

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



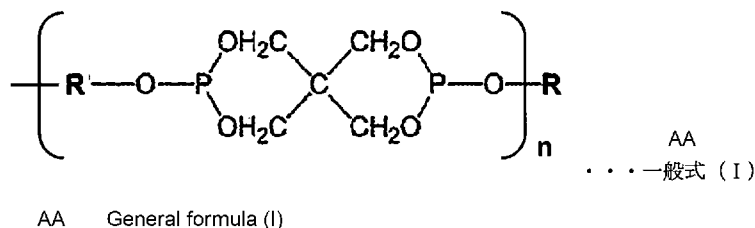
(10) 国際公開番号

WO 2023/190104 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C08L 85/02 (2006.01)
C08K 5/524 (2006.01) D01F 6/62 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) D01F 6/92 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011698
- (22) 国際出願日: 2023年3月24日(24.03.2023)
- (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 2022-053233 2022年3月29日(29.03.2022) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP). 帝人フロンティア株式会社(TEIJIN FRONTIER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岩井 正宏(IWAI Masahiro); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 住友 隆平(SUMITOMO Ryuhei); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人フロンティア株式会社内 Osaka (JP). 米田 泰之(YONEDA Hiroyuki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人フロンティア株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為 山 太 郎 (TAMEYAMA Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) Title: MARINE DEGRADABLE POLYESTER RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY MADE THEREOF AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 海洋分解性ポリエステル樹脂組成物、それからなる成形体及びその製造方法



(57) Abstract: The marine degradable polyester resin composition of the present invention, which is a resin composition comprising mainly a polyester and containing a phosphite degradation accelerator, is characterized in that the phosphite degradation accelerator is a compound represented by chemical formula (I). Furthermore, it is preferred that the phosphite degradation accelerator is a dialkyl pentaerythritol diphosphite, that the polyester resin composition is an aliphatic polyester, or that the polyester resin composition is poly-L-lactic acid or poly-D-lactic acid having an optical purity of 90% or higher. The polyester resin molded body of the present invention is characterized by being made of the aforesaid marine degradable polyester resin composition.

(57) 要約: 本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、主としてポリエステルからなる樹脂組成物であって、亜リン酸エステル系分解促進剤を含有し、亜リン酸エステル系分解促進剤が下記化(1)で表される化合物であることを特徴とする。さらには、亜リン酸エステル系分解促進剤がジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトであることや、ポリエステル樹脂組成物が脂肪族ポリエステルであること、またはポリエステル樹脂組成物の光学純度が90%以上のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸であることが好ましい。また、本発明のポリエステル系樹脂成形体は、上記の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とする。

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))

明 細 書

発明の名称：

海洋分解性ポリエステル樹脂組成物、それからなる成形体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、海洋分解性のポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ボトルや繊維くずなどの各種プラスチックが海洋に流出し、生態系に影響を与えるのみならず、生物濃縮等により人間にも影響を与えることが懸念されている。例えば海洋生物個体（海棲哺乳類、海亀、海鳥、魚類等）に対する、ゴーストフィッシング（誤飲や体への絡まり）が数多く観測されている。プラスチックは分解される前段階として自然環境中で破碎・細分化されるのであるが、海洋生物によっては細分化されたプラスチックをプランクトンと間違え誤飲や吸収をし、養分の吸収を阻害されるばかりか、命を落とす場合さえあるのである。またプラスチックが有害物質を吸着し食物連鎖に取り込まれる場合があり、その後の生物濃縮による人類への影響も懸念されている。

[0003] これらを防ぐため、プラスチックビニール袋の有料化などの各種取り組みが広がっているものの、まだ不十分である。

[0004] この問題に対する素材からのアプローチとしては、海洋にて速やかに分解する代替素材となる海洋分解性プラスチックの開発が注目を浴びている。例えば、「30℃の海水において、6ヶ月で90%の分解率を有するプラスチック」を、海洋分解性プラスチックの指標として提示し、活動している民間団体がある。

[0005] しかしこの「30℃の海水における分解率」の向上は、土壌やコンポストでの分解性の向上よりも困難を伴った。プラスチックを分解する細菌等が海

中では少なく、かつ海中では酸素濃度が低い、等の悪条件が重なるからである。

[0006] そしてこのように海中にて分解される樹脂としては、3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシヘキサン酸をモノマーとする共重合樹脂やデンプン系ポリマー等が知られているに過ぎない。多くの生分解性ポリマーは、土壌やコンポストでの分解性は認められているものの、水中、ましてや海水中での高い分解性は、いまだ大きな課題である。

[0007] 特に物性面や汎用性に優れ、フィルム、繊維、射出成形品などとして広く利用されてきたポリエステル樹脂において、その海洋分解性を向上させることは困難であった。

[0008] たとえばポリエステル樹脂の一種であるポリ乳酸は、植物由来の原料から得られる乳酸あるいはその誘導体を原料とするため、土壌分解性を有する環境に優しい高分子材料として知られている。

[0009] しかしながら、ポリ乳酸、特にそのホモポリマーは結晶性およびガラス転移点が高く、水や酵素による分解性が低いことから、自然環境中の分解速度が低いという問題があった。これらの脂肪族ポリエステルはコンポスト等の高温の環境においてこそ、比較的速やかな加水分解性が得られている。しかし、特に高分子量のポリマーとした場合、30℃程度の低温の水中や海水中では、容易には分解しない。

[0010] そこで特許文献1では、ポリ乳酸に有機カルボン酸および有機カルボン酸塩を添加し、分解を促進させる手法が開示されている。だが80℃×90%RH環境下での分解速度こそ向上するものの、30℃の海水中のように、ほとんど分子量低下が起きない環境下での分解速度は不十分なものであった。特許文献2では、リンゴ酸やアスパラギン酸とポリ乳酸との共重合体をポリ乳酸にブレンドした組成物が提案されている。しかし、高温のアルカリ環境下においては速やかな重量減少が見られているものの、PH7.4の中性環境下においては、その効果は大幅に低下していた。

