

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4758097号  
(P4758097)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月10日 (2011. 6. 10)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/36 (2006. 01)	B 3 2 B 27/36 Z B P
B 2 9 C 49/22 (2006. 01)	B 2 9 C 49/22
B 2 9 C 51/14 (2006. 01)	B 2 9 C 51/14
B 2 9 C 55/02 (2006. 01)	B 2 9 C 55/02
B 2 9 K 67/00 (2006. 01)	B 2 9 K 67:00

請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-507068 (P2004-507068)	(73) 特許権者	000001100
(86) (22) 出願日	平成15年5月22日 (2003. 5. 22)		株式会社クレハ
(65) 公表番号	特表2005-526642 (P2005-526642A)		東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(43) 公表日	平成17年9月8日 (2005. 9. 8)	(74) 代理人	100077757
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/006420		弁理士 猿渡 章雄
(87) 国際公開番号	W02003/099562	(74) 代理人	100078765
(87) 国際公開日	平成15年12月4日 (2003. 12. 4)		弁理士 波多野 久
審査請求日	平成18年4月6日 (2006. 4. 6)	(74) 代理人	100078802
(31) 優先権主張番号	特願2002-151077 (P2002-151077)		弁理士 関口 俊三
(32) 優先日	平成14年5月24日 (2002. 5. 24)	(74) 代理人	100122253
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 古川 潤一
(31) 優先権主張番号	特願2003-12616 (P2003-12616)	(72) 発明者	佐藤 浩幸
(32) 優先日	平成15年1月21日 (2003. 1. 21)		日本国福島県いわき市錦町落合16番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

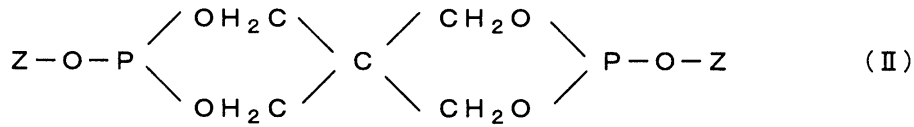
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層延伸成形物

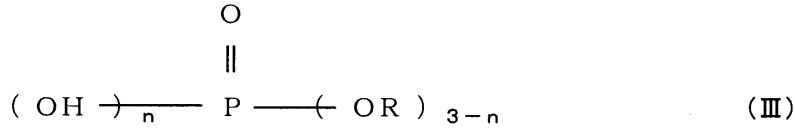
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

示差走査熱量計を用いて、非晶状態から10 /分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピーク温度として定義される結晶化温度 $T_{c1}$ が9.6 以上であり且つ溶融状態から10 /分の降温速度で冷却したときに現われる結晶化による発熱ピーク温度として定義される結晶化温度 $T_{c2}$ を170 を超える温度において有さず、下式(I I) で表わされるペンタエリスリトール骨格を有するリン酸エステルおよび下式(I I I) で表わされる少なくとも一つの水酸基と少なくとも一つの長鎖アルキルエステル基を持つリン化合物から選ばれる少なくとも一種の熱安定剤を含むグリコール酸共重合体(A)の層と、該 $T_{c1}$ よりも低いガラス転移温度 $T_g$ を有する熱可塑性樹脂(B)の層とからなり、延伸されている多層延伸成形物：



ここで、Z：アルキル基もしくはアリール基



10

ここで、R：アルキル基。

【請求項 2】

グリコール酸共重合体 (A) の  $T_{c1}$  が 100 以上である請求項 1 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂 (B) の  $T_g$  が 64 ~ 120 である請求項 1 または 2 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂 (B) がポリエステル系樹脂からなる請求項 3 に記載の多層延伸成形物。

20

【請求項 5】

グリコール酸共重合体 (A) の結晶化温度  $T_{c1}$  が 100 ~ 135 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【請求項 6】

グリコール酸共重合体 (A) が、グリコリド (GL) と、これと共重合可能な単量体との共重合体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【請求項 7】

グリコール酸共重合体 (A) が、グリコリド (GL) と、ラクチド (LA)、トリメチレンカーボネート (TMC) およびカプロラクトン (CL) からなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体との共重合体である請求項 6 に記載の多層延伸成形物。

30

【請求項 8】

グリコール酸共重合体 (A) の層が中間層として配置される請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【請求項 9】

グリコール酸共重合体 (A) の層が、一对の熱可塑性樹脂 (B) の層の間に中間層として配置される請求項 8 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂 (B) がポリエステル系樹脂からなる請求項 9 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂 (B) が芳香族ポリエステル系樹脂からなる請求項 4 または 10 に記載の多層延伸成形物。

40

【請求項 12】

中空容器形状をなす請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【請求項 13】

中空容器がブロー成形により形成されている請求項 12 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 14】

