

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6244078号
(P6244078)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017. 12. 6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017. 11. 17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 299/04	(2006. 01)	C O 8 F 299/04	
B 2 9 C 47/00	(2006. 01)	B 2 9 C 47/00	
C O 8 G 63/16	(2006. 01)	C O 8 G 63/16	Z B P
C O 8 L 101/16	(2006. 01)	C O 8 L 101/16	
B 2 9 K 67/00	(2006. 01)	B 2 9 K 67/00	

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-501233 (P2011-501233)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月26日(2009. 3. 26)
 (65) 公表番号 特表2011-518235 (P2011-518235A)
 (43) 公表日 平成23年6月23日(2011. 6. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/053586
 (87) 国際公開番号 W02009/118377
 (87) 国際公開日 平成21年10月1日(2009. 10. 1)
 審査請求日 平成23年12月26日(2011. 12. 26)
 審判番号 不服2015-22912 (P2015-22912/J1)
 審判請求日 平成27年12月28日(2015. 12. 28)
 (31) 優先権主張番号 M12008A000507
 (32) 優先日 平成20年3月26日(2008. 3. 26)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 592081988
 ノバモント・ソシエタ・ペル・アチオニ
 NOVAMONT SOCIETA PER
 R AZIONI
 イタリア 28100 ノヴァーラ ヴィ
 ア ジ ファウザー 8
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (74) 代理人 100159385
 弁理士 甲斐 伸二
 (74) 代理人 100163407
 弁理士 金子 裕輔
 (74) 代理人 100166936
 弁理士 稲本 潔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融状態において、ASTM D - 3835 - 90により測定された180 およびD = 1 mm、L / D = 30のキャピラリーでのフローグラジエント = 103 . 7 s⁻¹でのせん断粘度800 ~ 1 , 600パスカル; ASTM D - 3835 - アペンディックスにより測定された180 およびD = 1 mm、L / D = 30のキャピラリーでのフローグラジエント = 103 . 7 s⁻¹での熱安定度定数K 1 . 5 × 10⁻⁴未満; 国際標準ISO 16790 : 2005により測定された180、D = 1 mm、L / D = 30のキャピラリーでのフローグラジエント = 103 . 7 s⁻¹および12 mm / 秒²の等加速度および110 mmの延伸長さで延伸される溶融強度2 ~ 4 . 5 gおよび180 での破断延伸比 > 30により特徴付けられ、少なくとも1つの二酸および少なくとも1つのジオールに由来する単位を含み、主鎖に対して同じ大きさの分岐鎖を有し、ゲルを含まないポリエステルの製造方法であり、前記方法が、少なくとも1つの二酸および少なくとも1つのジオールに由来する単位を含み、脂肪族ポリエステル類および脂肪族 - 芳香族ポリエステル類の群から選択されるポリエステルプレカーサーの反応性押出を含むことを特徴とし、前記脂肪族ポリエステル類が、脂肪族ジカルボン酸類および脂肪族ジオール類を由来として得られ、前記脂肪族 - 芳香族ポリエステル類が、多官能性芳香族酸類からなる芳香族部分、ならびに脂肪族ジカルボン酸類および脂肪族ジオール類からなる脂肪族部分を有し、前記脂肪族ジカルボン酸類が、セバシン酸、アゼライン酸、ブラシル酸およびこはく酸から選択され、前記ポリエステルプレカーサーが、線状であり、190 および2 . 16 kgでの

10

20

5 ~ 30 g / 10 分の M F I を有し、かつ 0 . 1 ~ 1 モル % の量で末端不飽和の含量を有し、前記反応性押出法が、ペルオキシド類から選択される化合物の添加した状態で行われる生分解性ポリエステルの製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエステルプレカーサーが、190 および 2 . 16 kg での 7 ~ 20 g / 10 分の M F I、スピードグラジエント $g = 100 \text{ s}^{-1}$ を有する 500 ~ 700 パスカルのせん断粘度を有し、かつ 0 . 1 ~ 0 . 8 モル % の量で末端不飽和の含量を有することで特徴付けられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応性押出法が、0 . 001 ~ 0 . 1 % の量のペルオキシド類から選択されるいずれか 1 つを添加することにより行われることで特徴付けられる請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記多官能性芳香族酸類が、フタル酸およびそのエステル類、フランジカルボン酸およびそのエステル類、ならびにそれらの組み合わせから選択されることで特徴付けられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記脂肪族ジカルボン酸類が、セバシン酸であることで特徴付けられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

20

前記脂肪族 - 芳香族ポリエステル類が、40 と 70 モル % との間の芳香族酸類の含量を有することで特徴付けられる請求項 1 または 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記生分解性ポリエステルが、規格 E N 1 3 4 3 2 による生分解性である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来の生分解性ポリエステルに対して同等の粘度、より高い熔融強度、より高い破断延伸比 (stretching ratio)、より低いネックインにより特徴付けられ、かつさらに紙への最適な接着性、優れた封止性および押出しコーティングシステムでの加工性により特徴付けられ、長い分岐鎖 (ポリエステルの主鎖に対して同じ大きさの) を有しかつ本質的にゲルを含まない、少なくとも 1 つの二酸および少なくとも 1 つのジオールに由来する単位を含む、特に押出しコーティングに適した生分解性ポリエステルに関する。

30

【0002】

本発明の生分解性ポリエステルは、少なくとも 1 つの二酸および少なくとも 1 つのジオールに由来する、実質的に線状の単位を含み、定義された粘度および反応点の濃度を有し、好ましくはこれらの反応点で反応し得る特定の試薬により、ポリエステルプレカーサーのいくつかの (few) 鎖をこのポリエステルの同じ大きさの分岐に変換させる末端官能基を有する、ポリエステルプレカーサーを由来とする反応性押出法により得ることができる。さらなる本発明の目的は、少なくとも 1 つの基材、好ましくは紙および少なくとも 1 つの、本発明のポリエステルからなる第 1 層からなる積層品である。

40

【背景技術】

【0003】

技術の情勢

紙基材のポリマー材料との積層は、紙の強靱性、耐水性および遮断特性を向上させ、さらにヒートシールのような加工にも開かれた、極めて有用な加工である。しかしながら、ポリエチレンのようなポリマー類との紙積層板は、リサイクル工程中に多大な困難性を伴って、紙からポリエチレンのみを分離するというように、リサイクルまたは処分が容易でない。

50

このように処理中におけるポリマー層のリサイクルまたは処分は、紙積層板のライフサイクルの最後において非常に重大な問題を示す。

【0004】

US2006/0051603A1は、二酸ジオールからのポリエステル類との紙積層板を開示する。このタイプのポリマー類の使用は、一旦紙から分離し、それらを混ぜることができるというように有利である。あるいは、全部の積層品を混ぜることができる。しかしながら、US2006/0051603A1は、異なる熱挙動および紙に対する異なる接着特性を有する2つの異なるポリエステルからなる少なくとも2つのポリマー層を含む積層を記載する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】US2006/0051603A1