[0011] 30℃の海水中のような細菌が少ない嫌気性の環境下においても高い生分

解性を示すポリエステル組成物は、今まで見出されていなかったものである。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2002-256142号公報

特許文献2：国際公開第2018/079662号パンフレット

発明の概要

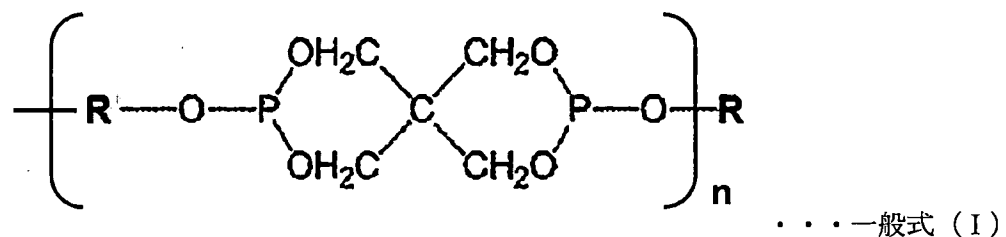
発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記従来の問題を解決し、低温の海水中でも速やかに分解する海洋分解性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、主としてポリエステルからなる樹脂組成物であって、亜リン酸エステル系分解促進剤を含有し、亜リン酸エステル系分解促進剤が下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする。

[0015] [化1]



[0016] （一般式（I）中、Rはアルキル基またはアリール基、または水添ビスフェノールA骨格であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。nは1～20の範囲の整数である。）

さらには、亜リン酸エステル系分解促進剤がジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトであることや、ポリエステル樹脂組成物が脂肪族ポリエステルであること、またはポリエステル樹脂組成物の光学純度が90%以上のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸であることが好ましい。また、樹脂

組成物の数平均分子量が50,000以上であることや、樹脂組成物の酸価が300eq/ton以下であること、亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が0.01～5質量%であることが好ましい。

[0017] また、もう一つの本発明のポリエステル系樹脂成形体は、上記の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とする。さらには、樹脂成形体の5か月後の陸上での保管強度保持率が60%以上であることや、ポリエステル樹脂成形体の形状が繊維またはフィルムであること、形状が繊維である場合に繊維の初期強度が1.5cN/dtex以上であることが好ましい。

[0018] 別の本発明のポリエステル系樹脂組成物のマスターバッチは、上記の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物であって、亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が5～20質量%であることを特徴とする。または、このマスターバッチをポリエステル系樹脂に添加し、熔融成形することを特徴とするポリエステル系樹脂成形体の製造方法である。さらにはポリエステル系樹脂成形体の形状が繊維またはフィルムであることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明によって、低温の海水中でも速やかに分解する海洋分解性ポリエステル樹脂組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0020] 以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0021] 本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、主としてポリエステルからなる樹脂組成物である。ここで主としてとは全体の50質量%以上がその構成成分であることを意味し、さらには70質量%以上、特には90質量%以上100質量%以下が主成分であるポリエステル樹脂であることが好ましい。

[0022] ポリエステル樹脂としては、例えばジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、ラクトンから選択された1種以

上を重縮合してなるポリマーまたはコポリマー等が例示される。好ましくはヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルが例示され、より好ましくはヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなる脂肪族ポリエステルが例示される。

[0023] ここで本発明のポリエステルの好ましい構成成分であるヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、およびラクトンについて述べると、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。ラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどが挙げられる。

[0024] そして好ましい脂肪族ヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とするポリマーとしては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸などの重縮合体、もしくはコポリマーなどを例示することができる。なかでもポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ3-ヒドロキシカルボン酪酸、ポリ4-ポリヒドロキシ酪酸、ポリ3-ヒドロキシヘキサン酸またはポリ ϵ -カプロラクトン、ならびにこれらのコポリマーなどが好ましい例として挙げられる。特にポリL-乳酸、ポリD-乳酸およびステレオコンプレックスポリ乳酸、ラセミポリ乳酸等が好ましい。

[0025] そして本発明のポリエステルとしては、脂肪族ポリエステルであって、脂肪族ポリエステルがポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ラセミポリ乳酸、ポリグリコール酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが、特に好ましい。

[0026] なお、本発明のポリエステル樹脂の構成成分とすることのできる、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体について、以下に補足する。

- [0027] ジカルボン酸あるいはエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸や、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、または1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられる。またはこれらジカルボン酸のエステル形成性誘導体であることも好ましい。
- [0028] また、ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオールなどの、炭素数2~20の脂肪族グリコールや、ポリエチレングリコール、ポリ1,3-プロピレングリコールなどの分子量200~100,000の長鎖グリコール、ハイドロキノン、ビスフェノールAなどの芳香族ジオキシ化合物が挙げられる。またはこれらのジオールのエステル形成性誘導体である。
- [0029] 上記に述べたポリエステルの構成成分は、主となるポリエステルの構成成分になることはもちろん、従となる共重合成分としても用いることが可能である。この時、主となるポリエステル成分以外の他の共重合成分は、ポリエステルの全繰返し単位を基準として、0~10モル%の範囲であることが好ましく、さらには0~5モル%、特には0~2モル%の範囲であることが好ましい。
- [0030] さて本発明のポリエステルとしては、主として上記の成分で構成されることが好ましいが、低温の水中での分解性をコントロールするという観点等からは、これらの脂肪族ポリエステルを2つ以上組合せて使用することも好ましい態様である。特には、ポリ乳酸が主成分であることが好ましく、組合せとしてはポリ乳酸とポリグリコール酸の組み合わせが、特に好ましい。その場合、主成分となるポリ乳酸は全質量の50%以上であることが好ましく、さらに分解性のコントロールのし易さから、70質量%以上であることが、特には80質量%以上100%未満であることが好ましい。ここで、ポリ乳酸は、主鎖が乳酸単位からなるものであって、構成に寄与する乳酸モノマーは、ポリ乳酸を構成するモノマーの90~100モル%の割合であることが好ましく、より好ましくは95~100モル%、さらには98~100モル