中空容器がコールドパリソン法のブロー成形により形成されている請求項 13 に記載の多層延伸成形物。

【請求項 15】

中空容器がホットパリソン法のブロー成形により形成されている請求項 13 に記載の多層

50

延伸成形物。

【請求項 16】

延伸積層フィルム形状をなす請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【請求項 17】

(深) 絞り容器形状をなす請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の多層延伸成形物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一層の脂肪族コポリエステルを含む多層積層構造を有するシート、フィルム、繊維、ブロー成形品等の成形物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリグリコール酸 (PGA)、ポリグリコリドを含む)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリトリメチレンカーボネート (PTMC)、ポリカプロラクトン (PCL) 等の脂肪族ポリエステル系樹脂は、分子鎖中に脂肪族エステル構造を含んでいるため、土壌や海中などの自然界に存在する微生物または酵素により分解される、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。なかでもポリグリコール酸は、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度等に優れているため、各種シート、フィルム、容器、射出成形品などの成形材料として新たな用途展開が図られている (特許文献 1 ~ 4)。

【0003】

しかしながら、ポリグリコール酸をはじめとする脂肪族ポリエステル系樹脂は、一般に結晶性であり、また結晶化温度と融点とが近似しており熱安定性も必ずしも充分とはいえないため、特にその熔融加工や、延伸成形に際して問題があった。

20

【0004】

また、脂肪族ポリエステル系樹脂はそのエステル結合に起因して、親水性に富み、水分と接触する表層を脂肪族ポリエステル系樹脂で構成すると成形体の強度が低下する傾向を示すため、場合によってはより疎水性の熱可塑性樹脂と積層して延伸成形物を形成することが好ましいが、この場合には、該熱可塑性樹脂の熱的特性と脂肪族ポリエステル系樹脂のそれとの調和を図る必要がある。

【特許文献 1】特開平 10 - 60136 号公報 (USA 5853639)

【特許文献 2】特開平 10 - 80990 号公報 (USA 6245437)

【特許文献 3】特開平 10 - 138371 号公報 (USA 0925915)

【特許文献 4】特開平 10 - 337772 号公報 (USA 6001439)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

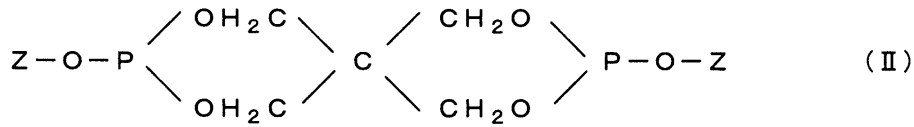
従って、本発明の主要な目的は、脂肪族ポリエステル系樹脂の層を少なくとも一層とし、他の熱可塑性樹脂層との積層体の良好な多層延伸成形物を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

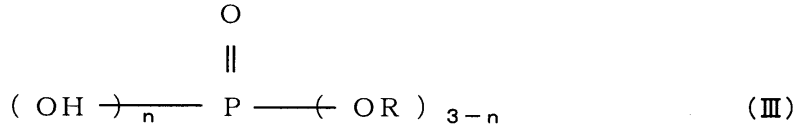
【0006】

そして、本発明によれば、示差走査熱量計を用いて、非晶状態から 10 / 分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピーク温度として定義される結晶化温度  $T_{c1}$  が 96 以上であり且つ熔融状態から 10 / 分の降温速度で冷却したときに現われる結晶化による発熱ピーク温度として定義される結晶化温度  $T_{c2}$  を 170 を超える温度において有さず、下式 (I I) で表わされるペンタエリスリトール骨格を有するリン酸エステルおよび下式 (I I I) で表わされる少なくとも一つの水酸基と少なくとも一つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物から選ばれる少なくとも一種の熱安定剤を含むグリコール酸共重合体 (A) の層と、該  $T_{c1}$  よりも低いガラス転移温度  $T_g$  を有する熱可塑性樹脂 (B) の層とからなり、延伸されている多層延伸成形物が提供される：

40



ここで、Z：アルキル基もしくはアリール基



ここで、R：アルキル基。

【0007】

本発明者らが上述の目的で研究して、本発明に到達した経緯について若干付言する。

【0008】

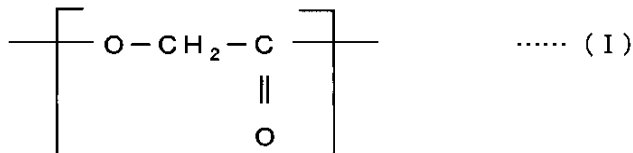
本発明者らは、脂肪族ポリエステル系樹脂の代表としてのポリグリコール酸について、その融点と結晶化温度の近接という成形上の問題点について鋭意検討した結果、ポリグリコール酸に対し融点よりかなり高い温度（熱履歴温度）で熱処理を行う（熱履歴を与える）ことにより、非晶状態からの加熱過程での結晶化温度  $T_{c1}$  の上昇と、熔融状態からの冷却過程での結晶化温度  $T_{c2}$  の低下という、ポリグリコール酸の加熱成形上、好ましい改質が得られることを知見して、改善されたポリグリコール酸成形技術の提案を行っている（特願2002-007839号）。本発明は、上記先行技術の改良発明に相当するものである。すなわち、本発明者らは、上記先行技術と関連した開発研究の過程で、脂肪族ポリエステル系樹脂のなかでも共重合体の場合には、比較的低い熱履歴温度での熱処理により、効果的な  $T_{c1}$  の上昇が可能となり、積層すべき他の熱可塑性樹脂の  $T_g$  との間で好ましい温度関係が与えられて、積層共延伸が円滑に行えることを知見して、本発明に到達したものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の多層延伸成形物の主たる構成層は、脂肪族コポリエステル（A）からなるものであり、なかでも下記式（I）

