上記と同様に調製した。

#### 【0050】

1 M リン酸カリウム二塩基性溶液 (EM Science, cat # P X 1570-1) 9.4 mL および 1 M リン酸カリウム一塩基性溶液 (EM Science, cat # P X 1565-1) 0.6 mL を、Molecular grade water (蒸留、脱イオン化したもの、Celligro cat # 46-000-cm) と混ぜ合わせることによって、pH = 8.0 の 10 mM リン酸カリウム緩衝液を作り、それぞれ 1 リットルの溶液を生成した。サーモマイセス・ラヌギノーサス (Thermomyces lanuginosus) 由来のリバーゼ (0.49 mL)、リゾムコール・ミーハイ (Rhizomucor miehei) 由来のリバーゼ (0.22 mL)、クロモバクテリウム・ビスコスム (Chromobacterium viscosum) 由来のリバーゼ (0.75 mL)、ムコール・ミーハイ (Mucor miehei) 由来のリバーゼ (0.50 mL)、およびシュードモナス種 (Pseudomonas sp.) 由来のリバーゼ (99 mg) を緩衝液に加えて酵素溶液 500 mL を作った。次いで 0.45 ミクロンフィルターを通すことによって酵素溶液を滅菌した。この酵素溶液約 15 mL をそれぞれ調製した試料バイアルに加え、続いてキャップをかぶせ、37 に設定したインキュベーター中の 300 rpm に設定した回転軌道振動型プラットフォーム上に置いた。1 週間後、インキュベーター温度を 50 に上げた。さらに 2 週間後、ポリマーストリップをバイアルから取出し、脱イオン水中での一続きの水洗および 3 分間の穏やかな音波処理により清浄にし、新しい清浄な乾燥バイアル中に入れた。これらを真空オープン中でゆるやかな窒素抽気により約 65 および約 150 トルで 24 時間乾燥し、次いで取り出して直

ちに計量した。各試料の5回の反復試験についての平均減量を表2に記録する。

#### 【0051】

堆肥化適性に関するスクリーニングを下記のように行った。30 rpmに設定したL/D 27を有する1.5インチDavis式一軸スクリュー押出機にポリマーを送り込んだ。粘着防止剤としてポリ(エチレンメチルアクリラート)中にタルクを50/50で混ぜたブレンド物をポリマーに対して1.5%の割合で含ませた。加熱ゾーンを、入口で約140、またバレルの残部については約155に設定した。出口における溶融温度は約170であった。フィルムを、10ミルのギャップを有する14インチダイから、約12に設定した冷却ロール上に押出した。これらのフィルムを、真のまた完全な堆肥化過程ができるだけ綿密に模倣したパイロット規模の堆肥化実験用のOrganic Waste Systems(Gent, Belgium)に送り込んだ。具体的にはフィルム試料を小さな断片に切断し、両面を露出に利用できるようにスライドフレーム中に固定した。これらを新鮮な予熱した地方自治体の固体廃棄物の有機画分と混合し、断熱堆肥化容器(200L)中に導入した後、堆肥化を自然に開始させた。本格的規模の堆肥化の場合と同様に、接種および温度上昇が自然に起こった。自然堆肥化を空気の流れおよび含水率により調整した。温度および排気ガス組成を定期的に監視した。この堆肥化過程は、完全に安定化した堆肥が得られるまで続けられた(3ヶ月)。試験が妥当とみなされるためには最低温度条件を満たさなければならない。このために堆肥化容器を、予め固定した45の温度のインキュベーション室内に入れた。各分岐点の間隔(最初の6週間は1週間ごと、その後は2週間ごと)においてスライドを視覚的に注意深く検査し、代表例を取り出し保管した。これによってこのスクリーニング法は、所与の試料がEN 13432の崩壊の部分に合格する可能性についての目安を提供した。

