

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-504396

(P2010-504396A)

(43) 公表日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 67/04 (2006.01)	C08L 67/04	Z B P 3 E 0 3 3
C08L 23/08 (2006.01)	C08L 23/08	3 E 0 6 7
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30	3 E 0 8 4
B32B 27/36 (2006.01)	B32B 27/36	3 E 0 8 6
B65D 1/00 (2006.01)	B65D 1/00	A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-529231 (P2009-529231)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成19年9月19日 (2007.9.19)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(85) 翻訳文提出日	平成21年3月19日 (2009.3.19)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/020340	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 國際公開番号	W02008/036334		
(87) 國際公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		
(31) 優先権主張番号	60/845,695		
(32) 優先日	平成18年9月19日 (2006.9.19)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】強化ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物

(57) 【要約】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)とエチレン/酢酸ビニルコポリマーを含む耐衝撃性改良剤とを含む強化ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物が開示される。本組成物を含む包装材料および包装製品もまた開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)とエチレン/酢酸ビニルコポリマーとの総重量を基準として、約90～約99.8重量%のポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物と約0.2～約10重量%のエチレン/酢酸ビニルコポリマーとを含む、またはそれから製造された組成物であって、前記ポリ(ヒドロキシアルカン酸)が6-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシヘプタン酸、またはそれらの2つ以上の組み合わせに由来する繰り返し単位を含む組成物。

【請求項 2】

前記ポリ(ヒドロキシアルカン酸)が、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含む5個以下の炭素原子を有するヒドロキシアルカン酸に由来する繰り返し単位を含む請求項1に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記組成物が約90～約99.8重量%のポリ(ヒドロキシアルカン酸)と約0.2～約10重量%のエチレン/酢酸ビニルダイポリマーを含み、そして

前記ポリ(ヒドロキシアルカン酸)がポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ(ヒドロキシ酪酸)、ポリ(ヒドロキシ-ブチレート-バレート)コポリマー、グリコール酸と乳酸、ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含む

20

請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ダイポリマーが6～28重量%の酢酸ビニル含有率を有する請求項3に記載の組成物。

30

【請求項 5】

前記ダイポリマーが少なくとも29重量%の酢酸ビニル含有率を有する請求項3に記載の組成物。

【請求項 6】

組成物を含むかまたはそれから製造される包装材料であって、前記包装材料がフィルムまたはシートであり、そして前記組成物が請求項1～5のいずれか一項に記載されているようなものである包装材料。

30

【請求項 7】

エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレン酸コポリマーもしくはそのアイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリアミド、アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、不織纖維材料、紙、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含む少なくとも1つの追加の層をさらに含む請求項6に記載の包装材料。

【請求項 8】

包装材料を含む物品であって、前記物品が造形品または成形品であり、前記包装材料が請求項6または7に記載のフィルムまたはシートである物品。

40

【請求項 9】

容器、場合により熱成形容器である請求項8に記載の物品。

【請求項 10】

蓋材用フィルムを含む請求項8に記載の物品。

【請求項 11】

前記物品が熱成形容器であり、請求項10に記載の蓋材用フィルムを含み、そして前記容器が飲料、固形食品、スパイス、香辛料、ペットフード、化粧品、パーソナルケア製品、医薬品、香料、電子部品、工業化学薬品、家庭化学薬品、農薬、医療機器もしくは装置、薬液、燃料、または生物学的物質を含む製品を含む請求項9に記載の物品。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、強化(toughened)ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物およびそれによる製品に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリ乳酸(PLA)などのポリ(ヒドロキシアルカン酸)(PHA)ポリマーは、石油よりもむしろ再生可能な資源から重合させることができ、かつ、コンポスト化可能である。それらは、フィルムとして広範囲の工業的なおよび生物医学的な用途を有する。例えば、特開平9-316310号公報は、PLAと変性オレフィン化合物とを含むポリ乳酸樹脂組成物を開示している。それらの変性オレフィン化合物の例は、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどでグラフトされたエチレン-メタクリル酸グリシジルコポリマー、ならびに無水マレイン酸およびマレイミドでグラフトされたエチレンとアルファ-オレフィンとのコポリマーである。強化PHA組成物もまた、例えば、米国特許出願公開第2005/0131120号明細書、米国特許第5,883,199号明細書、同第6,323,308号明細書、同第6,417,294号明細書、同第6,713,175号明細書、同第6,756,331号明細書、同第6,960,374号明細書、および同第7,078,368号明細書、ならびに欧州特許出願公開第0980894A1号明細書に開示されている。

10

20

【0003】

しかしながら、脆性などの物理的制限は、容易なシートキャスティングおよび熱成形品へのシートのその後のトリミングを妨げる。シート製造プロセスを通して脆いシートを取り扱うことの困難さに加えて、シートからその後に熱成形された物品は、多くの用途向けに十分な韌性を欠くかもしれない。幾つかの強化PHA組成物は、望ましくないことに低い透明性を有する。従って、好ましくは受け入れることができる透明性を維持しながら、良好な韌性を有する様々な物品へ容易に溶融加工されるべき強化組成物を得ることが望ましい。

30

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0004】**

本発明は、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)とエチレン/酢酸ビニルコポリマーとを含むかまたはそれらから製造される強化ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物であって、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)が約90~約99.8重量%組成物中に存在し、そしてエチレン/酢酸ビニルコポリマーが約0.2~約10重量%組成物中に存在し、好ましくは酢酸ビニルがエチレン/酢酸ビニルコポリマーの少なくとも29重量%であり、そしてPHAおよびコポリマーの%が強化組成物の総重量を基準としている組成物を提供する。

【0005】

本発明はまた、本強化組成物を含む包装材料または容器を提供する。

40

【発明を実施するための形態】**【0006】**

コポリマーは、ダイポリマーおよびターポリマーを含む、2つ以上の異なるコモノマーを含有するポリマー、それぞれ2つおよび3つの異なるコモノマーのみを含有するポリマーを意味する。

【0007】

コンポスト化可能なポリマーは、コンポスト化条件下に分解可能であるものである。それらは生物(環形動物)および微生物(細菌、真菌類、藻類)の作用下に分解し、完全な無機化(有酸素条件下での二酸化炭素、メタン、水、無機化合物またはバイオマスへの変換)を高速で達成し、かつ、コンポスト化プロセスと相溶性である。

【0008】

50

生分解性ポリマーは、二酸化炭素、メタン、水、無機化合物またはバイオマスへの分解を受けることができるものであり、その分解で支配的なメカニズムは、利用可能な処分条件を反映する、指定時間での、標準化試験によって測定することができる微生物の酵素作用である。