【化1】



【0010】

で表わされるグリコール酸単位を繰り返し単位として有するグリコール酸共重合体が用いられる。上記グリコール酸単位は、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコール酸塩の重縮合によっても得られるが、より好ましくは、グリコール酸の環状ジエステルであるグリコリド（GL）の開環重合により与えられる。

【0011】

上記グリコリド等のグリコール酸モノマー以外の、本発明で用いる脂肪族コポリエステルを与えるコモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン（即ち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等）、カーボネート類（例えばトリメチレンカーボネート等）、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（ $\epsilon$ -カプロラクタム等）などの環状モノマー；乳酸、

10

20

30

40

50

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などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルもしくは芳香族エステル；エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール等の脂肪族ジオール類と、こはく酸、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。すなわち、三元または四元共重合体であってもよい。上記に例示したモノマーの代わりに、対応するオリゴマーやポリマーなどを用いて、交換反応を利用して共重合することもできる。

【0012】

なかでも、グリコリド（GL）、ラクチド（LA；Lラクチド（LLA）、Dラクチド（DLA）、DLラクチド（DLLA）などの光学量性体を含む）、トリメチレンカーボネート（TMC）およびカプロラクトン（CL）からなる群より選ばれる互いに共重合可能な少なくとも二種の単量体の共重合体である脂肪族コポリエステル（A）が好ましく、特に上記グリコール酸単位が99～70重量%、より好ましくは99～80重量%含まれるものが、所望の結晶化温度を与え且つ好ましい耐熱性、ガスバリア性および機械的強度等の特性上、好ましく用いられる。

10

【0013】

脂肪族コポリエステル（A）は、構成モノマー種が異なる共重合体2種類以上の混合物、あるいは二以上である構成モノマー種が同じであるが構成組成比率の異なる共重合体2種類以上の混合物であってもよい。

【0014】

また、脂肪族コポリエステル（A）は、その構成モノマーのいずれかのホモポリマーとの混合物であってもよい。

20

【0015】

上記した2種以上の共重合体の混合、あるいはホモポリマーと共重合体の混合は、任意の比率で行うことができる。

【0016】

例えば、PGAホモポリマー50重量部とPGA共重合体（PGA/PLLA=90/10）50重量部との混合により、PGA共重合体（PGA/PLLA=95/5）と類似する全体組成の混合物が得られる。また、同じ全体組成のPGA共重合体（PGA/PLLA=98/2）と類似する混合物であっても、分子量の異なる2種を混合してもよい。また高い分子量のPCAホモポリマーと、より低い分子量のPGA共重合体を少量混合してもよい。この逆に、高い分子量のPGA共重合体に対して、より低い分子量のPGAホモポリマーを少量混合してもよい。

30

【0017】

前者のホモポリマーと共重合体の混合物の場合は、同じ全体組成の単一共重合体に比べて、より良い耐水性が期待できる。また、後者の分子量の互いに異なる、PGA共重合体と、PGA共重合体またはPGAホモポリマーとの混合物の場合は、分子量の高い側のPGA（共）重合体で成形体の強度および耐水性を向上し、比較的少量の低分子量側（共）重合体を配合することにより成形加工性を改良することが期待でき、成形体の用途に応じて採用される。例えば低分子量側の（共）重合体を50%重量未満、より好ましくは20重量%未満、特に好ましくは1～10重量%程度混合することにより、成形加工性を維持しながら、成形体の強度や耐水性をも向上することができる。

40

【0018】

二種の（共）重合体の混合は、成形加工時に行ってもよいが、予めペレット化時に混合して、得られたペレットを成形加工に供してもよい。

【0019】

上記脂肪族コポリエステル（A）を得るための共重合は、例えば、ハロゲン化スズ（例えば、二塩化スズ、四塩化スズなど）、有機カルボン酸スズ（例えば、オクタン酸スズ）などのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系

50

化合物；ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物；などの触媒の存在下で、溶融重合または塊状重合で行うことができる。特に塊状重合において、溶融重合、固相重合など、または両重合の組み合わせ、が好ましい。更に好ましくは、はじめ溶融状態で重合を進行させた後、固体状態で重合を行う方法、またはこれらの操作の後、更に重合度増加や調整のため、または共重合構造制御のために溶融状態で重合を行う方法が用いられる。

#### 【0020】

重合温度は、30 から300 までの範囲内で目的に応じて設定することができ、好ましくは60~250、より好ましくは100~220、特に好ましくは150~180 である。重合温度が低過ぎると重合時間が長くなる傾向にあり、他方、高過ぎると生成共重合体が着色して熱安定性が低下したり、分子量が低下する傾向にある。

10

#### 【0021】

本発明に従い、このような脂肪族コポリエステル中、示差走査熱量計を用いて、非晶状態から、10 /分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 $T_{c1}$ が約96 以上であるものを、脂肪族コポリエステル(A)として用いる。脂肪族コポリエステル(A)の $T_{c1}$ は、好ましくは約100~135 の範囲である。先の説明から理解される通り、このような結晶化温度 $T_{c1}$ には、脂肪族コポリエステルの組成に加えて、熱履歴、特に脂肪族コポリエステルにそれまでに加えられた最高温度(熱履歴温度)で定まる熱履歴の寄与が含まれる。組成上ならびにそれまでに加えられた熱履歴の寄与を規格化して判定するために、本発明で用いる脂肪族コポリエステルの結晶化温度 $T_{c1}$ は以下の手順で測定することが好ましい。