#### 【0052】

引張試験用に押出成形フィルムを下記のように調製した。ポリマー試料は、押出機に挿入する前に、まず70~100で16時間乾燥した。ペレットを二軸スクリュー押出機、すなわちDSM Micro 15 Twin Screw Compounder(200~245V、50~56Hz、2500W、11.5A、DSM Research, Netherlands)中に装填した。装填管は、分解をできるだけ少なくするために乾燥窒素でバージされた。溶融ゾーン温度は、ポリマーの融点よりも30高い温度に設定した。ポリマーを200 rpmで3~4分間混合した。押出機は、以前の試料の痕跡を除去するために特にその試料で4回バージされた。試料の第五番目の装填量は分析用に残した。融解ポリマーを0.4mmフィルムダイに送った。次いでフィルムをキャスティング用チルドローラーに移し、次いで巻取ロールに巻き付けた。ダイとチルドローラーの間にエアナイフを配置してフィルムの冷却を助けた。フィルムは厚さ8~12ミル(0.20~0.30mm)、幅約3cm、少なくとも長さ3フィート(0.91m)であった。これらのフィルムから、ASTM D882に従って試料を調製し、引張特性を試験した。

#### 【0053】

1,3-プロパンジオールは、DuPont/Tate & Lytle, Loudon, TN, USAから得た。すべての他の化学薬品、試薬、および材料は、別段の指定がない限り、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USAから得た。

#### 【実施例】

#### 【0054】

実施例1~25、比較例(C-E)1~13、および比較例16~19のコポリエステルは、下記の一般的手順(その列挙された時間および温度には小さな変更があるに過ぎない)により実験室規模で合成した。250mLまたは1Lガラス製フラスコに、下記の表1に列挙したモノマーの塊を加えた。容器を100トルまでの真空によって排気し、窒素中で3回大気圧まで戻しながら、その反応混合物を攪拌した。連続的な攪拌および窒素雰囲気を与えたままの状態で、反応容器を160に設定した液状金属バッジ中に浸漬した。

その反応混合物中にジメチルエステルが存在する場合は、温度は約45分間の間に約210まで上げられた。約30分間連続的に攪拌しながら反応混合物を窒素雰囲気下でこの温度に保ち、その時点で留出物の生成は顕著に遅くなった。次いで反応混合物を250まで30分かけて加熱し、この温度に約1.5時間保ち、その終りに留出物の生成はほぼ終わっていた。反応混合物中にジメチルエステルが存在しない場合は、温度は約45分間に250まで直ちに上げられ、この温度に約2時間保ち、その終りに留出物の生成はほぼ終わっていた。次いで反応容器を、250で連続的に攪拌しながら約30分間に完全真空（一般に<100ミリトル）の段階まで上げた。追加の留出物を回収している間、その容器をこれらの条件下にさらに3時間以上保った。次いで真空を窒素で解き放ち、放置して反応混合物を室温に戻した。

10

## 【0055】

比較例14～15のコポリエステルは、下記の一般的手順（その列挙された時間および温度には小さな変更があるに過ぎない）により合成した。100ガロン反応器に、下記の表1に列挙したモノマーの塊を加えた。反応器を、窒素でゲージ圧50psiの圧力まで3回バージし、連続的に低流量の窒素掃引を行いながら大気圧まで戻した。反応混合物を攪拌しながら、温度を約75分間に約180まで上昇させた。ほぼこの温度で留出物の回収が始まり、温度を追加の約3時間の間に約230まで上昇させた。この時間の後に留出物の生成はほぼ終わっていた。反応混合物を約230の60ガロン反応器に移した。移動が完了したら、そのバッチを、約1時間の間に圧力を約0.3トルまで下げながら混合し、温度は約2時間の間に約255まで上げられた。追加の留出物を回収している間、その容器をこれらの条件下でさらに約4.5時間保った。次いで真空を窒素で解き放ち、正圧を加えて反応容器の底から強制的にポリマーを引き出した。このポリマーを注型してリボンにし、続いてフレークに細断した。

20

## 【0056】

表1には各実施例の合成の詳細が含まれ、それにはそれぞれの特定の合成において酸が使用されたか、メチルエステルが使用されたか、または酸無水物が使用されたかが含まれる。実験室の分析により各実施例は、下記の表2に列挙した特性を有することが確かめられた。

