

(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
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024653 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01) *C08K 3/40* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063710
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)
- (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 2009-193390 2009 年 8 月 24 日(24.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 義紀 (SUZUKI Yoshinori) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 渡邊 隆宏(WATANABE Takahiro) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 浩幸(SATO Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1 金鳳堂ビル 9 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYGLYCOLIC ACID RESIN COMPOSITION, MOLDINGS OF POLYGLYCOLIC ACID RESIN, AND LAMINATES

(54) 発明の名称: ポリグリコール酸系樹脂組成物、ポリグリコール酸系樹脂成形物および積層体

(57) Abstract: A polyglycolic acid resin composition which comprises both a polyglycolic acid resin and at least one nucleating agent selected from the group consisting of needle-shaped calcium carbonate, nano-sized calcium carbonate, glass beads, silicon nitride, montmorillonite, mica, attapulgite, zinc phenyl-phosphonate, barium aluminate, hydroxyapatite, inositol, and amide compounds having melting points of 200°C or higher.

(57) 要約: ポリグリコール酸系樹脂と、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズ、窒化ケイ素、モンモリロナイト、マイカ、アタパルジャイト、フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が 200°C 以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の核剤とを含有するポリグリコール酸系樹脂組成物。



WO 2011/024653 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリグリコール酸系樹脂組成物、ポリグリコール酸系樹脂成形物および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリグリコール酸系樹脂組成物、ポリグリコール酸系樹脂成形物、およびポリグリコール酸系樹脂成形物からなる層を備える積層体に関する。

背景技術

[0002] ポリグリコール酸は微生物分解性や加水分解性に優れているため、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。また、ポリグリコール酸はガスバリア性や耐熱性、機械的強度にも優れている。このガスバリア性や機械的強度、耐熱性はポリグリコール酸の結晶化温度を高めることによって向上させることができ、例えば、特開2008-260902号公報（特許文献1）には、成形過程においてアニーリング（熱処理）を行ったり、炭素系フィラー、タルク、カオリンなどの結晶核剤を添加してポリグリコール酸の結晶化温度を高める方法が開示されている。

[0003] しかしながら、結晶性高分子材料に結晶核剤を添加したからといって、必ずしも結晶化温度が高くなるとは限らず、組み合わせによっては結晶化温度が低下する場合もある。また、国際公開第2003/037956号（特許文献2）に記載されているように、リン酸エステルの水酸化アルミニウム塩またはナトリウム塩といった結晶核剤、ロジン系結晶核剤などを添加すると結晶化後のポリグリコール酸の3%熱重量減少温度が低下し、熔融安定性が低下する傾向にあった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-260902号公報

特許文献2：国際公開第2003/037956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ポリグリコール酸系樹脂に比べて結晶化温度が上昇し、しかも、溶融加工時のポリグリコール酸系樹脂の分解や溶融加工後の明度の低下を抑制することが可能なポリグリコール酸系樹脂組成物、このポリグリコール酸系樹脂組成物を結晶化して得られるポリグリコール酸系樹脂成形物、およびこのポリグリコール酸系樹脂成形物からなる層を備える積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリグリコール酸系樹脂に特定の核剤を添加することによって、溶融加工時のポリグリコール酸系樹脂の分解や溶融加工後のポリグリコール酸系樹脂組成物の明度の低下を抑制しながらポリグリコール酸系樹脂の結晶化温度を上昇させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち、本発明のポリグリコール酸系樹脂組成物は、ポリグリコール酸系樹脂と、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズ、窒化ケイ素、モンモリロナイト、マイカ、アタパルジャイト、フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核剤とを含有するものである。
- [0008] このようなポリグリコール酸系樹脂組成物において、前記核剤としては、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、窒化ケイ素、マイカ、アタパルジャイト、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少な

くとも１種がより好ましい。また、前記核剤の含有量としては、前記ポリグリコール酸系樹脂１００質量部に対して０．００１～１０質量部が好ましい。

[0009] また、本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物は、結晶化したポリグリコール酸系樹脂と、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズ、窒化ケイ素、モンモリロナイト、マイカ、アタパルジャイト、フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が２００℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも１種の核剤とを含有するものである。

[0010] 本発明の積層体は、本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物からなる層を備えるものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリグリコール酸系樹脂に比べて結晶化温度が上昇し、しかも、熔融加工時のポリグリコール酸系樹脂の分解や熔融加工後の明度の低下を抑制することが可能なポリグリコール酸系樹脂組成物、このポリグリコール酸系樹脂組成物を結晶化して得られるポリグリコール酸系樹脂成形物、およびこのポリグリコール酸系樹脂成形物からなる層を備える積層体を得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図１]実施例および比較例で得たポリグリコール酸樹脂組成物についての結晶化温度を示すグラフである。

[図２]実施例および比較例で得たポリグリコール酸樹脂組成物の熔融混練後の明度を示すグラフである。

[図３]実施例および比較例で得たポリグリコール酸樹脂組成物の熔融混練時に生成したグリコールの含有率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

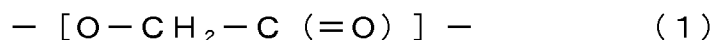
[0014] 先ず、本発明のポリグリコール酸系樹脂組成物（以下、「PGA系樹脂組