20

#### 【0022】

すなわち、試料ポリエステルを、50 から10 /分の昇温速度で基準熱履歴温度としての約260 まで加熱し、この温度で2分間保持した後、液体窒素により急速(約100 /分)に冷却して非晶化する。次いで、得られた非晶試料を示差走査熱量計(DSC)を用いて、窒素雰囲気中、-50 から10 /分の昇温速度で再加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの温度を測定し、これを結晶化温度 $T_{c1}$ とする。ピーク面積から結晶化エネルギー( $H_c$ )を求めることができる。他方、脂肪族コポリエステルの他の熱的特性値を補足すれば、試料ポリエステルを、DSCを用いて、上記のように窒素雰囲気中、50 から10 /分の昇温速度で加熱したときに、熱量曲線に現われる結晶の融解による吸熱ピーク温度を融点 $T_m$ とする。また基準熱履歴温度(約260 )の溶融状態から、DSCを用いて窒素雰囲気中、10 /分の降温速度で冷却したときに現われる結晶化による発熱ピーク温度を結晶化温度 $T_{c2}$ とする。この結晶化ピーク面積から溶融エンタルピー( $H$ )が求められる。脂肪族コポリエステル(A)は、結晶化温度 $T_{c2}$ が約170 以下であることが、その熱溶融成形のために好ましい。他方脂肪族コポリエステル(A)の $T_m$ は、一般に130~225 の範囲が好ましい。

30

#### 【0023】

また、脂肪族コポリエステルに、約96 以上、好ましくは約100 以上、の $T_{c1}$ (ならびに約170 以下の $T_{c2}$ )を与えるためには、約210~280 の範囲で2~30分間で保持する熱履歴を与えることが好ましい。熱履歴の付与は、一般に脂肪族コポリエステルの重合後、熱可塑性樹脂との多層フィルム形成の前、通常はペレット化あるいはその前後の工程において行うことが好ましい。ペレット化時に熱履歴を与える場合、上記温度は、押出機各部の設定温度として与えられるが、押出機出口樹脂温度は若干高目になり、約250~280 に相当する。

40

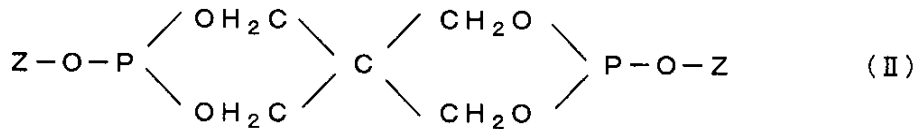
#### 【0024】

熱履歴付与の前において、脂肪族コポリエステル(A)に、その100重量部に対して、0.003~3重量部、好ましくは0.005~1重量部の熱安定剤を加える。熱安定剤としては、従来からポリマー用の酸化防止剤として知られる化合物の中から選択使用することができるが、なかでも、重金属不活性化剤、下式(II)で表わされるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、あるいは下式(III)で表わされる少な

50

くとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物が用いられる。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

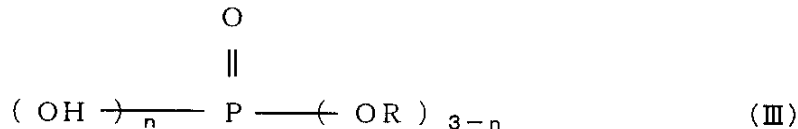
【化2】



ここで、Z：アルキル基もしくはアリール基

10

【化3】



ここで、R：アルキル基

【0025】

本発明に従い、上記脂肪族コポリエステル(A)の層と積層して、該脂肪族コポリエステル(A)の $T_{c1}$ よりも低いガラス転移温度 $T_g$ を有する熱可塑性樹脂(B)の層が設けられる。 $T_g < T_{c1}$ の関係が満たされないと層(A)と層(B)との積層体の共延伸は著しく困難となる。 $T_{c1} - T_g \geq 25$ 、更には $T_{c1} - T_g \geq 30$ の条件を満足することが好ましい。また熱可塑性樹脂(B)の好ましい $T_g$ は約64~120の範囲である。熱可塑性樹脂(B)の $T_g$ (および脂肪族コポリエステル(A)の $T_g$ )は、-50から10/分で昇温した際のDSC曲線上の2次転移点(オンセット)の温度として測定した。所望の特性の成形物を共延伸するためには脂肪族コポリエステル(A)と熱可塑性樹脂(B)の層構成厚みの関係に関して、通常、脂肪族コポリエステル(A)の厚みの方が薄くなるように構成される。また、脂肪族コポリエステル(A)が、全層の30重量%以下、より好ましくは12重量%以下であるのが好ましい。

20

【0026】

$T_g$ が上記条件を満たす限り、熱可塑性樹脂(B)としては、押出ラミネーション、ドライラミネーションまたはウエットラミネーション;コーティング;脂肪族コポリエステル(A)との共押出等による脂肪族コポリエステル(A)層との積層の可能な任意の熱可塑性樹脂が用いられる。

