

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4198984号  
(P4198984)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	Z B P
CO8L 3/02	(2006.01)	CO8L 3/02	
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02	
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04	
CO8L 77/12	(2006.01)	CO8L 77/12	

請求項の数 11 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-521561 (P2002-521561)
(86) (22) 出願日	平成13年3月28日 (2001.3.28)
(65) 公表番号	特表2004-506792 (P2004-506792A)
(43) 公表日	平成16年3月4日 (2004.3.4)
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/010052
(87) 國際公開番号	W02002/016468
(87) 國際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)
審査請求日	平成15年4月28日 (2003.4.28)
(31) 優先権主張番号	09/648,471
(32) 優先日	平成12年8月23日 (2000.8.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	508223837 ビオテック ビオローギッシュ ナチュ フェアパックンゲン ゲーエムペーハー ウント コンパニ カーゲー ドイツ国 4 6 4 4 6 エマリッヒ ヴェ ルナー-ハイセンベルクーシュトラーセ 3 2
(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
(74) 代理人	100114292 弁理士 来間 清志
(74) 代理人	100107227 弁理士 藤谷 史朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層被覆物としての使用に適した生分解性ポリマーフィルムおよびシートならびにラップその他  
のパッケージング材料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

生分解性ポリマーブレンドであって、

10 より高いガラス転移温度を持ち、および硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の20~99重量%の量で含まれる、少なくとも1種の硬質の合成生分解性ポリマー; および

0 より低いガラス転移温度を持ち、硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の1~80重量%の量で含まれ、脂肪族ジオール、脂肪族二酸および芳香族二酸から形成される単位を含む脂肪族-芳香族コポリエステルを含有する、少なくとも1種の軟質の合成生分解性ポリマー;

を備え:

ポリマーブレンドが、硬質または軟質の生分解性ポリマーのそれら自身によってのものよりも高い強度および/または伸びを持ち、およびシートまたはフィルムのうち少なくとも1種への形成に適し、

軟質の生分解性ポリマーが1種以上のジイソシアネート連鎖延長剤を含む、  
生分解性ポリマーブレンド。

## 【請求項 2】

生分解性ポリマーブレンドであって、

10 より高いガラス転移温度を持ち、および硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の20~99重量%の量で含まれる、少なくとも1種の硬質の合成生分解性ポリマ

10

20

一；および

0 より低いガラス転移温度を持ち、硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の1～80重量%の量で含まれ、脂肪族ジオール、脂肪族二酸および芳香族二酸から形成される単位を含む脂肪族-芳香族コポリエステルを含有する、少なくとも1種の軟質の合成生分解性ポリマー；

を備え：

ポリマーブレンドが、硬質または軟質の生分解性ポリマーのそれら自身によってのものよりも高い強度および/または伸びを持ち、およびシートまたはフィルムのうち少なくとも1種への形成に適し、

生分解性ポリマーブレンドが少なくとも1種の天然のポリマーまたはその誘導体を含む

10

、生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項3】**

少なくとも1種の天然のポリマーまたはその誘導体が熱可塑性的処理可能性デンプンからなる、請求項2記載の生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項4】**

硬質の合成生分解性ポリマーが硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の80～95重量%の量で含まれ、かつ軟質の生分解性ポリマーが硬質および軟質の生分解性ポリマーの総合重量の5～20重量%の量で含まれる、請求項1～3のいずれか1項記載の生分解性ポリマーブレンド。

20

**【請求項5】**

硬質の合成生分解性ポリマーが20より高い、または30より高い、または40より高いガラス転移温度を持つ、請求項1～4のいずれか1項記載の生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項6】**

軟質の合成生分解性ポリマーが-10より低い、または-20より低い、または-30より低いガラス転移温度を持つ、請求項1～5のいずれか1項記載の生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項7】**

生分解性ポリマーブレンドがさらに少なくとも1種の粒子充填剤を含み、粒子充填剤が少なくとも1種の型の無機充填剤粒子からなる、請求項1～6のいずれか1項記載の生分解性ポリマーブレンド。

30

**【請求項8】**

生分解性ポリマーブレンドがシートまたはフィルムの形態である、請求項1～7のいずれか1項記載の生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項9】**

シートまたはフィルムがパッケージングラップとしての使用に適した永久折れ目性を持つ、請求項8記載の生分解性ポリマーブレンド。

**【請求項10】**

シートまたはフィルムが少なくとも1種の付加的なシートまたはフィルムで積層されるか、または製造されたモールド物品に積層される、請求項8記載の生分解性ポリマーブレンド。

40

**【請求項11】**

生分解性ポリマーブレンドであって、

10より高いガラス転移温度を持ち、生分解性ポリマーブレンドの20～99重量%の量で含まれ、およびそれがポリ乳酸でない、少なくとも1種の硬質の生分解性ポリマー；および

生分解性ポリマーブレンドの1～80重量%の量で含まれ、および脂肪族ジオール、脂肪族二酸および芳香族二酸から形成される単位を含み、および0より低いガラス転移温度を持つ、少なくとも1種の脂肪族-芳香族コポリエステル；

50

を備え：

ポリマーブレンドが、各生分解性ポリマーのそれ自身によってのものよりも高い強度および/または伸びを持ち、およびシートまたはフィルムのうち少なくとも1種への形成に適する、

生分解性ポリマーブレンド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(発明が属する技術分野)

本発明は一般的に生分解性ポリマーブレンドに関する。特に、本発明は可撓性および伸び率等の物理的特性が改良されたシートおよびフィルムを得るために、生分解性ポリエステルおよびポリエステルアミド等の2種またはそれより多いバイオポリマーのブレンドに関する。生分解性ポリマーブレンドは使い捨て可能なラップ、バッグその他のパッケージング材料または被覆物材料の製造における等多くの用途に適している。

10

## 【0002】

(従来の技術)

豊かになると購買力が高まり物がより溜まってくる。世界の歴史においてこのように多くの人々がこのように高い購買力を持ったことはかつてなかった。本、道具、玩具、および食物等の比較的安価な物品に対する購買力は、より貧困な末端の範囲にあると考えられる人々によってさえ、現実的に社会の全てのレベルの人々によって楽しまれる贅沢である。購入した物の多くは販売前に包装されている必要があるので、固体廃棄物として環境中に日常的に排気される使い捨て可能な包装材料の量は非常に増大してきた。したがって、社会がより豊かになるにつれて、より多くのゴミが生まれる。

20

## 【0003】

多くの場合、包装材料は、卸売および小売り店舗から購入される多くの商品に使用されるボックス、カートン、ポーチ、およびラップ等使い捨てのみを意図している。コンピュータおよび「ペーパレス」処置の到来は包装廃棄物の増大傾向を止められなかった。実際、「電子商取引」の始まりにより多くのメールによる注文を一時的に引き起こし、これによって、製品は発送に適した箱の中で個々に包装される必要があるので、使用される包装材料の量は減少する代りに増加した。

30

## 【0004】

今突き進んでいる、信じられないほどの速さのライフスタイルにより人々が自分たちの食事を用意して家族やグループとして座って取っていた伝統的な食事の日常性が大きく破壊された。これに代わって、人々は急いで食物をつかみ、使用され直後に廃棄されるファーストフード包装材料が絶えず増加の一途を辿っている。使い捨て可能な包装材料の増加傾向の観点から、幾つかの国々、特にヨーロッパの国々では、ファーストフードからの廃棄物のリサイクルかまたは「生分解性」あるいは「堆肥化可能」である包装材料の使用のいずれかを命じ始めた。したがって、マクドナルド等の巨大なファーストフードチェーンは発泡ポリスチレン等の非生分解性包装材料の廃止を、政府発行法によりまたは環境保護団体による圧力により本質的に強制された。したがって、非生分解性の紙、プラスチック、および金属に対して代替する生分解性代替物の開発の必要性が絶えず存在する。

40

## 【0005】

バイオポリマーに対する要求に応じて、環境中に廃棄した際に生物分解を示す多くの新しいバイオポリマーが開発された。生分解性プラスチック市場における大企業の幾つかには、周知の化学会社であるデュポン、BASF、カーギルダウポリマー、ユニオンカーバイド、バイエル、モンサント、三井アンドイーストマンケミカル等がある。これらの会社の各々は1つまたはそれより多いクラスまたはタイプのバイオポリマーを開発した。例えば、BASFおよびイーストマンケミカルは両方共、それぞれECOFLEXおよびEASTAR BIOの商標で販売される「脂肪族-芳香族」共重合体として知られるバイオポリマーを開発した。バイヤーはBAKの商標で販売されるポリエステルアミドを開発した。デュポンはBIMAX、すなわち改質ポリエチレンテレフタレート(PET)を開発

50

した。カーギルダウはポリ乳酸（P L A）に基づく種々のバイオポリマーを販売している。モンサントは、ポリヒドロキシブチラート（P H B）、ポリヒドロキシバレラート（P H V）、およびポリヒドロキシブチラート・ポリヒドロキシバレラート共重合体（P H B V）等のポリヒドロキシアルカノアート（P H A）として知られるポリマーのクラスを開発した。ユニオンカーバイドはT O N Eの商標で販売されるポリカプロラクトン（P C L）を製造する。

#### 【 0 0 0 6 】

前記バイオポリマーの各々は独特な特性、利点、および、弱点を持っている。例えば、B I O M A X , B A K , P H B , およびP L A等のバイオポリマーは強いが、硬いからさらには脆い傾向にある。このため、良好な曲げ性や折り畳み性が要求されるラップ、バッグその他のパッケージング材料を作る際に使用する等可撓性シートやフィルムが所望される場合には候補には挙がりにくい。B I O M A Xについて、デュポンはそれから得られるブローリングフィルムに適した仕様または条件を現在提供しておらず、このためにフィルムがB I O M A Xからブロー成形可能であることを現在は信じることができないことになる。

10

#### 【 0 0 0 7 】

一方、P C L、E C O F L E XおよびE A S T A R B I O等のバイオポリマーは、上記のより硬いバイオポリマーに比較して何倍も可撓性が高い。しかし、これらは比較的融点が低いので、新しく製造されおよび／または熱にさらされるとそれ自体接着する傾向にある。容易にフィルムにブロー成形されるが、他の場所や会社に販売および移送のために典型的に要求されるスプール上への巻取りの際に自己接着する傾向があるので大規模製造が困難である。このようなフィルム自己接着（または「ブロッキング」）を防止するために、シリカその他のフィラーを組み合わせる必要がある。

20

#### 【 0 0 0 8 】

パッケージングに使用されるシートおよびフィルムに対する別の重要な基準は、温度安定性である。「温度安定性」は、高温または低温にさらされた場合、または発送または貯蔵の間の広範な温度にさらされた場合にさえ、所望の特性を維持する能力である。例えば、より可撓性が高いバイオポリマーの多くは室温よりかなり高い温度に加熱されると軟化し粘着性を有する傾向がある。したがって、所望のパッケージング特性を維持する能力について妥協される。他のポリマーは冷凍（すなわち0℃）よりかなり低く冷却されると硬くかつ脆くなる可能性がある。したがって、単一ポリマーまたはコポリマーは単独では広範な温度範囲内で充分な安定性を持ち得ない。

30

#### 【 0 0 0 9 】

冷凍食品またはファーストフード等の食物のパッケージングの場合、そのパッケージング材料は幅広い温度変化にさらされ、急速な温度変化を受ける可能性がある。室温に全く適したバイオポリマーは例えば熱い食物をラップするために使用する際には全く不適当であり、特に熱い水蒸気を多量に出す食物には不適当である。食物の場合、冷蔵または冷凍温度等の低温または室温で使用する際に適したラッピングは食物をマイクロ波解凍の間に軟化し粘着性を帯びるようになる。勿論、バイオポリマーが提供される食物またはファーストフードに溶融したり接着することは、ある理由で人がバイオポリマーを実際に消費することを望まない場合、通常受け入れられない。