## 【0057】

下記の表中で使用される略語は次の通りである。3G(1,3-プロパンジオール)、4G(1,4-ブタンジオール)、TPA(テレフタル酸)、DMT(テレフタル酸ジメチル)、DMsuc(コハク酸ジメチル)、Adi(アジピン酸)、DMAdi(アジピン酸ジメチル)、Seb(セバシン酸)、DMSeb(セバシン酸ジメチル)、Panh(フタル酸無水物)、IPA(イソフタル酸)、Glu(グルタル酸)、2,6-NDC(2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル)、4,4'-OBBBA(4,4'-オキシビス(安息香酸))、4,4'-BPDC(ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸)、1,8-Nanh(1,8-ナフタル酸無水物)、TPT(Tyzor(登録商標)TPT)、DAG(ジアルキレングリコール)、Elm Tear(エルメンドルフ引裂き強さ)、PTMEG(ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール)、NaOAc-3H<sub>2</sub>O(酢酸ナトリウム三水和物)、およびNaO<sub>2</sub>CH(ギ酸ナトリウム)。

30

## 【0058】

## 比較例1～7

一連のこれらコポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸、およびセバシン酸から合成した。これらの脂肪族・芳香族コポリエステルのテレフタル酸含有率の変更は、引裂き強さに小幅な影響を与えるに過ぎなかった。ASTM D882に従って500%/分のひずみ速度で試験した場合、比較例3は、77MPaの弾性率、35MPaの引張強さ、および770%の極限伸びを有することが確かめられた。

## 【0059】

## 比較例8～9

40

50

これらコポリエステルを、1，3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、セバシン酸、およびアジピン酸またはグルタル酸のいずれかから合成した。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへの第二の線状脂肪族ジカルボン酸の添加は、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～7と比べて引裂き強さに与える影響はほとんどなかった。

#### 【0060】

##### 比較例10～11

これらコポリエステルを、1，3-プロパンジオール、テレフタル酸、セバシン酸、および2種類の異なる分子量のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールから合成した。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのポリ(アルキレンエーテル)グリコールの添加は、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～7と比べて引裂き強さに与える影響はほとんどなかった。ASTM D882に従って500%/分のひずみ速度で試験した場合、比較例10は、49MPaの弾性率、13MPaの引張強さ、および885%の極限伸びを有することが確かめられた。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのポリ(アルキレンエーテル)グリコールの添加は、引張特性には悪影響を与え、引裂き強さにはほとんど影響を与えたかった。

10

#### 【0061】

##### 実施例1～10

これらコポリエステルを、1，3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸、セバシン酸、およびフタル酸無水物から合成した。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのフタル酸無水物の添加は、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～7と比べて引裂き強さを劇的に増大させた。ASTM D882に従って500%/分のひずみ速度で試験した場合、実施例3は、117MPaの弾性率、32MPaの引張強さ、および655%の極限伸びを有することが確かめられた。同様に実施例9は、65MPaの弾性率、31MPaの引張強さ、および779%の極限伸びを有することが分かった。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのフタル酸無水物の添加は、引張特性に小幅な影響を与え、引裂き強さを劇的に増大させた。

20

#### 【0062】

##### 実施例11～16

これらコポリエステルを、1，3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸、セバシン酸、およびイソフタル酸から合成した。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのイソフタル酸の添加は、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～7と比べて引裂き強さを劇的に増大させた。ASTM D882に従って500%/分のひずみ速度で試験した場合、実施例15は、103MPaの弾性率、30MPaの引張強さ、および737%の極限伸びを有することが確かめられた。これらの脂肪族-芳香族コポリエステルへのイソフタル酸の添加は、引張特性に小幅な影響を与え、引裂き強さを劇的に増大させた。