【0009】

再生可能なポリマーは、生物由来物質を原料へまたは最終再生可能ポリマーへ変換する発酵および他のプロセスによってなど、(数千年または数百万年を要する石油とは異なり)数年内よりも早く補充される、または補充することができる原材料もしくは出発原料を含むかまたはそれから製造されるものである。

【0010】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)ポリマーは通常、生分解性のまたはコンポスト化可能なポリマーである。これらの多くはまた、細菌発酵プロセスによる生産などの、再生可能な資源の処理から入手可能であるか、またはトウモロコシ、サツマイモなどを含む植物から単離される。

【0011】

PHA組成物は、ポリカプロラクトン(PCL)としても知られる、6-ヒドロキシヘキサン酸を含むポリマー、ならびに3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシヘキサン酸および3-ヒドロキシヘプタン酸を含むポリマーを含む、2~7個(またはそれ以上)の炭素原子を有するヒドロキシアルカン酸の重合から製造されたポリマーを含む。5個以下の炭素原子を有するヒドロキシアルカン酸を含むポリ(ヒドロキシアルカン酸)ポリマー、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオナート、2-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシブチレート、4-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバレート、4-ヒドロキシバレートおよび5-ヒドロキシバレートを含むポリマーが注目すべきである。注目に値するポリマーには、ポリグリコール酸(PGA)、ポリ乳酸(PLA)およびポリ(ヒドロキシ酪酸)(PHB)が含まれる。PHA組成物はまた、PHBとPCLとのブレンドなどの、2つ以上のPHAポリマーのブレンドを含む。

【0012】

ポリヒドロキシアルカン酸は、バルク重合によって製造することができる。PHAは、ヒドロキシアルカン酸の脱水・重縮合によって合成されてもよい。PHAはまた、ヒドロキシアルカン酸のアルキルエステルの脱アルコール・重縮合によってか、または相当するラクトンもしくは環状二量体エステルなどの環状誘導体の開環重合によって合成されてもよい。バルク重合は通常、連続プロセスかバッチプロセスかのどちらかを用いて実施される。特開平3-502115号公報は、環状エステルのバルク重合が二軸スクリュー押出機で実施される方法を開示している。特開平7-26001号公報は、ヒドロキシカルボン酸の二分子環状エステルおよび1つ以上のラクトンが開環重合のためにスタティックミキサーを有する連続反応装置に連続的に供給される生分解性ポリマーの重合方法を開示している。特開平7-53684号公報は、ヒドロキシカルボン酸の環状二量体が触媒とともに初期重合工程に供給され、次に多軸混練機からなる後期重合工程に連続的に供給される、脂肪族ポリエステルの連続重合方法を開示している。米国特許第2,668,162号明細書および同第3,297,033号明細書はバッチプロセスを開示している。

【0013】

PHAポリマーにはまた、ポリヒドロキシ-ブチレート-バレート(PHB/V)コポリマーおよびグリコール酸と乳酸とのコポリマー(PGA/LA)などの、2つ以上のヒドロキシアルカン酸を含むコポリマーが含まれる。コポリマーは、ヒドロキシアルカン酸または誘導体と1つ以上の環状エステルおよび/または二量体環状エステルとの触媒共重合によって製造することができる。かかるコモノマーには、グリコリド(1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)、グリコール酸の二量体環状エステル；ラクチド(3,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)；-ジメチル-ブロピオラクトン、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパン酸の環状エステル；-ブチロラクトン、3-ヒドロキシ酪酸の環状エステル；-バレロラクトン、5-ヒドロキシペンタン

10

20

30

40

50

酸の環状エステル； - カブロラクトン、6 - ヒドロキシヘキサン酸の環状エステル、および2 - メチル - 6 - ヒドロキシヘキサン酸、3 - メチル - 6 - ヒドロキシヘキサン酸、4 - メチル - 6 - ヒドロキシヘキサン酸、3, 3, 5 - トリメチル - 6 - ヒドロキシヘキサン酸などのようなそのメチル置換誘導体のラクトン；12 - ヒドロキシドデカン酸の環状エステル；2 - p - ジオキサンノン；ならびに2 - (2 - ヒドロキシエチル) - グリコール酸の環状エステルが含まれる。

【0014】

PHA組成物はまた、1つ以上のヒドロキシアルカン酸モノマーまたは誘導体と、コハク酸、アジピン酸、およびテレフタル酸ならびにエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、および1, 4 - ブタンジオールなどの脂肪族および芳香族二酸およびジオールモノマーを含む、他のコモノマーとのコポリマーを含む。約100の異なるモノマーがPHAコポリマー中へ組み入れられてきた。

10

【0015】

PHAポリマーおよびコポリマーはまた、生物によって製造されてもまたは植物から単離されてもよい。多数の微生物がPHAポリマーの細胞内貯蔵物を蓄積する能力を有する。例えば、PHB/Vは、細菌ラルストニア・ユートロファ(*Ralstonia eutrophpha*)の発酵によって生産してきた。他のPHAタイプの発酵および回収プロセスもまた、アゾトバクター(*Azotobacter*)、アルカリゲネス属(*Alcaligenes latus*)、コマモナス・テストステロン(*Comamonas testosterone*)および遺伝子操作された大腸菌(*E. coli*)ならびにクレブシエラ属(*Klebsiella*)を含む様々な細菌を用いて開発してきた。米国特許第6,323,010号明細書は、遺伝子組み換えの生物から製造された多くのPHAコポリマーを開示している。

20

【0016】

「ポリ(ヒドロキシアルカン酸)」は、それらのホモポリマー、コポリマーおよび上にリストされたブレンドなどの、ヒドロキシアルカン酸およびその混合物を含む任意のホモポリマーまたはコポリマーを含むポリマーまたは組成物を意味する。同様に、ポリグリコール酸、ポリ乳酸またはポリ(ヒドロキシブチレート)などの、具体的なヒドロキシアルカン酸がかかる用語に用いられるとき、この用語には、この用語に用いられるヒドロキシアルカン酸を含むホモポリマー、コポリマーまたはブレンドが含まれる。