40

#### 【 0 0 1 0 】

（発明が解決しようとする課題）

上記の観点において、パッケージング材料としての使用に適した強度および可撓性を有するシートおよびフィルムに容易に形成可能な生分解性バイオポリマーを提供することはこの業界における前進となるであろう。

特に、折り曲げたり、封止したり、または容易に閉止したり、基体に封止したりするために操作できるシートおよびフィルムに容易に形成可能な改良したバイオポリマーを提供することはパッケージング業界における進歩となるであろう。

#### 【 0 0 1 1 】

望ましくない自己接着等の問題を避けるあるいは最小化しつつ、充分な可撓性を有する

50

シートおよびフィルムに容易に形成可能な改良された生分解性ポリマーを提供することはこの業界においてさらなる進歩である。

さらに、現存するバイオポリマーに比べて広範な温度範囲にわたって温度安定性が高いシートおよびフィルムに容易に形成可能な改良された生分解性ポリマーを提供することはこの業界において進歩である。

このような、改良されたバイオポリマーを本明細書において開示する。

#### 【0012】

(課題を解決するための手段)

本発明は改良された強度、可撓性、伸び率、および温度安定性を有する生分解性ポリマーブレンドを含む。このようなポリマーブレンドは、ラップ、バッグ、ポーチ、および積層被覆物等の広範な種々のパッケージング材料において使用するために、押出、プローまたは他の方法でシートおよびフィルムに形成される。

10

#### 【0013】

本発明は、比較的高い可撓性を有する少なくとも1種のバイオポリマーと比較的硬質な少なくとも1種のバイオポリマーをブレンドすることにより前記改良を達成する。例えば、比較的硬質のB I O M A X ポリマーすなわちデュポン社から販売される改質P E T、および比較的軟質または可撓性のE C O F L E X ポリマーすなわちB A S F から販売される脂肪族-芳香族コポリマーを含有するブレンドを見いだし、いずれかの単独のバイオポリマーより優れた強度および伸び率を具えたブレンドを得た。したがって、本発明はこれらの2種のバイオポリマーブレンドの驚くべき相乗効果を達成した。

20

#### 【0014】

B I O M A X は比較的高いガラス転移温度を有するとして特徴付けられ、室温において高結晶性である。したがって、B I O M A X は、フィルムまたはシートに形成する際、かなり硬質であるか脆い傾向がある。さらに伸び率または弾性が乏しい。一方、E C O F L E X は比較的低いガラス転移温度を有するとして特徴付けられ、室温においてアモルファスすなわち非結晶性である。これはE C O F L E X の著しい軟質、弾性、および高伸び率に寄与する。さらに、本発明はB I O M A X およびC O F L E X の種々のブレンドがE C O F L E X それ自体より高い伸び率およびB I O M A X またはE C O F L E X のいずれかと比較してより高い破壊応力を示すという驚くべき結果を発見した。

30

#### 【0015】

他のポリマーブレンドとしては、E C O F L E X , P L A および熱可塑的処理加工可能デンプン(T P S )のブレンドおよびB A K およびT P S のブレンド等が考えられる。各場合において、比較的低いガラス転移温度を有するバイオポリマーを比較的高いガラス転移温度を有するバイオポリマーとブレンドすることにより、多くの場合、ポリマーブレンドが各ポリマーそれ自体の所望の特性を示す結果となり、ある場合には各バイオポリマーそれ自体の負の特性を減じるか最小化しつつ、より良好な結果を示す。

#### 【0016】

一般に、「硬質」またはより低い可撓性であるとして特徴付けられるこれらのバイオポリマーは、約10より高いガラス転移温度を有するポリマーを含み、一方、一般に「可撓性」であるとして特徴付けられるバイオポリマーは約0より低いガラス転移温度を有するポリマーを含む。硬質のバイオポリマーは約20より高いガラス転移温度を有すると好ましく、より好ましくは約30より高く、最も好ましくは約40より高いことである。可撓性のバイオポリマーは約-10より低いガラス転移温度を有し、より好ましくは約-20より低く、最も好ましくは約-30より低いことである。

40

#### 【0017】

さらに、「硬質」ポリマーは一般により結晶性であり、「可撓性」ポリマーは一般に結晶性がより低く非晶性がより高い。

約10より高いガラス転移温度を一般に有するポリマーとして特徴付けられる比較的硬質なポリマーは、生分解性ポリマーブレンドにおいて約20～約99重量%の範囲の濃度を有すると好ましく、より好ましくは約50～約98重量%であり、最も好ましくは約8

50

0 % ~ 約 9 5 重量 % である。

約 0 10 より低いガラス転移温度を有するポリマーとして特徴付けられる比較的軟質のポリマーは、生分解性ポリマーブレンドのうち、約 1 % ~ 約 8 0 重量 % の濃度範囲を有すると好ましく、より好ましくは約 2 % ~ 約 5 0 重量 % の範囲であり、最も好ましくは約 5 % ~ 約 2 0 重量 % である。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明の範囲内のバイオポリマーは典型的には硬質ポリエステルまたはポリエステルアミドである。しかし、デンプン、セルロースその他の多糖類および蛋白質から誘導される誘導体およびポリマー等の天然のポリマーおよびそれらの誘導体を含むことも本発明の範囲内に入る。自己接着を下げ、コストを下げ、ポリマーブレンドの弾性モジュラス（ヤング率）を高めるために、無機充填剤を組み合わせることも本発明の範囲内である。さらに、広範な種々の可塑化剤を所望の軟化および伸び特性を与えるために使用可能である。

10

#### 【 0 0 1 9 】

肉その他の腐り易い食物、特にファーストフード（例えばサンドイッチ、バーガー、デザート）を封止するために使用されるラップ等「ラップ」として使用されることを意図されるシートまたはフィルムの場合、一端所望の方向に折ったり、ラップしたり等他の操作をすると、多くのプラスチックシートやフィルム（ポリエチレン）について生じるようなく、そのラップが自然には折れが外れたりラップが開いたりしないようにその方向を維持しようとする、良好な「一定の折れ」特性を有するシートおよびフィルムを提供することが望まれる。シートまたはフィルムの一定の折れ特性を改良するために、バイオポリマーブレンド（任意に充填剤を含む）は比較的高いヤング率、好ましくは約 1 0 0 M P a より高い、より好ましくは約 1 5 0 M P a より高い、最も好ましくは約 2 0 0 M P a より高いヤング率を有するフィルムを得るために設計される。一般に、硬質バイオポリマーが濃いとヤング率を上げる傾向がある。

20

#### 【 0 0 2 0 】

上記のように、無機充填剤を含有することは、ヤング率を上げる別の方法である。したがって、約 5 重量 % より多く、好ましくは約 1 0 重量 % より多く等、無機充填剤を有意な量で添加することによりこのようなポリマーブレンドから製造されたシートおよびフィルムの一定の折れ特性を改良することがわかった。

#### 【 0 0 2 1 】

30

この折れ固定性（永久折れ目性）を高める別の方法は、シートの「嵩高い手触り」を高めることであり、これはシートまたはフィルムの一般的に平面特性を乱すことによりなされる。これは、単純な平面のシートよりむしろ一連の山谷ができるように例えばシートをエンボス加工、クリンピング、キルティング、またはその他テクスチャ化によりなされる。また、これは例えば刻み付きまたは他のエンボス型の一対のローラにシートまたはフィルムを通すことによりなされる。このようなテクスチャ化により、折られてそれを維持するシートの能力を高め、したがって、シートの折れ固定性が改良される。

#### 【 0 0 2 2 】

ラップの製造においてバイオポリマーを使用することの別の重要な利点は、バイオポリマーが一般に、従来のプラスチックまたはパラフィン紙よりずっと容易に印刷ができそれを保持可能であることである。多くのプラスチックおよびワックスは、インクが接着可能な化学的感受性表面を提供するために、酸化表面である必要があり高度に疎水性である。一方、バイオポリマーは典型的に、インクが容易に接着可能なエステルまたはアミド基等の酸素含有部分を含む。

40

本発明のこれらのおよび他の特徴は以下の記載からより充分に明らかになり、以下に説明した発明を実施することによりわかる。

#### 【 0 0 2 3 】

##### （発明の実施の形態）

###### I . 導入

本発明は、非ブレンドの生分解性ホモポリマーおよびコポリマーに比較して非常に改良さ

50

れた特性を有する生分解性ポリマーブレンドに関する。このような特性としては、改良された強度、可撓性、伸び率、および温度安定性を含む。さらに、このようなブレンドは、環境中に廃棄された際分解不可能であり、特別な処理なしでは容易に印刷できず、かつ固定された折れ特性に乏しい、従来のプラスチックより優れている。

【0024】

本発明のポリマーブレンドとしては、比較的高硬質を有する少なくとも1種のバイオポリマーおよび比較的高可撓性を有する少なくとも1種のバイオポリマーを含む。正しい比率においてブレンドされる場合に、フィルムおよびシートを製造するために使用される場合における各ポリマーの負の特性を相殺するかまたは除去しつつ、各ポリマーからの有利な特性を誘導することが可能である。本発明のポリマーブレンドは、ラップ、バッグ、ポーチ、および積層コーティング等の広範な種々のパッケージング材料において使用するために、押出、ブローその他の成形法でシートおよびフィルムに形成可能である。比較的硬質なポリマーを比較的可撓性のポリマーとブレンドすることにより、発明者はある場合においてブレンドの有益な特性が、個々に使用される場合の各ポリマーの所望の特性を実際に超えることを発見した。したがって、驚くべき結果として得られた予期しない相乗効果を説明する。

10

【0025】

本発明の範囲内のバイオポリマーは、典型的に合成ポリエステルまたはポリエステルアミドを含み、さらに、デンプン、セルロースその他の多糖類のポリマーおよびその誘導体並びに蛋白質等、種々の天然のポリマーおよびその誘導体を含んでもよい。無機充填剤を含有させることにより、固定折れ特性を改良し、コストを低減し、自己接着を減少させる。可塑化剤を添加することにより、所望の軟化性および伸び率を付与できる。シートおよびフィルムをエンボス加工、クリンプ、キルトその他でテクスチャ化して、嵩高い手触りおよび折れの固定性を改良できる。これらは従来のプラスチックまたはパラフィン紙よりずっと容易に印刷ができかつ保持する。その理由はこれらが典型的にインクを容易に接着できるエステルまたはアミド基等の酸素含有部分を有するからである。

20

【0026】

I I . 生分解性ポリマー

本発明の範囲のバイオポリマーは、生物の作用を通して分解されるポリマーを含む。このようなポリマーはポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート等、ある範囲の合成ポリマーを含む。生物分解反応は典型的に酵素触媒反応であり、かつ一般に水媒体中で生じる。蛋白質、セルロース、およびデンプン等の加水分解可能な結合を有する天然の巨大分子は一般に微生物の加水分解酵素により生物分解に感受性である。しかし、少しの人工的なポリマーも生分解性がある。ポリマーの親水性 / 疎水性の特性はこれらの生物分解能に非常に影響し、より極性のポリマーは一般により容易に生物分解可能である。生物分解能に影響する他の重要なポリマー特性は結晶化度および鎖自由度がある。

30

【0027】

生物分解可能であることに加えて、ポリマーまたはポリマーブレンドが、硬質、可撓性、耐水性、強度、伸び率、温度安定性、またはガス透過性等の物理的特性を示すことが重要であることが多い。特定のポリマーブレンドの意図される用途により、特定のポリマーブレンドまたはこれから製造される物品のために必要な特性について所望の性能基準を表すことを示す場合が多い。パッケージング材料としての使用のために適したシートおよびフィルムの場合、所望の性能基準としては伸び率、折れ固定性、強度、印刷可能性、液体不透過性、通気性、温度安定性等を含む。

