

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-538354

(P2022-538354A)

(43)公表日 令和4年9月1日(2022.9.1)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/02 (2006.01)	C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/04 (2006.01)	C 0 8 L 67/04	Z B P
C 0 8 K 5/3472(2006.01)	C 0 8 K 5/3472	
C 0 8 K 5/098(2006.01)	C 0 8 K 5/098	
C 0 8 K 5/49 (2006.01)	C 0 8 K 5/49	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-577934(P2021-577934)	(71)出願人	505273154
(86)(22)出願日	令和2年6月30日(2020.6.30)		ノーザン テクノロジーズ インターナシ ョナル コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和4年1月24日(2022.1.24)		アメリカ合衆国ミネソタ州55014サ ークル・パインズ・ウッドランド・ロー ド4201
(86)国際出願番号	PCT/US2020/040277	(74)代理人	100127926
(87)国際公開番号	WO2021/003146		弁理士 結田 純次
(87)国際公開日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(74)代理人	100140132
(31)優先権主張番号	62/870,208		弁理士 竹林 則幸
(32)優先日	令和1年7月3日(2019.7.3)	(72)発明者	マヒン・シャーラリ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国ミネソタ州55127. ノース・オークス・スコッチ・バイン・ コート13
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	イク・ハウ・ウン
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性V C I 包装組成物

(57)【要約】

通気性のある生分解性揮発性腐食防止剤ポリエステル組成物は、1種またはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルおよび/または1種もしくはそれ以上の生分解性ランダムコポリマーポリエステルと、1種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤(V C I)と、1種またはそれ以上のフィラーとを含み、前記組成物はポリエチレンよりもより高い水蒸気透過率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

生分解性揮発性腐食防止剤ポリエステル組成物であって、

1 種もしくはそれ以上の生分解性ランダムコポリマーポリエステルおよび / または 1 種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルと ;

前記 1 種もしくはそれ以上の生分解性コポリマーポリエステルおよび / または前記 1 種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルの合計 100 重量部に基いて、約 0.1 重量% から約 10 重量% の 1 種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤と ;

前記 1 種もしくはそれ以上の生分解性コポリマーポリエステルおよび / または前記 1 種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルの 100 重量部に基いて、約 3

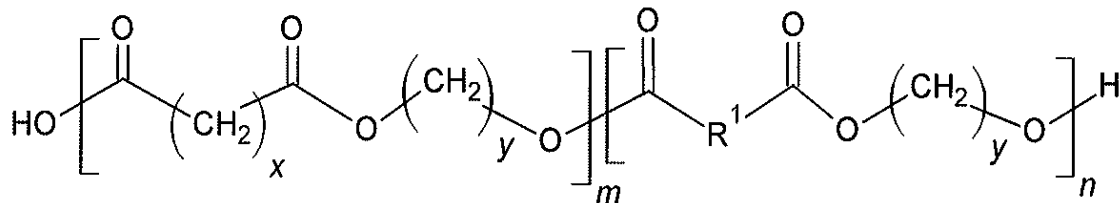
重量部から約 53 重量部の少なくとも 1 種のフィラーと

【請求項 2】

前記 1 種またはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルは、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリグリコリド、ポリヒドロキシアルカノエート、またはこれらの任意の組み合わせを含み、

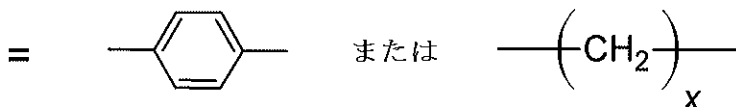
前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルは、次式 :

【化 1】



[式中、R¹ は独立して

【化 2】



を含み、

x は、独立して、約 2 から約 10 の整数、または約 3 4 (脂肪酸二量体) であり、y は独立して、2 から約 8 の整数である]

を有するランダムコポリマーポリエステルであり ;

前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの重量平均分子量は、約 80,000 から約 175,000 であり、前記 1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルの重量平均分子量は、約 100,000 から約 175,000 である、

請求項 1 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤。

【請求項 3】

前記揮発性腐食防止剤は、トリアゾールまたはその誘導体、安息香酸塩、カルバミン酸塩、リン酸塩、無機亜硝酸塩またはアルカリ金属亜硝酸塩を含むアルカリ酸塩と ; 脂肪酸カルボン酸またはジカルボン酸のアルカリ金属塩とのうちの 1 種またはそれ以上を含み ;

前記 1 種またはそれ以上のフィラーは、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、クレーもしくはパライト、またはそれらの任意の組み合わせを含む、

