

(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2016-515653  
(P2016-515653A)

(43) 公表日 平成28年5月30日(2016.5.30)

|                       |             |             |
|-----------------------|-------------|-------------|
| (51) Int.Cl.          | F 1         | テーマコード (参考) |
| CO8L 101/14 (2006.01) | CO8L 101/14 | 4 H 104     |
| CO8L 29/04 (2006.01)  | CO8L 29/04  | A 4 J 002   |
| CO8K 3/16 (2006.01)   | CO8K 3/16   |             |
| CO8K 5/098 (2006.01)  | CO8K 5/098  |             |
| CO8K 5/053 (2006.01)  | CO8K 5/053  |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

|               |                              |            |   |
|---------------|------------------------------|------------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2016-504735 (P2016-504735) | (71) 出願人   | 515266359<br>ピーター モリス リサーチ アンド デ<br>ベロップメント リミテッド<br>イギリス国 GL8 8AA グロスター<br>シャー州 テッドベリー, ロング ストリ<br>ート 1    |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年3月18日 (2014. 3. 18)     | (74) 代理人   | 100111202<br>弁理士 北村 周彦  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)     | (72) 発明者   | モリス, ピーター<br>イギリス国 GL7 6PE グロスター<br>シャー州 サイレンセスター, ロッドマー<br>トン 22   |
| (86) 國際出願番号   | PCT/GB2014/050846            | F ターム (参考) | 4H104 CB02A LA20 PA50 QA11<br>4J002 AA001 BE021 DD056 DD066 EC047<br>EC057 EG056 FD027 FD060 GT00<br>最終頁に続く |
| (87) 國際公開番号   | W02014/155059                |            |   |
| (87) 國際公開日    | 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)     |            |   |
| (31) 優先権主張番号  | 1305380.6                    |            |   |
| (32) 優先日      | 平成25年3月25日 (2013. 3. 25)     |            |   |
| (33) 優先権主張国   | 英國 (GB)                      |            |   |

(54) 【発明の名称】水溶性ポリマーおよびポリマー内部潤滑剤

## (57) 【要約】

高いメルトフローインデックスを有するメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物であつて、水可溶性ポリマーと、前記ポリマーを押出可能および/または成形可能にする潤滑剤として働く、組成物合計の少なくとも 15 重量 % の吸湿性塩とのブレンドを含み、ここで、前記塩の含水率は 10 重量 % 未満であり、場合によって、溶媒ポリマー可塑剤は吸湿性塩より重量パーセントで少ない量であるメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

メルト加工可能な水溶性ポリマー組成物であって、水溶性ポリマーと、前記ポリマーを押出可能および／または成形可能にする潤滑剤として働く、前記組成物の合計重量の少なくとも 15 重量 % の吸湿性塩とのブレンドを含み、ここで、前記組成物の含水率は 10 重量 % 未満であるメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 2】**

少なくとも 20 重量 % の前記吸湿性塩が与えられる、請求項 1 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 3】**

前記ポリマーがポリビニルアルコールポリマーを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー。

**【請求項 4】**

前記吸湿性塩が、アルカリまたはアルカリ土類金属塩から選択される無水塩または水和塩である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 5】**

前記塩が、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウムおよび塩化マグネシウムからなる群から選択される、請求項 4 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 6】**

前記塩が 10 重量 % 未満の含水率を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 7】**

前記塩が無水形態である、請求項 6 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 8】**

前記塩が前記組成物の合計重量の最大 75 重量 % の量で前記組成物中に含まれる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 9】**

前記塩が前記組成物の合計重量の少なくとも 40 重量 % の量で含まれる、請求項 8 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 10】**

前記塩が前記組成物の合計重量の少なくとも 50 重量 % の量で含まれる、請求項 9 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 11】**

溶媒ポリマー可塑剤をさらに含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 12】**

前記溶媒ポリマー可塑剤がグリセリンまたはプロピレングリコールから選択される、請求項 11 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 13】**

前記塩が、前記溶媒ポリマー可塑剤より重量パーセントで多量与えられる、請求項 11 または請求項 12 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 14】**

塩と溶媒ポリマー可塑剤の比率が 1.25 - 1.2 : 1 である、請求項 13 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 15】**

塩と溶媒ポリマー可塑剤の比率が 1.25 - 1.7 : 1 である、請求項 14 に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

**【請求項 16】**

塩と溶媒ポリマー可塑剤の比率が 4 - 5 : 1 である、請求項 15 に記載のメルト加工可

10

20

30

40

50

能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 17】

少なくとも20gのメルトフローインデックス(10分/190 / 2.16kg、ISO 1133による)を有する、請求項1から16のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 18】