％の割合であることが好ましい。

[0031] ところで乳酸単位には、互いに光学異性体であるＬ－乳酸単位とＤ－乳酸単位があるが、本発明の主たるポリエステルがポリ乳酸である場合、その主鎖は主として、Ｌ－乳酸単位とＤ－乳酸単位の組み合わせであることが好ましい。このようにＬ－乳酸単位とＤ－乳酸単位が共存するポリ乳酸樹脂を用いることによって、低温での分解性をより向上させることが可能となる。割合としては、主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が２０モル％以下であることが好ましい。さらには０．１～１５モル％であることが好ましく、１～１５モル％であることがより好ましい。片方の割合が全く無いと低温の水中での分解性が低下する場合がある。また、多すぎるとポリ乳酸の結晶性が失われることにより低温の水中での分解性は良化する可能性があるが、一方で繊維や各種成形体等への加工が困難となる場合がある。

[0032] なお、本発明ではＬ－乳酸単位の比率が高いポリ乳酸を用いることが好ましい。また一般にポリ乳酸樹脂中への主となるＬ－乳酸またはＤ－乳酸の含有率は光学純度と言われるが、光学純度としては９０％以上、より好ましくは９５％以上、さらには９８～１００％の割合であることが好ましい。

[0033] さらに本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物では、その樹脂組成物の数平均分子量が５０，０００以上であることが好ましい。さらには数平均分子量が６０，０００～１２０，０００、特には６，５０００～１０，０００の範囲にあることが好ましい。このような範囲にあることによって、初期の物性が高く、にもかかわらず海洋分解性の高いポリエステル樹脂組成物とすることが可能となった。ここで数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、標準ポリスチレン換算して得た値である。

[0034] 使用するポリエステルの重量平均分子量としては、最終的に得られる成形品の機械物性および成形性を両立させるため、３万～５０万であることが好ましい。より好ましくは５万～３５万、特に好ましくは１０～２５万の範囲である。

[0035] また、本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物としては、その樹脂組成物の酸価が 300 eq/t on 以下であることが好ましい。さらには樹脂組成物の酸価が $10\sim250\text{ eq/t on}$ 、特には $20\sim200\text{ eq/t on}$ の範囲にあることが好ましい。

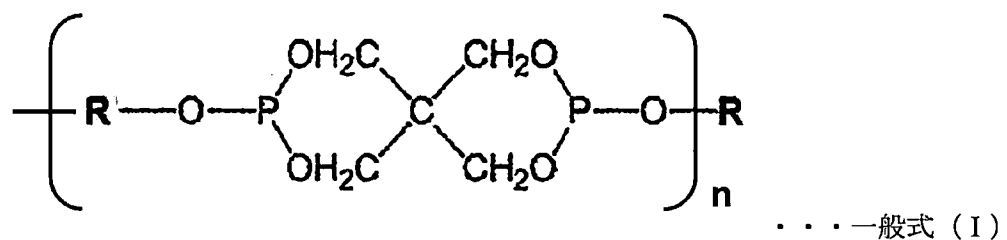
[0036] また、後に述べるもう一つの本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物からなるポリエステル系樹脂成形体としては、その成形体の酸価が 100 eq/t on 以下であることが好ましい。さらには成形体の酸価が $10\sim75\text{ eq/t on}$ 、特には $15\sim50\text{ eq/t on}$ の範囲にあることが好ましい。

[0037] このような範囲にすることによって、本発明のポリエステル樹脂組成物は、初期の物性が高く、にもかかわらず海洋分解性の高いポリエステル樹脂組成物とすることが可能となった。

[0038] このようなポリエステルは、従来公知の方法で製造することができる。例えば、ポリエステルがポリ乳酸の場合であれば、L-ラクチドまたはD-ラクチドまたはそれらの混合物を金属含有触媒の存在下、開環重合することにより製造する方法や、金属含有触媒を含有する低分子量のポリ乳酸を固相重合させる方法、乳酸を脱水縮合させる直接重合法する方法、などで製造することができる。

[0039] さて本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、亜リン酸エステル系分解促進剤を含有し、その分子式は下記一般式（1）であらわされる化合物である。

[0040] [化2]



[0041] （一般式（1）中、Rはアルキル基またはアリール基、または水添ビスフェ

ノール A 骨格であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。n は 1 ～ 20 の範囲の整数である。)

このような化合物である亜リン酸エステル類としては、ペンタエリスリトールジホスファイト成分を有する化合物であることが好ましく、中でもジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトであることが好ましい。より具体的には、例えばジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、およびそれらの混合物などが挙げられる。

[0042] 中でも一般的によく用いられるペンタエリスリトールジホスファイト成分を有する化合物としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンホスファイトや、水添ビスフェノール A - ペンタエリスリトールホスファイトポリマーなどを挙げるができる。

[0043] もっとも本発明で用いる亜リン酸エステル類としては、適度な耐熱性を有することが必要であり、上記のうちでもジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトであることが好ましい。中でもアルキル基として、炭素数が 8 ～ 36 の範囲にある化合物であることが好ましい。さらには炭素数が 10 ～ 24 であることが好ましく、特に炭素数が 18 のジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトであることが最も好ましい。アルキル基の炭素数が少なすぎると亜リン酸エステル類は液体となりやすく、ハンドリング性が悪い傾向にある。取り扱い性の容易性からは一般には固体の亜リン酸エステル類であることが好ましい。