【発明の概要】

【0006】

発明の説明

本発明は、溶融状態において、180 で直径 = 1 mm および $L/D = 30$ を有するキャピラリーを伴い測定されたフローグラジエント $= 103.7 \text{ s}^{-1}$ ($D = 1 \text{ mm}$, $L/D = 30$) での800 ~ 1,600パスカル (Pas) のせん断粘度 (shear viscosity)、180 および $= 103.7 \text{ s}^{-1}$ での 1.5×10^{-4} 未満の熱安定度定数 (Thermal Stability Constant)、180 での2 ~ 4.5 g の溶融強度、180 での破断延伸比 > 30 により特徴付けられ、長い分岐鎖を有し、実質的にゲルを含まない、少なくとも1つの二酸および少なくとも1つのジオールに由来する単位を含む、特に押出しコーティングに適した生分解性ポリエステルに関する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の積層品の断面図である。

【図2a】実質的に線状ポリマープレカーサー (丸) と比較した本発明 (三角) の、2つのポリマー類の粘度 / フローグラジエント曲線を示す。

【図2b】実質的に線状ポリマープレカーサー (丸) と比較した本発明 (三角) の、2つのポリマー類の粘度 / フローグラジエント曲線を示す。

【図3a】溶融状態での材料におけるキャピラリーレオメーターで得られる、伸びにおける引張曲線 (力対延伸比) を示す。

【図3b】溶融状態での材料におけるキャピラリーレオメーターで得られる、伸びにおける引張曲線 (力対延伸比) を示す。

【図4a】本発明のポリマー (三角)、その実質的に線状ポリマープレカーサー (四角) および押出しコーティング用低密度ポリエチレン (丸、ノヴェックス (Novex) 19 N 430) の種々の温度での溶融強度値を伴う2つの曲線を示す。

【図4b】本発明のポリマー (三角)、その実質的に線状ポリマープレカーサー (四角) および押出しコーティング用低密度ポリエチレン (丸、ノヴェックス 19 N 430) の種々の温度での溶融強度値を伴う2つの曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

好ましくは、本発明のポリエステルは、55 ~ 170 の溶融温度、40 ~ 1000 MPa の弾性率およびGPCにより測定された115000と200000との間の重量平均分子量 M_w を有する。前述の生分解性ポリエステルは、190 および2.16 kg での5 ~ 30 g / 1.0 分のMFIを有しかつ活性部位 (active site) を含む、二酸ジオールからの実質的に線状ポリエステルプレカーサーを由来とする反応性押出法を経て得られるのが好ましい。前記ポリエステルプレカーサーは、好ましくはGPCにより測定された80,000 ~ 160,000 の範囲の重量平均分子量を有する。本発明の語句の意味に

10

20

30

40

50

において、ポリエステルプレカーサーの「活性部位」は、ポリエステルプレカーサー鎖のポリエステル自体の同じ大きさの分岐への変換反応をさせる末端基を意味する。

【0009】

このような活性部位は、例えば、 ^1H NMR 300 MHzにより測定される0.1～1モル%の量で末端不飽和、またはポリマーまたは両方のKOH/kgの10～200当量(meq)の量で末端酸基として存在させ得る。前記反応性押出法は、ペルオキシド類、エポキシド類およびカルボジイミド類から選択された化合物の添加により行われる。

【0010】

一般に、前記生分解性ポリエステルは、紙のポリエチレンとの積層に通常用いられる押出しコーティング用の装置で加工することができるのと同様の「コーティンググレード(coating grade)」として記載することができる。好ましくは、「コーティンググレード」ポリエステルは、有機ペルオキシド類を実質的に線状ポリエステルに加えることにより得ることができる。

【0011】

また、本発明は、少なくとも1つの剛体のまたは柔軟性の基材および少なくとも1つの、本発明の押出しコーティング用生分解性ポリエステルを含む第1の層を含む積層品に関する。

【0012】

図1は、本発明の積層品の断面図であり、10は積層品、11は基材、12は本発明の生分解性ポリマーの層を示す。

【0013】

図2aおよび2bは、それらの実質的に線状ポリマープレカーサー(丸)と比較した本発明(三角)の、2つのポリマー類の粘度/フローグラジエント曲線を示す。本発明のポリマーの両方の粘度値において、低いせん断速度の領域、すなわち押出しコーティングシステムの頭部を代表する値で顕著な増大がみられる。

【0014】

図3aおよび3bは、溶融状態での材料におけるキャピラリーレオメーターで得られる、伸びにおける引張曲線(力対延伸比)を示す。本発明のポリマー(三角)をそれらの実質的に線状ポリマープレカーサー(丸)と比較する。ポリマープレカーサーに関して、本発明のポリマーの溶融強度における顕著な増大は、完全に明らかである。

【0015】

図4aおよび4bは、本発明のポリマー(三角)、その実質的に線状ポリマープレカーサー(四角)および押出しコーティング用低密度ポリエチレン(丸、ノヴェックス 19N 430)の種々の温度での溶融強度値を伴う2つの曲線を示す。注目できるように、本発明のポリマー類は共に、低密度ポリエチレンのそれらと完全に比較できるほどの、それらのポリエステルプレカーサーと明らかに異なる、溶融強度値を有する。

【0016】

好ましくは、本発明の二酸ジオールを由来とし、長い分岐鎖を有し、本質的にゲルを含まない生分解性ポリエステルは、反応性押出法により得ることができ、前記反応性押出法は、ポリエステルプレカーサーに関して、0.001～0.1%、好ましくは0.004～0.09%およびより好ましくは0.006～0.03重量%の量でペルオキシド類を、ポリエステルプレカーサーに関して、0.05～1%、好ましくは0.2～0.5重量%の量でエポキシド類を、ポリエステルプレカーサーに関して、0.05～1.5%、好ましくは0.1～1%およびより好ましくは0.15～0.8重量%の量でカルボジイミド類を添加することにより行われる。

【0017】

有利に用いられるペルオキシド類の例は、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、イソノナニルペルオキシド、ジ-(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α -ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキ

10

20

30

40

50

シ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3-イン、ジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペルオキサン、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートのようなジアルキルペルオキシド類およびその混合物の群から選択される。

【0018】

有利に用いられるエポキシド類の例は、エポキシ化油類および/または1,000と10,000との間の範囲の分子量および1~30、好ましくは5~25の範囲の分子毎のエポキシドの数を含み、スチレン-グリシジルエーテル-メチルメタクリレート、グリシジルのエーテルメチルメタクリレートの全てのポリエポキシド類であり、かつエポキシド類は、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、1,2-エポキシブタン、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、イソブレンジエポキシド、および脂環式ジエポキシド、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、グリシジル 2-メチルフェニルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、メタ-キシレンジアミンのテトラグリシジルエーテルおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテル、およびその混合物を含む群から選択される。

【0019】

また、触媒は、反応基の反応性を増進させるために用いることができる。ポリエポキシド類の場合、例えば、脂肪酸の塩を用いることができる。カルシウムおよび亜鉛ステアレートは特に好ましい。