粉末、ペレット、錠剤または押出加工されたフィラメントのいずれか1つの形態で与えられる、請求項1から17のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 19】

水溶性ポリマーと、前記ポリマーを押出可能および/または成形可能にする潤滑剤として働く、少なくとも15重量%の吸湿性塩とのブレンドを含む、メルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 20】

吸湿性塩と前記塩の溶媒ポリマー可塑剤とのブレンドを含む可溶性ポリマー内部潤滑剤。

【請求項 21】

メルト加工可能な水溶性ポリマー組成物であって、水溶性ポリマーと、前記ポリマーを押出可能および/または成形可能にする内部潤滑剤とのブレンドを含み、請求項20に記載の前記潤滑剤が溶媒ポリマー可塑剤とブレンドされた吸湿性塩を含むメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 22】

前記吸湿性塩が前記組成物の合計重量の少なくとも15重量%である、請求項21に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 23】

前記組成物の含水率が10重量%未満である、請求項21または請求項22に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 24】

前記吸湿性塩が前記塩の溶媒ポリマー可塑剤とブレンドされる、請求項21から23のいずれか一項に記載のメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 25】

水溶性ポリマーと、前記ポリマーを押出可能および/または成形可能にする内部潤滑剤とのブレンドを含み、前記潤滑剤が溶媒ポリマー可塑剤とブレンドされた吸湿性塩を含む、メルト加工可能な水溶性ポリマー組成物。

【請求項 26】

水溶性ポリマー組成物を製造する方法であって、水溶性ポリマーを、前記ポリマーを押出可能および/または成形可能にする潤滑剤として働く、前記組成物の合計重量の少なくとも15重量%の吸湿性塩とブレンドする工程を含み、ここで、前記組成物の含水率は10重量%未満である方法。

【請求項 27】

溶媒ポリマー可塑剤を加える工程をさらに含む、請求項26に記載の方法。

【請求項 28】

請求項1から19または21から25のいずれか一項に記載の組成物を軟化してメルトフローを形成する工程を含む、水溶性ポリマー組成物を押出および/または成形する方法。

【請求項 29】

前記メルトフローが少なくとも20gのメルトフローインデックス(10分/190 / 2.16kg、ISO 1133による)を有する、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記ポリマー組成物が成形されて、200ミクロン未満の厚さを有する薄壁物品を形成

10

20

30

40

50

する、請求項 28 または請求項 29 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にポリビニルアルコールポリマーに限らないポリマー内部潤滑剤、およびその製造のための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、市場にある相当な量の非生物分解性ポリマーを置き換える水溶性で生分解性のポリマーに対する需要が増加している。非生物分解性ポリマーは、埋立処分地でのまたは焼却によるその処分についての要件により財源にかなりの需要を当てている。

【0003】

ポリビニルアルコール (PVA) は、また適切に順応した微生物の存在下で最終的な生物分解の余地がある、水に可溶性のごくわずかなビニルポリマーの一つとして認識されている。したがって、広範囲の用途に環境上適合する PVA 系材料の調製に向けられる注目が増加している。PVA には優れたフィルムおよび薄壁容器を形成する性質があり、いくつかのガスに対して高い不透性を示し、水性環境中に放出するための包装製品に使用するのに非常に適している。また、これは高い接着強さを有し無毒である。しかし、この性質は、ポリマーが水を吸収するので湿度依存性であり、引張強さを低下させるが伸びおよび引裂強さを増加させる。また、PVA または PVA 含有組成物を成功裡に押出加工するには困難であり、さらにその潜在的な使用が限定される。特に、低い水温、通常 5 以下で 2 分未満に製品放出を保証するために必要とされる最小厚さ (200 ミクロン未満) に容易に成形することができる配合物は現在のところない。そのようなフィルムは、低温かつ短い洗浄サイクルでランドリー清浄剤の放出を必要とするランドリー製品の包装などの用途に望ましい。

【0004】

改善することが望ましいポリマーの性質の一つはメルトフローインデックスである。これは、候補の所定温度について所定の候補荷重で印加した圧力によって指定の直径および長さの毛細管に通して 10 分で流動する、グラムでポリマー質量として定義される、ポリマーメルトの流れ易さに関係する。そのような 1 つの方法は標準 ISO 1133 に記載されている。薄壁の成形品を得るためにより高い MFI が必要である。