30

#### 【0063】

##### 実施例17～20

これらコポリエステルを、1，3-プロパンジオールと、テレフタル酸ジメチルと、セバシン酸と、1，8-ナフタル酸無水物、2，6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、4，4'-オキシビス(安息香酸)、またはビフェニル-4，4'-ジカルボン酸のそれとから合成した。各事例で引裂き強さは、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～7と比べて劇的に増大した。

40

#### 【0064】

##### 比較例12～13

これらコポリエステルを、1，4-ブタンジオール、テレフタル酸ジメチル、およびセバシン酸ジメチルまたはアジピン酸ジメチルのいずれかから合成した。1，4-ブタンジオールに基づくこれらの脂肪族-芳香族コポリエステルは、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例1～9の1，3-プロパンジオールに基づく脂肪族-芳香族コポリエステルよりも高い引裂き強さを有する。

50

## 【0065】

## 実施例 21～22

これらコポリエステルを、1,4-ブタンジオール、テレフタル酸ジメチル、フタル酸無水物、およびセバシン酸ジメチルまたはアジピン酸ジメチルのいずれかから合成した。これらの脂肪族・芳香族コポリエステルへのフタル酸無水物の添加は、類似のテレフタル酸含有率を有する比較例12～13と比べて引裂き強さを劇的に増大させた。

## 【0066】

## 比較例 14 および 15

これらコポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、およびセバシン酸から合成した。それらを注型して厚さ120ミクロンを有するフィルムにした。パイロット規模の堆肥化試験にかけた場合、それらは12週間より前に崩壊した。比較例14の酵素による消化の間の減量は2.0%であり、これは酵素消化試験中のこの減量度が、パイロット規模の堆肥化試験における12週間より前の完全な崩壊と相関関係があることを示す。酵素による消化の間の比較例15の減量は2.3%であり、これは酵素消化試験中のこの減量度が、パイロット規模の堆肥化試験における12週間より前の完全な崩壊と相関関係があることを示す。

10

## 【0067】

## 比較例 16

コポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、およびセバシン酸から合成して、比較例14とほぼ同じモノマー含有率を有するポリマーを生成した。ジカルボン酸成分の60モル%が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は3.1%であり、これは酵素消化試験中のこの減量度が、パイロット規模の堆肥化試験における12週間より前の完全な崩壊と相関関係があることを示す。

20

## 【0068】

## 比較例 17

比較例2のコポリエステルは、比較例15とほぼ同じモノマー含有率を有する。ジカルボン酸成分の54モル%が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は1.8%であり、これは酵素消化試験中のこの減量度が、パイロット規模の堆肥化試験における12週間より前の完全な崩壊と相関関係があることを示す。

30

## 【0069】

## 比較例 18

コポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、およびセバシン酸から合成した。ジカルボン酸成分の64モル%が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は2.3%であった。これは一般に、それらのジカルボン酸成分の64モル%を芳香族モノマーに由来する脂肪族・芳香族コポリエステルが、パイロット規模の堆肥化試験において崩壊する可能性が高いことを例示する。

## 【0070】

## 実施例 23

コポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、セバシン酸、およびフタル酸無水物から合成した。ジカルボン酸成分の64モル%が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は4.8%であり、これは本発明の脂肪族・芳香族コポリエステルは、それらのジカルボン酸成分の64モル%が芳香族モノマー由来のものである場合でさえ、パイロット規模の堆肥化試験において高度な崩壊を示すと予想することができるなどを例示する。比較例18と比べてこの実施例はかなりの分率のフタル酸無水物を含んでおり、それは酵素溶液中でのより迅速な分解をもたらし、またそれは生分解性および堆肥化適性の向上をもたらすと無理なく予想できる。

40

## 【0071】

## 実施例 24

コポリエステルを、1,3-プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、セバシン酸、およびフタル酸無水物から合成した。ジカルボン酸成分の64モル%が芳香族モノマー由

50

来のものであった。酵素による消化の間の減量は 2 . 5 % であり、これは本発明の脂肪族 - 芳香族コポリエステルが、それらのジカルボン酸成分の 64 モル % が芳香族モノマー由来のものである場合でさえ、パイロット規模の堆肥化試験において崩壊すると予想することができることを例示する。