40

【0028】

生分解性ポリマーの数が限定されているために、所定の用途に対する所望の性能基準の全てまたは殆どに適合した単一ポリマーまたはコポリマーを見つけることはしばしば困難であり、または不可能な場合でさえある。このことは、パッケージング材料の領域において特に当てはまる。高ガラス転移温度 (  $T_g$  ) を有するポリマーは大量生産でフィルムにブロー成形することが非常に困難であるかまたは、成形できたとしてもラップ等のパッケー

50

ジング材料として使用するためには脆すぎる傾向があるかのいずれかである。一方、非常に低ガラス転移温度を有するポリマーは通常非常に低い軟化点および／または融点を有し、これにより、プロッキングまたは自己接着の傾向なく、シートおよびフィルムに大量生産することが困難になる。さらに、このようなシートおよびフィルムはラップまたは積層コーティングの製造における等、ある用途に対する適切な強度、水蒸気バリヤ性および／またはモジュラスに欠ける。

【0029】

これらのおよび他の理由のために、生分解性ポリマーはパッケージング材料、特にラップの領域における使用は殆ど見いだされていなかった。しかし、本発明者はラップその他のパッケージング材料に適当なシートおよびフィルムを1種またはそれより多い種類の「硬質」すなわち高ガラス転移温度を有するポリマーを「軟質」すなわち低ガラス転移温度を有するポリマーにブレンドすることにより得ることを発見した。

10

【0030】

A. 硬質ポリマー

「硬質」と「軟質」ポリマー間の区別はある程度曖昧ではあるが、デンプンまたは他の水分感受性材料から製造したモールド物品における等積層コーティングとしての使用、またはラップまたは他のパッケージング材料としての使用のために適したフィルムまたはシートを製造することが目的である場合には特に、所望の性能基準を有するポリマーブレンドを得るために一緒にブレンドするポリマーを決定する際に有益な分類である。

【0031】

20

一般に、「硬質」または低可撓性であるとして特徴付けられるこれらのバイオポリマーとしては、典型的に約10より高い温度のガラス転移温度を有するポリマーを含む。本発明の範囲に入る硬質バイオポリマーは好ましくは約20より高いガラス転移温度、より好ましくは約30より高い、最も好ましくは40より高いガラス転移温度を有する。前記範囲は、「ガラス転移温度」が、ガラス状でかつよりもろい材料であることからより軟らかくかつより可撓性である材料にポリマーが変化する、明確な温度ではなくしばしば温度範囲であることを考慮に入れる試みである。

【0032】

ガラス転移温度は、ポリマーの融点とは区別されるべきであり、その温度またはそれより高い温度で有意な破壊を生じることなく熱可塑性ポリマーが可塑的かつ変形可能になる。ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )およびその融点( $T_m$ )の間にはポジティブな関係があることが多いが、全てのポリマーについての場合に厳密ではない。 $T_g$ と $T_m$ の差が大きい場合があり、比較的小さい場合もある。しかし、典型的により硬質ポリマーの融点がより軟質ポリマーの融点より高い場合が一般的である。

30

【0033】

本発明の範囲内の好ましい「硬質」バイオポリマーとしては、非制限的に、改質ポリエチレンテレフタレート(デュポン社により製造される等)、ポリエステルアミド(バイエル社により製造される等)、ポリ乳酸ベースポリマー(カーギルダウポリマーおよび大日本インキ社により製造される等)、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびポリカプロラクトンベースのターポリマー(三井ケミカルズ社により製造される等)、ポリアルキレンカーボネート(PACポリマー社により製造されるポリエチレンカーボネート等)、およびポリヒドロキシブチラートを含む。

40

【0034】

本発明の範囲に入る好ましい硬質バイオポリマーとしては、デュポン社により製造されB I O M A Xの商標で販売される、ある範囲の改質ポリエチレンテレフタレート(P E T)ポリマーを含む。デュポン社の改質P E TポリマーはTietz氏の米国特許第5,053,482号明細書、Gallagher氏等の米国特許第5,097,004号明細書、Tietz氏の米国特許第5,097,005号明細書、Gallagher氏等の米国特許第5,219,646号明細書、およびRomesser氏等の米国特許第5,295,985号明細書に開示されている。本発明にかかるポリマーブレンドの製造の際に使用される適切な「硬質」ポリマー

50

を開示する目的のために、前記特許を具体的な参考により本発明に開示する。

【0035】

一般に、デュポン社の改質P E Tポリマーは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、分岐または非分岐低級アルカンジオール、およびこれらの誘導体等の、2種またはそれより多い異なったジオールから誘導される2種またはそれより多い異なった脂肪族単位の統計的分布を有する脂肪族成分を有する脂肪族成分およびテレフタレートの代替的単位から構成されるとして特徴付けられる。脂肪族単位の一部はアジピン酸等脂肪族二酸から誘導されることができる。さらに、繰り返しテレフタレート単位内のフェニレン基のうち低パーセントはスルホン化されかつアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基を用いて中和される。改質P E Tの脂肪族部分ならびに統計的に有意な量のスルファン化テレフタレート単位は両方ともB I O M A Xポリマーの生分解能に非常に寄与する。 10

【0036】

幾つかのB I O M A Xグレードのポリマーは、200～208の融点および40～60のガラス転移温度を有する。B I O M A X 6926はこのようなグレードの一つである。これは比較的強くかつ硬質なポリマーであり、より軟質ポリマーをブレンドする際、ラッピングその他のパッケージング材料に適した優れたシートおよびフィルムをもたらす。

【0037】

本発明にかかるポリマーブレンドを製造する際に使用する別の硬質ポリマーとしてはポリ乳酸（P L A）を含む。P L Aは不織物品を製造するためにスパンまたは溶融纖維として使用可能であり、射出成形、押出、熱成形可能である。これらのポリマーは先ず1970年に医療縫合糸として市場に出された。乳酸の高分子ポリマー（Mn = 50,000～110,000）は、通常の土壤バクテリアにより破壊可能な有益な製品に加工可能な強い熱可塑性ポリマーである。P L Aの潜在的な用途としては、パッケージング（食物および飲料のカートン）のためのペイパーコーティング、ファーストフードのためのプラスチック発泡体、マイクロ波に適用可能なコンテナ、他の使い捨ておむつや庭ゴミバッグ等の消費者用製品を含む。P L Aは、ホモポリマーにすることが可能であり、また、グリコライド、ラクトン、または他のモノマーと共に重合可能である。P L Aベースのポリマーの特に注目すべき特徴は再生可能な農業製品から誘導されることである。 20

【0038】

乳酸は商業規模で単一の段階で高分子ポリマーに直接重合することは困難であるため、殆どの会社は2段階の方法を使用している。乳酸は先ずオリゴマーに形成され、水を除去することにより3000より少ない分子量の直鎖になる。次に、このオリゴマーは解重合されラクチドになり、これは2つの縮合した乳酸分子からなる環状二量体である。この6員環は精製され、開環重合され、分子量50,000～110,000のポリ乳酸を得る。

【0039】

乳酸は不斉炭素原子を有するので、幾つかの異性体が存在する。通常市販されている乳酸は、同量のL- (+) - 乳酸およびD- (-) - 乳酸を含み、したがって、旋光性のない光学的に不活性である。このラセミ混合物をD L - 乳酸という。

ポリ乳酸は典型的には約59のガラス転移温度および約178の融点を有する。これは伸び率が低く、非常に硬い。 40

本発明にかかるポリマーブレンドの範囲内で使用される別の硬質ポリマーはC P L Aとして知られている。これはP L Aの誘導体であり、大日本インキ社から販売されている。2つのクラスのC P L Aが販売されており、「C P L Aハード」とおよび「C P L Aソフト」と呼ばれる。これらは両方共、本発明でいう「硬質」ポリマーである。C P L Aハードは60のガラス転移温度を有するが、C P L Aソフトは51のガラス転移温度を有する。

【0040】

バイエル社はB A Kの名前で販売されるポリエステルアミドを製造する。B A Kの一形態はアジピン酸、1,4-ブタンジオールおよび6-アミノカプロン酸から調製される。B 50

A K 1 0 9 5 は  $M_n = 22,700$  および  $M_w = 69,700$  のポリエステルアミドであり、芳香族成分を含有しており、融点 125 である。B A K 2 1 9 5 は 175 の融点を有する。B A K 1 0 9 5 および B A K 2 1 9 5 のガラス転移温度は、改良特性が B A K を軟質ポリマーとブレンドすることにより得られるという意味で硬質ポリマーのように挙動するように見えるために、測定が困難であり、発明者は B A K ポリマーのガラス転移温度は本質的に少なくとも約 10 であると考えている。

【 0 0 4 1 】

三井ケミカル社は、縮合される、ポリ乳酸、ポリグリコリド、およびポリカプロラクトンから誘導される単位を含むターポリマーを製造する。したがって、このポリマーは脂肪族ポリマーであり、P L A / P G A / P C L ターポリマーと表される。このポリマーには 3 つのグレードがある、すなわち、H 1 0 0 J、S 1 0 0 および T 1 0 0 である。H 1 0 0 J グレードの P L A / P G A / P C L ターポリマーは解析の結果、ガラス転移温度 74 および融点 173 であった。

P A C ポリマー社は、ガラス転移温度が 10 ~ 28 のポリエチレンカーボネート ( P E C ) を製造する。P E C は本発明にかかるポリマーブレンドを製造するための硬質ポリマーである。

【 0 0 4 2 】

B . 軟質ポリマー

一般に、「軟質」すなわち低硬度であると特徴付けられるこれらのポリマーとしては典型的には約 0 より低いガラス転移温度を有するポリマーを含む。本発明の範囲内の軟質バイオポリマーは好ましくは約 -10 より低いガラス転移温度、より好ましくは約 -20 、最も好ましくは約 -30 を有する。前記範囲は、「軟質」ポリマーの「ガラス転移温度」が必ずしも明確な温度ではないがある範囲の温度にあることが多いという事実を光量に入れる試みである。

【 0 0 4 3 】

本発明の範囲内の好ましい「軟質」バイオポリマーとしては非限定的に脂肪族 - 芳香族コポリエステル ( B A S F アンドイーストマンケミカル社により製造される等 ) 、少なくとも 5 つの炭素原子を有する繰り返し単位を含む脂肪族ポリエステル、例えばポリヒドロキシバレラート、ポリヒドロキシブチラート - ヒドロキシバレラートコポリマーおよびポリカプロラクトン ( ダイセル化学、モンサント、ソルベイ、およびユニオンカーバイドにより製造される等 ) 、およびスクシネットベース脂肪族ポリマー、例えばポリブチレンスクシネット ( P B S ) 、ポリブチレンスクシネットアジペート ( P B S A ) およびポリエチレンスクシネット ( P E S ) ( 昭和高分子により製造される等 ) を含む。

【 0 0 4 4 】

B A S F に譲渡された Warzelhan 氏等の米国特許第 5,817,721 号明細書は、本発明の範囲内の一範囲の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを開示する。同様に、イーストマンケミカルに譲渡された Buchanan 氏等の米国特許第 5,292,783 号明細書、第 5,446,079 号明細書、第 5,559,171 号明細書、第 5,580,911 号明細書、第 5,599,858 号明細書、および第 5,900,322 号明細書は、それぞれ本発明の範囲内の脂肪族 - 芳香族コポリエステルを開示する。本発明の範囲内の「軟質」ポリマーを開示する目的でこれらの特許を特に参照して本発明に取り込む。