【0005】

メルトフローインデックスを増加させるために PVA 内に内部潤滑剤を使用することは当業界で公知である。例えば、欧州特許第 1112316B1 号明細書 (PVA XX テクノロジーズ社) では、最大 5 重量 % の脂肪酸アミドを含む。脂肪酸はポリマー鎖間に潤滑性を与え、それによってポリマーのメルトフローを増加させる。しかし、これらは不溶性であり、加工中に溶融し、このポリマーを被覆して、ポリマーの溶解を妨害し得る。さらに、使用することができる潤滑剤の量は、過剰な潤滑剤 (一般に PVA の 5 重量 % を超える) がブレンドから分離し、それによってポリマーの MFI を改善する能力を制限するので、限定される。

【0006】

ポリマーは酢酸ビニルからの重合、および形成したポリ酢酸ビニル (PVC) のその後の加水分解によって製造される。PVA および PVA 由来ポリマーは水溶性であるが、その溶解性はポリマーの分子量および加水分解の程度、すなわち、OH 基と置き換えられた出発ポリマー (PVC) のアセテート基の百分率によって決定される。その程度が高いほど、溶解度および溶解の速度は低い。その違いは、ポリマー内の結晶帯域の形成により高い溶解温度より低い溶解温度ではるかに著しい。

【0007】

また、PVA は、メルト加工の前に組成物からの揮発分の除去を必要とするが、その理由が、そのような除去加工なしでは水蒸気の形成およびその後のポリマーの発泡により困

10

20

30

40

50

難であるからであることは当業界で公知である。乾燥は、一般に、造り、設計および配合に応じて標準乾燥装置を90の温度で4-9時間使用して達成される。

【0008】

PVAまたはPVA由来組成物から物品を成形する試みにもかかわらず、所望の時間枠内で水溶液に溶解する薄壁物品を成形するのに必要とされるメルトフローの欠如により、所望の溶解度特性は達成されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の狙いは、先行技術のポリマー組成物で経験される前述の問題に取り組むか、または少なくとも緩和する水溶性ポリマー組成物であるが、しかし特にポリビニルアルコール組成物に限らない。

【0010】

本発明のさらなる狙いは、水溶性ポリマー組成物を製造および押出および/または成形する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本発明の第1の態様は、ポリマーを押出可能および/または成形可能にする潤滑剤として働く、10重量%未満の含水率を有する組成物の合計重量の少なくとも15重量%の吸湿性塩と、水溶性ポリマーとのブレンドを含むメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物を提供する。

【0012】

好ましくは、本組成物の合計重量の少なくとも20重量%の吸湿性塩が提供される。さらに、水溶性ポリマーは周囲温度で固体であってもよい。より好ましくは、ポリマーはポリビニルアルコールポリマーを含む。本発明において使用されるPVAは、何らかの特定の程度の加水分解に限定されない。部分的にまたは完全に加水分解されたPVAが、本発明に使用されてもよい。同様に、PVAは特定の分子量に限定されない。PVAは、およそ20,000の比較的低分子量から150,000以上の分子量であってもよい。

【0013】

PVAは、好ましくは最大5重量%の含水率を有する。驚くべきことに、吸湿性塩はPVAから水を抜き取るだけでなく、PVAに対する内部潤滑剤として働きメルトフローインデックスを増加させることが見いだされた。

【0014】

好ましくは、吸湿性塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属塩から選択される無水塩または水和塩である。組成物の最終使用に応じて、食品および/もしくは医薬で使用するために承認されている、ならびに/または軟水剤などの最終製品に追加の利点を与える他の性質を有する塩を使用することは有益であり得る。より好ましくは、塩は、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウムおよび塩化マグネシウムからなる群、特に塩化ナトリウムまたはクエン酸塩である群から選択される。

【0015】

本発明の第1の態様の好ましい実施形態は、水溶性ポリマーと、ブレンドを押出可能にするのに有効な量の塩化ナトリウムとのブレンドを含む。

【0016】

塩は、10重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満、特に0.2%未満の含水率を有する。理想的には、塩は無水形態にある。塩は、例えば100ミクロン未満、好ましくは0.03-75μm、特に60-70μmの範囲の平均寸法を有する粒子に微粉化されてもよい。塩はまた、その性質を改善するために、例えばアルミノケイ酸ナトリウム、二酸化ケイ素および/またはヘキサシアノ鉄酸ナトリウムで被覆されてもよい。そのような1つの例は、Custom Powders (www.custompowders.co.uk) から入手可能な固化防止剤として、アルミノケイ

10

20

30

40

50

酸ナトリウム 0.5% (E 554)、二酸化ケイ素 0.75% (E 551) およびヘキサシアノ鉄酸ナトリウム (E 535) で被覆された塩化ナトリウム塩である。