【 0 0 7 2 】

比較例 1 9

コポリエステルを、 1 , 3 - プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、およびセバシン酸から合成した。ジカルボン酸成分の 72 モル % が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は 1 . 8 % であり、これはそれらのジカルボン酸成分の 72 モル % を芳香族モノマーに由来する脂肪族 - 芳香族コポリエステルでさえ、パイロット規模の堆肥化試験において崩壊することができることを例示する。

10

【 0 0 7 3 】

実施例 2 5

コポリエステルを、 1 , 3 - プロパンジオール、テレフタル酸ジメチル、セバシン酸、およびフタル酸無水物から合成した。ジカルボン酸成分の 72 モル % が芳香族モノマー由来のものであった。酵素による消化の間の減量は 5 . 4 % であり、これは本発明の脂肪族 - 芳香族コポリエステルが、それらのジカルボン酸成分の 72 モル % を芳香族モノマーに由来する場合でさえ、パイロット規模の堆肥化試験において高度な崩壊を示すと予想することができることを例示する。比較例 1 9 と比べてこの実施例はかなりの分率のフタル酸無水物を含んでおり、それは酵素溶液中でのより迅速な分解をもたらし、またそれは高い生分解性および堆肥化適性をもたらすと無理なく予想できる。

20

【 0 0 7 4 】

実施例 2 6 ~ 2 9 は、それらのポリマーのブレンド物中の使用可能性を例示する。

【 0 0 7 5 】

実施例 2 6

60 から 185 の範囲の温度プロフィールを有する二軸スクリュー押出機に、実施例 3 の脂肪族 - 芳香族コポリエステル (61 . 6 重量 %) 、コーンスター (28 . 4 重量 %) 、グリセロール (5 . 7 重量 %) 、および水 (4 . 3 重量 %) の混合物を送り込む。押出された材料をペレット化し、続いてプレス成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

30

【 0 0 7 6 】

実施例 2 7

60 から 200 の範囲の温度プロフィールを有する二軸スクリュー押出機に、実施例 3 の脂肪族 - 芳香族コポリエステル (70 重量 %) およびポリ (乳酸) (30 重量 %) の混合物を送り込む。押出された材料をペレット化し、続いてプレス成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

30

【 0 0 7 7 】

実施例 2 8

60 から 185 の範囲の温度プロフィールを有する二軸スクリュー押出機に、実施例 2 1 の脂肪族 - 芳香族コポリエステル (61 . 6 重量 %) 、コーンスター (28 . 4 重量 %) 、グリセロール (5 . 7 重量 %) 、および水 (4 . 3 重量 %) の混合物を送り込む。押出された材料をペレット化し、続いてプレス成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

40

【 0 0 7 8 】

実施例 2 9

60 から 200 の範囲の温度プロフィールを有する二軸スクリュー押出機に、実施例 2 1 の脂肪族 - 芳香族コポリエステル (70 重量 %) およびポリ (乳酸) (30 重量 %) の混合物を送り込む。押出された材料をペレット化し、続いてプレス成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

50

【 0 0 7 9 】

実施例 30～35 は、それらのポリマーの造形品中の使用可能性を例示する。

【0080】

実施例 30

実施例 3 の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを、165 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0081】

実施例 31

実施例 21 の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを、165 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0082】