成物」という）およびポリグリコール酸系樹脂成形物（以下、「PGA系樹脂成形物」という）について説明する。

[0015] 本発明のPGA系樹脂組成物は、ポリグリコール酸系樹脂（以下、「PGA系樹脂」という）と特定の核剤を含有するものである。また、本発明のPGA系樹脂成形物は、結晶化したPGA系樹脂（以下、「結晶化PGA系樹脂」という）と特定の核剤を含有するものである。このようなPGA系樹脂成形物は、例えば、前記PGA系樹脂組成物中のPGA系樹脂を結晶化させることによって製造することができる。

[0016] (PGA系樹脂)

本発明に用いられるPGA系樹脂としては、下記式(1)：



で表されるグリコール酸繰り返し単位のみからなるグリコール酸の単独重合体（以下、「PGA単独重合体」という。グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリドの開環重合体を含む。）、前記グリコール酸繰り返し単位を含むポリグリコール酸共重合体（以下、「PGA共重合体」という。）などが挙げられる。このようなPGA系樹脂は、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0017] 前記PGA共重合体を製造する際に、グリコール酸モノマーとともに使用されるモノマーとしては、シュウ酸エチレン（すなわち、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、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなど）、カーボネート類（例えば、トリメチレンカーボネートなど）、エーテル類（例えば、1,3-ジオキサンなど）、エーテルエステル類（例えば、ジオキサノンなど）、アミド類（ ϵ -カプロラクタムなど）などの環状モノマー；乳酸、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エステル；エチレングリコール、1,4-ブタン

ジオールなどの脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸など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を挙げることができる。これらのモノマーは１種を単独で使用しても２種以上を併用してもよい。このようなモノマーのうち、耐熱性の観点からヒドロキシカルボン酸が好ましい。

[0018] また、前記PGA系樹脂をグリコリドの開環重合によって製造する場合に使用する触媒としては、ハロゲン化スズ、有機カルボ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といった公知の開環重合触媒が挙げられる。

[0019] 前記PGA系樹脂は従来公知の重合方法により製造することができるが、その重合温度としては、120～300℃が好ましく、130～250℃がより好ましく、140～240℃が特に好ましく、150～230℃が最も好ましい。重合温度が前記下限未満になると重合が十分に進行しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると生成した樹脂が熱分解する傾向にある。

[0020] また、前記PGA系樹脂の重合時間としては、2分間～50時間が好ましく、3分間～30時間がより好ましく、5分間～20時間が特に好ましい。重合時間が前記下限未満になると重合が十分に進行しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると生成した樹脂が着色する傾向にある。

[0021] 本発明に用いるPGA系樹脂において、前記式（１）で表されるグリコール酸繰り返し単位の含有量としては、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。グリコール酸繰り返し単位の含有量が前記下限未満になると微生物分解性や加水分解性、ガスバリア性や機械的強度、耐熱性といったPGA系樹脂としての効果が低下する傾向にある。

[0022] 前記PGA系樹脂の重量平均分子量としては、3万～80万が好ましく、5万～50万がより好ましい。PGA系樹脂の重量平均分子量が前記下限未

満になるとPGA系樹脂成形物の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると溶融押出や射出成形が困難となる傾向にある。なお、前記重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリメチルメタクリレート換算値である。

[0023] また、前記PGA系樹脂の溶融粘度（温度：270℃、剪断速度：122 $\text{s} \cdot \text{c}^{-1}$ ）としては、50～3000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、100～2000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、100～1000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。溶融粘度が前記下限未満になるとPGA系樹脂成形物の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると溶融押出や射出成形が困難となる傾向にある。

[0024] （核剤）

本発明に用いられる核剤は、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズおよび窒化ケイ素の無機系核剤；モンモリロナイト、マイカおよびアタパルジャイトの鉱物系核剤；フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物（以下、「高融点アミド化合物」という。例えば、芳香族アミド、長鎖アミドなどが挙げられる。）の有機系核剤である。これらの核剤は、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。このような核剤をPGA系樹脂に添加することによって、PGA系樹脂に比べて結晶化温度が上昇し、しかも、溶融加工時のPGA系樹脂の分解や溶融加工後のPGA系樹脂組成物の明度の低下を抑制することが可能となる。

[0025] このような核剤のうち、溶融加工時のPGA系樹脂の分解や溶融加工後のPGA系樹脂組成物の明度の低下がより抑制されるという観点から、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、窒化ケイ素、マイカ、アタパルジャイト、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物が好ましく、PGA系樹脂の結晶化温度がより高くなるという観点から、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび高融点アミド化合物がより好ましい。

- [0026] また、前記核剤のうち、熔融加工時の熔融温度の影響を受けにくく、熔融温度が高くなってもPGA系樹脂の結晶化速度が低下しにくいという観点から、有機系核剤が好ましい。
- [0027] 本発明のPGA系樹脂組成物を使用する際、核剤の含有量を、前記PGA系樹脂100質量部に対して0.001～10質量部に調整することが好ましく、0.005～5質量部に調整することがより好ましく、0.01～1質量部に調整することが特に好ましく、0.05～0.5質量部に調整することが最も好ましい。核剤の含有量が前記下限未満になると核剤を添加した効果が十分に得られず、PGA系樹脂の結晶化温度が十分に上昇しない傾向にある。他方、前記上限を超えると熔融加工時のポリグリコール酸系樹脂の分解や熔融加工後のポリグリコール酸系樹脂組成物の明度の低下を十分に抑制できない傾向にある。
- [0028] また、本発明のPGA系樹脂組成物は、核剤の含有量が前記上限を超えるものであっても、使用する際に核剤の含有量が前記範囲内となるようにPGA系樹脂を添加して希釈することによって使用することができる。この場合、希釈後のPGA系樹脂組成物に所定量の核剤が確実に含まれるようにするために、核剤の含有量を前記PGA系樹脂100質量部に対して1質量部以上にするのが好ましく、3質量部以上にするのがより好ましい。なお、上記のように希釈できる限り上限については特に制限はない。
- [0029] 本発明に用いられる針状炭酸カルシウムの平均長さとしては10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましい。針状炭酸カルシウムの平均長さが前記上限を超えると、核剤を添加した効果（特に、結晶化温度の向上）が十分に得られない傾向にある。また、針状炭酸カルシウムの平均直径としては1 μ m以下が好ましく、0.5 μ m以下がより好ましい。針状炭酸カルシウムの平均直径が前記上限を超えると、核剤を添加した効果（特に、結晶化温度の向上）が十分に得られない傾向にある。
- [0030] また、本発明に用いられるナノ炭酸カルシウムの平均粒子径としては500nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。ナノ炭酸カルシウ