請求項 2 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤。

【請求項 4】

前記組成物がブレンドである場合、前記 1 種またはそれ以上のホモポリマーおよび前記

1種またはそれ以上のコポリマーの総量に基づいて、前記1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルは約5重量%から約50重量%であり、前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの量は約50重量%から約95重量%であり；

前記1種またはそれ以上のフィラーの量は、前記1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの合計100重量部に基づいて、約5重量部から約33重量部であり、

前記1種またはそれ以上の腐食防止剤の量は、1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの総量に基づいて、約0.3重量%から約5重量%である、

請求項3に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

10

【請求項5】

前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの重量平均分子量は約90,000から約150,000であり、

前記1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルの重量平均分子量は約125,000から約140,000である、

請求項4に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項6】

前記ホモポリマーポリエステルは前記ポリラクチドであり、

前記1種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤は亜硝酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール、オクタン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、安息香酸、ソルビン酸、またはそれらの任意の組み合わせを含み；

20

前記フィラーはタルクを含む、

請求項5に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項7】

前記1種またはそれ以上のポリラクチドホモポリマーの量は約15重量%から約30重量%であり、

前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの量は約70重量%から約85重量%であり、

前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルは、コハク酸に由来しない繰り返し単位を有する、

30

請求項6に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項8】

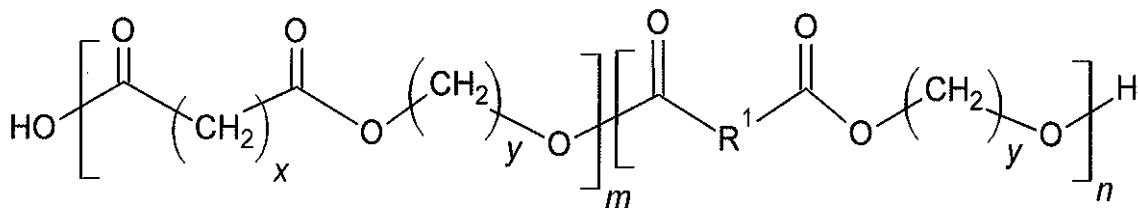
前記ポリエステルは、前記生分解性コポリマーポリエステルのうちの1種またはそれ以上を含む、請求項1に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項9】

前記1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルは前記コポリマーポリエステルであり、

前記コポリマーポリエステルは、次式：

【化3】

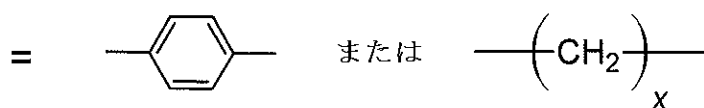


40

[式中、R¹は独立して

50

【化 4】



を含み、

x は、独立して、約 2 から約 10 の整数、または約 3 4（脂肪酸二量体）であり、y は独立して、2 から約 8 の整数である]

を有し；

前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの重量平均分子量は、約 80,000 から約 175,000 である、

請求項 8 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

10

【請求項 10】

前記揮発性腐食防止剤は、トリアゾールまたはその誘導体、安息香酸塩、カルバミン酸塩、リン酸塩、無機亜硝酸塩またはアルカリ金属亜硝酸塩を含むアルカリ酸塩と；脂肪族カルボン酸またはジカルボン酸のアルカリ金属塩とを含み、

前記 1 種またはそれ以上のフィラーは、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、クレームしくはパライト、またはそれらの任意の組み合わせを含む、

請求項 9 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

20

【請求項 11】

前記 1 種またはそれ以上のフィラーの量は、前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの合計 100 重量部に基いて、約 5 重量部から約 33 重量部であり；

前記 1 種またはそれ以上の腐食防止剤の量は、前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの総量に基いて、約 0.3 重量% から約 5 重量% である、

請求項 10 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項 12】

前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの重量平均分子量は約 90,000 から約 150,000 である、請求項 11 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項 13】

前記 1 種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤は、亜硝酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール、オクタン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、安息香酸、ソルビン酸、またはそれらの任意の組み合わせを含み；

前記フィラーはタルクを含む、

請求項 12 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

30

【請求項 14】

前記 1 種またはそれ以上のコポリマーポリエステルは、コハク酸に由来しない繰り返し単位を有する、請求項 13 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項 15】

前記ポリエステルは、前記 1 種またはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルを含む、請求項 1 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

40

【請求項 16】

前記 1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルは、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリグリコリド、ポリヒドロキシアルカノエート、またはそれらの任意の組み合わせを含み；

前記 1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルの重量平均分子量は、約 100,000 から約 175,000 である、