【0017】

塩は、配合物の合計重量の最大 75 重量% の量で組成物に含まれてもよい。塩は、配合物の合計重量の少なくとも 15 重量%、好ましくは少なくとも 20% 量、より好ましくは少なくとも 40 重量%、特に少なくとも 50 重量% 含まれる。

【0018】

本組成物は、組成物の加工性を改善するための任意選択の添加剤、例えば、可とう性を増強するおよび / または押出または成形下でポリマーの溶融温度を下げる可塑剤、耐熱性を高める安定剤および / または着色する顔料などを用いてコンパウンドされてもよい。好ましくは、ステアリン酸金属などの熱安定剤が、最大 0.5 重量%、好ましくは最大 0.3 重量% の量で含まれる。しかし、本組成物は、好ましくは脂肪酸アミドまたはエステルを含まない。

【0019】

本発明の第 1 の態様において、本組成物表面内の他の構成分子、例えばポリマー自体からの結合水は、塩を処理して内部潤滑剤として働くことを可能にする。「内部」潤滑剤は、ポリマー鎖間の潤滑性を改善するように機能する。潤滑剤としての塩の使用は、脂肪酸アミドまたはエステルなどの他の種類の先行技術の内部潤滑剤を使用する必要性をなくす。

【0020】

溶媒可塑剤を含まない例示組成物は、以下のようにあってもよい：

PVOH (加水分解 80%) 69.7%

ソルビトール 10.0%

NaCl 20.0%

熱安定剤 0.3%

合計 100%

2.16 kg の重量グラムを使用し 190 で 10 分試験したメルトフローインデックス = 21.5

塩化ナトリウムは、ポリマーにより水により容易に溶けるが、熱可塑性樹脂ではない。したがって、塩の角ばった結晶構造がポリマーと混合せず、実際にメルトフローを妨害することが予想されるであろう。驚いたことに、これは当てはまらないことがわかった。

【0021】

好ましくは、塩は、溶媒ポリマー可塑剤より高い重量百分率で与えられる。より好ましくは、塩と溶媒ポリマー可塑剤の比率は、1.25 - 1.2 : 1、特に 1.25 - 7 : 1、理想的には 4 - 5 : 1 である。

【0022】

代替として、本組成物は、好ましくは吸湿性有機溶媒である、より好ましくはグリセリン (グリセリンまたはグリセロールとしても知られる) およびプロピレングリコールから選択される溶媒ポリマー可塑剤を含んでもよい。

【0023】

本発明の第 2 の態様によれば、水溶性ポリマーと、ポリマーを押出可能および / または成形可能にする潤滑剤として働く、少なくとも 15 重量% の吸湿性塩とのブレンドを含む、メルト加工可能な水溶性ポリマー組成物が提供される。

【0024】

本発明の第 3 の態様は、吸湿性塩と塩の溶媒ポリマー可塑剤とのブレンドを含む可溶性ポリマー内部潤滑剤を提供する。

【0025】

本発明の第 3 の態様による潤滑剤は、その加工のための水溶性ポリマーとブレンドされてもよい。この点に関して、本発明の第 4 の態様は、水溶性ポリマーと、ポリマーを押出可能および / または成形可能にする、溶媒ポリマー可塑剤とブレンドされた吸湿性塩、好

10

20

30

40

50

ましくは無水塩または水和金属塩を含む内部潤滑剤とのブレンドを含むメルト加工可能な水溶性ポリマー組成物を提供する。好ましくは、潤滑剤は、本発明の第3の態様による。

【0026】

塩が最小限の含水率を有し、配合物の合計重量の、好ましくは、10重量%未満、少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも40重量%、特に少なくとも50重量%の含水率を含む塩であることが好ましい。

【0027】

水溶性ポリマーと混合された場合、本発明による潤滑剤は、好ましくは少なくとも20g(10分/190 / 2.16kg、ISO 1133による)、より好ましくは少なくとも40g、特に60gのメルトフローインデックスを有する。

10

【0028】

本発明の組成物は、食料品および/または医薬品において使用されてもよい。したがって、可能なら、潤滑剤および組成物の他の構成分子は、食品および/または医薬品への使用に承認されていることが理解されるはずである。

【0029】

本発明の第1、第2、第3または第4の態様による組成物は、さらに加工するための任意の適切な形態で提供されてもよいが、しかし、好ましくは、可溶性ポリマーを含む、押出したフィラメントなどの押出および/または成形した製品の押出および/または成形に使用するために、粉末、錠剤またはペレットの形態で提供される。本組成物は、任意の従来法によって、例えばメルトコンパウンドイングまたは低温加工によって製作されてもよく、この後者の事例においては、カレンダリング、改作カレンダリングおよび/または圧密を含んでもよい。冷圧、より好ましくは改作カレンダリングが選択肢の技法であってよい。