- [0044] なお亜リン酸エステル類が、ペンタエリスリトールジホスファイト以外の部分に、ビスフェノールA系の成分を含んでいる場合には、耐熱性が低下する傾向にあり、例えば繊維化するための紡糸工程などで、断糸等が発生しやすい傾向にある。またフェノール系の成分が含まれている場合、耐熱性は向上しやすいものの、海洋分解性は阻害される傾向にある。さらにビスフェノールA系やフェノール系の成分を含む亜リン酸エステル類は、慢性的な水性環境有毒性も懸念されている。
- [0045] また、本発明に用いられる亜リン酸エステル系分解促進剤としては、その熱分解温度が170℃以上であることが好ましい。好ましい熱分解温度の範囲としては400℃以下であることが、さらには200～350℃の範囲であることが好ましい。ここで熱分解温度としては5%以上重量が減少する温度である。このような高い熱分解温度とすることによって、後の繊維成形やフィルム成形等の加工工程では分解しにくく、初期物性を高く保つことが可能となる。
- [0046] 本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、主としてポリエステルからなる樹脂組成物であって、上記の亜リン酸エステル系分解促進剤を含有することを特徴とするものである。
- [0047] また、亜リン酸エステル系分解促進剤の添加量としては、樹脂組成物中に0.01質量%以上含むことが好ましく、さらには0.01～5質量%含むことが好ましい。そして0.1～2質量%の範囲が、特には0.3～1質量%の範囲であることがさらに好ましい。これらの剤の添加量が少なすぎると分解速度を高める効果が低くなり、多すぎると成形性が悪く、あるいは熱安定性が悪化する傾向にある。
- [0048] なお、上記の好ましい添加量としてはリン原子の量にて規定することもでき、樹脂組成物中のリン原子の濃度が0.001質量%以上であることが好ましく、さらには0.01～1.0質量%の範囲が好ましい。そして0.02～0.4質量%の範囲が、特には0.03～0.2質量%の範囲が好ましい。これらの剤の添加量が少なすぎると分解速度を高める効果が低くなり、

多すぎると成形性が悪く、あるいは熱安定性が悪化する傾向にある。

[0049] さらに本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物には、その発明の効果を失わない範囲で、公知のあらゆる添加剤、フィラーを添加して用いることができる。例えば、充填剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、耐衝撃改良剤などを含有することも好ましい。

[0050] このような本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、低温での海洋分解性に優れるにもかかわらず、分解時にもモノマー成分等が海洋生態系やその他の環境面への悪影響を及ぼしにくい。

[0051] また、本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は加水分解性に優れるので、特にポリエステル成分がポリ乳酸の場合、加水分解によりポリ乳酸の数平均分子量が初期段階にて速やかに大きく低下し、その後の微生物分解が加速される。

[0052] ちなみにポリ乳酸の分解機構は他の生分解性プラスチックとは異なり、加水分解により分子量が低下した後、微生物により最終的に炭酸ガスと水に完全分解される、２段階／２様式の分解機構が進行することが知られている。例えばポリ乳酸の数平均分子量を早い段階にて２００００まで低下させることによって、微生物分解が加速されることが期待されるのである。

[0053] このような本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、コンポストのような高温、高酸素濃度の条件以外の、低温、低酸素濃度の海中であっても、有効に分解される。雰囲気温度としては０～５０℃の範囲が、さらには５～３５℃の範囲が、顕著に本発明の効果が現れる領域である。

[0054] そしてこのような本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物は、低温の海水（３０℃）に浸漬し６０日間経過後の主鎖切断数増加速度が５（eq／ton／Month）以上であることが好ましい。さらには８～１００（eq／ton／Month）の範囲であることや、特には１０～５０（eq／ton／Month）の範囲であることが好ましい。（ここでMonth（１月）は３０日とする。）

また本発明の陸上で使用する際の保管強度保持率が高いことが好ましい。

より具体的には室温25℃、湿度60%の環境下での5か月後（150日後）の、陸上での保管強度保持率が60%以上であることが好ましい。さらには80～100%、特には90～99%の強度保持率を有することが好ましい。

[0055] もう一つの本発明のポリエステル系樹脂成形体は、このような本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物からなるものである。さらにはその成型方法として熔融成形するものであることが好ましい。

[0056] 好ましい熔融成形方法としては、射出成形、押し出し成形、真空、圧空成形、ブロー成形等の公知の方法を用いることが可能である。また成形後の形状としては、ペレット、繊維、布帛、繊維構造体、フィルム、シート、シート不織布などを挙げることができる。さらには、ペレットや繊維、フィルムなどを、粉砕、切断、裁断等の処理を行って、パウダーとして用いることも好ましい。

[0057] またこれらの成形体は、各種ハウジング、歯車、ギア等の電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品（内装、外装部品等）および日用部品などに、好適に用いることが可能である。

[0058] またこの成形体としては繊維形状にすることも好ましく、通常の熔融紡糸およびその後の後加工により、繊維や繊維構造体とすることが可能である。熔融温度としては170～250℃の範囲であることが、特には190～230℃の範囲とすることが好ましい。そして熔融紡糸口金から、モノフィラメントやマルチフィラメント等として吐出して製造することができ、円形、異形、中実、中空等の繊維とすることができ、さらには延伸等を行い、繊維の初期強度を1.5 cN/dtex以上とすることが好ましい。さらには2.0～5.0 cN/dtexとすることが好ましい。この時の繊維の単繊維繊度としては1～10 dtex、さらに好ましくは2～5 dtexの範囲であることが好ましい。

[0059] このような本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物やその成形体の製造方法としては、主となるポリエステル樹脂組成物と亜リン酸エステル系分

解促進剤とをそのまま混合し、熔融混練して樹脂組成物とすることも可能であるが、一旦亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が5～20質量%となるマスターバッチとすることも好ましい。

[0060] すなわち別の本発明のポリエステル系樹脂組成物のマスターバッチは、上記の本発明の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物からなり、亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が5～20質量%であることを特徴とする発明である。

[0061] またマスターバッチとしては、そのマスターバッチの酸価が 300 eq/t on 以下であることが好ましい。さらにはマスターバッチの酸価が $10\sim 250\text{ eq/t on}$ 、特には $20\sim 200\text{ eq/t on}$ の範囲にあることが好ましい。

[0062] このような範囲にすることによって、マスターバッチから得られるポリエステル樹脂組成物や、それからなる成形体においても、適切な酸価の値をとることができるようになる。初期の物性が高く、にもかかわらず海洋分解性の高いポリエステル樹脂組成物とすることが可能となった。