【0020】

有利に用いられるカルボジイミド類の例は、ポリ(シクロオクチレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-ジメチレンシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(シクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(エチレンカルボジイミド)、ポリ(ブチレンカルボジイミド)、ポリ(イソブチレンカルボジイミド)、ポリ(ノニレンカルボジイミド)、ポリ(ドデシレンカルボジイミド)、ポリ(ネオペンチレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-ジメチレンフェニレンカルボジイミド)、ポリ(2,2',6,6',テトラ-イソプロピル-ジフェニレンカルボジイミド)、(スタバックスール(Stabaxol)(登録商標)D)、ポリ(2,4,6-トリイソプロピル-1,3-フェニレンカルボジイミド)(スタバックスール(登録商標)P-100)、ポリ(1,3,5-トリイソプロピル-フェニレン-2,4-カルボジイミド)、ポリ(2,6ジイソプロピル-1,3-フェニレンカルボジイミド)(スタバックスール(登録商標)P)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフタレンカルボジイミド)、ポリ(イソホロンカルボジイミド)、ポリ(クメンカルボジイミド)、p-フェニレンビス(エチルカルボジイミド)、1,6-ヘキサメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,8-オクタメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,10-デカメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,12-ドデカメチレンビス(エチルカルボジイミド)およびその混合物を含む群から選択される。

【0021】

好ましくは、本発明の二酸ジオールを由来とするポリエステルは、溶融状態において、 $180 \leq \eta_{sp}/c \leq 103.7 \text{ s}^{-1}$ での900~1300パスカル、より好ましくは1000~1250パスカルのせん断粘度、 $180 \leq \eta_{sp}/c$ での 1×10^{-4} 未満、より好ましくは 0.8×10^{-4} 未満の熱安定度定数、 $180 \leq \eta_{sp}/c$ での2.3~4、より好ましくは2.5~3 gの溶融強度、 $180 \leq \eta_{sp}/c$ での破断延伸比 > 50 、より好ましくは > 7

10

20

30

40

50

0により特徴付けられる。

【0022】

好ましくは、本発明の二酸ジオールを由来とするポリエステルは、70～160、より好ましくは100～145の熔融温度、50～600MPa、より好ましくは70～250MPaの弾性率、および120,000と180,000との間、より好ましくは130,000と160,000との間の重量平均分子量Mwを有する。

【0023】

本発明の生分解性ポリエステルは、驚くべきことに、300でのMFI = 7 g / 10分 押出しコーティング用LDPEグレードと同じパラメータの値の約2倍程度の240での熔融強度を示す。

10

【0024】

本発明の二酸ジオールを由来とするポリエステルは、190および2.16kgでの7～20、より好ましくは9～15 g / 10分のMFI、180でフローグラジエント = 103.7 s⁻¹を伴う500～700パスカルのせん断粘度を有する、実質的に線状ポリエステルプレカーサーに由来する、押出法の手段により好んで得ることができる。好ましくは、ポリエステルプレカーサーは、100,000～130,000の間の重量平均分子量Mwを有する。前述の反応性押出法は、本発明のポリエステルのような本質的にゲルを含まないポリエステルの達成に対応する濃度を有する官能基のようなポリエステルプレカーサーの末端反応点に利用され得る試薬の結果として、実質的に線状ポリエステルプレカーサーのいくつかの鎖を、本発明のポリエステルの分岐に成らせなければならない。

20

【0025】

好ましくは、本発明の生分解性ポリエステルは、H1 NMR 300MHzにより測定される、0.1～0.8%、好ましくは0.2～0.7モル%の末端不飽和の含量を有する、実質的に線状ポリエステルプレカーサーを由来とする反応性押出法により得られる。

不飽和含量の測定に関して、30°パルス位相、スペクトルレンジ = 4kHz、5秒の遅延および動作6000scanに特徴付けられるパルス捕捉系列(pulse-acquisition sequence)を用いるH1 NMR 300MHzにより実施し得る。

【0026】

30

末端不飽和は、重合段階もしくはポリマープレカーサーの処理中の制御された分解、または適応する不飽和モノマーの添加で生成させることができる。

制御された分解は、不飽和を生成させるために必要な時間、閉環境で、上記の熔融温度にポリマーを保持する熱処理を意味する。

【0027】

好ましくは、本発明の生分解性ポリエステルは、ポリマーのKOH/kgの10～200、より好ましくは15～150、さらに好ましくは20～70当量の量で末端酸基の含量を有する、実質的に線状ポリエステルプレカーサーに由来する反応性押出法により得ることができる。

これらの二酸ジオールに由来し、実質的に線状のポリエステルプレカーサー類は、脂肪族および脂肪族-芳香族生分解性ポリエステル類から有利に選択される。

40

【0028】

二酸ジオール由来の脂肪族ポリエステル類について、それらは、脂肪族二酸類および脂肪族ジオール類を由来として得られる。

脂肪族-芳香族ポリエステル類について、それらは、主として多官能性芳香族酸類からなる芳香族部分、ならびに脂肪族二酸類および脂肪族ジオール類およびその混合物からなる脂肪族部分を有する。

【0029】

多官能性芳香族酸類は、フタル酸タイプおよびそのエステル類、好ましくはテレフタル酸、フランジカルボン酸およびそのエステル類、好ましくは2,5-フランジカルボン酸

50

のジカルボキシル芳香族化合物類、およびそれらの組み合わせを意味する。

脂肪族二酸類は、しゅう酸、マロン酸、こはく酸、グルカル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸およびブラシル酸のような $C_2 \sim C_{13}$ の炭素数を有する脂肪族ジカルボン酸類およびそのエステル類を意味する。

セバシン酸、アゼライン酸、ブラシル酸およびこはく酸のような、炭素数再生可能な原料、エステル類およびその混合物由来のジカルボン酸類が好ましく、より好ましくはセバシン酸である。

【0030】

本発明の二酸ジオールタイプのポリエステルにおいて、ジオール類は、2つのヒドロキシル基を有する化合物を意味する。 $C_2 \sim C_{13}$ の脂肪族ジオール類が好ましい。

脂肪族ジオール類の例は、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、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 1, 2 - ドデカンジオール、1, 1, 3 - トリデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジアンヒドロソルビトール、ジアンヒドロマンニトール、ジアンヒドロイジトール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサメタンジオール、イソソルビドおよびその混合物を含む。ブタンジオールおよびエチレングリコールならびにその混合物が特に好ましい。

【0031】

実質的に線状脂肪族 - 芳香族ポリエステル類は、40 ~ 70 %、好ましくは45 ~ 60 モル%の範囲、より好ましくは50と60モル%との間の芳香族酸類の含量により特徴付けられる。

有利に、分岐剤 (branching agents) は、0.5 %未満、好ましくは0.2 %未満の量でポリマープレカーサー類に添加することができる。前記分岐剤は、ポリ酸類、ポリオール類、ポリエポキシ類およびその混合物のような多官能性分子類の群から選択される。