30

【0017】

グリコール酸はサトウキビから誘導される。ポリグリコール酸は、グリコリドの開環重合によって合成することができ、ポリグリコリドと呼ばれることがある。

【0018】

PLAには、3,000~1,000,000、10,000~700,000、または20,000~600,000の数平均分子量を有する、ポリ乳酸ホモポリマーならびに乳酸またはその誘導体およびそれらの混合物に由来する少なくとも50モル%の繰り返し単位を含有する乳酸と他のモノマーとのコポリマーが含まれる。PLAは、乳酸またはその誘導体に由来する(例えばそれらによって製造される)少なくとも70モル%の繰り返し単位を含有してもよい。ポリ乳酸ホモポリマーおよびコポリマーは、d - 乳酸、l - 乳酸、またはそれらの混合物から誘導することができる。2つ以上のポリ乳酸ポリマーの混合物を使用することができる。PLAは、「ラクチド」と呼ばれる、乳酸の二量体環状エステルの触媒開環重合によって製造されてもよい。結果として、PLAはまた「ポリラクチド」とも呼ばれる。

40

【0019】

乳酸のコポリマーは典型的には、乳酸、ラクチドまたは別の乳酸誘導体と上記のような1つ以上の環状エステルおよび/または二量体環状エステルとの触媒共重合によって製造される。

【0020】

本組成物は、使用されるPHAおよび耐衝撃性改良剤の総重量を基準として、約90ま

50

たは92重量%の下限から約97、99、99.5、または99.8重量%の上限までの範囲の量でP H Aを含んでもよい。

【0021】

本組成物は、耐衝撃性改良剤または強化剤として少なくとも1つのエチレン／酢酸ビニル(E V A)コポリマーを含む。それは、約0.2、0.5、1または3重量%の下限から約8または10重量%の上限の範囲の量で組成物中に存在することができる。E V Aには、エチレン、酢酸ビニル、およびアクリル酸グリシジル以外の追加のコモノマーに由来する繰り返し単位を含むコポリマーが含まれる。P H AおよびE V Aダイポリマーから本質的になる組成物が注目すべきである。

【0022】

E V Aは好ましくは、約0.01～約20、0.1～約15、0.2～約10、0.5～約5、または0.5～約2.5μmの範囲の粒度を有する。

【0023】

E V Aコポリマー中へ組み入れられる酢酸ビニルコモノマーの相対的な量は、全コポリマーの数重量パーセントから80重量%ほどまでまたは2～80などのさらにより高い、6～29、もしくは少なくとも30(例えば、30～45%もしくは30～80)重量%に変わることができる。酢酸ビニル含有率が46～80%であるE V Aコポリマー(例えば、Levapren(登録商標)で、LANXESS Corporation 111 RIDC Park West Drive, Pittsburgh, PA 15275-1112/USAによって販売されるコポリマー)がある。E V Aコポリマーは場合により、無水マレイン酸またはマレイン酸などの、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性を含む、当該技術分野で周知の方法によって変性されてもよい。E V Aコポリマーは好ましくは、0.1～60、0.5～30、1～20、1～15、または1～10g/10分の、ASTM(米国材料試験協会)D-1238に従って測定される、メルトフローレイトまたはメルトイインデックス(M I)を有する。

【0024】

コモノマー含有率の平均値がある種の特に有用な特性を得るために上に示された範囲内にある、2つ以上の異なるE V Aコポリマーの混合物を本強化組成物に使用することができる。

【0025】

良好な透明性を保持する強化P H A組成物を提供するために、E V A耐衝撃性改良剤は、P H Aの屈折率とうまく適合する屈折率(R I)を有してもよい。例えば、透明なPLAは1.46のR Iを有するので、耐衝撃性改良剤は1.5以下のR Iを有してもよい。韌性および透明性を提供するために、酢酸ビニル含有率は少なくとも29重量%である。

【0026】

本強化P H A組成物は、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解安定剤、帯電防止剤、染料もしくは顔料、フィラー、難燃剤、滑剤、ガラス纖維およびフレークなどの強化剤、加工助剤、粘着防止剤、剥離剤、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含む任意の添加剤をさらに含むことができる。

【0027】

これらの添加剤は、組成物の約40重量%以下、または全組成物の、0.01～15重量%、0.01～10重量%、または0.01～5重量%の量で組成物中に存在してもよい。例えば、本組成物は、約0.5～約5重量%の可塑剤、約0.1～約5重量%の酸化防止剤および安定剤、約3～約40重量%のフィラー、約5～約40重量%の強化剤、約0.5～10重量%のナノ複合材料強化剤、および/または約1～約40重量%の難燃剤を含有してもよい。好適なフィラーの例には、ガラス纖維および沈澱CaCO₃、タルク、ウォラストナイト、またはそれらの2つ以上の組み合わせなどの鉱物が挙げられる。フィラーおよび強化剤は、使用されるとき、小さなサイズのものであることができる。例えば、フィルムは、厚さが50μm未満であってもよく、従って、固体添加剤は望ましくはそれ未満のサイズを有する。フィラーおよび強化剤は、存在するときフィルムの透明性を

10

20

30

40

50

低下させるかもしない。

【0028】

本組成物は、PLAと耐衝撃性改良剤と、場合により、他の材料（例えば、添加剤）とを、それらが肉眼で均一に分散され、そしてフィルム形成時に離層しなくなるまで溶融ブレンドすることによって調製することができる。ブレンドは、当該技術分野で公知の任意の溶融混合法を用いて成分材料を組み合わせることによって得られてもよい。例えば：1)成分材料は、単軸もしくは二軸スクリュー押出機、ブレンダー、混練機、Banburyミキサー、ロールミキサーなどのような溶融ミキサーを用いて均一に混合されて樹脂組成物を得ることができ、または2)成分材料の一部を溶融ミキサーで混合し、成分材料の残りをその後に加え、均一になるまでさらに溶融混合することができる。

10

【0029】

本組成物は、スリットダイを通しての押出、そして得られたフラットシートのカレンダー掛けによってキャストフィルムまたはシートに成形されてもよい。フィルムおよびシートは、1つの比較的小さい寸法と2つの比較的大きい寸法とを有する、ほぼ平面の物品を表すために用いられる。シートはフィルムより厚いと考えられるが、本明細書で用いるところでは、どちらの用語も、任意の具体的な厚さに限定することなく、フィルムおよび/またはシートを表すために同じ意味で用いられる。例えば、しかし、シートは、限定されずに、包装材料およびパッケージを製造するために有用である。

【0030】

シートは、本強化EHA組成物の単一層を含んでもよい（単分子層シート）。あるいはまた、多層フィルムまたはシートは、本強化PHA組成物の層と異なる材料を含む少なくとも1つの追加の層とを含む。