ムの平均粒子径が前記上限を超えると、核剤を添加した効果（特に、結晶化温度の向上）が十分に得られない傾向にある。

[0031] さらに、針状炭酸カルシウムおよびナノ炭酸カルシウム以外のその他の核剤の平均粒子径としては $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。その他の核剤の平均粒子径が前記上限を超えると、核剤を添加した効果（特に、結晶化温度の向上）が十分に得られない傾向にある。なお、その他の核剤の平均粒子径の下限としては特に制限はないが $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0032] （その他の添加剤）

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、末端封止剤、可塑剤、熱線吸収剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤や他の熱可塑性樹脂を本発明のPGA系樹脂組成物に添加し、また、本発明のPGA系樹脂成形物に含有させることができる。

[0033] <PGA系樹脂組成物およびその製造方法>

本発明のPGA系樹脂組成物はPGA系樹脂と核剤とを混合することによって製造することができる。核剤の混合方法としては特に制限はなく、例えば、成形前にPGA系樹脂またはPGA系樹脂と他の添加剤とを含有する組成物に核剤を混合する方法、成形時にPGA系樹脂またはPGA系樹脂と他の添加剤とを含有する組成物に核剤を混合する方法（例えば、サイドフィード）などが挙げられる。また、PGA系樹脂を合成する際にグリコール酸などのモノマー中に核剤を混合してPGA系樹脂組成物を製造することも可能である。

[0034] 本発明のPGA系樹脂組成物としては、結晶化温度 T_{c2} が 140°C 以上（より好ましくは 150°C 以上）であり、明度 L^* が35以上（より好ましくは40以上）であり、グリコリド含有率が0.07質量%以下（より好ましくは0.06質量%以下）であるものが好ましい。

[0035] <PGA系樹脂成形物>

本発明のPGA系樹脂成形物は、前記結晶化PGA系樹脂と前記核剤を含

有するものである。また、本発明のPGA系樹脂成形物の球晶径としては、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。球晶径が前記上限を超えるとPGA系樹脂成形物の表面平滑性が低下する傾向にある。

[0036] このようなPGA系樹脂成形物は、例えば、本発明のPGA系樹脂組成物を使用し、これに含まれるPGA系樹脂を結晶化させることによって得ることができる。PGA系樹脂を結晶化させる方法としては特に制限はなく、例えば、PGA系樹脂組成物を所定の形状に成形する過程において、前記PGA系樹脂組成物を結晶化温度以上に加熱した後、冷却すればよい。

[0037] 本発明のPGA系樹脂組成物から得られるPGA系樹脂成形物は、本発明のPGA系樹脂組成物が高い結晶化温度を有するものであるため、優れたガスバリア性、機械的強度および耐熱性を有するものとなる。

[0038] <積層体>

本発明の積層体は、本発明のPGA系樹脂成形物からなる層を備えるものであり、2層以上であって、前記PGA系樹脂成形物からなる層とそれに隣接する他の層とを備えるものであれば特に制限はない。前記PGA系樹脂成形物からなる層に隣接する他の層としては、熱可塑性樹脂からなる層、紙からなる層、接着剤からなる層などが挙げられる。

[0039] 前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸といったポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体といったポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体といったポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン・ビニルアルコール系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、スルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。中でも、用途に応じた所望の透明性およびガスバリア性をともに満足する積層体が得られるという観点から、ポリエステル系樹脂が好ましく、ジオール成分とジカルボン酸成分の少なくとも一方が芳香族化合物である芳香族ポリエステル系樹脂がより好

ましく、芳香族ジカルボン酸から得られた芳香族ポリエステル系樹脂が特に好ましい。

[0040] このような積層体において、前記PGA系樹脂成形物からなる層の構成割合としては、重量基準（厚さ基準にほぼ等しい）で1～10%が好ましい。PGA系樹脂成形物からなる層の構成割合が前記下限未満になると積層体のガスバリア性が低下する傾向にある。他方、前記上限を超えるとブロー成形時に多大な応力が必要になるとともに積層体の透明性が低下する傾向にある。

[0041] 本発明の積層体の具体的な態様としては、多層フィルムや多層シート、多層中空容器といった成形容器などが挙げられる。このような積層体としては、共押出成形や共射出成形などにより成形したもの、共押出ブロー成形や共射出ブロー成形などにより延伸成形したものが挙げられる。

実施例

[0042] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、結晶化温度、明度、グリコリド含有率は以下の方法により測定した。

[0043] <結晶化温度>

ペレット状のPGA樹脂組成物をアルミニウムパンに秤量し、これを示差走査熱量分析計（メトラー・トレド（株）製「DSC30/TC15」）に装着した。この試料を窒素雰囲気下（50ml/分）で20℃/分の昇温速度で-50℃から280℃まで加熱した後、20℃/分の降温速度で冷却した。この冷却時に観察される結晶化に相当する発熱ピークの温度を結晶化温度 T_{c2} （℃）とした。