【0032】

ポリ酸類の例は、1, 1, 2 エタントリカルボン酸、1, 1, 2, 2 エタンテトラカルボン酸、1, 3, 5 ペンタトリカルボン酸、1, 2, 3, 4 シクロペンタテトラカルボン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、3 - ヒドロキシグルタル酸、粘液酸、トリヒドロキシグルタル酸、ヒドロキシイソフタル酸、誘導体およびその混合物である。

ポリオール類の例は、グリセロール、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールエタン、マンニトール、1, 2, 4 ブタントリオール、キシリトール、1, 1, 4, 4 - テトラキス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、アラビトール、イジトールおよびその混合物である。

【0033】

本発明の脂肪族および脂肪族 - 芳香族ポリエステル類は、30 %を超えない、好ましくは20 %を超えない割合で、ランダムおよびブロックの両方のヒドロキシ酸タイプのコポリマーを含むことができる。

DおよびLの乳酸、グリコール酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸およびオクタデカン酸タイプのヒドロキシ酸が好ましい。主鎖に3または4の炭素を有するタイプのヒドロキシ酸が好ましい。

また、例え好ましくなくとも、本発明は、主鎖に平均して4より多い炭素を有するヒドロキシ酸のポリエステル類も含めることができる。

本発明の異なるポリエステル類の混合物も、本発明に含めることができる。

【0034】

本発明の生分解性ポリエステル類は、規格EN 13432による生分解性であるのが好ましい。

本発明のポリエステルの化学・物理特性は、押出しコーティングプロセスにおける保証について言えば、熔融生成物の高い強度および高い安定性、低いネックイン（押出機から産出されるポリマー積層層の幅と紙基材上のポリマー積層層との差異）、熔融フィルムの断面の制限された変動（共鳴またはウェブ不安定現象の引き入れが原因の）、高い破断延伸比および押出機の受け入れ得る原動力消費である。

【0035】

せん断粘度の測定について、規格ASTM D-3835-90「キャピラリーレオメータによるポリマー材料の特性の測定のための試験方法」が、 $T = 180$ 、 $D = 1\text{ mm}$ および $L/D = 30$ のキャピラリーを伴う $\dot{\gamma} = 103.7\text{ s}^{-1}$ で用いられる。

【0036】

熔融温度の測定について、示差走査熱量測定法(DSC)により測定することができる。測定は、次の熱プロファイル：

- -20 から 180 までの 20 / 分での第1のスキャン；
- 180 から -20 までの 10 / 分での第2のスキャン；
- -20 から 180 までの 20 / 分での第3のスキャン

で行うことができる。

熔融温度は、第3のスキャンの温度記録図における吸熱ピーク値として採用される。

【0037】

弾性率は、規格ASTM D-638-91「プラスチックの引張特性のための試験方法」により測定される。また、弾性率は、規格ASTM D-882-91（23 および 55% RH、 $V_o = 50\text{ mm}$ / 分での牽引）により測定される。

【0038】

重量平均分子量 M_w について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定は、直列の3種のカラムのセット（ $5\text{ }\mu\text{m}$ の粒径およびそれぞれ 500 、 $1,000$ および $10,000$ の空隙率）、屈折率検出器、溶離液としてクロロホルム（流量 1 ml / 分）を用い、かつ参照標準としてポリスチレンを用いて、 40 の温度に維持されたシステムで行うことができる。

【0039】

MFIの測定について、規格ASTM D-1238-89「押出ブラストメータによる熱可塑性樹脂のメルトフローレートのための試験方法」により、 190 および 2.16 kg で測定される。

【0040】

末端酸基の測定は、次のように行うことができる：本発明のポリエステルの $1.5 \sim 3\text{ g}$ を 100 ml 三角フラスコの中に置く。樹脂を溶解するためにクロロホルムの 60 ml を加える。完全に溶解した後に2-プロパノールの 25 ml および測定直前に脱イオン水の 1 ml を加える。このようにして得られた溶液を、例えば、非水-塩基滴定の使用のために設計されたガラス電極のような、滴定の当量点を決定するための適当な指示器を用いて予備の標準KOH/エタノール溶液で滴定する。末端酸基含量は、次の等式：

【数1】

$$\text{末端酸基含量 (ポリマーの当量KOH/kg)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

【0041】

式中、

V_{eq} = 試料の滴定の当量点でのKOH/エタノール溶液の ml ；

V_b = ブランク滴定において、 $\text{pH} = 9.5$ に達するために必要なKOH/エタノール溶液の ml ；

T = KOH/エタノール溶液のモル濃度；

P = 試料の g

に基づいて、KOH/エタノール溶液の消費量から算出することができる。

【0042】

メルトでの熱安定度定数(K)について、与えられた温度でメルトを保持し、2つの異なる時点でメルトの粘度値を測定する、規格ASTM D 3835 - アペンディックスにより、測定することができる。熱安定度定数(K)は、 $(\ln(1/2)) / (t_2 - t_1)$ として、すなわち $(1/2)$ の自然対数と差分 $(t_2 - t_1)$ との間の比(式中、 t_1 および t_2 は、試験温度でのメルトの2つの異なる永続時間を示し、かつ1および2は、メルトのそれぞれの粘度を示す)として示される。試験は、 $T = 180$ で、 $D = 1\text{ mm}$ および $L/D = 30$ のキャピラリーでの $\dot{\gamma} = 103.7\text{ s}^{-1}$ で行われる。

【0043】

溶融強度および破断延伸比について、それらは、 180 でかつ 1 mm の直径および $L/D = 30$ を有するキャピラリーを用いる $\dot{\gamma} = 103.7\text{ s}^{-1}$ で、 12 mm/秒^2 の一定の加速でかつ 110 mm の延伸長さで延伸する、国際規格ISO 16790:2005により測定することができる。破断延伸比の値は、ポリマーの引張伸び曲線の共鳴不安定領域の凝固前の延伸比の最大値によって表される。延伸比は、引張速度とキャピラリーの出口でのメルトの速度との比である。溶融強度は、引張伸び曲線の共鳴不安定領域の凝固前の溶融フィラメントで記録される最大力である。

【0044】

本願の明細書および請求項に記載された数値は、数値を測定するための本願に記載されたタイプの従来の測定技術の実験誤差ではなく、表示される数値と異なる数値を含めて理解されるべきである。

【0045】

本発明の二酸ジオールを由来とするポリエステルの溶融強度特性は、特に長い分岐鎖の存在と関連している。前記の特性は、メルトの層の非常に薄い厚さにおいてさえ低いネックイン値、ポリマーカーテンの高いウェブ安定性、高い加工速度および高い温度を保証して、ポリマーを、押出しコーティング用の一般的な装置において非常に効果的に使用することをさせる。

【0046】

本発明の意味において、高いウェブ安定性は、 10 mm 未満のポリマーカーテンエッジの変動を意味する。特に、このポリマーカーテンの高いウェブ安定性は、押出しコーティング用LDPEグレードと比較される。その溶融カーテンの高いウェブ安定性のために、本発明のポリマーは、高い加工速度においても品質問題を防いで、ポリマーカーテンエッジの極めて低い変動を引き起こす。