20

【0030】

本発明の組成物は、押出および/または成形下でポリマーの溶融温度を下げるためにさらに可塑剤を含んでもよい。可塑剤は、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコールおよび低分子量アミドからなる群から選択されてもよい。好ましい可塑剤はグリセリンである。可塑剤は、また塩の内部潤滑剤の溶媒ポリマー可塑剤として働くことができる。

30

【0031】

本発明の第5の態様は、水溶性ポリマー組成物を製造する方法であって、ポリマーを押出可能および/または成形可能にする潤滑剤として働く、組成物の合計重量の少なくとも15重量%の吸湿性塩と水溶性ポリマーとをブレンドする工程を含み、ここで、組成物の含水率は10重量%未満であり、溶媒ポリマー可塑剤を加える工程を場合によって含む方法を提供する。

40

【0032】

本発明の第6の態様は、水溶性ポリマー組成物を押出および/または成形する方法であって、本発明の第1、第2、第3および/または第4の態様による組成物を軟化してメルトフローを形成する方法を提供する。好ましくは、加熱および/または圧力で組成物を軟化してメルトフローを作る。

【0033】

メルトフローは、好ましくは少なくとも20g、より好ましくは少なくとも40g、特に60gのメルトフローインデックス(10分/190 / 2.16kg、ISO 1133による)を有する。好ましくは、ポリマー組成物は、厚さが200ミクロン未満、好ましくは100ミクロン未満である形態に成形され、それによってその形態が水溶液中に5で80秒以内に溶解することを可能にする。成形された形態は、容器またはフィルムなどの任意の薄壁成形品であってもよい。本発明の組成物は、成形に関して特に有益であるが、押出も可能である。

【0034】

本発明のメルト加工可能な組成物は、射出成形、圧縮成形、回転成形およびフィルム押

50

出を含むがこれらに限定されない任意の公知の熱加工法によって加工されてもよい。組成物は薄壁成形に特に適する。

【0035】

本発明のメルト加工可能な組成物は、現在、フィルム、容器および瓶を含む押出可能および／または成形可能なポリマーから製造されている任意の物品の製作に適する。本組成物は、スパンボンド、不織布およびメルトプロー用途の使用のためのフィラメントおよび繊維の製作に適合する。組成物は、また清浄剤および防虫袋および容器などの物品、根覆いフィルム、植木鉢、ドメスティックバッグ、おむつ、ストロー、女性用ケア製品、ハンガー、失禁パッド、匂い袋、六缶包装リング、使い捨て衣料、発泡体、手袋、フィルム小缶、ゴルフティー、ショットガンカートリッジ、差込み便器、瓶、ボウル、綿棒、病院カーテン、「1回使用」の無菌製品および包装材料の製作に適する。

10

【0036】

PVAは、一般に最大5重量%の湿分を有する。これは、標準熱可塑性樹脂装置について、発泡を引き起こす揮発分の発生などの加工上の問題を回避するために1%未満に低下させなければならない。従来は、ポリマーは、標準ポリマー乾燥器で90°で4-8時間乾燥される。好ましくは低含水率または無水である特定量の吸湿性塩の添加は、周囲のPVAから水を除去することがわかった。もっと驚くことに、塩による水の吸収は、塩に自己潤滑塗膜を与え、これは次にPVAに対する内部潤滑剤として働くことができる。塩の乾燥剤効果は、乾燥時間を2-4時間に短縮しポリマー製造において相当な省エネルギーを可能にし、さらに、塩によってもたらされる潤滑は、組成物のメルトフローインデックスを大いに増加させ、その結果、PVAが、製品に、特にフィルムおよび／または成形品の溶解が、5°という低い温度で短時間(2分未満)内であることを必要とする用途に適するようにする200ミクロン未満の薄い形態に容易に押出および／または成形することができる。自己潤滑効果は、1%未満の低い湿気水準で、すなわち乾燥過程中でさえなお活性である。温度をさらに低下させ、それによって0°により接近させることができ、時間も短縮することができることが実現可能である。