20

【0031】

包装の技術分野で公知の任意のフィルム・グレードポリマー樹脂または材料を用いて多層構造物で追加の層を製造することができる。多くの場合に、多層ポリマーシートは、最外構造層または露出層（abuse layer）と、内層または内部バリア層と、パッケージの意図される内容物と接触し、そして相溶性であり、かつ、任意の必要とされるシールを形成することができる最内層とを含むが、それらに限定されない、少なくとも3つのカテゴリ層を含んでもよい。他の層もまた、これらの層を結び付けるのに役立つ接着層としての機能を果たすために存在してもよい。

30

【0032】

最外構造層または露出層は、本強化PHA組成物から製造されてもよい。追加の構造層は、延伸ポリエステルまたは延伸ポリプロピレンを含んでもよいが、延伸ポリアミド（ナイロン）をまた含むことができる。パッケージが多層構造物の全体厚さを通してシールされるので、この外層はパッケージを製造するために用いられるシーリング温度によって影響を受けないかもしれない。この層は場合により、それがラップまたはラップシールを結び付けることを可能にするようなシール開始温度を有してもよい。この層の厚さは、包装フィルムの剛性を調整するように選択することができ、約10～約60μm、または約50μmの範囲であってもよい。構造層は、例えば、グラビア法を用いる裏刷によって印刷することができる。

40

【0033】

内層は、パウチ内部の製品に影響を及ぼす可能性のある水、酸素、二酸化炭素、紫外線などの電磁放射線、およびメタノールなどの試剤による層を通っての透過速度を下げるための1つ以上のバリア層を含むことができる。かかるバリア層は、溶媒もしくは水性コーティング、真空蒸着、化学蒸着、共押出、押出コーティング、またはそれらの2つ以上の組み合わせなどの様々な方法によって被着することができる。

【0034】

バリア層は、例えば、金属化ポリプロピレンまたはポリエチレンテレフタレート、エチレンビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、アルミ箔、酸化ケイ素（SiO₂）、酸化アルミニウム、芳香族ナイロン、それらの関連コポリマーだけで

50

なくそれらのブレンドまたは複合材料を含むことができる。バリア層厚さは、製品の感受性および所望の保管期間に応じて変わり得る。

【0035】

構造層およびバリア層は組み合わせられて水分および酸素への有効なバリアと、透明性、韌性および穿刺抵抗などの、加工および／または製品の包装に好適なバルク機械的特性とを与えるポリマーの幾つかの層を含むことができる。

【0036】

パッケージの最内層はシーラントである。シーラントは、内容物の味または色に与える影響が最小限であるように、製品によって影響を受けないように、かつ、シーリング条件（液体小滴、グリース、ほこりなど）に耐えるように選択される。シーラントは、最外層の外観がシーリングプロセスによって影響を受けず、かつ、シーリング棒のジョーに粘着しないように、最外層の溶融温度より実質的に下の温度でそれ自体接合する（シールされる）ことができるポリマー層またはコーティングであることができる。本発明に有用な多層包装フィルムに使用される典型的なシーラントには、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、メタロセンポリエチレンなどの、エチレンポリマー、EVA、エチレンとアクリル酸メチルもしくは（メタ）アクリル酸とのコポリマー、またはエチレンと（メタ）アクリル酸とのコポリマーのアイオノマーが含まれる。シーラントにはまた、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルコポリマー、またはポリプロピレンコポリマーが含まれ得る。シーラントは、例えば、ポリマー、粘着付与剤およびフィラーの組み合わせによって剥離可能にことができる。剥離可能なシーラントは、E.I.duPont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, Delaware から入手可能である。シーラント層は典型的には約25～約100μm厚さである。

10

20

30

【0037】

使用に好適なポリアミド（ナイロン）には、脂肪族ポリアミド、非晶質ポリアミド、またはそれらの混合物が含まれる。「脂肪族ポリアミド」は、この用語が本明細書で用いるところでは、脂肪族ポリアミド、脂肪族コポリアミド、およびこれらのブレンドまたは混合物を意味することができる。本発明で用いるために好ましい脂肪族ポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6.6、それらのブレンドおよび混合物である。ポリアミド6.6はBASF AGから商業的に入手可能である。フィルムはさらに、米国特許第5,408,000号明細書、同第4,174,358号明細書、同第3,393,210号明細書、同第2,512,606号明細書、同第2,312,966号明細書、および同第2,241,322号明細書に記載されるものなどの他のポリアミドをさらに含んでもよい。

40

【0038】

シートはまた、部分芳香族ポリアミドを含んでもよい。幾つかの好適な部分芳香族コポリアミドは、例えばDuPontから商業的に入手可能な、非晶質ナイロン樹脂6-I/6-Tである。

【0039】

使用に好適なポリオレフィンは、ポリプロピレンまたはポリエチレンホモポリマーおよびエチレンまたはプロピレンを含むコポリマーから選択される。ポリエチレンは、周知のZiegler-Natta触媒重合（例えば米国特許第3,645,992号明細書および同第4,076,698号明細書を参照されたい）、およびメタロセン触媒重合（例えば、米国特許第5,198,401号明細書および同第5,405,922号明細書を参照されたい）を含む、様々な方法によってならびにフリーラジカル重合によって製造することができる。ポリプロピレンポリマーには、プロピレンホモポリマー。耐衝撃性改良ポリプロピレンおよびプロピレンとアルファ-オレフィンとのコポリマーが含まれる。ポリオレフィンは非常によく知られているので、その説明は簡略にするために省略される。

【0040】

フィルムは、エチレン酢酸ビニルおよびエチレンアクリル酸メチルならびにエチレン（

50

メタ) アクリル酸ポリマーなどのエチレンコポリマーを含む層を含むことができる。

【0041】

酸無水物または酸-変性エチレンおよびプロピレンホモポリマーおよびコポリマーは、ポリマーが互いにうまく接着しないときにポリマーの層の結び付けを向上させるために押出可能な接着層(「結合」層としても知られる)として使用することができ、こうして多層構造物での層間の接着を向上させる。結合層の組成物は、多層構造物で接合される必要がある隣接層の組成物によって決定されるかもしれない。ポリマー分野における当業者は、構造物に使用される他の材料に基づいて適切な結合層を選択することができる。様々な共押出可能な結合層組成物は、例えば、デュポンから商業的に入手可能である。他の結合層は、溶剤塗布ポリウレタン組成物を含む。

10

【0042】

約20~約50モル%のエチレンを有するポリエチレンビニルアルコールは、本明細書での使用に好適であることができる。好適なポリエチレンビニルアルコールポリマーは、例えば、クラレからまたは日本合成から商業的に入手可能である。