【0047】

本発明の反応性押出法は、実際に、市販のポリエステル(バsfフェーザー(BASF AG)によるエコフレックス(Ecoflex)(登録商標)7011のような)の曲線と同様のフロー曲線をとるが、完全に異なる溶融強度を有するメルトを引き起こす。本発明の生分解性ポリエステルは、実際に、引張力市場における通常のポリエステルの溶融温度より、より高い温度でさえ適用される引張力に抵抗する能力があり、それによってネックイン現象における大幅な削減および工業的な押出しコーティングプロセスにおいて必要な溶融カーテンのウェブ安定性を共に許容する。

【0048】

本発明の生分解性ポリエステルは、高い流動性、高い弾性、高い溶融強度および高い破断延伸比の組み合わせのために、食品グレードフィルム用PVCよりも高い溶融安定性を有する極めて薄いフィルムを製造させる。これらのフィルムは、特に、反応性核種としてそれらを非常に少量で添加するペルオキシド類を用いて、反応性押出法を行ったときに、高い透明性によっても特徴付けることができる。この外観は、この発明のポリマーに特に食品接触の適応を与える。

【0049】

本発明のポリエステルのメルトの高い熱安定性は、 300 以下の温度での押出しコー

10

20

30

40

50

ティングプロセスで紙積層板を製造させる。これらの温度は、ポリエチレンを用いる従来のシステムで用いられるそれと完全に比較できる。押出機からもたらされる、この高い熱安定性は、溶融カーテンの高いウェブ安定性と共に、それらのより低い熱安定性のために、このような高い温度で加工できない、イーストマンケミカル (Eastman Chemical) によるイースターバイオ (Estar-bio) (登録商標) またはポリ乳酸のような、市場での一般的な生分解性ポリエステルに対して、本発明の押出しコーティング用のポリマーが明らかに顕著な成分であることを表す。

【 0 0 5 0 】

本発明のポリエステルの溶融状態での粘度値は、紙基材への効果的な接着性も許容する。また、それらは、通常の加工温度において、ポリマーの熱安定性について妥協して処理することなしに、高い生産性を保証し得る。

10

【 0 0 5 1 】

前述の本発明のポリエステルの化学 - 物理特性は、一般的にポリエチレンに用いられる従来の押出しコーティングシステムに、機械装置の構造および条件を特に修正することなしに供給するという効果を、本発明のポリエステルに与える。実際に、本発明のポリマーの熱、弾性およびレオロジー特性の組み合わせは、それを「コーティンググレード」として定義されることを許容する。これは、イースターバイオ (登録商標) およびエコフレックス (登録商標) のような一般的なポリエステルに対して、一般的な押出しコーティングシステムでの加工における、現在の重要な難点どころか、特別に複雑な修正をする場合を除いて、溶融カーテンのネックインおよび不安定性の問題による上記のすべてを、本発明のポリマーのさらなる重要な違いの評価を与える。

20

【 0 0 5 2 】

特に好ましい実施態様において、長い分岐鎖を有する、二酸ジオール由来の本質的にゲルを含まない生分解性ポリエステルは、有機ペルオキシド類を伴う反応性押出により得られる。

当然、本発明の生分解性ポリエステルは、他の生分解性および非生分解性ポリマー類と混合物とができる。

【 0 0 5 3 】

本発明のポリエステルと配合することができるポリマー類のタイプは、ポリオレフィン類、ポリアミド類、脂肪族および脂肪族 - 芳香族ポリエステル類、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリトリメチレンテレフタレート、ならびにその混合物を含む。他のポリマー類は、ノバモント (Novamont) 特許に記載されているようなスターチおよび改質スターチ、ポリアルコール類および誘導体、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースプロピネート、セルロースブチレート、セルロースアルカノエートおよびそのコポリマー類およびブレンドとの組み合わせ、可塑化されたもしくはされていない、セルロースのエステル類、一般に生分解性脂肪族ポリエステル類、エーテル類、ウレタン類、脂肪族 - 芳香族ポリエステル類を分解および複合することができる。

30

【 0 0 5 4 】

ポリオール類および誘導体の場合、これらは、PVOHそのものおよびグリセロール、エチレングリコール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの可塑剤で改質されたもの、そのおよびエアプロダクトアンドケミカルズ (Air Products and Chemicals) によりヴィネックス (Vinex) として入手可能なポリアルケネオキシアクリレートとの組み合わせを含む。

40

ヒドロキシプロピルセルロースまたはヒドロキシプロピルスターチの誘導体の例は、ハーキュレス (Hercules) により製造されているタイプ KLUCE のヒドロキシプロピルセルロース - 非イオンセルロースエーテルを含む。

セルロースエステル類は、アセテート類 (テナイテスイーストマン (Tenites Eastman) は、プロピオネート類およびブチレートをも含む)、セルロースアセテートプロピオネートおよびセルロースアセテートブチレートを含む。

50

【 0 0 5 5 】

生分解性脂肪族ポリエステル類の例は、ポリヒドロキシブチレート (P H B)、ポリヒドロキシブチレート - バレレート (P H B V)、タイプ C₆ ~ C₂₂ のポリポリヒドロキシブチレートアルコノエート、ポリカプロラクトン、バイオノッレ 1 0 0 0 ショウワ (Bionolle 1000 Showa) として市販されているポリブチレンスクシネート、タイプバイオノッレ 3 0 0 0 ショウワのポリブチレンスクシネートアジペート、ポリグリコール酸 (P G A)、ポリ乳酸 (P L A) の種々のグレード、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンアジペート、ポリパラジオキサノンを含む。

エーテル類の例は、ポリプロピレンオキサイドおよびポリプロピレンオキサイドとのコポリマー類ならびにポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンオキサイドとのコポリマー類を含む。

10

【 0 0 5 6 】

ポリカーボネート類の例は、ポリエチレンカーボネート、ポリブチレンカーボネートおよびポリトリメチレンカーボネートならびにその誘導体を含む。

ウレタン類の例は、ポリエステル類およびポリエーテル類ならびにその混合物由来のウレタン類を含む。

脂肪族 - 芳香族ポリエステル類は、タイプバイオマックスデュボン (Biomax Dupont) ポリブチレンスクシネート - コ - テレフタレートを含む。

特に好ましい実施態様において、前記ポリマー類は、本発明の生分解性ポリエステルの 2 0 重量 % 未満の量で混合することができる。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の生分解性ポリエステルは、剥離剤、可塑剤、充填剤、滑剤、核剤および界面活性剤、帯電防止剤、顔料および接着性を向上させる添加剤のような加工添加剤を混合することもできる。

低分子量の公知のポリマー添加剤は、自己遮蔽する食品グレードフィルムの場合のように、フィルムの厚さを増加させるために添加することもできる。

【 0 0 5 8 】

剥離剤について、それらを、押出しコーティングシステムの冷却ロールからの紙積層品のポリマー表面層の剥離を促進するために、本発明のポリエステルの添加することができる。