20

【0037】

塩化ナトリウムなどの吸湿性塩は、グリセリンまたはプロピレングリコールを含む吸湿性塩溶媒などのポリマー可塑剤が組成物中に含まれる場合、増強された潤滑効果を有することがわかった。塩による水の吸収は、表面処理として働くように思われ、所望の場合には、配合物中の非溶剤可塑剤の使用を可能にする。無水塩は、普通は、水溶性ポリマーの内部潤滑に適するとは考えられなかった。この点に関して、沈降炭酸カルシウム(PCC)が少量(2-3%)使用されてきた。アルコール可塑剤はPCCの溶媒ではないので、高いメルトフローを生ずるためには非常に高い装填率を使用しなければならず、結果としてPVAがPCC粒子のまわりに閉じ込められるので、非常に展性のある製品になる。メルトフローインデックスも期待外れになる。それに比べて、本発明は、ポリマー鎖内の潤滑剤を与える塩化ナトリウムの外側表面を部分的に溶解する、無水塩化ナトリウムの溶媒であるグリセリンを使用する。これは比較的高いMFIを生じ、ポリマーの溶解度を増加させるが、展性を減少させる(望ましい特性)。

30

【0038】

吸湿性塩を用いても、組成物(可塑剤または結合剤いずれかとしての)中に高水準の水を含むと、本発明の利点を達成しないことは理解されるはずである。水は、結果的に、存在するいくらかまたはすべての塩の可逆的溶解をもたらす。さらに、加工がうまくいくように含水率を低減することは、結果的に自己潤滑層の除去および予測不能な寸法および形状の塩結晶の再形成をもたらす。これはメルトフローを妨げ、乾燥時間を増やす。したがって、組成物を構成するPVAなどの様々な構成分子中に含まれる低含水率を超えて、水を配合物に加えないことは、本発明の優先事項である。

40

【0039】

本発明は、ここで以下の非限定的な実施例を参照して記載される。実施例は、本発明による組成物を用いて達成される高いメルトフロー値、その短縮された乾燥時間を説明し、

50

これらの特性を保護範囲外にある組成物と比較する。

#### 製造の方法

PVA(ポリマー)、塩化ナトリウム(潤滑剤)、グリセリン(可塑剤)および熱可塑剤を、鐘型桶、低剪断ミキサーで3分間混合した。次いで、混合物をスクリューによって配合器に供給し、改作カレンダリングプロセスによってペレットに形成した。改作カレンダリングプロセスは、ローラーとダイの間を通過する時の摩擦剪断の結果、PVAの部分的または全体的溶融を引き起こし、ダイを通る押出の前に凝集を引き起こす。予備押出物の温度は110から140に変化し、次いで、形成されたペレットをトレー式ポリマー乾燥器に90で3時間置いた。

#### メルトフロー分析

本発明に従って調製した配合物の5グラムの試料を、重量2.16kgを使用して190でMFIに関して試験した。各試料を試験しISO 1133に従ってMFIについて比較した。試験を10の倍数繰り返し、平均結果を記録した。

#### 【0040】

試料は、サイクル時間7-10秒の自動モードの50トン成形プレスを使用し、180から200のホットランナーシステムを有する型を使用して成形した。ホッパーからチップまでのスクリュー温度プロファイル( )は160、170、180、180-190であった。パーツ外壁部は600-350ミクロンの間と測定された。

#### 実施例1

次の表1に示す原料を有する配合物を、上記方法に従って所与の重量百分率で混合して製造した。88%加水分解したPVAを各配合で使用し、熱安定剤はステアリン酸カルシウムであった。メルトフローインデックス(MFI)は上に得た分析に従って求めた。

#### 【0041】

#### 【表1】

| 配合物 | PVA<br>(重量%) | グリセリン<br>(重量%) | NaCl<br>(重量%) | 熱安定剤<br>(重量%) | 塩:グリセリンの比 | MFI/<br>g |
|-----|--------------|----------------|---------------|---------------|-----------|-----------|
|     |              |                |               |               |           | 10分       |
| 1   | 84.7         | 10.0           | 5.0           | 0.3           | 0.5:1     | 7.0       |
| 2   | 39.7         | 8.0            | 52.0          | 0.3           | 6.5:1     | 44.0      |
| 3   | 38.7         | 10.0           | 51.0          | 0.3           | 5.1:1     | 56.0      |
| 4   | 36.7         | 12.0           | 51.0          | 0.3           | 4.25:1    | 77.0      |
| 5   | 25.7         | 14.0           | 60.0          | 0.3           | 4.28:1    | 78.0      |

上記表1に示す配合物2は、白色/クリーム色を有し以下の性質を有することがわかった。

#### 【0042】

密度 1.68 g / cm

メルト密度 200 で 1.52 g / cm (ISO 1183)。

【0043】

これらの結果は、所望の高MFIを達成するためには配合物中に塩と可塑剤の高い比率を有する重要性を説明しているが、しかし、MFIのピーク値は、塩と可塑剤の比率が 3.5 - 5 : 1、より好ましくは 4 - 4.4 : 1 である上記配合物で得られる。