30

【0027】

より具体的には、好ましい熱可塑性樹脂(B)の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、アクリル酸あるいはメタクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリフェニレンスルフィドなどのスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が用いられる。なかでも、ポリエステル系樹脂、特にジオール成分とジカルボン酸成分の少なくとも一方、好ましくはジカルボン酸、が芳香族である芳香族ポリエステル系樹脂が、用途に応じた所望の透明性、ガスバリア性をともに満足した多層成形体を与えるために好ましく用いられる。

40

【0028】

本発明の脂肪族コポリエステル(A)層および熱可塑性樹脂(B)層を含む多層延伸成形物は、フィルム、シート、繊維、その他の押出成形物、射出成形物、中空成形物などの各種形態を採り得る。脂肪族コポリエステル(A)、特にPGA共重合体、は比較的耐水性が低いので、一般に、その層が一般に外表面層とならない積層構成が好ましい。フィルムとしては、延伸フィルムや熱収縮性フィルムが好ましい。シートは、真空成形や圧空成形などのシート成形法により、トレーやカップなどの容器に二次成形加工することができる。中空成形物としては、ブロー容器や延伸ブロー容器などがある。これら成形の過程で

50

成形物は延伸される。延伸は、一軸、二軸であることを問わず、好ましい延伸の程度は、成形物の用途によって異なるが、面積倍率（あるいは繊維状物における断面積縮小倍率）として4倍以上、好ましくは6～25倍、特に9～25倍程度であることが、強度の増大、ガスバリア性の向上、耐水性の向上等の観点で好ましい。

#### 【0029】

延伸フィルムは、脂肪族コポリエステル（A）および熱可塑性樹脂（B）のペレットをそれぞれ溶融したのち共押出してシートを作製し、該シートを冷却しながら延伸するか、あるいは冷却後、必要に応じて再加熱して延伸し、次いで、必要に応じて熱固定することにより製造される。熱固定のための処理温度は、40～210程度が好ましく、共重合体の融点以下、より好ましくは共重合体の融点マイナス10～70の範囲である。共重合体の少量成分のモノマー比率が高い程、熱処理温度が低くできる。なお、この熱処理温度は、フィルムのみならず他の多層延伸成形物（例えばボトル、容器）に対しても、適宜適用される。製膜法としては、T-ダイなどのフラットダイを用いてシートを溶融押し出し、次いで、ロール法、テンター法、またはこれらの方法を組み合わせて、該シートを一軸延伸、逐次二軸延伸、または同時二軸延伸する方法が挙げられる。また、同心環状共押し出しダイを用いて、インフレーション法により二軸延伸する方法も採用することができる。

10

#### 【0030】

また積層延伸フィルムを得るためには、共押し出し以外にも、ラミネート加工、コーティングなども適用することができる。

#### 【0031】

ラミネート加工には、ウエットラミネーション、ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどが含まれる。

20

#### 【0032】

共押し出しによる積層では、本発明の脂肪族コポリエステル（A）層を中間層として、熱可塑性樹脂（B）を含む他の樹脂層を内外層に配置することが好ましい。好ましい層構成の一例としては、外側熱可塑性樹脂（B）層／中間脂肪族コポリエステル（A）層／内側熱可塑性樹脂（B）層の少なくとも三層構成があり、各層間には、必要に応じて接着層を配置してもよい。この層構成において本発明の $T_c(A) > T_g(B)$ の温度関係は、共押し出し後に延伸するのに最も適している。また、外層または内層には、所望の機能に応じて、例えば、シール可能な樹脂、耐衝撃性や耐アビユーズ性、耐熱性（例えば、耐ボイル性、耐レトルト性）などに優れた樹脂を配置することができる。外層、中間層、及び内層は、所望により、それぞれ複数層にすることができる。

30

#### 【0033】

ラミネート加工を含む積層体としては、例えば、以下のような層構成のものが挙げられる。

#### 【0034】

- 1) 外層／中間層／内層
- 2) 外層／中間層／防湿コート層
- 3) 外層／中間層／防湿コート層／内層
- 4) 防湿コート層／外層／中間層／内層
- 5) 防湿コート層／外層／中間層／防湿コート層
- 6) 防湿コート層／外層／中間層／防湿コート層／内層

40

外層、中間層、及び内層は、それぞれ単層でもよいが、多層であってもよい。このうち外層および内層の少なくとも一層としての熱可塑性樹脂（B）の層と中間層（の少なくとも一層）としての脂肪族コポリエステル（A）の層の共押し出しまたはラミネート積層体を延伸したのち、更に他の層をラミネートするか、あるいは、全体のラミネート積層体を延伸することにより、本発明の多層延伸成形物が得られる。各層間には、必要に応じて接着剤層が配置される。また、アルミニウム蒸着層などの金属若しくは金属酸化物などの蒸着層を最外層や中間層などに付加的に配置することができる。

50



## 【0035】

本発明の多層延伸成形物のうち比較的厚さの小さいもの（慣例に従い約250 μm以下）は、延伸により強度の改善されたフィルムとして得られる。

## 【0036】

熱収縮性フィルムは、延伸フィルムを熱固定しないか、あるいは熱固定条件を調整することにより製造することができる。熱収縮性フィルムは、包材用フィルムとして好適に用いられるが、その他に、スプリットヤーンなどの紐材としても使用することができる。