【0043】

ポリ塩化ビニリデンは、例えば、Dow Chemicalから商業的に入手することができる。

【0044】

防曇性のためのポリグリセロールエステルなどの表面改質剤、向上した接着および印刷適性のためのコロナまたは火炎処理からなどの表面尖鋭化、低下した摩擦係数のためのシリカ微小球またはシリコーン、帯電防止性のための長鎖脂肪族アミン、および向上したインク接着性のためのプライマーもまた、シートで使用することができる。

20

【0045】

多層フィルムまたはシートは、次の通り共押出によって製造することができる:様々な成分の顆粒が別個の押出機で溶融させられる。溶融ポリマーは、様々な成分の多層を含有する1つの溶融物流れへ別のポリマー溶融物流れを合わせる混合ブロックを通過させられる。溶融物流れは、1つのダイまたはセットのダイへ流れ込んで多層フローとして加工される溶融ポリマーの層を形成する。層状溶融ポリマーの流れは急冷ドラムで急冷されて層状構造物を形成する。

【0046】

フィルムまたはシートはまた、(共)押出、引き続く1つ以上の他の層上への積層によって製造することができる。他の好適な変換技法は、例えば、ローンフィルム(共)押出および(共)押出コーティングである。

30

【0047】

本強化PHA組成物の層とヒートシール層とを含むフィルムまたはシートが注目すべきである。

【0048】

シートはまた、包装材料を提供するために箔、紙または不織繊維材料などの基材に積層されてもよい。積層は、高速(約30~300m/分または約90~240m/分)で移動する基材とPHAフィルムとの間に、それらが冷(チル)ロールと接触するときに接着組成物の溶融カーテンを塗ることを含む。溶融カーテンは、平ダイを通して接着組成物を押し出すことによって形成される。溶液ベースの接着組成物もまた、フィルムを基材に接着させるために使用されてもよい。

40

【0049】

フィルムおよびシートは、容器などの包装材料、パウチおよび蓋、風船、ラベル、不正開封防止バンド、またはフィラメント、テープおよび革ひもなどのエンジニアリング品を製造するために使用することができる。

【0050】

パッケージおよび包装製品は、本組成物、フィルム、および/または上に開示された構造物を含むことができる。パッケージは、包装製品の周りに巻き付けられたフィルムを含

50

んでもよく、場合により他の包装材料を含む。パッケージはまた、例えばヒートシーリングによって結び付けられたフィルムの1つ以上の部分から形成されてもよい。かかるパッケージは、パウチ、パケット、真空スキンパックなどの形態を有してもよい。パウチは、ウェブストックの別個の片をカットし、ヒートシールすることによっておよび／または折り重ねおよびヒートシーリングとカッティングとの組み合わせによってフィルムウェブストックから形成される。管状フィルムは、チューブを横切ってシールすること（横シール）によってパウチに成形されてもよい。他のパッケージには、本明細書に記載されるような強化P H A組成物から製造された蓋材用フィルム付き容器が含まれる。

【0051】

強化P H A組成物はまた、造形品、成形品などを含む、他の形態で提供することもできる。容器および包装材料は、真空または加圧成形によってシートから製造されたトレイ、コップ、キャップ、または蓋を含む様々な形状；未延伸シートの深絞り（すなわち熱成形）によって製造された形状；押出ブロー成形または二軸延伸ブローバリソン（射出延伸ブロー成形）などによって製造された形状；異形押出品；射出成形、圧縮成形または他の成形法によって製造された形状；ならびにシートを折り重ね、そして上部切妻カートンなどのそのエッジをヒートシールすることによって製造された形状のものであることができる。本強化P H A組成物を含む他の容器は、圧搾可能チューブ、パウチまたはボトル；容器の構成要素（キャップ、キャップライナー、蓋、ネジ蓋付き容器、または他のクロージャーなどの）；ワイン、医療流体、粉ミルクなどの液体を計量分配する硬質容器内のバッグまたはパウチ；ならびにプリスターパックの形態にあってもよい。これらの形態の1つでの包装材料は、フィルムについて記載されたものと同じ強化特性を示す。

10

20

30

【0052】

本強化P H A組成物を含むフィルムまたはシートは、パッケージング中に含めることができる造形品へさらに加工することができた。例えば、フィルムまたはシートは熱成形することができた。熱成形品は、材料のシートがトレイ、コップ、缶、バケツ、タブ、ボックスまたはボウルなどの陥凹面を形成する形状を有してもよい。熱成形品はまた、コップ様陥凹が形成されたフィルムを含んでもよい。熱成形フィルムまたはシートは、その中に包装されるべき材料の形状に適合するように造形されてもよい。可撓性フィルムは、記載される通り熱成形されるとき、生じた造形品に幾らかの可撓性を保持する。より厚い熱成形シートは半硬質品または硬質品を提供するかもしれない。熱成形品は、蓋としての機能を果たす熱成形品にシールされるほぼ平面のフィルム（蓋材用フィルム）などの、追加の要素と組み合わせられてもよい。

【0053】

フィルムまたはシートなどの、包装材料はまた、その中の製品に関する情報を消費者に提供するためおよび／またはパッケージの好ましい外観を与えるために包装材料に提供するための例えば、印刷、エンボス化および／または着色によってさらに加工されてもよい。

【0054】

包装することができる製品には、飲料（例えば、炭酸飲料、オレンジジュース、アップルジュース、グレープジュース、他のフルーツジュースおよびミルク）、固形食品（例えば、肉類、チーズ、魚、鶏肉、ナッツ、コーヒー、アップルソースまたは他のソース、シチュー、乾燥果物、食品ペースト、スープおよびスープ濃縮物ならびに他の食用品目）、スパイス、香辛料（例えば、ケチャップ、マスタード、およびマヨネーズ）、ペットフード、化粧品、パーソナルケア製品（例えば、練り歯磨き、髭剃りクリーム、石鹼、シャンプー、ローションなど）、医薬品、香料、電子部品、工業化学薬品または家庭化学薬品（例えば、洗濯洗剤、柔軟剤）、農薬、医療機器および装置、薬液、燃料、ならびに生物学的物質を含む食品および非食品品目が含まれる。

40

【0055】

本強化P H A組成物を含むトレイ、コップ、またはボウルなどの熱成形容器、および強化P H Aを含む、P H A組成物を含む蓋材用フィルムを含むパッケージが注目される。