30

実際、冷却ロールは、ロールに対するポリマーの接着性の問題を与えることなしに、一般に高温に保持されるべきである。このアプローチは、冷却ロールの凝結の現象を防ぐ。本発明のポリエステルの場合、冷却ロールは、一般に大気温度と同じかまたは高い温度で保持される。本発明のポリエステルのガラス転移温度は、一般に冷却ロールよりも低い。したがって、冷却ロールに対する接着性において、有効な現象を与える添加剤の添加が有用であり得る。

【 0 0 5 9 】

これらの添加剤は、2つの方法：冷却ロールの温度よりも高い種々の転移温度を有しかつ低いせん断速度での高い粘度を有する本発明のポリエステルのメルト中に分散された、粒子を形成し得るポリマー類を添加する、または粘着性の現象を抑制する薄層をつくる表面へ移動する、1つまたはそれ以上の剥離剤 (直接および同様に) を添加するのいずれかにより、添加することができる。

40

【 0 0 6 0 】

メルト中に分散された粒子を形成し得る粒子を添加する場合、冷却ロールの表面上の固体粒子の存在は、接触表面と共に減少し、したがって接着性の現象が低減する。第2の場合、セルロースおよびスターチの誘導体が現状のままで、特に興味深い可塑性を与える。可塑性を与えるかアセチンを含まない、セルロースのアセテートプロピオネート類およびアセテートブチレートは、特に適応する。

【 0 0 6 1 】

表面を移動させかつ粘着性の現象を抑制する薄層をつくる剥離剤を添加する場合、それ

50

らは、脂肪酸類およびアミド類のエステル類、金属塩類、石鹼類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアロマイド類、エルクアミド類、ベヘンアミド類、白蜜蝋、カンデリラワックスのようなパラフィンまたは炭化水素ワックス類、イーストマンエポレン (Eastman Epolene) N21、Epolene E20およびロフィオ (Lofio) HOB7119のような高いMFIを有するLDPからなる群から有利に選択することができる。

可塑剤は、グリシンのエステル類からなる群、特にグリセリルジアセテート、グリセリルジステアレートから選択することができる。

【0062】

充填剤について、それらは、無機および/または有機であり得る。特に好ましい無機充填剤の例は、タルク、シリカ、マイカ、カオリン、二酸化チタンおよびウォラストナイトである。好ましい有機充填剤は、炭素数再生可能な系統の原材料から誘導され、かつセルロースおよび天然スターチまたは改質スターチからなる群から有利に選択することができる。

10

充填剤の使用の組み合わせまたはそれに代わるものとして、化学または物理表面処理、例えば、本発明の紙積層品のポリマー層とそれと直接接触する表面との間への直接接触を低減するのに適する材料の添加も用いることができる。

これらの処理の例は、コロナまたは火炎処理である。

【0063】

滑剤は、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムおよびアセチルステアレートのような脂肪酸のエステル類および金属塩類からなる群から選択することができる。

20

核剤の例は、タルク、サッカリンナトリウム塩、カルシウムシリケート、安息香酸ナトリウム、カルシウムチタネート、窒化ホウ素、アイソタクチックのポリプロピレン、低分子量のPLAおよびPBTを含む。

【0064】

アニオン、カチオンおよび非イオン界面活性剤は、透水性を改質、特に本発明の紙積層品の水透過性を増加させるために、長い分岐鎖を有する本質的にゲルを含まない生分解性ポリエステルと混合することができる。

帯電防止剤は、本発明において用いることができる。好ましい帯電防止剤は、カチオン、アニオンおよび非イオン界面活性剤である。

30

【0065】

カチオン界面活性剤について、それらは一般にしばしば長いアルキル鎖を含む嵩高いカチオン (例えば、第4級アンモニア、ホスホニウムまたはスルホニウム (solphonium) 塩)、任意に環の一部になり得る第4級基 (すなわち、イミダゾリン) からなる。殆どの場合、アニオンは、四級化工程 (quaternization process) に由来する塩化物、硫酸塩または硝酸エステルイオンである。

アニオン界面活性剤は、一般に、一般にアルカリ金属またはアルカリ土類により中和された、アルキルスルホネート類、サルフェート類、ホスフェート類、ホスホネート類、ジチオカルバメート類、カルボキシラーゼからなる。

40

【0066】

非イオン帯電防止剤は、しばしば前述のイオン化合物より極めて低い極性を有し、かつポリエトキシレートエステル類およびエーテル類、脂肪酸のエステル類またはアミド類、脂肪酸のモノおよびジグリセリド類からなる中性の界面活性剤である。

【0067】

必要に応じて、二酸化チタン、クレー、銅フタロシアニン、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、シリカ、ケイ酸塩、鉄酸化物および水酸化物、カーボンブラックならびに酸化マグネシウムのような顔料および染料または色安定化剤を添加することができる。

いくつかの応用において、基板に対する接着性を向上させる添加剤を添加するのが好都合である。これらの物質は、一般に、サイズ剤と呼ばれる。これらの添加剤は、本発明の

50

ポリマーの粘度を低下させ、これが次々に基板、特に紙に対するこのポリマーの接着性を容易にする傾向があると考えられる。

これらの添加剤は、1 ~ 10 重量%、より好ましくは3 ~ 6 重量%の範囲の量で添加されるのが好ましい。

【0068】

また、本発明は、少なくとも1つの剛体のまたは柔軟性の基材および少なくとも1つの、本発明の押出しコーティング用生分解性ポリエステルを含む第1の層を含む積層品に関する。

好ましい態様において、本発明の積層品は、少なくとも1つの剛体のまたは柔軟性の基材および少なくとも、少なくとも1つの、本発明の押出しコーティング用生分解性ポリエステルの80%を含む第1の層からなる。

10

【0069】

主として、本発明の生分解性ポリエステルは、積層品を得るために、押出しコーティングシステムで熔融され、この熔融が剛体のまたは柔軟性の基材上に積層される。特に好ましい剛体の基材は、紙および厚紙の1つまたはそれ以上の層からなる基材である。

【0070】

柔軟性の基材について、本発明は、本発明のポリエステルが1つまたはそれ以上の他の柔軟性のフィルムと積層された、または1つまたはそれ以上の、PLA（ポリ乳酸）、セロファン、セルロースアセテート、スターチアセテート、改質または非改質の、分解スターチ（destructured starch）または含有分解スターチからなるような、他の柔軟性の基板上に押出された多層に関する。

20

【0071】

特に好ましい態様において、本発明の積層品は、基材が1つまたはそれ以上の剛体の基材および1つまたはそれ以上の柔軟性の基材である多層である。

剛体のまたは柔軟性の基材および本発明の生分解性ポリエステルに加えて、1つまたはそれ以上の異なる材料の層が本発明の積層品に挿入されてもよい。

【0072】

これらの多層で得られ得る製品の例は、紙と接触する本発明のポリマーの特性を改質した、他のポリマー類の層と組み合わせた多層製品である。特にこの群は、持ち帰り食料品用の温液用の容器、ハンバーガー包装紙および容器の場合のような、改善された遮断特性を有する外表面を有する多層を含む。

30

【0073】

高い水遮断特性を要求される場合、本発明の積層品の外層上にアルミニウムまたはシリカ/シリケートを堆積するための真空処理を行うこともできる。さらに、高い水および酸素遮断性が要求されるとき、例えば、押出しコーティングプロセスの手段により、単または多層の柔軟性のフィルム上に本発明の生分解性ポリエステルのコートすることができる。