実施例 32

実施例 26 のブレンド物を、165 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0083】

実施例 33

実施例 27 のブレンド物を、200 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0084】

実施例 34

実施例 28 のブレンド物を、165 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0085】

実施例 35

実施例 29 のブレンド物を、200 で環状ダイ中に押出し、プロー成形してフィルムにする。フィルムは均質であり、良好な機械的性質を有する。

【0086】

【表1-1】

表1

例番号	3G (g)	4G (g)	TPA (g)	DMT (g)	Ad i(g) )	DM Adi (g)	Seb (g)	DM Seb (g)	コモ ノマ ーID	コモ ノマ ー(g)	添加剤 ID	添加 剤(g)	TPT (g)
CE01	61.7			49.0			40.1						0.059
CE02	61.5			47.1			41.8						0.059
CE03	153.5			116.8			105.2				NaOAc- 3H <sub>2</sub> O	0.440	0.148
CE04	153.2		96.6				108.6						0.148
CE05	61.1			43.3			45.1						0.059
CE06	60.7			39.6			48.4						0.059
CE07	150.0			83.0			135.1						0.148
CE08	63.7			46.9			33.9		Glu	7.4			0.059
CE09	63.2			46.6	8. 1		33.6						0.059
CE10	46.0		30.3				32.7		PTME G 2900	2.8			0.059
CE11	44.6		30.8				33.2		PTME G 1000	23.8			0.059
CE12		68.5		44.3			44.7						0.059
CE13		77.5		41.8		45.6							0.059
CE14	28100			23100			17400				NaOAc- 3H <sub>2</sub> O	81	27
CE15	27800			20500			19700				NaOAc- 3H <sub>2</sub> O	81	27
CE16	62.3			52.8			36.6						0.059
CE17													
CE18	62.5			56.7			33.2						0.059
CE19	63.3			64.6			26.2						0.059

【0087】

10

20

30

【表1-2】

例番号	3G (g)	4G (g)	TPA (g)	DMT (g)	Ad i(g) )	DM Adi (g)	Seb (g)	DM Seb (g)	コモ ノマ ーID	コモ ノマ ー(g)	添加 剤ID	添加 剤(g)	TPT (g)
1	63.1			44.7			28.0		PAnh	13.7			0.059
2	62.9		41.2				29.7		PAnh	9.5			0.059
3	62.5			46.1			33.2		PAnh	8.1	NaOAc- 3H <sub>2</sub> O	0.178	0.059
4	62.5			46.1			33.2		PAnh	8.1			0.059
5	62.5			47.8			33.2		PAnh	6.8	NaOAc- 3H <sub>2</sub> O	0.178	0.059
6	62.1			40.5			36.7		PAnh	9.4			0.059
7	62.1		37.7				36.7		PAnh	6.7			0.059
8	62.1		37.7				36.7		PAnh	6.7	Na <sub>2</sub> OH	0.089	0.059
9	62.1			47.5			36.7		PAnh	4.0			0.059
10	61.3		34.2				43.4		PAnh	4.0			0.059
11	63.1		38.3				28.0		IPA	15.3			0.059
12	62.9			48.2			29.7		IPA	12.5			0.059
13	62.1			40.5			36.7		IPA	10.5			0.059
14	62.1		37.7				36.7		IPA	7.5			0.059
15	62.1			47.5			36.7		IPA	4.5			0.059
16	61.3			40.5			43.4		IPA	5.2			0.059
17	60.8			44.8			32.3		1,8- NAnh	10.6			0.059
18	60.7			43.0			35.9		2,6- NDC	10.8			0.059
19	59.5			43.9			31.6		4,4'- OBBA	13.5			0.059
20	60.0			44.2			31.9		4,4'- BPDC A	12.7			0.059
21		69.6		45.0				35.6	PAnh	6.4			0.059
22		76.8		41.4		37.1			PAnh	7.0			0.059
23	62.5			40.8			33.2		PAnh	12.2			0.059
24	62.6			46.2			33.2		PAnh	8.1			0.059
25	63.3			41.3			26.2		PAnh	17.8			0.059