50

【0056】

かかる容器は、ヨーグルト、ブディング、カスター、ゼラチン、フルーツソース（例えば、アップルソース）、チーズスプレッドおよびディップ、肉類、冷凍もしくは冷蔵食品、乾燥食品（例えば、ヌードルおよび水での再構成用調味料）またはドライスナック（例えば、クッキー、チップスなど）などの製品を包装するために使用されてもよい。

【0057】

フィルムはまた、分解性縫合糸として用いるためのスリットフィルム繊維を提供するために切断されて狭いテープにされ、さらに延伸されてもよい。

【実施例】

【0058】

以下の実施例は例示的であるにすぎず、本明細書に記載されるおよび／または特許請求される本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきでない。

【0059】

使用される原材料

P L A - 1 は、N a t u r e W o r k s (登録商標) 2 0 0 2 D L として商業的に入手可能な約 150 の融点の P L A であった。

E V A - 1 は、28 重量% の酢酸ビニルおよび 3 g / 10 分のメルトインデックス (M I ; A S T M D 1 2 3 8 に従って測定される; 190 / 2.16 kg) を有するエチレン／酢酸ビニルダイポリマーであった。

E V A - 2 は、40 重量% の酢酸ビニル (M I = 5.2 g / 10 分) を有するエチレン／酢酸ビニルダイポリマーであった。

E V A - 3 は、40 重量% の酢酸ビニル (M I = 3 g / 10 分) を有するエチレン／酢酸ビニルダイポリマーであった。

E V A - 4 は、40 重量% の酢酸ビニル (M I = 6 g / 10 分) を有するエチレン／酢酸ビニルダイポリマーであった。

【0060】

比較例 1 および実施例 2 ~ 3

K r u p p W e r n e r & P f l e i d e r e r (W & P) によって製造された 25 mm 38/1 L / D の Z S K - 25 W o r l d L a b 二軸スクリュー押出機を用いて P L A - 1 と耐衝撃性改良剤との溶融ブレンドを調製した。溶融ブレンドの組成を下に示す。各場合に P L A - 1 と耐衝撃性改良剤とを、K - t r o n 減量フィーダを用いて二軸スクリュー押出機のスロートへ同時供給した。全ての場合に P L A - 1 を、40 ~ 45 の設定点温度の乾燥ホッパー中で一晩前もって乾燥させた。2 穴ダイを通って押出機を出た溶融ブレンドを水急冷し、次に急冷ストランドを、S c h e e r ペレタイザーを用いてペレットへカットした。25 mm 二軸スクリュー押出機の典型的な押出機運転条件を表 1 に示す。

比較例 C 1 : 100 % の P L A - 1。

実施例 2 : 95 % の P L A - 1 および 5 % の E V A - 1。

実施例 3 : 95 % の P L A - 1 および 5 % の E V A - 2。

【0061】

10

30

40

表 1

実施例3	設定点	実際
温度制御ゾーン1(バレルゾーン2および3)	215°C	215°C
温度制御ゾーン2(バレルゾーン4および5)	215°C	215°C
温度制御ゾーン3(バレルゾーン6および7)	200°C	201°C
温度制御ゾーン4(バレルゾーン8および9)	200°C	201°C
温度制御ゾーン5(ダイ)	200°C	200°C
スクリュー RPM		205
トルク %		75
ダイ圧力 (MPa)		1.4
溶融温度 °C		212
PLA-1供給速度 (g/分)	285	
EVA-2供給速度 (g/分)	15	
減圧 (mm Hg) ゾーン4		29
ストランドダイ	2穴 (6mm)	
Scheerカッター設定点	20	

10

20

30

【0062】

乾燥ホッパードライヤー中 40 ~ 45 で一晩乾燥させた後、調製ペレットを使用して 19 cm 幅の非晶質シートをキャストした。シートを、5 L / D の溶融混合セクションを有する 3 / 1 圧縮比、シングル - フライトスクリューを備えた 31.75 mm 直径 30 / 1 L / D 単軸スクリュー押出機を用いてキャストした。押出機バレルの端部にブレーカープレート上に 60 / 80 / 60 平方メッシュスクリーンがあった。押出機ダイは、0.76 mm ダイギャップの 203 mm 幅コートハンガー型平フィルムダイであった。押出機は、Wayne Machine (Totowa, New Jersey) によって建造された。ダイから出た溶融ポリマーフィルムは、それが制御された温度の冷却水を充填した 203 mm 幅 × 203 mm 直径の二重胴式スパイラルバッフルキャスティングロール上へキャストされるときに公称 0.8 mm 厚さにドローダウンした。キャスティングロールおよびダイは、Killillion Extruders (Davis Standard, Cedar Grove, New Jersey) によって建造された。押出機条件を表 2 に示す。

【0063】

表 2

押出機条件	設定点	C1 実際	2 実際	3 実際
バーレツゾーン1 °C	215	215	215	215
バーレツゾーン2 °C	215	215	215	215
バーレツゾーン3 °C	215	216	214	215
バーレツゾーン4 °C	215	221	219	217
フィルターブランジ °C	215	215	215	215
アダプター °C	215	215	215	215
ダイ端 °C	215	215	215	215
平ダイ °C	215	215	215	216
フィルターメルト °C		213	211	209
アダプターメルト °C		227	226	226
フィルターパーツ圧力 (MPa)		10.3	9.1	8.8
アダプターパーツ圧力 (MPa)		5.5	4.9	5.2
スクリュー RPM		100	100	99
スクリュー Amps		3.4	3.2	3.0
押出量(g/分)		247	226	未測定
キャストロール cm/分	162	131	131	113
ニップル圧力 (MPa)	0.7	0.6	0.6	0.6
H ₂ O再循環装置温度 (°C)	40	39	41	42
アダプター °C	215	215	215	215

10

20

30

40

【0064】

キャストシートサンプルを使用して Sencorp Systems (Hyannis MA 02601) によって製造されたモデル 810/1 Thermoformer で浅いトレイ (深さ 3 cm、長さ 15 cm、幅 10 cm) を熱成形した。シートサンプル C1 および 2 についての熱成形条件は、190 の上部および底部オープン制御ゾーンの設定点温度を用いた。実施例 3 についての上部および底部オープン設定点温度は 204 であった。各シートを、25 秒真空ドウェル、20 秒圧盤ドウェルおよび 5 秒空気噴出を用いて成形する前に 45 秒間予熱した。