【 0 0 4 5 】

本発明にかかるポリマーブレンドを製造する際に使用する好ましい「軟質」ポリマーとしては E C O F L E X の商標で販売され、B A S F 社により製造される脂肪族 - 芳香族コポリエステルを含む。B A S F 社により製造される脂肪族 - 芳香族コポリエステルは 1,4-ブタンジオール、アジピン酸、およびジメチルテレフタレート ( D M T ) から誘導される統計的コポリエステルを含む。ジイソシアネートを連鎖延長剤として使用する場合がある。

【 0 0 4 6 】

脂肪族モノマーとテレフタル酸 ( または D M T 等のジエステル誘導体 ) 等の芳香族モノマ

10

20

30

40

50

ーとの共重合は脂肪族ポリエステルの特性を改良する一方法である。しかし、P E T 等の芳香族コポリエステルは微生物の攻撃に対して抵抗性であるために脂肪族 - 芳香族コポリエステルの完全な生分解能に関して産業内で疑問が起こる。しかし、研究者は脂肪族 - 芳香族コポリエステルが生分解能があり、これらのコポリエステルの生分解能が芳香族配列の長さに関係することを発見した。比較的長い芳香族配列を有するブロックコポリエステルは微生物によって急速には分解されない。フィルムの厚さも要因であり、より厚いフィルムは体積比に対する表面が少ないために、よりゆっくり分解される。B A S F 社から E C O F L E X の名前で現在販売されているポリマーは - 33 のガラス転移温度および 105 ~ 115 の溶融範囲を有する。

## 【0047】

10

別の「軟質」脂肪族 - 芳香族コポリエステルはイーストマンケミカル社により製造され、E A S T A R B I O の商標で販売されている。イーストマンにより製造される脂肪族 - 芳香族コポリエステルは 1,4 - ブタンジオール、アジピン酸、およびジメチルテレフタレート (D M T ) から誘導されるランダムコポリマーである。E A S T A R B I O 14766 として知られる E A S T A R B I O のある特定のグレードは - 33 のガラス転移温度および 112 の融点を有する。これは、19 M P a の流れ方向における破断時引張強度、600 % の破断時伸び率、および 97 M P a の弾性の引張モジュラス (タンジェント) を有する。これは 282 g のエルメントルフ引裂強さを有する。

## 【0048】

20

ポリカプロラクトン (P C L ) は比較的低い融点および非常に低いガラス転移温度を有する生分解性脂肪族ポリエステルである。これは - カプロラクトンを重合することにより形成されるのでそのように呼ばれる。P C L のガラス転移温度は - 60 であり融点はほんの 60 である。このため、低融点を有する P C L および他の類似の脂肪族ポリエステルはフィルムブローおよびブローモールド等の従来の方法により加工することは困難である。P C L から押出成形で製造されたフィルムは粘着性があり 130 を超える低溶融強度を有する。さらに、このポリマーの遅い結晶化により特性が経時的变化を起こす。P C L と他のポリマーとのブレンドにより P C L の加工性が改善される。通常の P C L は T O N E であり、ユニオンカーバイドにより製造される。P C L の他の製造者としてはダイセル化学者およびソルベイを含む。

## 【0049】

30

- カプロラクトンは反応性に特徴がある 7 員環である。開裂は通常カルボニル基にて起こる。 - カプロラクトンは典型的に過酸化法によりシクロヘキサンから製造される。P C L は - カプロラクトンを重合することにより製造されるポリエステルである。高分子量の P C L は広範な種々の、アルミニウムアルキル等の触媒、I a 、II a 、II b または III a 族の金属アルキル等の有機金属、グリニヤール試薬、II 族の金属ジアルキル、カルシウムまたは他の金属アミドまたはアルキルアミド、アルカリ土類ヘキサンモニアート、アルカリ酸化物およびアセトニトリルの反応生成物、アルミニウムトリアルコキシド、アルカリ土類アルミニウムまたはホウ素水酸化物、アルカリ金属またはアルカリ土類水酸化物、またはアルカリ金属単独等の影響下に調製される。P C L は典型的に脂肪族ジオール (H O - R - O H ) を用いた開始により調製され、これは末端基を形成する。

40

## 【0050】

本発明のポリマーブレンドを製造する際に使用される別の「軟質」脂肪族ポリエステルはポリヒドロキシブチラート - ヒドロキシバレラートコポリマー (P H B V ) であり、微生物誘導発酵を使用して製造される。このような P H B V コポリエステルはモンサント社により製造され、約 0 のガラス転移温度および約 170 の融点を有する。

## 【0051】

P H B V を製造する発酵法において、1種のバクテリアがコーンおよびポテト供給原料をポリヒドロキシブチラート成分およびヒドロキシバレラート成分のコポリマーに転化する。供給原料を操作することにより、2種のポリマーセグメントの割合を変えてこの異なるグレードの材料を製造することができる。全グレードは完全に生分解性である間、耐水性

50

である。PHBVの世界的生産者はモンサント社であり、製品はBIOPOLおよび種々のグレードのポリヒドロキシ-アルカノアート(PHA)を有するMETABOLIXである。

#### 【0052】

「軟質」脂肪族ポリエステルの別のクラスはポリブチレンスクシナート(PBS)、ポリブチレンスクシナートアジペート(PBSA)、およびポリエチレンスクシナート(PES)等の繰り返しスクシナート単位に基づく。これらのスクシナートベースの脂肪族ポリエステルの各々は昭和高分子社により製造され、BIONELLEの商標で販売される。PBS(Bionolle 1001)は-30のガラス転移温度および114の融点を有する。PBSA(Bionolle 3001)は-35のガラス転移温度および95の融点を有する。PES(Bionolle 6000)は-4のガラス転移温度および102の融点を有する。10

#### 【0053】

BIONOLLEに対する用途としてはフィルム、シート、フィラメント、発泡成形品および発泡エキスパンド品を含む。BIONOLLEは、コンポスト中、水分を含む土中、活性化スラッジを有する水中、および海水中で生分解性を有する。PBSAはコンポスト環境中で急速に分解し、それはセルロースに類似している。PBSはゆっくり分解し、生分解性の点においては新聞紙に類似している。

#### 【0054】

BIONOLLEは高分子量を有しあつ有益な物理特性を有するスクシナート脂肪族ポリエステルを調製する特許化した2段階プロセスにしたがって製造される。第1段階では、低分子量ヒドロキシ末端脂肪族ポリエステルプレポリマーをグリコールおよび脂肪族ジカルボン酸から製造する。この重合を、テトライソプロピルチタネート、テトライソプロポキシチタン、ジブトキシジアセトアセトキシチタンまたはテトラブチルチタネート等のチタン触媒により触媒する。第2段階では、高分子量ポリエステルをヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)等のジイソシアネートをポリエステルプレポリマーと反応させることにより製造する。昭和高分子社はPBSを、プレポリマーを形成するための縮合反応において1,4-ブタンジオールをコハク酸と先ず反応させ、次にプレポリマーを連鎖延長剤としてのHMDIと反応させることにより製造している。20

#### 【0055】

PBSAコポリマーは1,4-ブタンジオール、コハク酸およびアジピン酸を先ず縮合してポレポリマーを形成し、次にこのプレポリマーを連鎖延長剤としてのHMDIと反応させることにより製造する。30

PESホモポリマーをエチレングリコールおよびコハク酸を反応させることによりかつ連鎖延長剤としてHMDIまたはジフェニルメタンジイソシアネートを使用することにより調製する。

スクシナートベース脂肪族ポリエステルを三井等庄、日本触媒、Cheil Synthetics、イーストマン化学、およびSunkyon Industruesも製造している。

#### 【0056】

改質デンプン等のデンプンは高ガラス転移温度(すなわち70~85)を有し室温で非常に結晶性であることで知られているが、その結晶性が大幅に低下または破壊されるデンプンのある形態は、非常に低いガラス転移温度を有し本発明の範囲内の「軟質」生分解性ポリマーを構成する。例えば、Tomkaの米国特許第5,362,777号明細書は画期的な特許であり、熱可塑的に加工可能なデンプン(TPS)として知られるものを製造する最初の試みであった。TPSは天然のまたは改質デンプンを適当な高沸点可塑化剤(グリセリンおよびソルビトール等)の存在下でデンプンが殆どまたは全く結晶性がなく、低ガラス転移温度、および非常に低い含水(ベント後コンディショニング前に溶融状態下で5重量%より少ない、好ましくは約1重量%より少ない、)を有する方法で混合および加熱することにより形成される熱可塑性デンプンポリマーとして特徴付けられる。例えばBAK等のポリエステルアミド等、本発明に記載の合成ポリマー等の適当な疎水性ポリマー40

とブレンドする場合、T P S は - 6 0 、典型的に約 - 2 0 以下のガラス転移温度をもつことが可能である。

【 0 0 5 7 】

III. 任意成分

所望の特性を付与するために、本発明の生分解性ポリマーブレンド内に数多くの任意成分が含まれる。

【 0 0 5 8 】

A . 可塑化剤

押出および／またはフィルムプロー、または、特に比較的硬質のポリマーブレンドの最終加工特性等のプロセスを改良するために、可塑化剤を添加することができる。硬質ポリマーブレンドは、製造中および製造後の、高温安定性、強度、低伸び率、高固定折れ性、「プロッキング」抵抗性等の特性基準により決定される。このような場合、可塑化剤は、ポリマーブレンドが製造および／または特性基準を満たすことができるために必要である。

【 0 0 5 9 】

本発明の範囲内の適当な可塑化剤は、特に食物に接触するラップその他のパッケージング材料の製造において使用されることを意図するポリマーブレンドに入れる場合、少なくとも少量であれば食べても安全であると好ましい。

本発明で使用される任意の可塑化剤は、非制限的に大豆油、ヒマシ油、T W E E N 2 0 、T W E E N 4 0 、T W E E N 6 0 、T W E E N 8 0 、T W E E N 8 5 、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレアート、ソルビタンモノパルミタート、ソルビタントリオレアート、ソルビタンモノステアラート、P E G 、P E G 誘導体、N , N - エチレンビスステアルアミド、N , N - エチレンビスオレアミド、ポリ ( 1 , 6 - ヘキサメチレンアジペート ) その他の適合性低分子量ポリマー等の重合性可塑化剤等を含む。

【 0 0 6 0 】

B . 固体充填剤

充填剤は任意の理由で添加され、非制限的に、ヤング率、折れの固定性、硬さの増加、コストおよび製造中の「ロック」または自己接触に対するポリマーブレンドの傾向性の減少を含む。高アスペクト比を有する繊維のような充填剤は本発明のシートおよびフィルムの強度、破損エネルギー、折れ固定性を高める。本発明の範囲内の充填剤は一般にこれらの3つの分類に入る：( 1 ) 無機粒子充填剤、( 2 ) 繊維、( 3 ) 有機充填剤。

【 0 0 6 1 】

1 . 無機粒子充填剤

「粒子」または「微粒子充填剤」の用語は、種々の異なる形やアスペクト比の充填剤粒を包含するために広く解釈されるべきである。一般に、「粒子」は約 1 0 : 1 より小さいアスペクト比（すなわち長さ対厚さの比）を有する固体についていう。約 1 0 : 1 より大きいアスペクト比を有する固体は以下の議論により「繊維」として理解されるかもしれない。