実施例 2

次の表2に示す原料を有する配合物を、上記方法に従って所与の重量パーセントで混合して製造した。88%加水分解したPVAを各配合物に使用した。メルトフローインデックス(MFI)は、上で得た分析に従って求めた。成形した配合物のパーツ外壁部は 600ミクロンから 100ミクロンと測定された。

10

20

30

【0044】

【表2】

| 配合物 | PVA<br>(重量%) | プロピレ<br>ングリコ<br>ール (重量<br>%) | NaCl<br>(重量%) | 熱安定剤<br>(重量%) | 塩:プロピ<br>ングリコ<br>ールの<br>比率 | MFI /<br>g |
|-----|--------------|------------------------------|---------------|---------------|----------------------------|------------|
| 6   | 84.7         | 10.0                         | 5.0           | 0.3           | 0.5 : 1                    | 9..0       |
| 7   | 39.7         | 8.0                          | 52.0          | 0.3           | 6.5 : 1                    | 40.0       |
| 8   | 36.7         | 10.0                         | 51.0          | 0.3           | 5.1 : 1                    | 51.0       |
| 9   | 38.7         | 12.0                         | 51.0          | 0.3           | 4.25 : 1                   | 75.0       |

表2は、可塑剤の種類が、達成されたMFIに有意な影響を与えないことを実証する。

実施例 3

次の表3に示す重量パーセントで混合した原料を有する配合物を上記方法に従って製造した。98%加水分解したPVAを配合物10-13に使用し、80%加水分解したPVAを配合物14-16に使用した。配合物は、20秒のサイクル時間の自動モードのBoy50トン成形プロセスを使用し、コールドランナーシステムを有する型を使用して成形した。ホッパーからチップまでのスクリュー温度プロファイル( )は 160、170、180、180、220 であった。パーツ外壁部は 600 から 2000 ミクロンと測定された。

40

【0045】

【表3】

| 配合物 | P V A<br>(重量%) | グリセリン<br>(重量%) | N a C l<br>(重量%) | 熱安定剤<br>(重量%) | 塩:グリセリンの比  | M F I /<br>率 |
|-----|----------------|----------------|------------------|---------------|------------|--------------|
| 1 0 | 8 9. 0         | 1 0. 0         | 0. 0             | 0. 3          | 0 : 1      | 1. 9         |
| 1 1 | 8 4. 5         | 9. 5           | 5. 0             | 0. 3          | 0. 5 2 : 1 | 3. 4 8       |
| 1 2 | 8 0. 1         | 9. 0           | 1 0. 0           | 0. 3          | 1. 1 : 1   | 2. 7 5       |
| 1 3 | 6 7. 2         | 7. 5           | 2 5. 0           | 0. 3          | 3. 3 3 : 1 | 1. 9 1       |
| 1 4 | 2 0. 0         | 1 5. 7         | 6 4. 0           | 0. 3          |            | 7 3. 5       |
| 1 5 | 1 5. 0         | 1 1. 7         | 7 3. 0           | 0. 3          | 4 : 1      | 1. 9         |
| 1 6 | 1 2. 0         | 9. 3           | 7 8. 4           | 0. 3          | 6 : 1      | 0. 0 0       |
|     |                |                |                  |               | 8 : 1      |              |

## 実施例4

配合物17は、実施例1の配合物2と同様のブレンドとして調製したが、以下のように塩化ナトリウムの代わりにクエン酸ナトリウムを有する。

## 【0046】

P V A (88%加水分解) 39.0重量%

クエン酸ナトリウム 51.0重量%

グリセロール 9.70重量%

ステアリン酸カルシウム 0.3重量%

この配合物は、以下の性質を有することがわかった。

## 【0047】

密度 1.67 g / cm

メルト密度 190で1.40 - 1.42 g / cm (ISO 1183)

M F I 38 g。

## 【0048】

加工温度は、最大30分の滞留時間有する190 - 200であった。乾燥時間は90で4時間であった。やはり、M F Iは、塩が組成物中に含まれると実質的に高い。

## 【0049】

この配合物および配合物2のものを、Boy、DemagおよびArburgによって製造された射出成形機での押出性について検査した。押出加工は一定ピッチを有する単軸フルフライト型スクリューを使用して実行した。バレル温度は、160 - 200のプロファイルを有し、スクリュー回転数は通常20 - 150 rpmの間で変えた。装置の休止は、スクリュー回転を止め100に温度を維持することにより実行した。次いで、機械のスイッチを切ることにより全面的休止を実行した。