## 【0037】

フィルムは、食品、雑貨、生理用品、医用器材、工業用部品、電子部品、精密機器などの包材用フィルム、または農業用フィルムなどに使用される。包材用フィルムは、バッグ、パウチなどの袋状に成形加工してもよい。フラットフィルムや広幅のインフレーションフィルムから切り開いたフィルムは、センターシームによりチューブ状にしてから、袋状に成形加工してもよい。また、フィルムは、袋状に形成しながら、内容物を充填することができる自動包装機に適用してもよい。

10

## 【0038】

本発明の多層延伸成形物のうち、比較的大きな厚さ（慣例に従い約250 μm以上）を有するシートは、比較的厚みのある各種包材に適用することができる。シートは、真空成形などのシート成形法により、絞り比の比較的浅いトレー、絞り比の比較的深いカップなどの容器に二次加工することができる。本発明の多層延伸成形物にとって必要な延伸は、この二次加工中に与えられるものでよい。

20

## 【0039】

射出成形物は、脂肪族コポリエステル（A）と熱可塑性樹脂（B）とをそれぞれの射出成形機から共通の金型へと積層／射出成形することにより製造することができる。一般に、脂肪族コポリエステル（A）層を熱可塑性樹脂（B）層で被覆する形態が好ましい。射出成形物としては、例えば、日用雑貨品（例えば、食器、箱・ケース類、中空ボトル、台所用品、植木用ポット）、文房具、電化製品（各種キャビネット等）、レンジ用容器、カップ用容器などに用いられる。

## 【0040】

繊維としては、脂肪族コポリエステル（A）を芯層とし、熱可塑性樹脂（B）を鞘層にした、例えば釣糸として用いられる、複合糸などがある。

30

## 【0041】

中空成形物としては、ガスバリア性を有する中空容器（例えば、ボトル）がある。中空成形物としては、延伸ブロー容器が好ましい。延伸ブロー容器の製造方法としては、特開平10-337771号公報に開示されている方法などを採用することができる。ここでも一般に、ガスバリア性に優れた脂肪族コポリエステル（A）層を中間層とし、外層と内層を熱可塑性樹脂（B）で構成した外層／中間層／内層の少なくとも三層構成の多層延伸成形物が好ましい。必要に応じて、前記の延伸フィルムと同様に熱固定され、また各層間に接着剤層を配置することができる。但し、本発明の多層延伸成形物は、このような中間接着層なしに共延伸により形成することができる。

## 【0042】

中空成形物の用途としては、例えば、炭酸飲料、清涼飲料、果樹飲料、ミネラルウォーターなどの飲料用容器；食品用容器；醤油、ソース、ケチャップ、マヨネーズ、食用油、これらの混合物などの調味料用容器；ビール、日本酒、ウイスキー、ワインなどの酒類用容器；洗剤用容器；化粧品用容器；農業用容器；ガソリン用容器；メタノール用容器；などが挙げられる。

40

## 【0043】

脂肪族コポリエステル（A）層を中間層とし、必要に応じて接着剤層を介して、その両側に高密度ポリエチレン樹脂からなる熱可塑性樹脂（B）の層を配置した容器は、ガソリントタンクとしても使用可能である。耐熱性や透明性など要求する用途には、例えば、両側にホモポリプロピレン樹脂やコポリプロピレン樹脂などのポリプロピレン樹脂層を配置し

50

た容器にしてもよい。また、芳香族ポリエステル樹脂（B）／脂肪族コポリエステル（A）／芳香族ポリエステル樹脂（B）からなる少なくとも三層構成を有し、適宜、他の熱可塑性樹脂層や接着層を配置した層構成の容器は、ガスバリア性や透明性に優れているため、ビールなどの炭酸飲料、ビタミンCなどを多く含む飲料等ボトルとして好適である。中間層の一層を、ポリエステル樹脂（B）と脂肪族コポリエステル（A）とのブレンド物で追加形成してもよい。このように、脂肪族コポリエステル（A）と共押出あるいは共射出される別の熱可塑性樹脂とのブレンド物を、中間層、表面層、接着層の一部としてリサイクル使用することは、目的とする用途の特性に特別な不都合を来さない限り、資源経済上ならびに環境配慮上好ましいことである。

#### 【0044】

以上の如き各種成形物において、各層を構成する樹脂中に乾燥剤、吸水剤などを配合してもよい。また、積層体や多層体などにおいて、脱酸素剤含有層を配置することができる。積層体や多層体において、必要に応じて用いられる接着剤層には、エポキシ化ポリオレフィンなど、例えばEP-A0925915号公報に記載の接着剤などが用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

#### 【0046】

（DSC測定）

熱的性質（ $T_{c1}$ 、 $T_{c2}$ 、 $T_m$ 、 $T_g$ 、 $H_c$ 、 $H$ ）は、メトラー社製の示差走査熱量計「TC10A」を用いて測定した。測定中は、乾燥窒素を50ml/分で流して、窒素雰囲気で行った。サンプルは、約10mg用い、アルミニウムパンに入れて測定した。測定法の概容は、前記の通りである。