【0065】

周囲温度 (23) での 0.5 mm 厚さの変性 PLA トレイに関する ASTM D3763 に従った Dynatup 耐衝撃性測定値を表 3 に報告する。Dynatup 試験では、1.27 cm 直径先端を有する 45 kg ダーツを用いた。サンプルを、3.2 cm 直径止め輪を用いて所定の位置に固定した。ダーツを 51 cm の高さから落として 3.2 m / 秒の衝撃初速度を与えた。比較例 C1 の 3 つの反復試験片を試験した。実施例 2 の 5 つの反復試験片を試験した。実施例 3 の 4 つの反復試験片を試験した。この試験方法では、ジュール単位での全破壊エネルギーが測定され、より高い数はより良好な強化を示す。

【0066】

100% の PLA-1 (比較例 C1) から製造したトレイは非常に脆く、装置は、ダーツがサンプルを貫通したのでそれへのいかなる測定可能な抵抗も測定することができなかった (-2.7、-2.7 および -2.8 J の負のエネルギー値)。実施例 2 および 3 から製造したトレイは、特に実施例 2 が比較例 C1 より良好な韌性を与えた。

【0067】

表 3

全破壊エネルギー(シュール)		ヘーズ(%)	
実施例		0.5mmトレイ	0.8mmシート
C1	0	4±0.4	6±0.6
2	4.4±1.4	67±1.3	92±4.3
3	0.16±0.04	20±1.2	46±0

【0068】

0.5mm厚さのトレイだけでなく元の0.8mm厚さのキャストシートを使用してヘーズを(ASTM D1003に従って)測定した。ヘーズ試験の結果もまた表3に示す。比較例C1および実施例2の6つの反復試験片を試験した。実施例3の4つの反復試験片を試験した。

10

【0069】

表3で、0.5mm厚さでの値は熱成形トレイに該当し、0.8mm厚さでの値は元のキャストシートに該当した。最も少ないヘーズは、比較例C1、未変性PLAシートで観察された。実施例2は高いヘーズを有した。実施例3から製造したシートおよびトレイは、実施例2より低いヘーズを有し、強化PHA組成物の透明性を向上させるためのより高い酢酸ビニル含有率の効果を示した。(シートまたは熱成形部品に関する)ヘーズと厚さとの間の関係は、熱成形中に有意な結晶化が全く起こらないと仮定すれば線形であろうと見なすことが合理的であるので、より少ないヘーズは、より薄い部品を成形することによって達成することができよう。より少ないヘーズはまた、十分な強化が維持されるという条件で、PHA組成物中により少ない耐衝撃性改良剤を使用することによって達成することができよう。表3の結果は、強化PLAが向上した韌性を与え、そして場合によっては受け入れができる透明性を与えることを例示する。

20

【0070】

比較例2および実施例4~7

シートサンプルを表4に示す。PLA-1ペレットを乾燥ホッパードライヤー中40~45度で一晩乾燥させた。サンプルのこのセットでは、1140gの乾燥PLA-1ポリマーペレットを60gのEVAペレットと、原料をバッグ中で30秒間一緒に振盪することによってブレンドし、その後バッグ内容物を単軸スクリュー押出機のホッパー中へ放出し、ペレットブレンドを次に溶融押し出し、そしてブレンドし、次に0.9mm厚さのシートに成形した。

30

【0071】

表4

組成物/実施例	C2	4	5	6	7
PLA-1(gm)	1200	1140	1140	1140	1140
EVA-1(gm)	0	60	0	0	0
EVA-2(gm)	0	0	60	0	0
EVA-3(gm)	0	0	0	60	0
EVA-4(gm)	0	0	0	0	60

40

【0072】

シートを上に開示された通りキャストした。押出機条件を表5に示す。

【0073】

表5

押出機条件	設定点	C2	4	5	6	7
バーレルゾーン1 °C	215	215	215	215	215	215
バーレルゾーン2 °C	215	215	215	215	215	215
バーレルゾーン3 °C	215	215	215	215	215	215
バーレルゾーン4 °C	215	215	215	215	215	215
フィルターフランジ °C	215	215	215	215	215	215
アダプター °C	215	215	215	215	215	215
ダイ端 °C	215	215	215	215	215	215
フィルターメルト °C		209	210	209	209	210
アダプターメルト °C		229	228	227	228	228
フィルター圧力 (MPa)		11.2	11	10.6	10.6	10.3
アダプター圧力 (MPa)		5.9	6.1	5.9	6.2	6.1
スクリュー RPM		100	100	100	100	100
スクリュー Amps		3.2	3.1	3.1	3.1	3.2
キャストロール cm/分		131	125	125	125	125
ニップル圧力 (MPa)	0.6	未報告	未報告	未報告	未報告	未報告
H ₂ O再循環装置温度 (°C)		未報告	40	40	35	40

10

20

30

40

50

【0074】

キャストシートサンプルを使用して、シートサンプル C 2 および 4 ~ 7 についての熱成形条件が 176 の上部および底部オープン制御ゾーンの設定点温度を用いたことを除いて上に開示された通り浅いトレイを熱成形した。

【0075】

Dynatup 耐衝撃性測定は、平均値および標準偏差が 4 つの反復試験片の試験をベースとしていることを除いて上に開示されたのと同様に実施した。

【0076】

100% の PLA - 1 (比較例 C 2) および 95 重量 % の PLA - 1 と 5 重量 % の EVA - 2 とから製造したトレイは非常に脆く、装置は、ダーツがサンプルを貫通したのでそれへのいかなる測定可能な抵抗も測定することができなかった。実施例 4 および 7 から製造したトレイは、比較例 C 2 より良好な韌性を与えた。実施例 6 (5 重量 % の EVA - 3) から製造したトレイは、他の実施例トレイより著しく向上した韌性を有した。

【0077】

表 6

実施例	全破壊エネルギー(ショック)		ヘーズ (%)
	0.7mmトレイ	0.9mmシート	
C2	0	7.5±1	9.6、10.0
4	0.43±0.1	57±2	87、89
5	0	24±2	41、38
6	2.6±0.9	29±3	55、56
7	0.61±0.4	30±6	56、51

【0078】

0.7mm 厚さのトレイだけでなく元の 0.9mm 厚さのキャストシートを使用してヘーズおよび結果 (表 6 ; トレイについては 4 つの反復試験片ヘーズ測定およびシートについては 2 つの測定に関する平均値および標準偏差) を測定した。表 6 で、0.7mm 厚さでの値は熱成形トレイに該当し、0.9mm 厚さでの値は元のキャストシートに該当した。最も少ないヘーズは、比較例 C 2 、未変性 PLA シートで観察された。5 重量 % の EVA - 1 を含有した実施例 4 は高いヘーズを有した。実施例 5 、 6 および 7 から製造したシートおよびトレイは、実施例 4 より低いヘーズを有し、強化 PHA 組成物の透明性を向上