<融点>

アミド化合物をアルミニウムパンに秤量し、これを示差走査熱量分析計（メトラー・トレド（株）製「DSC30/TC15」）に装着した。この試料を窒素雰囲気下（50ml/分）で20℃/分の昇温速度で-50℃から280℃まで加熱した。この加熱時に観察される融解に相当する吸熱ピーク

の温度をアミド化合物の融点（℃）とした。

[0044] <明度>

ペレット状のPGA樹脂組成物の明度（L*）を分光色差計（（有）東京電色製「TC-1800」）を用いて標準光C、2度視野および表色系の条件で反射光測定法により測定した。

[0045] <グリコリド含有率>

ペレット状のPGA樹脂組成物約100mgに、内部標準物質として4-クロロベンゾフェノン₂を0.2g/Lの濃度で含有するジメチルスルホキシド2mLを添加し、150℃で約10分間加熱して前記PGA樹脂組成物を溶解させた。この溶液を室温まで冷却してろ過した後、ろ液中のグリコリド量をキャピラリガスクロマトグラフ（（株）島津製作所製「GC-2010」、検出器：FID（水素炎イオン化検出器））を用いて下記条件で測定し、前記PGA樹脂組成物のグリコリド含有率（質量%）を算出した。なお、グリコリド含有率が少ない組成物ほど加水分解されにくく、耐水性が高くなる。

[0046] （GC分析条件）

インジェクション温度：180℃。

カラム：GLサイエンス（株）製「TC-17」（0.25mmφ×30mm）。

カラム温度：150℃で5分間保持、20℃/分で270℃まで昇温、270℃で3分間保持。

検出器温度：300℃。

[0047] （実施例1）

PGA樹脂（（株）クレハ製、重量平均分子量：19万、熔融粘度（温度270℃、剪断速度122s⁻¹）：600Pa・s、ガラス転移温度：38℃、融点：220℃）100質量部に、表1に示す核剤を0.1質量部ドライブレンドした。このブレンド物を、供給部から排出部までの間に設けた6個の区間の温度を供給部から順に220℃、250℃、270℃、27

0℃、250℃、240℃に設定し、ダイスの温度を230℃に設定した小型二軸混練機（東芝機械（株）製「TEM-26SS」）に供給して、スクリー回転数200rpmで熔融混練を行い、吐出量10kg/hで吐出してペレット状のPGA樹脂組成物を得た。このPGA樹脂組成物を150℃で3時間乾燥させた。このペレット状のPGA樹脂組成物について、結晶化温度、明度、グリコリド含有率を前記方法により測定した。その結果を図1～3に示す。

[0048] [表1]

核剤	製造元および商品名	物性
針状炭酸カルシウム	(株)ファイマテック製「EMforce Bio」	平均長さ:1.1μm 平均直径:0.25μm アスペクト比:5.4
ナノ炭酸カルシウム	白石工業(株)製「Brilliant-1500」	平均粒子径:150nm
ガラスビーズ	Potters-Ballotini社製「EMB-10」	平均粒子径:5μm
窒化ケイ素(SN-9FWS)	電気化学工業(株)製「SN-9FWS」	平均粒子径:0.7μm
窒化ケイ素(SN-E)	電気化学工業(株)製「SN-E」	—
モンモリロナイト	クニミネ工業(株)製「Kunipia-F」	—
マイカ	(株)山口雲母工業製「A-21S」	平均粒子径:22μm
アタパルジャイト	林化成(株)製「アタゲル#50」	平均粒子径:0.1μm
フェニルホスホン酸亜鉛	日産化学工業(株)製「ECOPROMOTE」	平均粒子径:<3μm
アルミン酸バリウム	関東化学(株)製試薬	—
ヒドロキシアパタイト	(株)ソフセラ製「MHS-00405」	—
イノシトール	和光純薬工業(株)製試薬	—
高融点アミド化合物	新日本理化(株)製「リカリアPC1」(融点:317℃)	—

[0049] (比較例1)

表1に示した核剤の代わりに表2に示す核剤を用いた以外は実施例1と同様にしてペレット状のPGA樹脂組成物を調製し、結晶化温度、明度、グリコリド含有率を測定した。その結果を図1～3に示す。なお、図1～3には核剤を添加しなかった場合の結果も示した。

[0050]

[表2]

核剤	製造元および商品名	物性
黒鉛	日本黒鉛工業(株)製「J-CBP」	平均粒子径:5 μ m
カーボンブラック	電気化学工業(株)製「デンカブラック」	平均粒子径:35nm
塩化ナトリウム	関東化学(株)製試薬	—
塩化カリウム	関東化学(株)製試薬	—
コロイダルシリカ(トルエンゾル)	扶桑化学工業(株)製	平均粒子径:15nm
コロイダルシリカ(MEKゾル)	扶桑化学工業(株)製	平均粒子径:15nm
ベントナイト	林化成(株)製「エスベン」	平均粒子径:0.2 μ m
リン酸亜鉛	堺化学工業(株)製「LBT-1830」	—
モンタン酸カルシウム	Clariant社製「CaV102PDR」	—
安息香酸亜鉛	堺化学工業(株)製「Z46」	—
フタロシアニン銅	関東化学(株)製試薬	—
フタロシアニンコバルト	関東化学(株)製試薬	—
クロロ安息香酸ナトリウム	クロ安息香酸と水酸化ナトリウムを用いて合成	—
メラニンシアヌレート	堺化学工業(株)製「MC-5S」	平均粒子径:0.5 μ m