#### 【0047】

〔実施例1〕

（脂肪族コポリエステル（A）の調製）

グリコリド（GL）90重量部、L-ラクチド（LLA）10重量部、および触媒として二塩化スズ2水和物0.003重量部からなる重合原料を仕込み、170で24時間加熱して塊状重合した後、2時間以上かけて冷却して重合物を取り出した。

#### 【0048】

得られた共重合体を、平均粒径5mm以下に粉砕した後、真空乾燥機中減圧下120で2時間処理して、低分子量揮発成分を除いた後、この脂肪族コポリエステル100重量部に対して、0.03重量部のホスファイト系酸化防止剤（前記式（II）のリン酸エステル；旭電化工業社製「アデカスタブPEP8」）を添加し、220～240（供給部から順に $C1=220$ 、 $C2=230$ 、 $C3=240$ 、 $ダイ=230$ ）に設定した2軸スクリー混練押出機（（株）東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25S」に5mmストランドダイを取付）中で、滞留時間約5分で熔融押出を行い、押出ストランドを空冷しながら、径約5mm、長さ約10mmのペレットを得た。

#### 【0049】

得られたペレット状のPGA/PLLA（=90/10）共重合体は、DSC測定の結果、 $T_m=211$ 、 $T_{c1}=134$ （結晶化エネルギー  $H_c=53\text{ J/g}$ ）、 $T_{c2}=122$ （ $H=5\text{ J/g}$ ）、 $T_g=37$ を示した。

#### 【0050】

（コールドパリソン方式による延伸ブロー成形）

U字パリソン成形：延伸ブローボトル用プリフォームのU字金型を取り付けた多層射出成形機（「FSD80S12ASE」、日精樹脂工業製）を用いて、一つの射出成形機でポリエチレンテレフタレート（帝人化成製「TR-8550T」 $T_g=約79$ ）を内外層、もう一つの射出成形機で上記で得られたPGA/PLLA共重合体を芯層にして、U字金型（金型冷却水温度15）へ同時に射出しU字パリソンを成形した。U字パリソンの最大厚みは3.6mm、重量は約22gであった。U字パリソンの全体の重量に占める

10

20

30

40

50

P G A 共重合体の割合は、11重量%であった。得られたU字パリソンは透明であった。

【0051】

ブロー成形：このU字パリソンを用いて、延伸ブロー成形機（フロンティア（株）製）でボトル成形を行った。U字パリソンの加熱時間60秒の2ゾーンで、ブロー直前のU字パリソンの表面温度はおよそ95 ~ 105 であり、ブロー成形可能であった。

【0052】

[実施例2および3]

ポリエチレンテレフタレートとP G A / P L L A 共重合体の供給比を変える以外は、実施例1と同様にして、共重合体の割合が、それぞれ27重量%および41重量%であるU字パリソンを得、またブロー成形を行った。

【0053】

実施例1と同様に、得られたU字パリソンは、いずれも透明であり、ブロー成形可能であった。

【0054】

[比較例1および2]

(ポリグリコール酸の調製)

グリコリド90重量部およびL - ラクチド10重量部の代わりにグリコリド100重量部を用いる以外は実施例1と同様に重合を行い、重合体をペレット化して下記特性を示すペレット状のポリグリコール酸(P G A)を得た： $T c_1 = 95$  ( $H c = 6 J / g$ )、 $T c_2 = 173$  ( $H = 83 J / g$ )、 $T m = 221$ 、 $T g = 35$ 。

【0055】

(ブロー成形)

P G A / P L L A 共重合体の代わりに、上記ポリグリコール酸(P G A)を用い且つポリエチレンテレフタレートとの供給比を代える以外は、実施例1と同様にして、P G Aの割合が、それぞれ14重量%および45重量%であるU字パリソンを得、またブロー成形を行った。

【0056】

いずれの場合も、得られたU字パリソンはやや白濁しており、ブロー成形の結果、P G Aの割合が14重量%(比較例1)の場合は、ボトルが得られたが、手の感触で顕著な厚み斑が認められた。45重量%(比較例2)の場合は、ブロー成形ができなかった。

【0057】

[実施例4]

重合原料としてグリコリド98重量部およびL - ラクチド2重量部を用いて重合を行う以外は、実施例1と同様にしてP G A / P L L A (= 98 / 2) 共重合体のペレットを得た。得られた共重合体は、以下の熱的特性を示した：

$T m = 217$ 、 $T c_1 = 103$  ( $H c = 58 J / g$ )、

$T c_2 = 130$  ( $H = 63 J / g$ )、 $T g = 36$ 。

【0058】

P G A / P L L A (= 90 / 10) 共重合体ペレットの代わりに、上記で得られたP G A / P L L A (= 98 / 2) 共重合体ペレットを用いる以外は実施例1と同様にして、芯層共重合体の割合が11重量%である、ポリエチレンテレフタレート内外層との積層U字パリソンを成形し、またブロー成形を行った。

得られたU字パリソンは、透明であり、ブロー成形が可能であった。

【0059】

[実施例5]

重合原料としてグリコリド80重量部およびL - ラクチド20重量部を用いて重合を行う以外は、実施例1と同様にしてP G A / P L L A (= 80 / 20) 共重合体のペレットを得た。得られた共重合体は、以下の熱的特性を示した：