させるためのより高い酢酸ビニル含有率の効果を示した。（シートまたは熱成形部品に関する）ヘーズと厚さとの間の関係は、熱成形中に有意な結晶化が全く起こらないと仮定すれば線形であろうと見なすことが合理的であるので、より少ないヘーズはより薄い部品を成形することによって達成することができよう。より少ないヘーズはまた、十分な強化が維持されるという条件で、P H A 組成物中により少ない耐衝撃性改良剤を使用することによって達成することができよう。表 5 の結果は、P L A への 5 重量 % の少なくとも 3 M I の E V A 、好ましくは少なくとも 4 0 重量 % の酢酸ビニルコモノマーの添加が向上した韌性を与えることができ、そして場合によっては受け入れができる透明性を与えることを例示する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/020340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L67/04 B65D81/00

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)
C08L B65D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 83/02898 A (HEXCEL CORP [US]) 1 September 1983 (1983-09-01) claims 1,2	1,4,5
Y	claims 1,2	2,3
X	US 5 866 634 A (TOKUSHIGE YUJI [JP] ET AL) 2 February 1999 (1999-02-02) column 1, line 6 - line 8 column 1, line 22 table 1 claims 1,6	1,4-6
Y	example 1 claims 1,6	2,3
		-/-

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 document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt 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 4 February 2008	Date of mailing of the international search report 04.04.2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/020340

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/059031 A (DU PONT [US]; FLEXMAN EDMUND ARTHUR [US]) 30 June 2005 (2005-06-30) page 3, line 5 - line 18 page 8, line 16 - line 18 example 8 claim 1	1,4,5
Y	page 3, line 5 - line 12	2,3
A	WO 2005/066042 A (CRYOVAC INC [US]; HAVENS MARVIN RUSSELL [US]; VE SPEER DREW [US]) 21 July 2005 (2005-07-21) page 1, line 5 - line 12 examples 11,12,15,16 claim 1	6-11
A	US 2005/123744 A1 (MOHANTY AMAR K [US] ET AL) 9 June 2005 (2005-06-09) paragraph [0001] - paragraph [0003] claims 1,5,70	6-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/020340

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 2-11 (partly) because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 2-11 (partly)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2007/ 020340

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 2-11(partly)

There exists an inconsistency between claims 1 and 2 (and the corresponding parts of claims 3-11) for the following reason: claim 1 is directed to a composition comprising 90-99.8 wt% of a poly(hydroxyalkanoic acid) composition and 0.2-10 wt% of an ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), wherein the poly(hydroxyalkanoic acid) comprises repeat units derived from 6-hydroxyhexanoic acid, 3-hydroxhexanoic acid, 4-hydroxyhexanoic acid, 4-hydroxyheptanoic acid, or combinations thereof, whereas claim 2 is directed to a composition comprising 90-99.8 wt% of a poly(hydroxyalkanoic acid) composition and 0.2-10 wt% of an ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), wherein the poly(hydroxyalkanoic acid) comprises repeat units derived from hydroxyalkanoic acids having five or fewer carbon atoms (especially, polylactic acid as used in all examples). Therefore, it is unclear what is claimed by the application, contrary to Article 6 PCT and, thus, the search is restricted to the subject-matter of claim 1 and that parts of claims 2-11, which correspond to claim 1.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

International Application No. PCT/ US2007/ 020340

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 2-11 (partly)

A composition comprising 90-99.8 wt% of a poly(hydroxyalkanoic acid) composition and 0.2-10 wt% of an ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), wherein the poly(hydroxyalkanoic acid) comprises repeat units derived from 6-hydroxyhexanoic acid, 3-hydroxhexanoic acid, 4-hydroxyhexanoic acid, 4-hydroxyheptanoic acid, or combinations thereof.

2. claims: 2-11(partly)

A composition comprising 90-99.8 wt% of a poly(hydroxyalkanoic acid) composition and 0.2-10 wt% of an ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), wherein the poly(hydroxyalkanoic acid) comprises repeat units derived from hydroxyalkanoic acids having five or fewer carbon atoms.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/020340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8302898	A 01-09-1983	DE	3367522 D1	02-01-1987
		DK	479283 A	18-10-1983
		EP	0102369 A1	14-03-1984
		ES	8406884 A1	16-11-1984
		LU	83972 A1	02-09-1983
US 5866634	A 02-02-1999	NONE		
WO 2005059031	A 30-06-2005	CN	1894338 A	10-01-2007
		EP	1697463 A1	06-09-2006
		JP	2007514042 T	31-05-2007
		KR	20060134948 A	28-12-2006
WO 2005066042	A 21-07-2005	EP	1699710 A2	13-09-2006
US 2005123744	A1 09-06-2005	US	2005136259 A1	23-06-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 6 5 D 1/26 (2006.01)	B 6 5 D 1/26	Z 4 J 0 0 2
B 6 5 D 71/08 (2006.01)	B 6 5 D 71/08	C 4 J 2 0 0
B 6 5 D 77/00 (2006.01)	B 6 5 D 77/00	B
B 6 5 D 77/20 (2006.01)	B 6 5 D 77/20	L
B 6 5 D 53/04 (2006.01)	B 6 5 D 53/04	Z
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
B 6 5 D 65/46 (2006.01)	B 6 5 D 65/46	
C 0 8 L 101/16 (2006.01)	C 0 8 L 101/16	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 スマイリー ベンジャミン アンドリュー

カナダ ケイ7エム 3エヌ7 オンタリオ キングストン モンゴメリー ブールヴァード 2
1

(72)発明者 ウラドニシェック ジュリアス

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19342 グレン ミルズ クリーク ロード 84シー

F ターム(参考) 3E033 AA10 BA13 BB04

3E067 AB26 AB81 BA10A EA06 FA01

3E084 BA01 BA09 CC08 HC08

3E086 AB01 AD23 BA04 BA13 BA15 BA19 BB22 BB85 BB90 CA01

CA11 CA27 CA28 CA29 CA31

4F100 AA19B AA20B AB10B AK19B AK21B AK41A AK41B AK46B AK68A AK68B

AK69B AL05A BA02 DG06B DG10B DG15B GB15 GB16 JC00

4J002 BB062 CF181 GG01 GG02

4J200 AA04 BA12 CA01 CA03 DA17 EA07 EA09