[0051] 図1に示した結果から明らかなように、表1に示した本発明にかかる核剤については、PGA樹脂に添加した場合にはいずれもPGA樹脂（核剤無添加）に比べて結晶化温度 T_{c2} が大幅に上昇（具体的には、15℃以上上昇）し、結晶化温度を高める効果を有することが確認された。一方、表2に示した核剤のうち、ベントナイトについては結晶化温度を高める効果は観察されなかった。他方、黒鉛、カーボンブラック、塩化ナトリウム、塩化カリウム、モンタン酸カルシウムおよびフタロシアニンコバルトについては結晶化温度 T_{c2} が大幅に上昇（具体的には、15℃以上上昇）したが、他の核剤については結晶化温度 T_{c2} の大幅な上昇（具体的には、15℃以上の上昇）は見られなかった。

[0052] 図2に示した結果から明らかなように、表1に示した本発明にかかる核剤については、溶融混練によるPGA樹脂組成物の明度 L^* の大幅な低下（具体的には12以上の低下）は見られなかった。特に、ナノ炭酸カルシウム、マイカ、アタパルジャイト、ヒドロキシアパタイト、高融点アミド化合物については、明度はほとんど低下しなかった。一方、表2に示した核剤のうち、MEKゾルのコロイダルシリカ、ベントナイト、リン酸亜鉛、メラニンイソ

シアヌレートについては、明度 L^* の大幅な低下（具体的には12以上の低下）は見られなかったが、他の核剤については、明度 L^* が大幅に低下（具体的には12以上低下）した。

[0053] 図3に示した結果から明らかなように、表1に示した本発明にかかる核剤については、溶融混練後のグリコリドの含有率が核剤無添加の場合より低く、溶融加工時のポリグリコール酸樹脂の分解が抑制されていることが確認された。一方、表2に示した核剤のうち、黒鉛、カーボンブラック、コロイダルシリカ、ベントナイト、リン酸亜鉛、フタロシアニン銅、フタロシアニンコバルトについては、溶融混練後のグリコリドの含有率が核剤無添加の場合より低かったが、他の核剤については、グリコリドの含有率が核剤無添加の場合より高くなり、溶融加工時にポリグリコール酸系樹脂が分解されることが確認された。

[0054] （実施例2）

核剤としてヒドロキシアパタイトまたは高融点アミド化合物を使用し、その添加量を表3に示す量に変更した以外は実施例1と同様にして、核剤としてヒドロキシアパタイトまたは高融点アミド化合物を含有するペレット状のPGA樹脂組成物を得た。150℃で3時間乾燥した後のペレット状のPGA樹脂組成物について、結晶化温度、明度、グリコリド含有率を前記方法により測定した。その結果を表3に示す。なお、表3には核剤無添加の場合の結果も示した。

[0055]

[表3]

核剤	添加量 (質量部)	T _{c2} (°C)	L*	GL (質量%)
無添加	0	127	48	0.08
ヒドロキシアパタイト	0.001	145	42	0.05
	0.03	157	41	0.05
	0.1	178	46	0.06
	1	161	48	0.07
高融点アミド化合物	0.001	143	46	0.06
	0.03	154	47	0.06
	0.1	171	45	0.06
	1	151	40	0.07

[0056] (実施例3)

核剤として高融点アミド化合物を使用し、その添加量を0.03質量部に変更した以外は実施例1と同様にして、ペレット状のPGA樹脂組成物を調製し、150°Cで3時間乾燥させた。

[0057] このPGA樹脂組成物を中間層用樹脂として使用し、内外層用樹脂としてポリエチレンテレフタレート（遠東紡社製「CB602S」、重量平均分子量：2万、熔融粘度（温度290°C、剪断速度122 s e c⁻¹）：550 P a · s、ガラス転移温度：75°C、融点：249°C）を使用し、各層用のバレルおよびランナーごとに温度制御可能な共射出成形機を使用して、PET／PGA／PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなるボトル用プリフォーム（以下、「3層プリフォーム」という）を作製した。中間層用バレルおよびランナーの温度はそれぞれ255°Cおよび250°Cに設定し、内外層用バレルおよびランナーの温度はともに290°Cに設定した。

[0058] 得られた3層プリフォームの内外層を剥離した後、得られたPGA樹脂層（中間層）の結晶化状態を偏光顕微鏡（オリンパス（株）製「BH-2」）を用いて観察し、球晶径を測定した。その結果を表4に示す。

[0059] また、前記3層プリフォームを110°Cでブロー成形することによってP

ET/PGA/PETの3層（PGA充填量：3質量%）からなる無色透明なボトルを得た。得られたボトルについて、以下の方法によりPGA樹脂層（中間層）の算術平均表面粗さ（外側PET層との界面の粗さ） R_a を測定し、耐デラミネーション性を評価した。これらの結果を表4に示す。

[0060] <表面粗さ R_a >

JIS B0601に記載の方法に従い、触針式表面粗さ計（（株）東京精密製「サーフコム550AD」）を用いてPGA樹脂層の表面粗さ（外側PET層との界面の粗さ）を測定した。測定条件は、触針径円錐型 $5\mu\text{m}$ R、測定力 4mN 以下、カットオフ 0.08mm とした。なお、同じ試料について、任意に場所を変更して前記測定を10回実施し、得られた結果の算術平均値を算術平均表面粗さ R_a とした。