【0088】

10

20

30

40

【表2-1】

表2

例番号	IV(dL/g)	Tg(°C)	Tm(°C)	DAG(モル%)	Avg	Elm	減量(%)
						Tear(g/mm)	
CE01	1.54	-21.3	142.7	0.32	4567		
CE02	1.49	-25.3	137.1	0.32	2402		
CE03	1.85	-24.8	131.5		2774		
CE04	1.60	-26.5	130.1	0.62	3228		
CE05	1.89	-28.2	122.9	0.18	2190		
CE06	1.93	-34.1	102.9	0.16	1575		
CE07	1.85	-35.9	80.2	0.14	1031		
CE08	1.80	-23.2	129.8	1.66	2683		
CE09	1.48	-24.6	131.5	0.16	2814		
CE10	1.17	-43.8	132.7		2243		
CE11	1.04	-59.7	120.8	6.68	2012		
CE12	1.90	-28.4	128.5	0.04	15866		
CE13	1.32	-28.5	122.5		12256		
CE14	1.14	-18.5	148.0	0.46		2.0	
CE15	1.25	-27.3	132.2	0.44		2.3	
CE16	1.51	-22.0	150.0	0.3	4879	3.1	
CE17						1.8	
CE18	1.61	-15.8	159.8	0.14	3086	2.3	
CE19	1.28	-2.3	180.4	0.46	1021	1.8	

10

20

【0089】

【表2-2】

例番号	IV(dL/g)	Tg(°C)	Tm(°C)	DAG(モル%)	AVG Elm Tear(g/mm)	減量(%)
1	1.49	-7.6	117.9	0.54	12598	
2	1.68	-6.9	131.4	1.3	16496	
3	1.80	-10.9	129.0	0.36	10551	
4	1.58	-13.2	123.0	0.36	12244	
5	1.59	-12.7	132.0	0.42	9217	
6	1.61	-18.4	104.4	0.4	4882	
7	1.78	-16.3	118.8	1.04	5114	
8	1.76	-16.3	119.4	0.74	5568	
9	1.71	-19.1	129.1	0.4	5079	
10	1.96	-23.2	105.9	0.6	3071	
11	1.17	-3.1	123.9	0.76	4661	
12	1.63	-5.0	132.2	0.26	10000	
13	1.61	-15.1	110.1	0.28	4921	
14	1.43	-15.9	119.6	0.92	5122	
15	1.64	-16.3	129.3	0.38	7362	
16	1.96	-24.6	106.1	0.2	2126	
17	1.56	-16.5	147.5	0.34	6648	
18	1.47	-11.5	130.2	0.3	6929	
19	1.51	-6.0	126.4	0.3	9745	
20	1.48	-4.2	133.8	0.38	6938	
21	1.56	-21.0	134.7	0.18	23750	
22	1.47	21.9	116.9		16396	
23	1.45	-19.8	112.5	0.44	9055	4.8
24	1.42	-19.1	124.1	0.44	11220	2.5
25	1.28	-7.1	126.8	0.62	19331	5.4

10

20

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/067838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G63/16 C08L67/02 C08G63/181 C08G63/183

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)  
C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 40 858 A1 (BASF AG [DE]) 23 May 1996 (1996-05-23) page 7, line 64 – page 8, line 11 page 8, line 18 – page 8, line 21 page 8, line 60 – page 8, line 66 claim 1 claims 21-23 Biodegradable polyester cpds. – useful in prodn. of coatings for nappies, packaging materials for seeds, etc. -----	1-19
A	DATABASE WPI Week 200667 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-641191 XP002573495 & JP 2006 246786 A (ACHILLES CORP KK) 21 September 2006 (2006-09-21) abstract ----- -/-	1-19

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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 March 2010

31/03/2010

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaul-Buchberger, Eva

3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2009/067838
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 052 368 A (LARSON WAYNE K) 4 October 1977 (1977-10-04) table III	1-10
A	DATABASE WPI Week 200123 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-221326 XP002573557 & JP 2001 026641 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 30 January 2001 (2001-01-30) abstract	1-19
A	DE 100 10 826 A1 (BASF AG [DE]) 13 September 2001 (2001-09-13) page 8, line 38 - line 40 examples claims 1,7	1-19
A	WO 02/14430 A2 (BIOTEC BIOLOG NATURVERPACK [DE]; SCHMIDT HARALD [DE]; FRIEDEK WOLFGANG) 21 February 2002 (2002-02-21) page 5, line 25 - page 6, line 20 examples claims 1,4,9,11 Biodegradable polymer blend, useful for foodstuff and beverage packaging, comprises a partially aromatic polyester component and an aliphatic polyester based on a hydroxycarboxylic acid and/or a lactone	1-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/067838