【 0 0 6 2 】

不活性または反応性の実際に知られた充填剤を、生分解性ポリマーブレンドに入れることができある。一般に、無機充填剤の添加は得られるポリマーブレンドのコストを大幅に減少させる傾向にある。比較的少量の無機充填剤を使用する場合、最終組成物の強度に対する効果は最小化させるが、比較的多量の無機充填剤を添加する場合、前記効果は最大化される傾向にある。無機充填剤の添加により引張強度または可撓性等の重要な物理的パラメータが低下する傾向にある場合、意図する使用に要求される適当な機械特性を維持しつつ得られる組成物のコストを下げるためのみにそのように多量の充填剤を添加するべきである。しかし、無機充填剤の添加により、硬質、圧縮強度、および折れ固定性等の所定の用途の1つまたはそれより多い所望の物理的特性を改良する場合、大いにコストを低減しつつ所望の特性をもたらすために充填剤の添加量を最大化することが望ましい。

【 0 0 6 3 】

当業者は微細構造光学的方法を使用して、無機充填剤を添加することによるコスト低減効

10

20

30

40

50

果を得つつ、所望の強度特性を有する最終材料を設計するために本ポリマーブレンドに含まれる種々の無機充填剤のタイプと量を選択可能であることが理解されるであろう。

【0064】

一般に、可能な限り多量の充填剤を添加することの有害な機械的影響を最小化しつつ無機充填剤の量を最大化するために、粒子の比表面積を減少させる方法で充填剤粒子を選択することが一般に好ましい。比表面積は全粒子表面積対全粒子体積として規定される。比表面積を減少させる一方法は、より均一な表面幾何特性を有する粒子を選択することである。よりジグザグかつ不規則な粒子表面幾何特性は、表面積対粒子体積の比がより大きくなる。比表面積を減少するための別の方法は粒子サイズを大きくすることである。無機充填剤の比表面積を減少させる利点の観点から、好ましくは約0.1m<sup>2</sup>/g～約400m<sup>2</sup>/gの範囲、より好ましくは約0.15m<sup>2</sup>/g～約50m<sup>2</sup>/gの範囲、最も好ましくは約0.2m<sup>2</sup>/g～約2m<sup>2</sup>/gの範囲の比表面積を有する無機充填剤粒子を含有する。

10

【0065】

粒子パッキングの概念は、本発明のポリマーブレンドの最終強度特性およびレオロジーを改良する際の比表面積低減に関連する。溶融ポリマーブレンド内で適当な粒子潤滑およびこれによる混合レオロジーを最小化しつつ、かつ、本発明の最終硬化ポリマーブレンドにおけるバインダーとしての熱可塑性相をより有効に使用しつつ粒子パッキング法により粒子間の無駄な隙間空間を減少させる。簡単に表現すれば、粒子パッキングは、より大きい粒子グループ間の空間をより小さい選択された粒子グループにより実質的に占有させるために2種の範囲またはそれより多い種類の範囲の粒子サイズを選択する方法である。

20

【0066】

無機充填剤粒子のパッキング密度を最適化するために、約0.01ミクロンから約2mmの範囲のサイズを有する種々のサイズの粒子を使用する。無論、所定のポリマーブレンドから製造されるべき所望の物品の厚さその他の物理的パラメータにより、粒子サイズの上限はしばしば制限される。一般に、粒子パッキングは、所定セットの粒子を、このグループの粒子より少なくとも約2倍大きいかまたは小さい粒子サイズ（すなわち幅および／または長さ）を有する別のセットの粒子と混合する場合に高まる。2つの粒子システムに対する粒子パッキング密度は、所定セットの粒子のサイズ比が別のサイズのセットの粒子の約3～10倍である場合に最大化される。同様に、3つまたはそれより多く異なるセットの粒子を使用して粒子パッキング密度をさらに高めることが可能である。

30

【0067】

「最適な」パッキング密度の程度は、非制限的に、所定のポリマーブレンドから製造される最終物品の所望の機械的その他の特性、熱可塑性相および固体充填剤相の両方内の種々の成分のタイプおよび濃度、および採用される形成法等多くのファクターに依存する。当業者は日常的な試験を介してパッキング密度を最適化する粒子パッキングの最適レベルを決定可能である。粒子パッキング法のより詳細な議論はAndersen氏等の米国特許第5,527,387号明細書に開示されている。本発明を実施する際に有益な粒子パッキング法を開示するために、この特許を特に参照して本発明に取り込む。

【0068】

40

粒子パッキング法を利用するレオロジーおよび結合効率の改良特性を利用することが好ましい場合において、約0.5～約0.95の範囲の粒子充填密度の無機充填粒子を含むと好ましく、より好ましくは約0.6～約0.9、最も好ましくは約0.7～約0.8の範囲である。

【0069】

生分解性ポリマーブレンドに含まれる有益な無機充填剤の例としては砂、グラベル、破碎岩、ボーキサイト、グラニット、ライムストーン、サンドストーン、ガラスピーズ、エーロゲル、キセロゲル、マイカ、クレー、アルミナ、シリカ、カオリン、微粒子球、中空ガラス球、多孔質セラミック球、ジプサムジハイドレート、不溶性塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、アルミニン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化

50

チタン、タルク、セラミック材料、ポゾラン材料、塩、ジルコニウム化合物、ゾノトラ石（結晶性カルシウムシリケートゲル）、軽量膨張クレー、パールライト、バーミキュライト、水和または非水和水硬セメント粒子、パマス、ゼオライト、剥離岩、鉱石、ミネラル、その他の地質材料等の種々の材料を含む。金属および金属合金（例えばステンレススチール、鉄、および銅）、ボールまたは中空球体材料（ガラス、ポリマー、および金属等）、ヤスリ屑、ペレット、フレーク、および粉末（ミクロシリカ等）を含む、広範な他の無機充填剤をポリマーブレンドに添加することができる。

【0070】

無機充填剤の粒子サイズまたはその範囲はポリマーブレンドから製造されるべきフィルム、シートまたは他の物品の壁厚に依存する。一般に、壁厚が厚いほど、受け入れ可能な粒子サイズはより大きくなる。殆どの場合、コストおよび無機充填剤の比表面積を減少するために、所定の用途に対する粒子サイズの受け入れ可能な範囲内で粒子サイズを最大化することが好ましい。相当量の可撓性、引張強度、および曲げ耐久性（例えばプラスチックバッグ）を有することを意図されるフィルムについて、無機充填剤の粒子サイズはフィルムの壁厚の約10%より小さいことが好ましい。例えば、40ミクロンの厚さを有するブロー成形されたフィルムについて、無機充填剤粒子が約4ミクロン以下の粒子サイズであることが好ましい。

10

【0071】

ポリマーブレンドに添加される顆粒充填剤の量は、充填粒子それ自体の比表面積および/または充填密度のみならず他の添加される成分の量および特性を含む種々の要因に依存する。したがって、本発明のポリマーブレンドの範囲に含まれる粒子充填剤の濃度は、ポリマーブレンドの約5容量%～約90容量%の広い範囲に含まれる。使用可能な種々の無機充填剤の密度が多様であるため、体積%よりむしろ重量%において無機充填剤の濃度を表現する方がある場合においてはより正しい。この観点から、無機充填剤成分はポリマーブレンドの5重量%～95重量%の広い範囲に含まれる。

20

【0072】

製造されるべき物品の要求される特性基準のために、熱可塑性相の特性が優勢であることが望ましい場合、無機充填剤が、ポリマーブレンドの約5体積%から約50体積%の範囲の量で含まれると好ましい。一方、高度に無機的に充填された系を作ることが望ましい場合、無機充填剤は約50～約90体積%の範囲の量で含まれると好ましい。

30

【0073】

これらの競合する目的の点から、無機充填剤の実際の好ましい量は広く変化する。しかし、一般的に、得られたポリマーブレンドのコストを充分に減少させるために、含有される無機充填剤成分は、ポリマーブレンドの約15重量%より多いと好ましく、より好ましくは約25重量%より多く、さらに好ましくは約35重量%より多く、最も好ましくは約50重量%より多い。

【0074】

折れ固定性を単に改良するために含有される場合、無機充填剤は、ポリマーブレンドの約3重量%より多い、好ましくは約5重量%より多い、より好ましくは約10重量%より多い量で含有される。

40

【0075】

2. 繊維

ポリマーブレンドの物理特性を改良するために、広範な繊維を任意に使用可能である。前記充填剤同様、繊維は典型的に熱可塑性相とは別にこれと区別された固相を構成する。しかし、繊維の形のために、即ち、少なくとも約10：1より大きいアスペクト比を有するために、粒子充填剤よりも強度および韌性を付与することがより可能である。本発明において使用される「繊維」および「繊維材料」は共に無機繊維および有機繊維を含む。繊維は成形可能な材料に、可撓性、延性、曲げ性、凝集力、伸性、撓み性、韌性、折れ固定性、および破壊エネルギーを増加するために、ならびに得られたシートおよび物品の曲げ強度および引張強度を高めるために添加される。

50

## 【0076】

ポリマーブレンドに含有される纖維としては、木、植物、葉、植物の幹から抽出されるセルロース纖維等の天然の有機纖維が含まれる。さらに、ガラス、グラファイト、シリカ、セラミック、ロックウール、または金属材料から作られる無機纖維も使用される。好ましい纖維としては、通常の条件下で容易に分解するので、コットン、木質纖維（例えば南方の硬材および南方の松を含む硬材または軟材纖維）、フラックス、アバカ、サイザル、ラミー、麻、バガスを含む。再生紙纖維でさせ、多くの場合に使用可能であり、非常に安価であり豊富である。纖維は1種以上のフィラメント、織物、メッシュ、またはマットを含み、本発明のポリマーブレンドと共に押出可能、あるいはブレンドまたは含浸可能である。

## 【0077】

本発明のシートおよび他の物品を作る際に使用される纖維は好ましくは長さ対幅の比（または「アスペクト比」）が高いと好ましく、これは、より長く、より狭い纖維は、より太い纖維よりマトリックスにバルクおよび塊を殆ど加えることなく、ポリマーブレンドにより強度を付与するからである。纖維は少なくとも約10:1のアスペクト比、好ましくは約25:1より大きいアスペクト比、より好ましくは約100:1より大きいアスペクト比、および最も好ましくは約250:1より大きいアスペクト比を有する。

## 【0078】

ポリマーブレンドに添加された纖維量は、複合的な設計において添加されるべき纖維量を決定する基本的な基準である引張強度、韌性、可撓性、およびコストを有する最終成形物品の所望の特性に依存して変化する。したがって、本発明のポリマーブレンドの範囲内の纖維濃度はポリマーブレンドの0重量%～約90重量%と広範であり得る。纖維はポリマーブレンドの好ましくは約3～80重量%、より好ましくは約5～約60重量%、最も好ましくは約10～約30重量%において含有される。

## 【0079】

## 3. 有機充填剤

本発明のポリマーブレンドは広範な有機充填剤を含むことができる。ポリマーブレンドおよび添加される有機充填剤の融点に依存して、有機充填剤は分離した粒子として残り、熱可塑性相と別の固相を構成してもよいし、あるいは部分的にまたは全体的に溶解して熱可塑性相と部分的にまたは完全に結合してもよい。

## 【0080】

有機充填剤は、例えばシーゲル、コルク、種、ゼラチン、木粉、鋸ダスト、粉碎ポリマー材料、寒天ベース材料等の広範な天然の有機充填剤から構成される。また有機充填剤は1種以上の合成ポリマーも含み、これは実際に際限なく種々のものが存在する。有機充填剤の種々の性質のために、任意の有機充填剤成分について好ましい濃度範囲は一般的にはない。

## 【0081】

## C. 天然ポリマー

TPSに加えて、本発明のポリマーブレンドの範囲内で使用される他の天然ポリマーとしては、デンプンおよびセルロースの誘導体、蛋白質およびこの誘導体、多糖類ガムおよびその誘導体等その他の多糖類を含む。