[0061] <耐デラミネーション性>

ボトルに 4.2 気圧の炭酸水を充填して栓を閉め、 23°C で24時間放置した後、ペンデュラム衝撃試験を実施し、外側PET層とPGA樹脂層の間における衝撃試験後のデラミネーションの有無を観察した。この衝撃試験を20本のボトルについて実施し、デラミネーションが発生しなかったボトルの本数を測定した。

[0062] （比較例2）

核剤として黒鉛 0.03 質量部を用いた以外は実施例3と同様にして3層プリフォームを作製した。得られた3層プリフォームは黒色化したものであった。また、実施例3と同様にして、前記3層プリフォームをブロー成形してボトルの作製を試みたが、所定の形状に成形することは困難であった。

[0063] （比較例3）

核剤を添加しなかった以外は実施例3と同様にして3層プリフォームおよびボトルを作製した。得られたボトルは無色透明なものであった。実施例3と同様にして、この3層プリフォームのPGA樹脂層（中間層）の球晶径、およびこのボトルのPGA樹脂層（中間層）の算術平均表面粗さ（外側PET層との界面の粗さ） R_a を測定し、耐デラミネーション性を評価した。こ

これらの結果を表4に示す。

[0064] [表4]

	核剤	添加量 (質量部)	T _{c2} (°C)	球晶 (μm)	表面粗さRa (μm)	耐デラミネーション性
実施例3	高融点アミド化合物	0.03	154	30	0.0654	19/20
比較例2	黒鉛	0.03	174	成形できず		
比較例3	無添加	0	127	34	0.198	6/20

産業上の利用可能性

[0065] 以上説明したように、本発明によれば、ポリグリコール酸系樹脂の結晶化温度を上昇させることができ、しかも、溶融加工時のポリグリコール酸系樹脂の分解や溶融加工後の明度の低下を抑制することが可能となる。

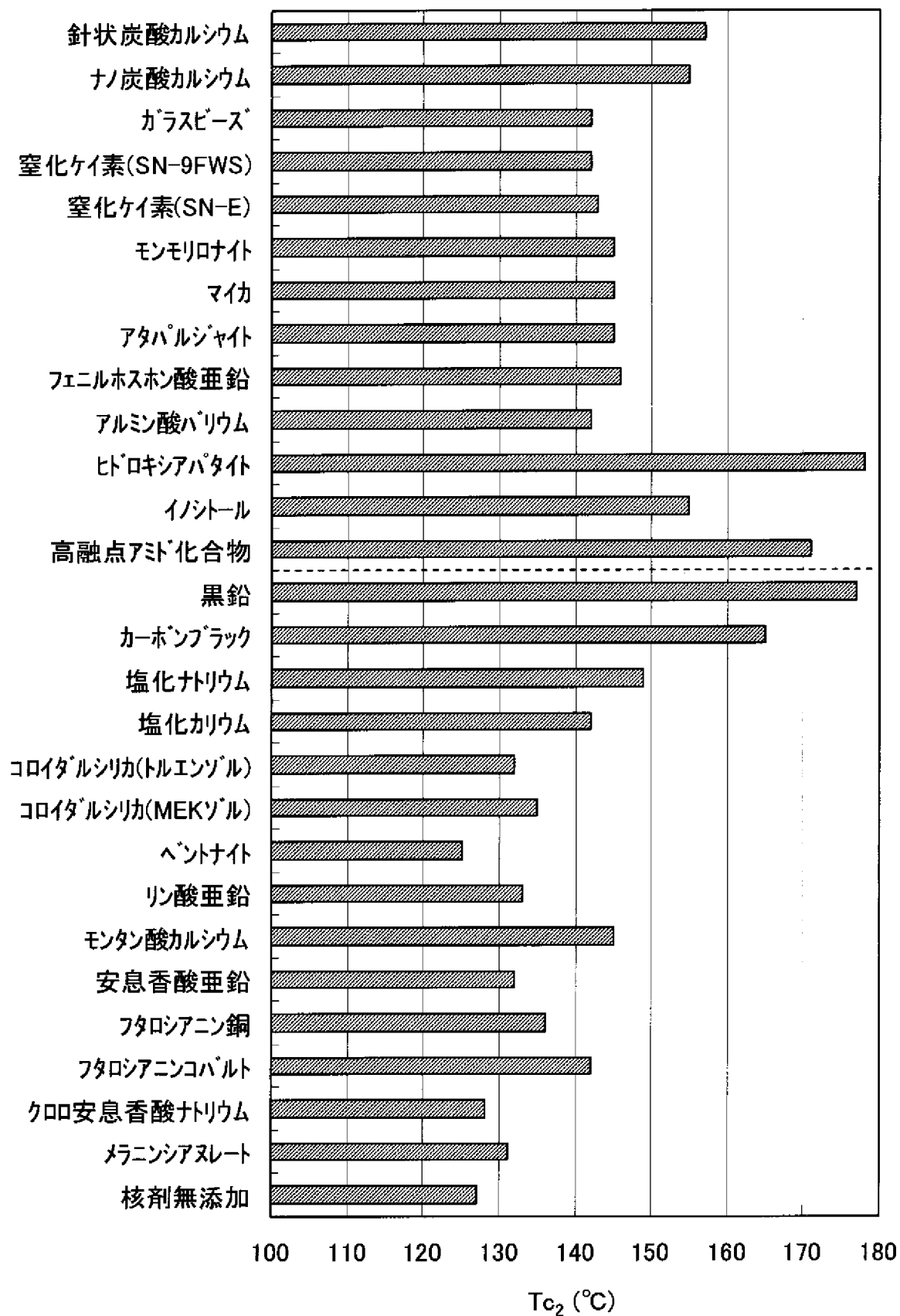
[0066] したがって、本発明のポリグリコール酸系樹脂組成物は、結晶化温度が高く、溶融安定性に優れているため、溶融押出成形や溶融射出成形などに使用できるポリグリコール酸系樹脂組成物として有用であり、多層フィルムや多層シート、多層中空容器などの各種溶融成形物の原材料として有用である。