[0063] またこのように一旦マスターバッチを経由する場合には、亜リン酸エステル系分解促進剤を高濃度添加することが可能となり、混練する際のポリマーの分子量低下を抑制することが可能となる。混練の際の加工温度は低い方が好ましく、 $160\sim 230^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。さらには $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。加工中の熱劣化や、ポリマーの分子量の低下を抑制することが可能となる。

[0064] また原料となるポリマーや、上記のようなマスターバッチを用いる場合、加工前に乾燥させ、そのポリマーやマスターバッチの水分率を調整することが好ましい。

[0065] 原料となるポリマーの乾燥温度としては $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、乾燥処理時間としては $4\sim 12$ 時間の範囲であることが好ましい。さらには乾燥処理温度としては $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、特には $95\sim 105^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。乾燥処理時間としては $6\sim 10$ 時間、特には $7\sim 9$ 時間の範囲であることが好ましい。

。

[0066] またマスターバッチの乾燥には真空乾燥機を用いることが好ましく、熱分解をより有効に抑えることが可能となる。乾燥温度としては60～100℃、乾燥処理時間としては4～10時間の範囲であることが好ましい。さらには乾燥処理温度としては70～90℃、特には75～85℃の範囲が好ましい。乾燥処理時間としては5～9時間、特には6～8時間の範囲であることが好ましい。

[0067] このような乾燥工程を通過することにより、原料となるポリマーやマスターバッチの水分量を100～1000ppm、さらには50～500ppmの範囲に調整することが好ましい。このような最適な条件にて加工することによって、原料やマスターバッチ中の酸価の増加も、より有効に抑制することが出来るようになる。

[0068] その後の工程で用いる混練装置としては、公知の一軸又は多軸の横型混練装置、例えばルーダー、ニーダーなどが例示される。混練温度に関しては低い温度が好ましく、回転量については600rpm以下の回転量が、さらには100～400rpmの範囲であることが好ましい。熱劣化を低減させるため、吐出されたストランドの冷却では水冷することが好ましい。

[0069] マスターバッチ中の分解促進剤の濃度は5～20質量%が好ましい、さらに好ましくは5～15質量%、特には5～10質量%の範囲であることが好ましい。濃度が濃すぎると主成分の溶解度によるが、分解促進剤が析出する場合がある。マスターバッチ中のリン原子の量としては、0.1質量%以上であることが好ましく、さらには0.2～2質量%、特には0.3～1質量%の範囲であることが好ましい。

[0070] 本発明のポリエステル系樹脂成形体の製造方法としては、上記のようなマスターバッチをポリエステル系樹脂に添加し、溶融成形することが、特に好ましい製造方法の一つである。得られるポリエステル系樹脂成形体の形状としては、先に述べたように様々な形状をとりうるが、中でも繊維またはフィルム形状であることが好ましい。

実施例

[0071] 以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

[0072] (1) 数平均分子量 (M_n) :

ポリマーの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定し、標準ポリスチレンに換算した値とした。

[0073] 測定時には、下記の検出器およびカラムを使用し、クロロホルムを溶離液とし温度 40°C 、流速 1.0 mL/min の条件にて、サンプル溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$ をカラムに注入し測定を行った。サンプル溶液は、濃度 2 mg/mL となるようにクロロホルムへサンプルを溶解した後、 $0.45\text{ }\mu\text{m PTFE}$ 製メンブレンフィルターにて濾過した物を使用した。

[0074] 検出器；示差屈折計；(Waters Corporation 製)「Waters 2414」。

[0075] 使用カラム；昭和電工株式会社製「shodex GPC K-806L」を直列に2本接続した。

[0076] (2) P (リン) 濃度測定：

サンプル中の P (リン) 濃度は、次の方法により測定した。

サンプル 200 mg を分解容器に量り取り、そこへ硝酸 7 mL を添加した後、容器を密閉し、湿式分解装置 (PerkinElmer, Inc. 製「Multiwave 3000」) を用いて、 700 W 60 分の条件で分解処理をした。分解処理後の液を ICP 装置 (Agilent Technologies, Inc. 製「5100 ICP-OES」) を用いて P 濃度を測定した。P 濃度は市販の ICP 用リン標準液を用いて作成した検量線から求めた。

[0077] (3) 酸価測定

試料を精製 α -クレゾールに窒素気流化で溶解した後、ブロモクレゾールブルーを指示薬として、 0.05 規定水酸化カリウムのエタノール溶液による中和滴定で求めた。それを試料 $1 \times 10^6\text{ g}$ (1 ton) 中のポリマー由来

のカルボキシル基および亜リン酸エステル分解生成物である亜リン酸の総量の当量濃度の数値 (eq/ton) として換算した。

[0078] (4) 主鎖切断数増加速度 (低温海水中での分解評価) :

パウダー形状の樹脂組成物に関しては、粉体化した樹脂組成物 100mg 及び天然海水 (愛媛県松山港にて採取) 100cc をスクリー管瓶の中に入れ、アズワン製ミックスローター (型番: VMRC-5) を用いて、30℃、100rpm で 60 日間振盪させた。60 日後、樹脂組成物を取り出し、ろ紙 (JIS、P3801:1995、5 種 A 規格) を用いてろ過を行い、ろ紙上に残る樹脂組成物を室温、133.3Pa 以下の真空にて一晩乾燥させ、GPC により数平均分子量を測定した。得られた数平均分子量を用い、樹脂組成物の主鎖切断数を測定し、下記数式 1、2 により主鎖切断数増加速度を求めた。

[0079] 繊維形状の樹脂組成物に関しては、繊維を筒編み形状にした樹脂組成物 5g 及び天然海水 (愛媛県松山港にて採取) を 250cc のスクリー管瓶の中に入れ、30℃、100rpm で 60 日間振盪させた。60 日後、樹脂組成物を取り出し、真空乾燥機にて一晩乾燥させ、GPC により数平均分子量を測定し、上記と同様に下記数式 1、2 により主鎖切断数増加速度を求めた。