$T m = 199$ 、 $T c_1 = 134$  ( $H c = 8 J / g$ )、

$T c_2$  : 検出されず、 $T g = 37$ 。

## 【0060】

P G A / P L L A ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体ペレットの代りに、上記で得られた P G A / P L L A ( = 8 0 / 2 0 ) 共重合体ペレットを用いる以外は実施例 1 と同様にして、芯層共重合体の割合が 2 7 重量%である、ポリエチレンテレフタレート内外層との積層 U 字パリソンを成形し、またブロー成形を行った。

得られた U 字パリソンは、透明であり、ブロー成形が可能であった。

## 【0061】

## [実施例 6]

重合原料としてグリコリド 9 0 重量部およびトリメチレンカーボネート ( T M C ) 1 0 重量部を用いて重合を行う以外は、実施例 1 と同様にして P G A / P T M C ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体のペレットを得た。得られた共重合体は、以下の熱的特性を示した：

$$T m = 2 1 6 \quad , \quad T c _ 1 = 1 0 3 \quad ( \quad H = 5 8 \text{ J / g } ) ,$$

$$T c _ 2 = 1 1 8 \quad ( \quad H = 3 4 \text{ J / g } ) , \quad T g = 2 6 \quad .$$

## 【0062】

P G A / P L L A ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体ペレットの代りに、上記で得られた P G A / P T M C ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体ペレットを用いる以外は実施例 1 と同様にして、芯層共重合体の割合が 1 1 重量%であるポリエチレンテレフタレート内外層との積層 U 字パリソンを成形し、またブロー成形を行った。

得られた U 字パリソンは、透明であり、ブロー成形が可能であった。

## 【0063】

## [実施例 7]

実施例 1 で得られた P G A / P L L A ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体のペレット 5 0 重量%と、比較例 1 のポリグリコール酸 ( P G A ) のペレット 5 0 重量%を混合したペレットを用いる以外は実施例 1 と同様にして、U 字パリソンを得、またブロー成形を行なった。

得られた U 字パリソンは、透明であり、ブロー成形可能であった。

上記の混合されたペレットは、熱的特性として、 $T m = 2 1 9$ 、 $T c 1 = 9 8$  (  $H c = 1 0 \text{ J / g}$  ) ,  $T c 2 = 1 6 5$  (  $H c = 7 5 \text{ J / g}$  ) ,  $T g = 3 6$  を示した。

## 【0064】

## [実施例 8]

( ホットパリソン方式による延伸ブロー成形 )

プリフォームの U 字金型および延伸ブローボトル金型を取り付けた多層射出成形機 ( 「 A S B 7 0 D P H T 」、日精エー・エス・ビー機械製) を用いて、一つの射出成形機でポリエチレンテレフタレート ( 三菱化学製「 B K - 2 1 7 0 」、 $T g =$  約 7 8 ) を内外層として、もう一つの射出成形機で実施例 1 で得られた P G A / P L L A ( = 9 0 / 1 0 ) 共重合体) を芯層として、U 字金型 ( 金型冷却水温度 1 5 ) へ同時に射出し ( ホットランナ温度 = 2 7 0 )、U 字パリソンを成形した。U 字パリソンの最大厚みは 5 . 0 mm、重量は約 1 8 5 g であった。U 字パリソンに占める共重合体の重量割合は、1 0 重量%であった。得られた U 字パリソンは透明であった ( 射出工程 )。

## 【0065】

引き続き 2 0 0 ~ 2 5 0 の予熱槽中で数秒間保持する均熱工程、1 6 の金型中で延伸ブロー工程および排出工程、を含むホットパリソン方式延伸ブロー成形を行い、円滑なブロー成形が可能であることを確認した。

## 【0066】

## [比較例 3]

( ホットパリソン方式による延伸ブロー成形 )

P G A / P L L A 共重合体の代りに比較例 1 で得たポリグリコール酸を用いる以外は、実施例 8 と同様にして、ホットパリソン方式による延伸ブロー成形を行った。

## 【0067】

射出工程を経て得られた U 字パリソンは着色しており、引き続き均熱工程では白濁 ( 結

10

20

30

40

50

晶化)が起り、ブロー成形はできなかつた。

【0068】

さらに上記において、均熱工程を省略してブロー成形を試みたが、同様にブロー成形できなかつた。

【産業上の利用可能性】

【0069】

上述したように、本発明によれば生分解性を有し、ガスバリア性、機械的強度も優れる脂肪族ポリエステル系樹脂の層を少なくとも一層とし、他の熱可塑性樹脂と積層して得られた積層体の良好な多層延伸成形物が得られる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

(72)発明者 鈴木 義紀  
日本国福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

(72)発明者 三浦 広光  
日本国東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 呉羽化学工業株式会社内

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開平10-138371(JP,A)  
特開平10-337772(JP,A)  
特開平08-058797(JP,A)  
特開平04-220456(JP,A)  
特開平10-060136(JP,A)  
特開2002-053679(JP,A)  
特開2002-105336(JP,A)  
特開平10-060101(JP,A)  
特開2000-185381(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B29C49/00-49/46

B29C49/72-51/28

B29C55/00-55/30