デンプン誘導体の例としては、非制限的に改質デンプン、カチオン性デンプンおよびアニオン性デンプン、およびスターチアセタート、スターチヒドロキシエチルエーテル、アルキルスターチ、デキストリン、アミンスターチ、ホスフェートスターチおよびジアルデヒドスターチ等のデンプンエステルを含む。

## 【0082】

セルロース誘導体の例としは、非制限的に、セルロースエステル（例えば、ギ酸セルロース、酢酸セルロース、二酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、吉相酸セルロース、これらの混合エステルおよびこれらの混合物）およびセルロースエーテル（例えば、メチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチル

10

20

30

40

50

セルロース、ヒドロキシエチルプロピルセルロース、およびこれらの混合物)と含む。

【0083】

本発明のポリマーブレンドに含有され得る他の多糖類ベースポリマーとしては、アルギン酸、アルギネート、フィココロイド、寒天、アラビアゴム、グアールガム、アカシアガム、カラゲナンガム、ファーセララン(furcellaran)ガム、ガッチガム、ブシリウム(psyllium)ガム、クインスガム、タマリンドガム、イナゴマメガム、カラヤガム、キサンタンガム、およびトラガカントガム、およびこれらの混合物または誘導体を含む。

適切な蛋白質ベースポリマーとしては例えザイン(zein:登録商標)(コーン由来プロルアミン)、コラーゲン(動物関連組織および骨から抽出される)およびこれらの誘導体(例えゼラチンおよびグルー)、カゼイン(牛乳中の基本的な蛋白質)、ひまわり蛋白質、卵蛋白質、大豆蛋白質、野菜ゼラチン、グルテン、およびこれらの混合物または誘導体等を含む。

【0084】

D. 非生分解性ポリマー

ポリマーブレンドの重要な特徴は一般的に生分解性であると考えられることであるが、生分解性ではない1種以上のポリマーが確実に本発明の範囲内にある。非生分解性ポリマーが一般的に優勢な連続相よりむしろ分散相を構成する場合、非生分解性ポリマー含有ポリマーブレンドは、少なくとも部分的には生分解性である。分解した場合、ポリマーブレンドは、後に非生分解性残渣が残り、これは非生分解性ポリマーの完全なフィルムおよびシートより優れている。

【0085】

シートおよびフィルムを形成するのに適した普通の非生分解性ポリマーの例としては、非制限的にポリエチレン、ポリプロブレン、ポリブチレン、PET、PETG、ポリビニルクロライド、PVC、ポリスチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリカーボネート、ポリスルフィド、ポリスルファン、前記のものの1種以上を含むコポリマー等を含む。

【0086】

I V. ポリマーブレンド

A. 濃度範囲

ポリマーブレンド内の種々の成分濃度は、最終ブレンドの所望の物理的および機械的特性、特定のブレンドから製造されるべき物品の特性基準、所望の物品に製造するための製造やブレンドに使用されるプロセス装置、およびブレンド内の特別な成分を含む多くの要因に依存する。当業者は本発明に開示の特定の実施例等の開示から日常的な試験を通して種々の成分の濃度を選択し、最適化可能である。

【0087】

本発明の範囲内の広範な種々のポリマーブレンドおよびブレンド内で設計される種々の特性の観点から、ハードおよびソフトポリマーは広範な濃度範囲で含有される。本発明のブレンドの範囲内の1種以上の硬いポリマーは、生分解性ポリマーブレンドの約20から約99重量%の範囲の濃度を有すると好ましく、より好ましくは約50～約98重量%であり、最も好ましくは約80～約95重量%の範囲である。

【0088】

同様に、軟質ポリマーは、生分解性ポリマーブレンドの約1～約80重量%の範囲の濃度を有すると好ましく、より好ましくは約2～約50重量%、最も好ましくは約5～約20重量%である。

前記範囲は、上記のような任意の添加成分を除いた硬質および軟質ポリマーのブレンドの観点において測定される。

【0089】

B. ポリマーブレンドの特性

ポリマーブレンドは所望の特性を有するように設計される。食事、他の消耗食物、特にファーストフード(例えサンドイッチ、バーガー、デザート)を閉じ込めるために使用されるラップ等の「ラップ」として使用されることを意図したシートおよびフィルムの場合

10

20

30

40

50

、折ったり、ラップしたり、他の操作により所望の方向にするために良好な「折れ固定」性を有するシートおよびフィルムを提供することが一般に望ましい。このようなラップは、自然に折りがもどったり、ラップが外れたりしないようにその方向を維持しようとし、数多くのプラスチックシートおよびフィルムについて生じる（例えばポリエチレン）。

【0090】

製造されたシートまたはフィルムの折れ固定性を改良するために、比較的高いヤング率、好ましくは約100 MPaより高く、より好ましくは約150 MPaより高く、最も好ましくは約200 MPaより高いヤング率のバイオポリマーを選択する。一般に、硬いバイオポリマーの濃度を上げることは、ヤング率を上げる傾向にある。また、ヤング率は、上記の粒子または纖維充填剤等の1種以上の充填剤をポリマーブレンドに充填することにより高められる。

10

【0091】

折れ固定性を改良するためにヤング率を高めることに加えて、あるいはこれに代えて、本発明のシートおよびフィルムはシートの「嵩高い手触り」を高めるために任意に処理され、これは、単純な平面のシートよりむしろ一連の山谷ができるように例えばシートをエンボス加工、クリンピング、キルティング、またはその他テクスチャ化することによりなされる。また、これは例えば刻み付きまたは他のエンボス型の一対のローラにシートまたはフィルムを通すことによりなされる。このようなテクスチャ化により折られてそれを維持するシートの能力を高め、したがって、シートの固定された折れ特性が改良される。

【0092】

20

本発明の生分解性ブレンドの別の重要な特性は、このようなブレンドをブロー成形、押出成形、または他の成形によりシートおよびフィルムにする場合、このようなシートおよびフィルムをさらに処理することなく、容易に印刷可能であることである。したがって、ラップの製造において本発明のポリマーブレンドを使用することの別の重要な利点は、このようなブレンドが一般に、従来のプラスチックまたはパラフィン紙よりずっと容易に印刷ができそれを保持可能であることである。多くのプラスチックおよびワックスは、インクが接着可能な化学的感受性面を提供するために、酸化表面である必要があり高度に疎水性である。一方、バイオポリマーは典型的に、インクが容易に接着可能なエステルまたはアミド基等の酸素含有部分を含む。

【0093】

30

C. ポリマーブレンド、シートおよびフィルムの製造法

本発明のポリマーブレンドを製造するために、熱可塑性組成物を製造する業界で知られている混合装置を使用することは本発明の範囲内である。本発明のブレンドを形成するために使用できる適当な混合装置の例としてはバス社 (Buss Company) から販売される混練ブロックを有するメッシュスクリューを具えた二軸混練機、プラベンドーミキサー、ゼイシヨーン (Theysohn) T S K 045 コンパウンダ（これは同じ方向のシャフト回転を有する二軸エクストルーダであり、複数の加熱および処理領域を有する）、加熱可能なオーガースクリューを有するバスコニーダ (Buss Ko-Kneader)、ベーカーパーキンス MPC/V-30ダブルおよびシングルエクストルーダ、シングルまたはツインオーガー O M C エクストルーダ、モデル E P V / 36 D エクストルーダ、B A T T A G G I O N M E 100 直流スローミキサおよび H A A K E レオメックスエクストルーダを含む。

40

【0094】

前記のミキサの多くは押出機であり、本発明のブレンドからフィルムまたはシートを押し出すのに適している。あるいは、これらのブレンドを、樹脂製造者が製造中に主なポリ成分にブレンドの種々の少ない成分をインジェクト可能なトランスファーラインインジェクション法を使用して作ることができる。当業者は製造される所望の物品に応じた適切な製造装置を選択し最適化可能である。

【0095】

シートおよびフィルムを製造する好ましい態様において、シートおよびフィルムはブレンドを調製するためにコンパウンドツインスクリューエクストルーダーを使用して、および

50

フィルムを作るためにプローフィルムまたはキャストフィルムラインを使用して、製造できる。

【0096】

V. 実施例

本発明の生分解性ブレンドおよびそれから得られる物品を形成するための、より具体的な組成物および処理条件を開示するために以下の実施例を示す。これらの実施例は本発明の生分解性ポリマーブレンドの種々の混合設計、およびブレンドを製造するための種々の方法およびこれから得られるシートおよびフィルムを製造するための種々の方法を含んでいる。

実施例 1 ~ 3

10

フィルムは以下の混合設計を有する生分解性ポリマーブレンドから製造され、前ポリマーブレンドの重量 % で濃度を表す。

【0097】

【表 1】

実施例	Biomax 6926	Ecoflex-F	SiO <sub>2</sub>
1	94.84%	5%	0.16%
2	89.84%	10%	0.16%
3	79.84%	20%	0.16%

20

【0098】

前記ポリマーブレンドは、デュポン社からの B I O M A X 6 9 2 6 (新旧両ロット)、デュポン社からの B I O M A X 6 9 2 6 ベース樹脂中のシリカマスターバッチ、および B A S F からの E C O F L E X - F 樹脂を使用して、カリフォルニア、マイウッドにあるジェミニプラスチクスにて、ブレンドされ、フィルムにプロー成形された。このフィルムを、M a d d o c k 剪断混合チップおよび 0 . 0 3 2 ~ 0 . 0 3 5 " のダイギャップを有する直径 4 インチ環状ダイを有するジェミニフィルムプローエクストルーダ (L / D 2 4 / 1) を使用してプロー成形した。

【0099】

シリカアンチブロックの典型的な量 (すなわち 0 . 1 6 %) を使用したが、実施例 3 の混合設計 (すなわち E C O F L E X 2 0 %) を使用して作ったフィルムについてフィルムの有意なブロックが観察された。しかし、実施例 1 および 2 の E C O F L E X 5 % および 1 0 % のブレンドについてブロッキングは観察されなかった。比較のために、ブレンドしない E C O F L E X および B I O M A X のフィルムを製造した。この非ブレンドの E C O F L E X フィルムは B A S F - E C O F L E X - F 樹脂、および同じ樹脂中 3 0 % のタルクマスター バッチを使用して製造した。この非ブレンドの B I O M A X フィルム (新品および古い品) は 0 . 1 6 % の S i O<sub>2</sub> を含み、一方、非ブレンドの E C O F L E X フィルムは 4 . 5 % のタルクを含んだ。B I O M A X / E C O F L E X ブレンドフィルムおよびコントロール B I O M A X フィルムおよび非ブレンドの E C O F L E X - F フィルムの機械特性を周囲雰囲気条件下で測定した。生成したデータを図 1 ~ 8 に示すチャート 1 ~ 8 に図式的にそれぞれ示す。

30

【0100】

図 1 に示したチャート 1 は、試験した種々のフィルムについて歪み速度対破断時の伸び率 (%) のプロットである。5 0 0 m m / 分にて、新しいおよび古い B I O M A X フィルムの両方について歪み速度は乏しい伸び率を示した。非ブレンドの E C O F L E X フィルムおよび、B I O M A X - E C O F L E X ブレンドから作るフィルムの全ては実験した歪み速度の全てにおいて非ブレンドの B I O M A X フィルムよりかなり良好な伸び率を有した。一方、実施例 3 の 2 0 % の E C O F L E X ブレンド (これらのフィルムは略 8 0 % の B I O M A X (非常に低伸び率を示す) を含むが、) は低歪み速度では非ブレンドの E C O F L E X フィルムに比較して等しいかあるいはより良好な伸び率を示した。