【0074】

前記柔軟性のフィルムは、好ましくは、高い弾性率を有しかつ予め蒸着手段により例えばアルミニウム、シリカおよびシリケートのような無機材料で処理された、炭素数再生可能な系統の生分解性材料（例えばPLAのような）からなる。本発明の生分解性ポリエステルの強靱性および接着強度は、欠陥の形成を抑える。これは、無機材料でコートされた層の性能を改善する。

40

【0075】

その優れた品質のために、本発明のポリエステルは、どのような場合でも、フィルムブローイング方法のような、押出しコーティング以外の方法で用いることができる。したがって、本発明は、本発明のポリエステルでブローされたフィルムを含む。実際に、その優れた熔融安定性のために、本発明のポリエステルは、5 μmの厚さを有するフィルムを得る可能性を有する、その最適バブル工程を許容する。したがって、工業のおよび食品包装用の伸張性フィルムとして、同時押出しフィルムの構成成分として用いることができる。

50

【0076】

これらのフィルムは、分解スターチからなる高い酸素遮断を有するフィルムの内部強化層、または外部防水層としての同時押出しに、およびその親水性および疎水性のポリマー類またはPLAとの組み合わせに用いることができる。いずれの場合でも、本発明のフィルムは、前述のポリマー類を含むことができる。

【0077】

本発明の積層品で得られた製品は、本発明の一部である。前記製品は、一般に、バター、マーガリン、チーズ用のタブ、一般に、ペットフード用の袋または箱、包装用積層紙ホイール、異なるタイプの食品、特にハンバーガーおよび肉類用の容器および包装紙、アイスクリームおよびヨーグルト用のカップ、蓋、酸化および/または湿気に敏感な食品、特にビスケット、コーヒーおよびポテトフライに適する高い水および酸素遮断性を有する食品包装用の柔軟性のフィルムのような、箱、カップ、プレート、食品包装を含む。また、紙またはカードの2層が本発明のポリエステルの層により接着された、押出し貼り合せにより得られた製品は、本発明の一部である。このような半完成品は、砂糖、洗剤用容器、または特に空気に対して敏感な粉末のいずれの場合に、その容器を得るために用いることができる。

10

【0078】

最後に、本発明の生分解性ポリエステルを接着剤なしで用いることができる有利な封止特性を示す。

【実施例】

20

【0079】

実施例

実施例 1

MFI = 10 (190 および 2.16 kg での)、180 でのせん断粘度および $= 103 \cdot 7 \text{ s}^{-1} = 620$ パスカルならびに末端不飽和の含量 = 0.48 モル%を有し、テレフタル酸含量 = 56 モル%を有するポリブチレンセバケート - コ - テレフタレート (PBST) を合成した。

不飽和含量の測定について、30°パルス位相、スペクトルレンジ = 4 kHz、5 秒の遅延および動作 6000 scan に特徴付けられるパルス捕捉系列を用いる H1 NMR 300 MHz を用いることにより実施した。測定のための周波数領域は、4.9 と 6.2 ppm との間である。65 mg/ml の濃度のポリマーの重水素化クロロホルム溶液を調製することにより、分析用の試料を得た。

30

【0080】

顆粒形態のこの PBST 270 kg を、 t-Bu-Ox - ジ (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (ルペロックス (Luperox) F) (PBST に対して 0.0148 重量%に対応する) の 40 g と共に、下記の条件：

- 押出機温度分布：30 - 100 - 200 - 170 - 150 × 3 - 160
- 二軸スクリー回転速度：240 rpm
- 頭部圧力：98 kg/cm²
- 積極的な脱気 (active degassing)

40

の二軸押出機に供給した。

得られた製品は、180 でのせん断粘度 = 1194 パスカル、熱安定度定数 = 0.58×10^{-4} 、180 での溶融強度 = 2.8 g および 180 での破断延伸比 > 80 を有した。

【0081】

次いで、このように得られた顆粒形態の製品を、次の特性：

- 押出機スクリー直径 = 60 mm (L/D = 30)
- 押出機温度分布：210 - 230 - 250 - 260 - 240 - 235
- 押出機スクリー回転速度：70 rpm
- 冷却ロール温度：外気

50

- 頭部高さ（空隙）：140 mm
- ダイリップ開口 = 0.7 mm
- ウェブ幅 = 550 mm
- 線速度：100 m / 分
- カップ用厚紙に用いられる紙

を有する押出しコーティングシステムに供給した。

【0082】

実施例 2

MFI = 11.1 (190 および 2.16 kg での)、180 でのせん断粘度 = 580 パスカルおよび末端不飽和の含量 = 0.42 モル%を有し、テレフタル酸含量 = 56

10

モル%を有するポリブチレンセバケート - コ - テレフタレート (PBST) を合成した。
 顆粒形態のこの PBST 280 kg を、, ' - ジ (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (ルペロックス F) (PBST に対して 0.0239 重量%に対応する) の 67 g と共に、下記の条件：

- 押出機温度分布：30 - 100 - 200 × 3 - 180 - 155 - 165
- 二軸スクリー回転速度：200 rpm
- 頭部圧力：93 kg / cm²
- 積極的な脱気

の二軸押出機に供給した。

【0083】

20

得られた製品は、180 でのせん断粘度 = 1170 パスカル、熱安定度定数 = 0.3 × 10⁻⁴、180 での溶融強度 = 2.6 g および 180 での破断延伸比 > 50 を有した。

次いで、このように得られた顆粒形態の製品を、実施例 1 と同様の押出しコーティングシステムに供給した。

【0084】

実施例 3

MFI = 10.6 (190 および 2.16 kg での)、180 でのせん断粘度 = 590 パスカルおよび末端不飽和の含量 = 0.51 モル%を有し、テレフタル酸含量 = 56

30

モル%を有するポリブチレンセバケート - コ - テレフタレート (PBST) を合成した。
 顆粒形態のこの PBST 280 kg を、, ' - ジ (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (ルペロックス F) (PBST に対して 0.016 重量%に対応する) の 45 g と共に、下記の条件：

- 押出機温度分布：30 - 100 - 00 × 3 - 180 - 155 - 165
- 二軸スクリー回転速度：210 rpm
- 頭部圧力：94 kg / cm²
- 積極的な脱気

の二軸押出機に供給した。

【0085】

得られた製品は、180 でのせん断粘度 = 1200 パスカル、熱安定度定数 = 0.2 × 10⁻⁴、180 での溶融強度 = 2.9 g および 180 での破断延伸比 > 50 を有した。

40

次いで、このように得られた顆粒形態の製品を、実施例 1 と同様の押出しコーティングシステムに供給した。

【0086】

実施例 4 (比較)

MFI = 3.2 (190 および 2.16 kg での)、180 でのせん断粘度 = 1185 パスカルおよび末端不飽和の含量 < 0.1 モル%を有し、テレフタル酸含量 = 47 モル%を有する、顆粒形態のポリブチレンアジペート - コ - テレフタレート (PBAT) 280 kg を、, ' - ジ (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (ルペロッ