請求の範囲

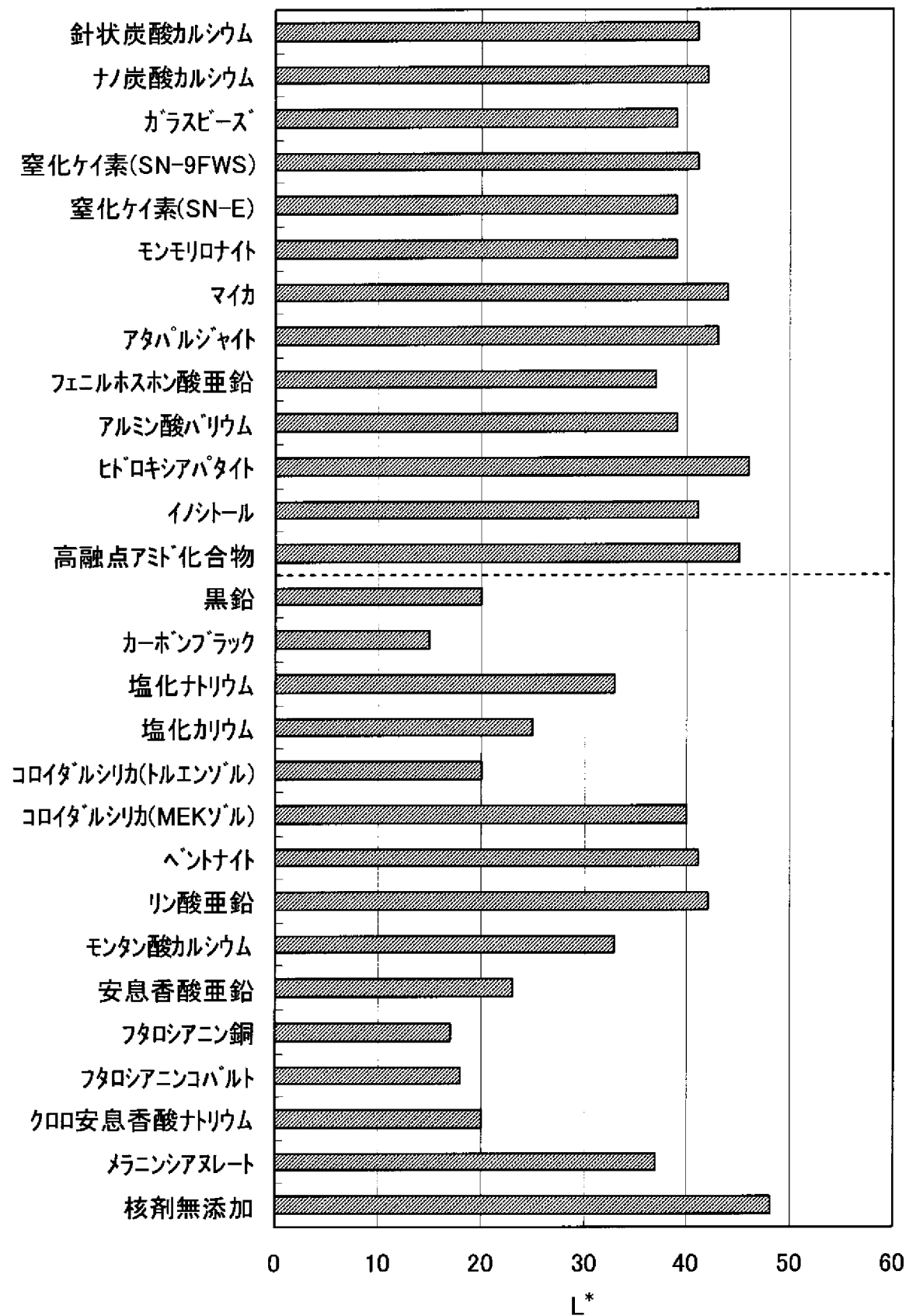
- [請求項1] ポリグリコール酸系樹脂と、
- 針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズ、窒化ケイ素、モンモリロナイト、マイカ、アタパルジャイト、フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核剤とを含有するポリグリコール酸系樹脂組成物。
- [請求項2] 前記核剤が、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、窒化ケイ素、マイカ、アタパルジャイト、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のポリグリコール酸系樹脂組成物。
- [請求項3] 前記核剤が、針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項2に記載のポリグリコール酸系樹脂組成物。
- [請求項4] 前記核剤の含有量が前記ポリグリコール酸系樹脂100質量部に対して0.001～10質量部である、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のポリグリコール酸系樹脂組成物。
- [請求項5] 結晶化したポリグリコール酸系樹脂と、
- 針状炭酸カルシウム、ナノ炭酸カルシウム、ガラスビーズ、窒化ケイ素、モンモリロナイト、マイカ、アタパルジャイト、フェニルホスホン酸亜鉛、アルミン酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、イノシトールおよび融点が200℃以上のアミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核剤とを含有するポリグリコール酸系樹脂成形物。
- [請求項6] 請求項5に記載のポリグリコール酸系樹脂成形物からなる層を備え