40

50

## 【0101】

図2のチャート2は、500mm/分の一定の歪み速度にて測定したB I O M A X / E C O F L E X ブレンドにおける伸び率(%)対E C O F L E X の割合(%)のプロットを示す。チャート2に示すように、C O F L E X 濃度が増加するのにつれて伸び率が略直線的に改良した。さらに、実施例3の20%のE C O F L E X ブレンドは非ブレンドのE C O F L E X フィルムと同じく良好な伸び率を示した。

## 【0102】

図3に示したチャート3は、1000mm/分の一定の歪み速度にて測定したB I O M A X / E C O F L E X ブレンドにおける伸び率(%)対E C O F L E X の割合(%)のプロットを同様に示す。同様に、E C O F L E X の濃度が10および20%にそれぞれ達するにつれて、B I O M A X / E C O F L E X ブレンドの伸び率において劇的な改良が見られた。この傾向は500mm/分の一定の歪み速度で測定したチャート2におけるデータ程明確ではない。

10

## 【0103】

図4に示したチャート4は、種々のフィルムについて歪み速度対破壊応力のプロットを示す。同様に、非ブレンドのE C O F L E X およびB I O M A X / E C O F L E X ブレンドの全てが実験した歪み速度の全てにおいて非ブレンドのB I O M A X フィルムよりかなり良好な破壊応力を示した。さらに、B I O M A X / E C O F L E X ブレンドは全ての歪み速度にて非ブレンドのE C O F L E X フィルムより良好な破壊応力を示し、これにより非ブレンドのB I O M A X またはE C O F L E X のいずれかよりB I O M A X / E C O F L E X ブレンドの全てが引張強度においてより強いことを示す。

20

## 【0104】

図5に示すチャート5は、500mm/分の一定の歪み速度にて測定した実施例1～3のB I O M A X / E C O F L E X ブレンドにおける破壊応力対E C O F L E X 割合のプロットを示す。E C O F L E X の濃度が増加するにつれて破壊応力の略直線的増加が観察された。さらに、実施例3の20%のブレンドは、非ブレンドのE C O F L E X フィルムの略2倍の破壊応力、および非ブレンドのB I O M A X フィルムの略3倍の破壊応力を有するという驚くべき予期しない結果を示した。

## 【0105】

図6に示したチャート6は、1000mm/分の一定の歪み速度にて測定した実施例1～3のB I O M A X / E C O F L E X ブレンドにおける破壊応力対E C O F L E X の割合のプロットを示す。この歪み速度では、実施例2の10%のE C O F L E X ブレンドは最も高い破壊応力を示し、最大のピーク応力は72MPaであった。

30

## 【0106】

図7および8に示すチャート7および8は、フィルム中のE C O F L E X 濃度の関数として種々のフィルムの水蒸気透過係数(W V P C)をそれぞれプロットした。チャート7では、推定トレンドラインは $7.79 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 / \text{d} / \text{mmHg}$ に基づき、それは非ブレンドのE C O F L E X フィルムについて測定した最も低いW V P Cである。チャート8では、推定トレンドラインは $4.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 / \text{d} / \text{mmHg}$ に基づき、それは非ブレンドのE C O F L E X フィルムについて測定した最も高いW V P Cである。チャート7および8のデータは、実施例1および2の5%および10%のE C O F L E X ブレンドの水蒸気バリヤ特性が本質的に非ブレンドのB I O M A X フィルムと同じであったことを示す。全サンプルについてのW V P CデータをテストメソッドA S T M F 1 2 4 9 - 9 0 に記載の標準法により測定した。

40

## 【0107】

図9に記載のチャート9は、フィルムのE C O F L E X 濃度の関数として種々のフィルムのモジュラスをプロットする。驚くべきことに、B I O M A X およびE C O F L E X を含有するブレンドのモジュラスは非ブレンドのB I O M A X およびE C O F L E X より有意に高い。本発明にしたがって製造されたフィルムの使用法の一つは良好な折れ固定性を有するラップとしてであるため、および折れ固定性の程度がフィルムのモジュラスに関係す

50

ると考えられているため、B I O M A X および E C O F L E X のブレンドは非ブレンドの B I O M A X および E C O F L E X フィルムのそれぞれを超えて優れた折れ固定性を有すると思われる。5 % および 10 % のブレンドが最も高いモジュラスを示す。

【 0 1 0 8 】

実施例 4 - 5

フィルムを以下の混合設計を有する生分解性ポリマーブレンドから製造した。その濃度は全ポリマーブレンドの重量 % で表す。

【 0 1 0 9 】

【表 2】

実施例	Biomax 6926	Ecoflex-F	タルク
4	79.7%	16.7%	3.6%
5	76.7%	16.7%	6.6%

10

【 0 1 1 0 】

このフィルムを、M a d d o c k 剪断混合チップを有する 2 インチバリヤ混合スクリューおよび 0 . 0 3 2 ~ 0 . 0 3 5 " のダイギャップを有する直径 4 インチ環状ダイを有するジェミニフィルムプローエクストルーダ ( L / D 2 4 / 1 ) を使用してプロー成形した。実施例 5 のフィルムは実施例 4 のフィルムより折れ固定性が良好であった。これは実施例 5 において使用したタルク濃度がより高いことに起因していると考えられる。

20

実施例 6

フィルムを以下の混合設計の生分解性ポリマーブレンドから製造した。その濃度は全ポリマーブレンドの重量 % で表す。

【 0 1 1 1 】

【表 3】

ECOFLEX-F	20%
熱可塑的処理可能デンプン	50%
ポリ乳酸	15%
無機充填剤	15%

30

【 0 1 1 2 】

熱可塑性的処理可能デンプン ( Thermoplastically Processable Starch ) をドイツエンメリッヒのBiotec Biologische Nutzverpackungen GmbH & Co., KG ( バイオテック " Biotec " ) から入手した。ポリ乳酸を米国ミシガン州ミッドランドのCargill-Dow Polymer, LLC から入手した。無機充填剤はスイスオーフリンゲンのOMYA、支社Pluess-Staufer AG から入手した炭酸カルシウムであった。

【 0 1 1 3 】

前記ブレンドを製造し、バイオテックのために特別に製造し組み立てた独自の押出ライン熱可塑性デンプン押出 / フィルムプロー成形装置を使用してシートにプロー成形した。特に、押出 / フィルムプロー成形装置はドイツベルスベルグのDr. Collin GmbH により製造された。バイオテックにより使用された装置に類似の押出 / フィルムプロー成形装置の仕様は米国特許第 5 , 5 2 5 , 2 8 1 号明細書に記載する。開示の目的のために、前記特許を特に参照することにより本発明に取り込む。

40

【 0 1 1 4 】

このフィルムは 2 1 5 . 6 5 M P a のモジュラスを有する。したがって、このフィルムは無機充填剤およびポリ乳酸含有の結果として優れた折れ固定性を有する。これは室温では一般に硬く、結晶性ポリマーである。上記のように、P L A は 5 0 ~ 6 0 ° C のガラス転移温度を有する。E C O F L E X および熱可塑的処理可能デンプン ( T P S ) は共に軟質で低ガラス転移温度ポリマーとして作用する。T P S は付加的なポリマーと非常に低水位で

50

混合した場合、-60に近いガラス転移温度を有する。ECOFLEXおよびTPSはブレンドのブロー成形性および可撓性を助ける。さらにTPSは天然のポリマー量を増加させ、フィルムをより生分解性にする。

#### 実施例 7

フィルムを以下の混合設計を有する生分解性ポリマーブレンドから製造した。その濃度は全ポリマーブレンドの重量%で表される。

#### 【0115】

##### 【表4】

熱可塑的処理可能デンプン	30%
BAK 1095	60%
無機充填剤	10%

10

#### 【0116】

熱可塑的処理可能デンプンをバイオテックから入手した。BAK 1095をドイツケルンのバイヤーAGから入手し、それは脂肪族・芳香族ポリエステルアミドであった。無機充填剤はスイスオットリンゲンのOMYA、支社Plusse-Staufer AGから入手した炭酸カルシウムであった。

#### 【0117】

前記ブレンドを製造し、実施例6に記載した独自の熱可塑性デンプン押出/フィルムブロー成形装置を使用してシートにブロー成形した。このフィルムは無機充填剤およびBAK 1095含有の結果として優れた折れ固定性を有した。これは「フィルムグレード」に分類されるが、室温では一般に硬く、結晶性ポリマーである。上記のように、BAK 1095は少なくとも10のガラス転移温度を有するように振る舞う。BAK 1095のガラス転移温度はPLAに比べて比較的低く、フィルムのフィルムブロー成形性および可撓性を損なうことなく、より多くのBAKを含むことが可能である。TPSは軟らかく、低ガラス転移温度ポリマーとして作用し、ブレンドのブロー成形性および可撓性を助ける。また、天然のポリマー量を増加させ、フィルムをより生分解性にする。

20

#### 【0118】

##### 実施例8~12

30

フィルムを、以下の混合設計を有する生分解性ポリマーブレンドから製造した。その濃度は全ポリマーブレンドの重量%で表す。

#### 【0119】

##### 【表5】

実施例	Biomax 6926	Ecoflex-F	タルク	TiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
8	76%	15%	4.5%	4.5%	—
9	85.5%	9.5%	—	5%	—
10	70%	17.5%	—	2.5%	10%
11	66%	16.5%	—	2.5%	15%
12	58%	24%	—	3%	15%

40

#### 【0120】

タルクをコロラド州イングルウッドのLuzenacから入手した。その粒径は3.8ミクロンである。二酸化チタンをオクラホマのオクラホマ市にあるKerr-McGeeChemical LLCから入手した。そのグレードはT R O N O X 4 7 0で、粒径は0.17ミクロンである。カリフオルニア州ルーサンバレイにあるオムニア(Omnia)から入手した。その粒径は2ミクロンである。以下のブレンドをWerner Pfeiderer ZSKツインスクリューエクストルーダーで製造し、Maddock剪断混合チップを有する2インチバリヤ混合スクリューおよび直径4インチダイを具えたGeminiフィルムブロー成形エクストルーダー(L/D 24/1)を使用して

50

シートにフロー成形した。フィルムは全て優れた折れ固定性を有した。実施例 10 ~ 12 のポリマーブレンドをシングルスクリューエクストルーダーおよび 14 インチフラットキヤストフィルムダイ、およびこののようなシステムに普通の通常のニップロールおよびフィルムテイクアップアセンブリを使用してシートに押し出した。また、これらのフィルムの全ては優れた折れ固定性を有した。

#### 【0121】

##### V I . 纏め

結論として、本発明はパッキング材料としての使用に適した強度および可撓性を有するシートおよびフィルムに容易に形成可能な生分解性ポリマーを提供する。

また、基材を容易に閉じ込め封止するために折れたり、シールしたり、その他の操作が可能なシートおよびフィルムに容易に形成可能な生分解性ポリマーを提供する。

#### 【0122】

さらに、本発明は望ましくない自己接着等の問題を回避または最小化しつつ、充分な可撓性を有するシートおよびフィルムに容易に形成可能な生分解性ポリマーを提供する。

さらに、本発明は現存するバイオポリマーに比べて広い温度範囲にわたって高い熱安定性を有するシートおよびフィルムに容易に形成可能な生分解性ポリマーを提供する。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 種々の、非ブレンドおよびブレンドポリマーフィルムに対する破壊時伸び率(%)対加えた歪み速度のプロットを示す。

【図 2】 500 mm / 分の一定の歪み速度における、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの伸び率(%)対フィルム中の ECOFLEX 濃度のプロットを示す。

【図 3】 1000 mm / 分の一定の歪み速度における、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの伸び率(%)対フィルム中の ECOFLEX 濃度のプロットを示す。