50

クスF) (PBA Tに対して0.012重量%に対応する)の33gと共に、下記の条件：

- 押出機温度分布：30 - 100 - 200 × 3 - 180 - 155 - 165
- 二軸スクリー回転速度：210 rpm
- 頭部圧力：94 kg/cm²
- 積極的な脱気

の二軸押出機に供給した。

【0087】

得られた製品は、180 でのせん断粘度 = 1125 パスカル、熱安定度定数 = 0, 4 × 10⁻⁴、180 での溶融強度 = 1.9 g および 180 での破断延伸比 > 80 を有した。

10

次いで、それを、実施例1と同様の押出しコーティングシステムに供給した。

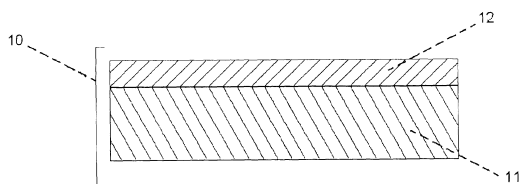
【0088】

実施例1、2および3の溶融ポリマー類は、高いウェブ安定性およびポリマーカーテンの低いネックインを示した。得られた積層品(半仕上の)は、紙基板に対するポリマー層の優れた接着性を示した。次いで、対応する蓋を有するアイスクリームおよびヨーグルトカップを製造するための従来の加工技術により得られた半完成品は、優れた水遮断特性により特徴付けられた。

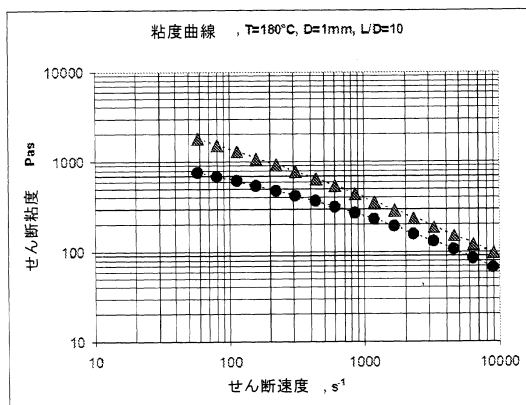
対照的に実施例4の溶融ポリマーは、低いウェブ安定性およびポリマーカーテンの高いネックインを示した。

20

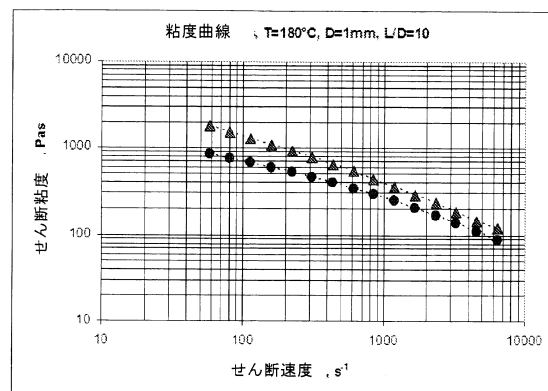
【図1】



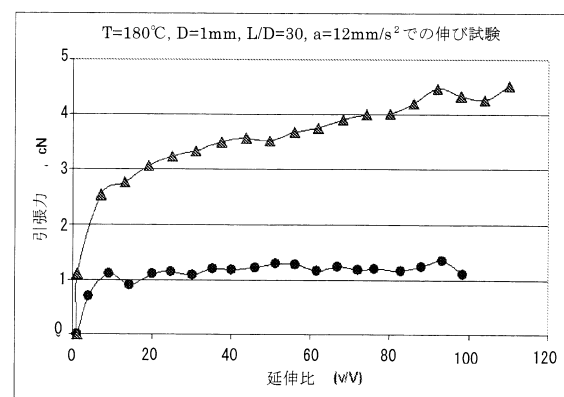
【図2a】



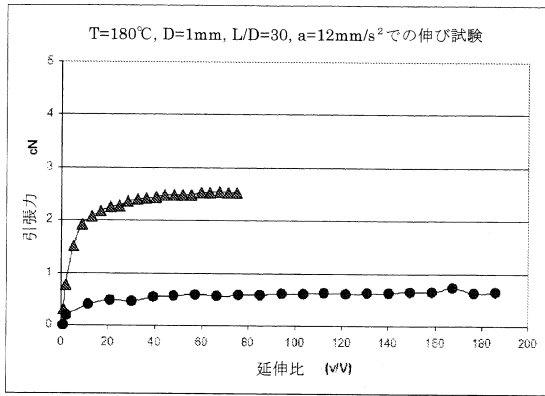
【図2b】



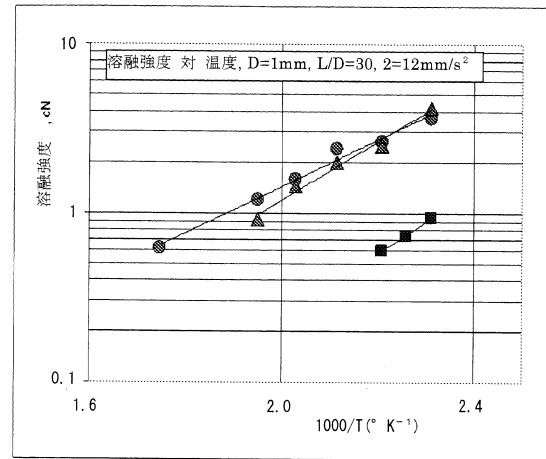
【図3a】



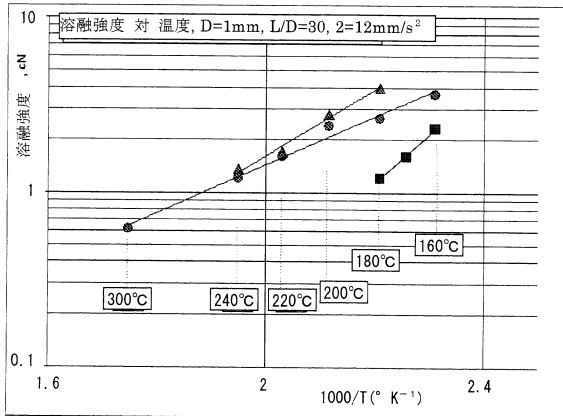
【図 3 b】



【図 4 b】



【図 4 a】



フロントページの続き

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(72)発明者 バスティオリ, カティア

イタリア、アイ - 2 8 1 0 0 ノヴァラ、ヴィア デッラ ノチエ、6 3

(72)発明者 ラリス, アンジェロス

イタリア、アイ - 2 8 1 0 0 ノヴァラ、ヴィア リヴォルタ 2 3

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 小野寺 務

審判官 淵野 留香

(56)参考文献 特表 2 0 0 5 - 5 2 3 3 5 4 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 2 1 4 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 63/00- 63/91

C08L101/16

C08L 67/00- 67/08

B29C 47/00- 47/96

B32B 27/00- 27/42

B65D 65/00- 65/46