る積層体。

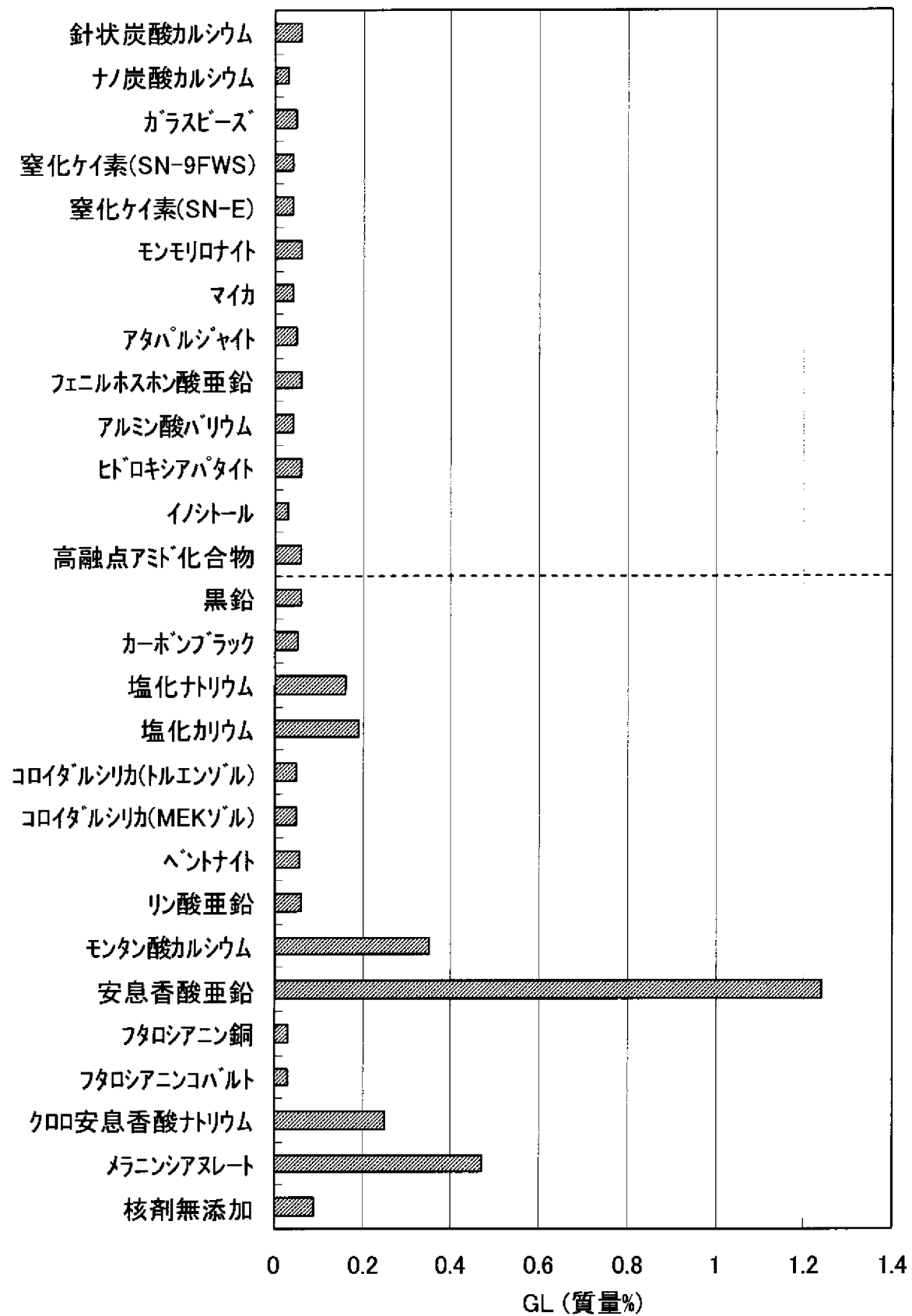
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/04(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i

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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2008-222873 A (Taiyo Chemicals Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	1-6
X A	JP 2000-265333 A (Takasago International Corp.), 26 September 2000 (26.09.2000), claim 1; paragraph [0026] & US 2001/0016258 A1 & EP 1036865 A1	1-2, 4-5 3, 6
X A	JP 9-3213 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 January 1997 (07.01.1997), claim 1; paragraphs [0009], [0047] to [0048] (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6



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
27 August, 2010 (27.08.10)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-119537 A (Kao Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0011], [0024] (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6
A	JP 2008-513578 A (The Procter & Gamble Co.), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text & US 2006/0058498 A1 & EP 1789488 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/04(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i,
C08K3/34(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使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	JP 2008-222873 A（大洋化学株式会社）2008.09.25, 請求項 1-3, 段落【0018】 - 【0019】（ファミリーなし）	1-6
X A	JP 2000-265333 A（高砂香料工業株式会社）2000.09.26, 請求項 1, 段落【0026】 & US 2001/0016258 A1 & EP 1036865 A1	1-2, 4-5 3, 6
X A	JP 9-3213 A（株式会社日本触媒）1997.01.07, 請求項 1, 段落【0009】, 段落【0047】 - 【0048】（ファミリーなし）	1-2, 4-5 3, 6

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 7 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

米村 耕一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 5 1

C (続き) . 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 A	JP 2007-119537 A (花王株式会社) 2007.05.17, 段落【0011】, 段落【0024】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3, 6
A	JP 2008-513578 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2008.05.01, 全文 & US 2006/0058498 A1 & EP 1789488 A	1-6