10

20

30

40

50

## 【0050】

配合物2および17は様々な寸法および色の範囲の容器に成形することができ、射出成形に適していた。ポリマー潤滑剤としてのクエン酸ナトリウムの使用は、ランドリー製品を包装するために使用される場合、それが軟水剤として働くので追加の利点を与える。

## 実施例5

本発明の配合物が低含水率を有する要件を調査するために検討を行った。

## 【0051】

以下の表4は、配合物の組成をそのMFIおよび乾燥時間と共に述べる。

## 【0052】

## 【表4】

| 配合物 | PVA<br>(重量%) | グリセリン<br>(重量%) | NaC<br>(重量%) | 熱安定剤<br>(重量%) | 水<br>(重量%) | (重<br>量%) | 湿分<br>水 (重<br>量%) | 湿分<br>乾燥前<br>乾燥後 | 乾燥時間<br>間／時<br>間 (9<br>0 °C<br>で) | MFI<br>/g | 20 |
|-----|--------------|----------------|--------------|---------------|------------|-----------|-------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|----|
|     |              |                |              |               |            |           |                   |                  |                                   |           |    |
| A   | 73.0         | 11.7           | 15.0         | 0.3           | 0.0        | 2.4       | 0.9               | 5.0              | 22.0                              | 20        |    |
| B   | 37.0         | 11.7           | 51.0         | 0.3           | 0.0        | 2.0       | 0.9               | 3.0              | 77.0                              | 20        |    |
| C   | 71.3         | 10.2           | 5.2          | 0.3           | 13.0       | 24        | 0.9               | 9.0              | 10.0                              | 30        |    |
| D   | 60.5         | 9.7            | 12.5         | 0.3           | 17.0       | 23        | 0.9               | 13.0             | 7.0                               | 30        |    |

表4は、明確に、乾燥時間およびMFIに対する配合物内に含まれる塩および水の量の重要性を示す。配合物は、より高いパーセント(少なくとも15%、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも40%)の塩を有し、最小限の含水率であるかまたは水を含まない。13および17%の水をそれぞれ含む配合物CおよびDは、自由流動せずコンパウンディングに適さない非常に粘着性の配合物であった。さらに、超過の乾燥時間は望ましくないグリセリン蒸気の消失を結果として生じた。

## 【0053】

本発明の組成物は、このように、他の押出可能なポリマーと同様の曲げ弾性率を通常有するポリマーを含有するメルト加工可能なPVAを提供する。これによって、先行技術において経験した、熱劣化および高温での架橋などの加工の問題なしで、可溶性および生分解性ポリマーを種々様々な物品の加工のために使用することができるようになる。高い引張強さおよび良好なバリア特性などのPVAの公知の有利な性質は、メルト加工可能な組成物に保持され、これは現在の押出機列、ブロー成型機および射出成形機で改変しないで押出することができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2014/050846

|  |  |  |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  |  |  |
| INV. C08L29/04 C08K3/16 C08K5/098<br>ADD.  |  |  |
| 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)<br>C08K  |  |  |
| 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 practicable, search terms used)<br>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  | EP 0 488 779 A2 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP]) 3 June 1992 (1992-06-03)<br>claims 1,6,7,13-15; examples 15,62; tables 1-11<br>----- | 1-30   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |  | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> |  |  |
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report   |  |
| 23 June 2014   | 01/07/2014   |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Authorized officer<br>Scheid, Günther  |  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/GB2014/050846

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0488779                             | A2 03-06-1992    | AU 641570 B2            | 23-09-1993       |
|  |                  | AU 8797891 A            | 11-06-1992       |
|  |                  | CA 2056250 A1           | 31-05-1992       |
|  |                  | DE 69113956 D1          | 23-11-1995       |
|  |                  | DE 69113956 T2          | 20-06-1996       |
|  |                  | EP 0488779 A2           | 03-06-1992       |
|  |                  | US 5317052 A            | 31-05-1994       |
|  |                  | US 5439745 A            | 08-08-1995       |

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.        | F I       | テーマコード(参考)    |
|---------------------|-----------|---------------|
| <b>C 10M 107/24</b> | (2006.01) | C 10M 107/24  |
| C 10N 30/00         | (2006.01) | C 10N 30:00 Z |
| C 10N 40/00         | (2006.01) | C 10N 40:00 Z |
| C 10N 50/08         | (2006.01) | C 10N 50:08   |

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US