[0080] [数1]

$$\text{主鎖切断数} = \frac{1 \text{ ton}}{\text{加水分解試験2か月後の数平均分子量}} - \frac{1 \text{ ton}}{\text{加水分解試験前の数平均分子量}} \quad (\text{数式 1})$$

[0081] [数2]

$$\text{主鎖切断数増加速度 (eq/ton/month)} = \frac{\text{主鎖切断数}}{2} \quad (\text{数式 2})$$

[0082] (5) 陸上での保管繊維強度 :

陸上における耐加水分解性の評価として、室温 25℃、湿度 60%RH の環境にて 5 か月保管し、繊維強度を測定して、初期繊維物性からの保持率として評価した。なお、この時の繊維強度は試長（チャック間距離）250mm、引張速度 200mm/分の条件にて、繊維の強伸度を測定し、当初および 5 か月経過後の繊維強度を比較し、陸上での保管強度保持率とした。

（6）水分率測定

水分率は、京都電子工業製カールフィッシャー水分計（MKC-610）および水分気化装置（APD-611）を用い、180℃で 20 分間の気化条件で水分量を定量し、水分率を求めた。

[0083]

なお、下記の実施例では、「ポリエステル樹脂」及び「分解促進剤」として下記の化合物を用いた。

[0084] <ポリエステル樹脂>

・PLA1；

Total Corbion 社製ポリ乳酸「LX-175」（光学純度；96%L 体、数平均分子量 12 万）

・PLA2；

Total Corbion 社製ポリ乳酸「L-130」（光学純度；99%L 体、数平均分子量 10 万）

<分解促進剤（リン系分解促進剤）>

（実施例）

・PEP-8；

ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト（株式会社 ADEKA 製「PEP-8」、リン濃度 7.6%、熱分解温度（5%重量減少温度）：210℃）

・JPH-3800；

水添ビスフェノール A・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー（城

北化学工業株式会社製「JPH-3800」、数平均分子量 2000、熱分解温度（5%重量減少温度）：180℃

（比較例）

・JC-356；

ジエチル（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ホスホネート（城北化学工業株式会社製「JC-356」）

・JC-228；

ジエチルベンジルホスホネート（城北化学工業株式会社製「JC-228」）

・JC-390；

ジエチルオクタデシルホスホネート（城北化学工業株式会社製「JC-390」）

〔実施例1〕

数平均分子量12万のポリエステル樹脂（PLA1）とリン系分解促進剤（PEP-8）を99.0：1.0になるように混合し、マイクロコニカル二軸スクリーコンパウンダー（ThermoFisher Scientific Inc. 製「HAAKE MiniCTW」）を使用して、設定温度190℃、回転数100rpmで2分溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を凍結粉碎によりパウダー状とし、低温海水中での分解評価を行った。評価結果については表1に示した。

[0085] 〔実施例2～4〕

実施例1のポリエステル樹脂（PLA1）とリン系分解促進剤（PEP-8）の比率を表1記載の比率に変更した以外は、実施例1と同様にして、パウダー状の樹脂組成物を得た。評価結果について表1に併せて示した。

[0086] 〔実施例5〕

実施例1のリン系分解促進剤（PEP-8）を、「JPH-3800」に変

更した以外は実施例 1 と同様にして、パウダー状の樹脂組成物を得た。評価結果について表 1 に併せて示した。

[0087] [実施例 6]

数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂 (PLA1) に対し、100℃で 8 時間の乾燥処理を施し水分率 200 ppm のポリエステル樹脂 (PLA1) を得た。得られたポリエステル樹脂 (PLA1) とリン系分解促進剤 (PEP-8) を 95.0 : 5.0 になるように混合し、マイクロコニカル二軸スクリーコンパウンダー (Thermo Fisher Scientific Inc. 製「HAAKE MiniCTW」) を使用して、設定温度 190℃、回転数 100 rpm で 2 分熔融混練して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物中の酸価は 108 eq / ton であった。得られた樹脂組成物を凍結粉碎によりパウダー状とし、低温海水中での分解評価を行った。加水分解試験前の数平均分子量が 95800 に対し、加水分解試験 2 カ月後の数平均分子量は 17800 であり、主鎖切断数増加速度は、22.9 eq / ton / Month であった。

[0088]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
樹脂 (重量部)						
PLA : LX-175	99	98	95	90	99	95
添加剤 (重量部)						
PEP-8	1	2	5	10	—	5
JPH-3800	—	—	—	—	1	—
サンプル形態	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー
数平均分子量						
加水分解試験前	94400	91100	94200	92200	107000	95800
2ヵ月後	23100	21000	17000	11200	17000	17800
主鎖切断数増加速度 (eq/ton/Month)	16.3	18.3	24.1	39.2	24.7	22.9

[0089] [実施例 7]

数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂（PLA1）とリン系分解促進剤（PEP-8）を 95 : 5 となるように二軸押し出し機（株式会社テクノベル製）を用いて、190℃、200 rpm で溶融混練し、マスターバッチペレットを作製した。得られたマスターバッチペレットの数平均分子量は 7 万 7 千であり、ペレット中のリン濃度は 0.37 質量%であった。ベースポリマーとして数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂（PLA1）と上記で得られたマスターバッチペレットを 90 : 10 になるようにペレットブレンドした物を 195℃にて溶融紡糸し、単繊維繊度 2.9 dtex、フィラメント数 24 本の繊維を得て、低温海水中での分解評価を行った。評価結果については表 2 に示した。

[0090] [実施例 8、9]

実施例 6 のマスターバッチペレットとポリエステル樹脂（PLA1）の混合比率を表 1 記載の比率に変更した以外は、実施例 6 と同様にして、単繊維繊度 2.9 dtex、フィラメント数 24 本の繊維を得た。評価結果について表 2 に併せて示した。

[0091] [実施例 10～12]