【図 4】 種々の非ブレンドおよびブレンドポリマーフィルムに対する破断時応力対加えた歪み速度のプロットを示す。

【図 5】 500 mm / 分の一定の歪み速度における、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの破断時応力対フィルム中の ECOFLEX 濃度のプロットを示す。

【図 6】 1000 mm / 分の一定の歪み速度における、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの破断時応力対フィルム中の ECOFLEX 濃度のプロットを示す。

【図 7】 フィルム内の ECOFLEX 濃度の関数として、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの水蒸気透過係数 (WVPC : Water Vapor Permeability Coefficient) のプロットを示す。推定トレンドラインは非ブレンドの ECOFLEX フィルムに対する測定された最も低い  $WVPC = 7.79 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 / \text{d} / \text{mmHg}$  に基づく。

【図 8】 フィルム内の ECOFLEX 濃度の関数として、種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムの水蒸気透過係数 (WVPC) のプロットを示す。推定トレンドラインは非ブレンドの ECOFLEX フィルムに対する測定された最も高い  $WVPC = 42 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 / \text{d} / \text{mmHg}$  に基づく。

【図 9】 種々の非ブレンドポリマーおよびブレンドポリマーフィルムのモジュラス対フィルム中の ECOFLEX 濃度のプロットを示す。

【図1】

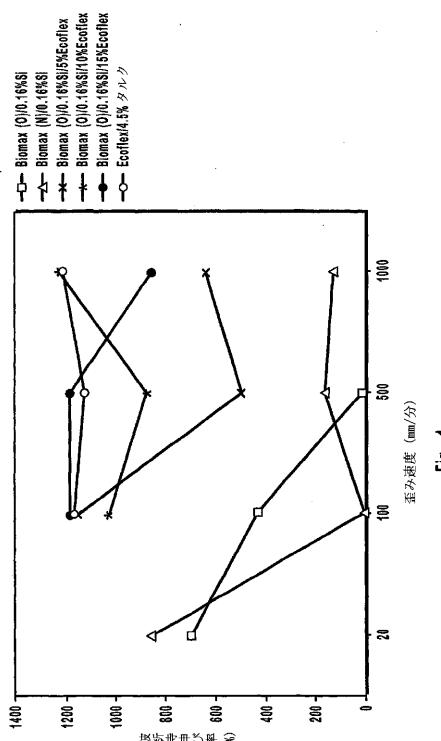


Fig. 1

【図2】

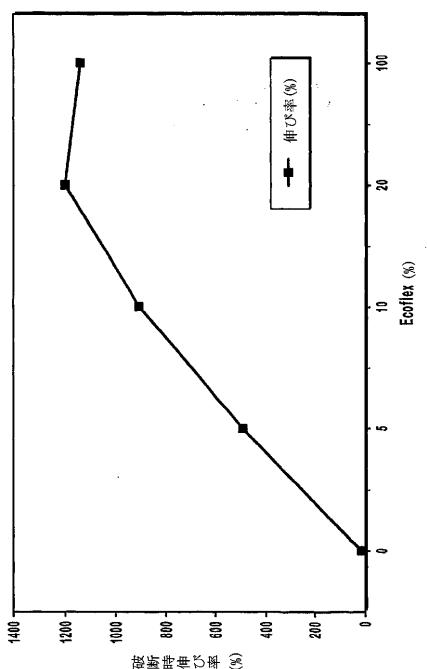


Fig. 2

【図3】

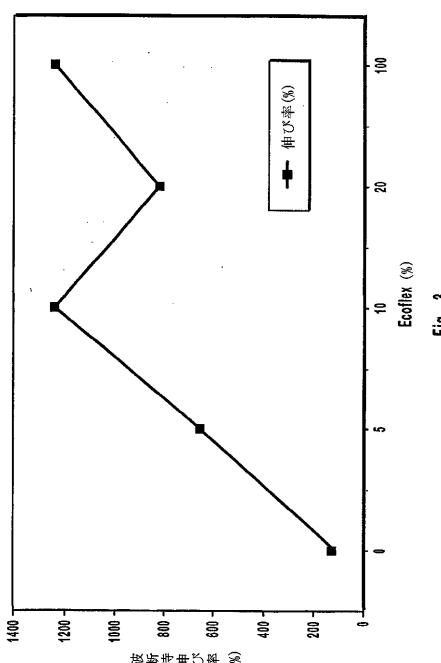


Fig. 3

【図4】

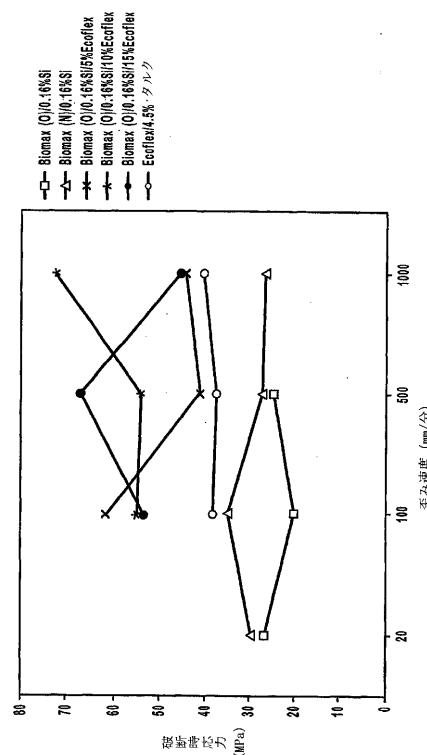


Fig. 4

【図5】

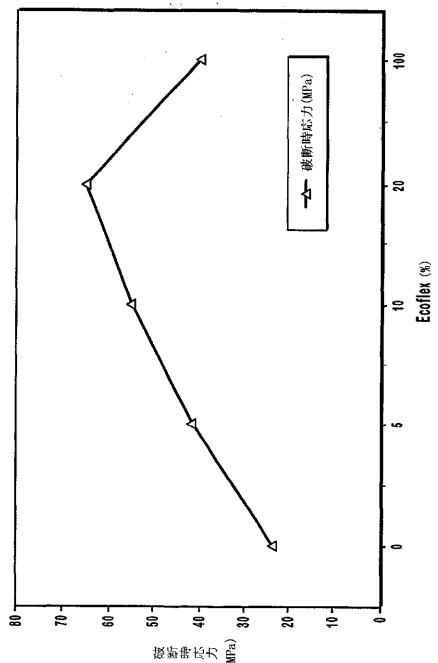


Fig. 5

【図6】

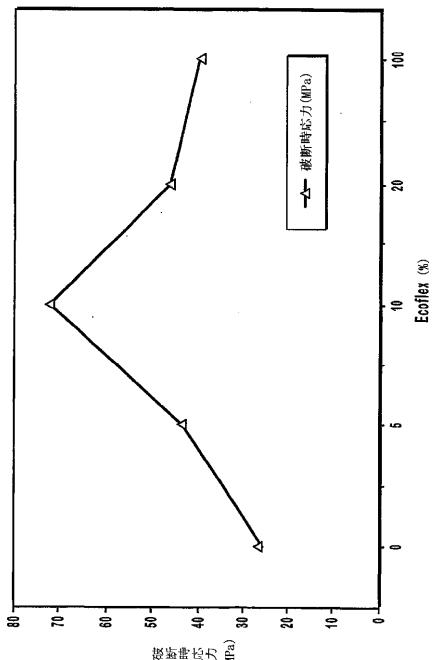


Fig. 6

【図7】

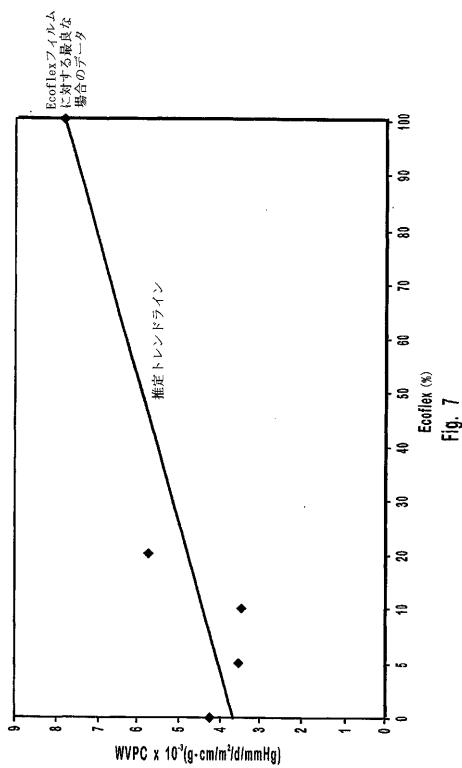


Fig. 7

【図8】

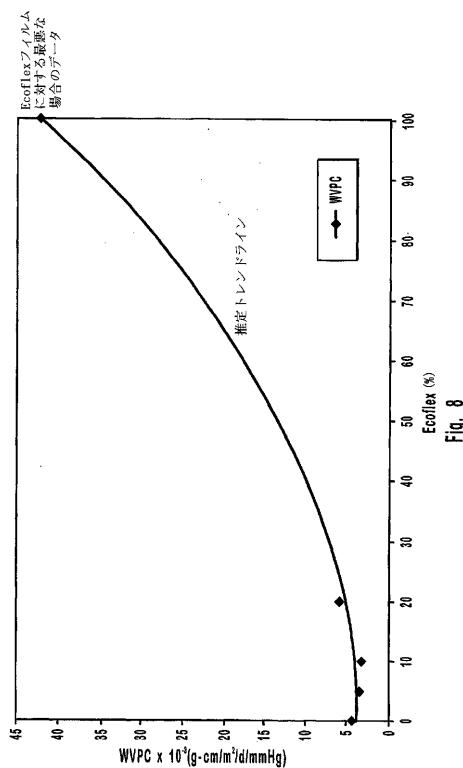


Fig. 8

【図9】

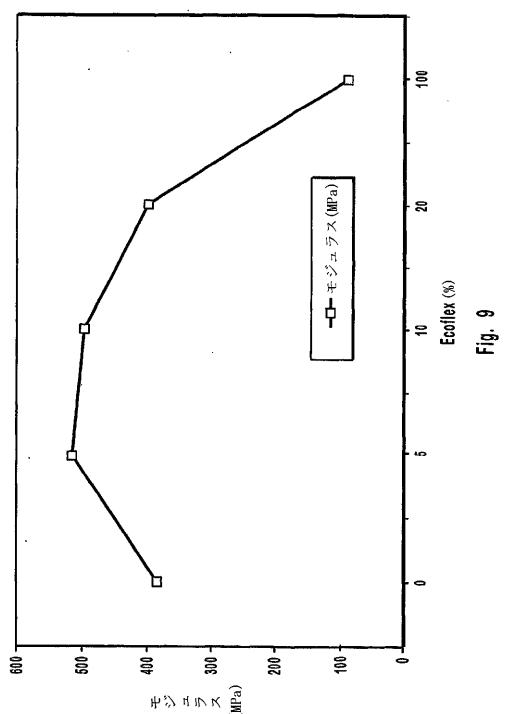


Fig. 9

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

(74)代理人 100134005

弁理士 澤田 達也

(72)発明者 キーシャン ケーマニ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 93110 サンタ バーバラ アマローザ ストリート  
4751

(72)発明者 ハラルド シュミット

ドイツ国 46446 エメリッヒ スプリングシャー ヴェーク 51

(72)発明者 サイモン ケイ ハドソン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 93110 サンタ バーバラ ヴィア ロブラダ 462  
1

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平09-235456 (JP, A)

特開平08-193165 (JP, A)

特開平11-241008 (JP, A)

特開2000-143781 (JP, A)

特表平11-500468 (JP, A)

国際公開第00/036014 (WO, A1)

特開2000-085054 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16