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4440858	A1	23-05-1996	AT AT AU BR CA CN CZ DE DE DK DK WO EP EP ES ES FI FI HU JP JP KR MX NO NZ PL PT PT TW US US US US	265485 T 224414 T 695820 B2 9509685 A 2205071 A1 1170418 A 9701437 A3 59510382 D1 59510897 D1 1074570 T3 792309 T3 9615173 A1 1074570 A2 0792309 A1 2219247 T3 2183878 T3 972059 A 118223 B1 77198 A2 3411289 B2 10508640 T 977007206 A 209461 B 972226 A 289416 A 321599 A1 1074570 E 792309 E 387914 B 6201034 B1 6114042 A 6303677 B1 6018004 A	15-05-2004 15-10-2002 20-08-1998 16-09-1997 23-05-1996 14-01-1998 12-11-1997 24-10-2002 03-06-2004 16-08-2004 14-10-2002 23-05-1996 07-02-2001 03-09-1997 01-12-2004 01-04-2003 14-07-1997 31-08-2007 02-03-1998 26-05-2003 25-08-1998 01-12-1997 05-08-2002 14-07-1997 28-01-2000 08-12-1997 30-09-2004 28-02-2003 21-04-2000 13-03-2001 05-09-2000 16-10-2001 25-01-2000
JP 2006246786	A	21-09-2006	NONE		
US 4052368	A	04-10-1977	BR CA DE FR GB IT JP JP JP	7703976 A 1096099 A1 2728161 A1 2355892 A1 1579863 A 1078950 B 1413979 C 52155640 A 62014594 B	25-04-1978 17-02-1981 29-12-1977 20-01-1978 26-11-1980 08-05-1985 10-12-1987 24-12-1977 02-04-1987
JP 2001026641	A	30-01-2001	JP	4111256 B2	02-07-2008
DE 10010826	A1	13-09-2001	AT AU BR CN DK WO EP ES JP	247151 T 3743101 A 0109072 A 1411489 A 1263859 T3 0166630 A1 1263859 A1 2207604 T3 2003525988 T	15-08-2003 17-09-2001 03-06-2003 16-04-2003 08-12-2003 13-09-2001 11-12-2002 01-06-2004 02-09-2003

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/067838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
		MX	PA02007642 A	22-04-2003
		NO	20024202 A	03-09-2002
		TW	224126 B	21-11-2004
		US	2003060542 A1	27-03-2003
WO 0214430	A2 21-02-2002	AU	7659701 A	25-02-2002
		CA	2419146 A1	06-02-2003
		CN	1446247 A	01-10-2003
		EP	1309661 A2	14-05-2003
		JP	2004506773 T	04-03-2004
		US	2003187149 A1	02-10-2003

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 ゴーヒル ラメシュチャンドラ エム

アメリカ合衆国 デラウェア州 19711 ニューアーク メドー ウィンド サークル 5

(72)発明者 ヘイスティー ノエル エム

アメリカ合衆国 デラウェア州 19808-4254 ウィルミントン グリフィン ドライヴ  
4513

(72)発明者 スタンシック エドワード ジェイ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン グレンサイド アベニュー 12  
15

(72)発明者 ティーズリー マーク エフ

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19350 ランデンバーグ エデン ロード 118

Fターム(参考) 4J002 AA012 AA022 AB042 AF002 CF031 CF051 CF081 CF101 CF182 GA00

4J029 AA03 AB01 AC02 AD06 AD07 AD08 AE03 BA02 BA03 BA04

BA05 BF25 CA02 CA04 CA05 CA06 CB03A CB04A CB05A CB06A

CC06A CC09 HA01 HB01 HB03A JB171 JE182 JF031 KB01 KD02

KD07 KE02 KE03 KE08 KE15 LB02 LB08

4J200 AA02 BA03 BA05 BA09 CA01 DA01 EA07 EA11