実施例 6 で記載のベースポリマーを数平均分子量 10 万のポリエステル樹脂（PLA2）に変更した以外は実施例 6～8 と同様にして、単繊維繊度 2.9 dtex、フィラメント数 24 本の繊維を得た。評価結果について表 2 に併せて示した。

[0092]

[表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
樹脂 (重量部)						
PLA : LX-175	90	80	70	—	—	—
PLA : L-130	—	—	—	90	80	70
マスターバッチペレット	10	20	30	10	20	30
サンプル形態	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維
単繊維繊度 (dtex)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
数平均分子量						
加水分解試験前	84600	80500	66500	74100	79100	72800
2ヵ月後	31500	27300	21800	38100	26600	21200
主鎖切断数増加速度 (eq/ton/Month)	10.0	12.1	15.4	6.4	12.5	16.7
保管繊維強度						
初期 (cN/dtex)	2.34	2.22	2.08	2.45	2.27	2.08
5ヵ月後 (cN/dtex)	2.22	2.01	1.58	2.41	1.88	1.55
強度保持率 (%)	95	91	76	98	83	75

[0093]

[実施例 13]

数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂 (PLA1) に対し、100℃で 8 時間乾燥処理を施し水分率 200 ppm のポリエステル樹脂 (PLA1) を得た。得られたポリエステル樹脂 (PLA1) とリン系分解促進剤 (PEP-8) を 95.0 : 5.0 となるように二軸押し出し機 (株式会社テクノベル製) を用いて、190℃、200 rpm で溶融混練し、マスターバッチペレットを作製した。得られたマスターバッチペレットの数平均分子量は 8 万 8 千であり、ペレット中のリン濃度は 0.40 質量%であった。マスターバッチ中の酸価は 113 eq / ton であった。

[0094] ベースポリマーとして、別途数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂 (PLA1) に 100℃で 8 時間の乾燥処理を施し、水分率 200 ppm のポリエステル樹脂 (PLA1) を得た。一方、上記で得られたマスターバッチペレットに対しても 80℃で 6 時間の乾燥処理を行い、水分率 100 ppm のマスターバッチペレットを得た。このベースポリマーとマスターバッチペレットを 90 : 10 になるようにペレットブレンドした物を 195℃にて溶融紡糸し、単繊維繊度 2.9 dtex、フィラメント数 24 本の繊維を得た。この繊維の低温海水中での分解評価を行った。評価結果については表 3 に示した。

[0095] [実施例 14 ~ 16]

実施例 13 で記載の数平均分子量 12 万のポリエステル樹脂 (PLA1) のベースポリマーに代えて、数平均分子量 10 万のポリエステル樹脂 (PLA2) を用い、100℃で 8 時間乾燥処理を施し水分率 160 ppm のベースポリマーに変更した以外は実施例 13 と同様にして、単繊維繊度 2.9 dtex、フィラメント数 24 本の繊維を得た。

[0096] 評価結果について表 3 に併せて示した。

[0097]

[表3]

	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6
樹脂 (重量部)				
PLA : LX-175	9 0	—	—	—
PLA : L-130	—	9 0	8 0	7 0
マスターバッチペレット	1 0	1 0	2 0	3 0
サンプル形態	繊維	繊維	繊維	繊維
単繊維繊度 (dtex)	2 . 9	2 . 9	2 . 9	2 . 9
数平均分子量	8 6 8 0 0	7 5 0 0 0	7 3 9 0 0	7 3 1 0 0
加水分解試験前				
2 ヶ月後	3 1 5 0 0	3 8 3 0 0	2 6 9 0 0	2 2 1 0 0
主鎖切断数増加速度 (eq/ton/Month)	1 0 . 0	6 . 4	1 1 . 8	1 5 . 8
ポリマー中 酸価 (eq/ton)	2 8	2 6	3 3	3 9
保管繊維強度				
初期 (cN/dtex)	2 . 3 4	2 . 4 5	2 . 2 7	2 . 0 8
2 か月後 (cN/dtex)	2 . 3 6	2 . 5 5	2 . 0 4	1 . 7 7
3 か月後 (cN/dtex)	2 . 0 3	2 . 3 9	1 . 8 8	1 . 6 4
4 か月後 (cN/dtex)	2 . 1 7	2 . 4 8	1 . 9 4	1 . 6 1
5 か月後 (cN/dtex)	2 . 2 5	2 . 4 2	1 . 9 2	1 . 5 7
5 か月後強度保持率 (%)	9 6	9 9	8 5	7 5

[0098] [比較例 1]

実施例 1 のリン系分解促進剤 (PEP-8) を使用せず、ポリエステル樹脂 (PLA1) 100% の比率に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、パウダー状の樹脂組成物を得た。評価結果について表 4 に併せて示した。

[0099] [比較例 2 ~ 4]

実施例 1 のリン系分解促進剤 (PEP-8) に代えて、「JC-356」(比較例 2)、「JC-228」(比較例 3)、「JC-390」(比較例 4) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、パウダー状の樹脂組成物を得た。評価結果について表 4 に併せて示した。

[0100]

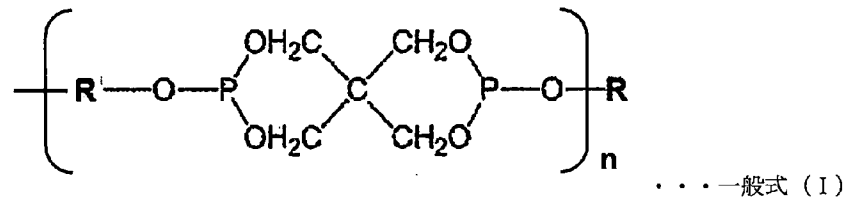
[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂 (重量部) PLA : LX-175	1 0 0	9 9	9 9	9 9
添加剤 (重量部) JC-356	—	1	—	—
JC-228	—	—	1	—
JC-390	—	—	—	1
サンプル形態	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー
数平均分子量 加水分解試験前	1 0 8 4 7 0	1 1 2 3 0 0	1 2 5 7 0 0	1 2 9 1 0 0
2 ヶ月後	1 0 3 2 0 7	9 4 3 0 0	1 0 2 2 0 0	9 4 7 0 0
主鎖切断数増加速度 (eq/ton/Month)	0. 2	0. 8	0. 9	1. 4
ポリマー中 酸価 (eq/ton)	1 5	2 0	2 1	1 8

請求の範囲

[請求項1] 主としてポリエステルからなる樹脂組成物であって、亜リン酸エステル系分解促進剤を含有し、亜リン酸エステル系分解促進剤が下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[化1]



（一般式（I）中、Rはアルキル基またはアリール基、または水添ビスフェノールA骨格であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。nは1～20の範囲の整数である。）

[請求項2] 亜リン酸エステル系分解促進剤が、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトである請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項3] ポリエステル樹脂組成物が脂肪族ポリエステルである請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項4] ポリエステル樹脂組成物が、光学純度が90%以上のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸である請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項5] 樹脂組成物の数平均分子量が50,000以上である請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項6] 樹脂組成物の酸価が300eq/ton以下である請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項7] 亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が0.01～5質量%である請求項1記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物

からなることを特徴とするポリエステル系樹脂成形体。

- [請求項9] 5 か月後の陸上での保管強度保持率が60%以上である請求項8記載のポリエステル系樹脂成形体。
- [請求項10] ポリエステル樹脂成形体の形状が繊維またはフィルムである請求項8記載のポリエステル系樹脂成形体。
- [請求項11] 繊維の初期強度が1.5 cN/dtex以上である請求項10記載のポリエステル系樹脂成形体。
- [請求項12] 請求項1～6のいずれかに記載の海洋分解性ポリエステル樹脂組成物であって、亜リン酸エステル系分解促進剤の含有量が5～20質量%であることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物のマスターバッチ。
- [請求項13] 請求項12記載のマスターバッチをポリエステル系樹脂に添加し、熔融成形することを特徴とするポリエステル系樹脂成形体の製造方法。
- [請求項14] ポリエステル系樹脂成形体の形状が繊維またはフィルムである請求項13記載のポリエステル系樹脂成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/00(2006.01)i; **C08K 5/524**(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08L 85/02**(2006.01)i; **D01F 6/62**(2006.01)i;
D01F 6/92(2006.01)i

FI: C08L67/00 ZAB; C08K5/524 ZBP; C08L67/04; C08L85/02; D01F6/62 305Z; D01F6/92 301B

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)

C08L67/00; C08K5/524; C08L67/04; C08L85/02; D01F6/62; D01F6/92

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/112479 A1 (KUREHA CORP.) 24 July 2014 (2014-07-24) claims, examples	1-14
X	WO 2006/118096 A1 (UNITIKA LTD.) 09 November 2006 (2006-11-09) claims, paragraphs [0031], [0055], examples	1-14
X	JP 2001-49097 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 20 February 2001 (2001-02-20) claims, examples	1-14
X	JP 2005-226183 A (NISSHINBO IND., INC.) 25 August 2005 (2005-08-25) claims, paragraphs [0053], [0054], synthesis examples, examples	1-3, 5-14
X	JP 2000-345432 A (TOYOBO CO., LTD.) 12 December 2000 (2000-12-12) claims, examples	1, 3, 5, 7-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

25 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

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/JP2023/011698

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2014/112479	A1	24 July 2014	US 2015/0361326 A1 claims, examples CN 104919022 A	
WO	2006/118096	A1	09 November 2006	US 2009/0270530 A1 claims, paragraphs [0082], [0106], examples EP 1876205 A1 CN 101163743 A KR 10-2008-0000594 A	
JP	2001-49097	A	20 February 2001	(Family: none)	
JP	2005-226183	A	25 August 2005	US 2005/0233142 A1 claims, paragraphs [0128], [0130], synthesis examples, examples EP 1564316 A1 KR 10-2006-0042925 A CN 1654721 A	
JP	2000-345432	A	12 December 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/00(2006.01)i; C08K 5/524(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 85/02(2006.01)i; D01F 6/62(2006.01)i; D01F 6/92(2006.01)i FI: C08L67/00 ZAB; C08K5/524 ZBP; C08L67/04; C08L85/02; D01F6/62 305Z; D01F6/92 301B		
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）） C08L67/00; C08K5/524; C08L67/04; C08L85/02; D01F6/62; D01F6/92		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/112479 A1 (株式会社クレハ) 24.07.2014 (2014-07-24) 請求の範囲、実施例	1-14
X	WO 2006/118096 A1 (ユニチカ株式会社) 09.11.2006 (2006-11-09) 請求の範囲、[0031]、[0055]、実施例	1-14
X	JP 2001-49097 A (三井化学株式会社) 20.02.2001 (2001-02-20) 特許請求の範囲、実施例	1-14
X	JP 2005-226183 A (日清紡績株式会社) 25.08.2005 (2005-08-25) 特許請求の範囲、[0053]、[0054]、合成例、実施例	1-3, 5-14
X	JP 2000-345432 A (東洋紡績株式会社) 12.12.2000 (2000-12-12) 特許請求の範囲、実施例	1, 3, 5, 7-14
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.05.2023		国際調査報告の発送日 06.06.2023
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） 谷合 正光 4J 7879 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/JP2023/011698

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/112479	A1	24.07.2014	US 2015/0361326 A1 特許請求の範囲、実施例 CN 104919022 A	
WO	2006/118096	A1	09.11.2006	US 2009/0270530 A1 特許請求の範囲、[0082]、[0106]、実施例 EP 1876205 A1 CN 101163743 A KR 10-2008-0000594 A	
JP	2001-49097	A	20.02.2001	(ファミリーなし)	
JP	2005-226183	A	25.08.2005	US 2005/0233142 A1 特許請求の範囲、[0128]、[0130]、合成例、実施例 EP 1564316 A1 KR 10-2006-0042925 A CN 1654721 A	
JP	2000-345432	A	12.12.2000	(ファミリーなし)	