請求項 15 に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項 17】

50

前記揮発性腐食防止剤は、トリアゾールまたはその誘導体、安息香酸塩、カルバミン酸塩、リン酸塩、無機亜硝酸塩またはアルカリ金属亜硝酸塩を含むアルカリ酸塩と；脂肪族カルボン酸またはジカルボン酸のアルカリ金属塩とを含み、

前記１種またはそれ以上のフィラーは、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、クレー、もしくはバライト、またはそれらの任意の組み合わせを含む、

請求項１６に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項１８】

前記１種またはそれ以上のフィラーの量は、前記１種またはそれ以上のホモポリマーポリエステル合計１００重量部に基づいて、約５重量部から約３３重量部であり；

前記１種またはそれ以上の腐食防止剤の量は、前記１種またはそれ以上のホモポリマーポリエステル総量に基づいて、約０．３重量％から約５重量％である、

請求項１７に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項１９】

前記１種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルの重量平均分子量は約１２５，０００から約１４０，０００である、請求項１８に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【請求項２０】

前記ホモポリマーポリエステルは前記ポリラクチドであり、

前記１種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤は、亜硝酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール、オクタン酸、４-ヒドロキシ安息香酸、安息香酸、ソルビン酸、またはそれらの任意の組み合わせを含む；

前記フィラーはタルクを含む；

前記１種またはそれ以上のポリラクチドホモポリマーはコハク酸に由来する繰り返し単位を有さない、

請求項１９に記載の生分解性揮発性腐食防止剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

通気性のある生分解性揮発性腐食防止剤組成物は、１種もしくはそれ以上の揮発性腐食防止剤（ＶＣＩ）と共に１種もしくはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび／または１種もしくはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルを含む生分解性ポリエステル組成物、ならびに組成物の様々な物理的性質を予想外に改善する少なくとも１種またはそれ以上のフィラーを含む。前記１種またはそれ以上のＶＣＩの総量は、一般に、前記フィラーを除くすべての生分解性ポリエステルの総重量に基づいて、約０．１重量％から約１０重量％である。

【背景技術】

【０００２】

往々にして地下水を汚染し、かつ／または危険化合物および／または有毒化合物を地下水へ流入させる土地のごみ投棄場、ごみ置き場、地方自治体や政府のごみ投棄場に堆積する廃プラスチックやポリマーの量が増え続けているため、この世の中では生分解性組成物が切実に要求されている。海洋では、廃棄物の量が増えることは、それを食べ、しばしばそこで死ぬ魚や哺乳類にとって危険であることが証明されており、それによって重要な食料源が失われている。環境要素が金属部品と接触すると腐食を引き起こすため、包装は腐食防止の不可欠な部分であるけれども、出荷物が到着した後、ほとんどがＬＤＰＥおよびＬＬＤＰＥ薄膜でできている包装は廃棄が必要となる。それなのに、多くのリサイクル施設はＬＤＰＥおよびＬＬＤＰＥで作られた柔軟な包装を受け入れない。したがって、この包装材料は、最後には埋立処分などになっている。現在の消費者の意識を考慮すると、プラスチックのフットプリントを減らすように企業に求める圧力はますます高まっており、その方法の１つは、製品の貯蔵寿命やその他の要因により、生分解性材料を使用できると

10

20

30

40

50

ころで、金属の包装に生分解性バッグを使用することである。

【0003】

Cortec Corporationの特許文献1は、ポリエチレン、デンブン、ポリ乳酸または他の適切なポリエステルなどのポリエステルのポリマー樹脂を主成分とする生分解性樹脂製品に関する。アミン塩、安息香酸アンモニウム、トリアゾール誘導体、トールオイルイミダゾリン、アルカリ金属モリブデン酸塩、アルカリ二塩基酸塩類、およびそれらの混合物から選択された粒子状気相腐食防止剤が樹脂と混合され、ポリマー樹脂の1重量%から3重量%の間の範囲の量で存在する。

【0004】

Cortec Corporationの特許文献2は、デンブン、ポリ乳酸およびポリカプロラク톤のポリエステルのポリマー樹脂を主成分とする生分解性樹脂製品に関する。アミン塩、安息香酸アンモニウム、トリアゾール誘導体、トールオイルイミダゾリン、アルカリ金属モリブデン酸塩、アルカリ二塩基酸塩類、およびそれらの混合物から選択された粒子状気相腐食防止剤が樹脂と混合され、ポリマー樹脂の1重量%から3重量%の間の範囲の量で存在する。

10

【0005】

Cortec Corporationの特許文献3は、デンブン、ポリ乳酸または他の適切なポリエステルなどのポリエステルのポリマー樹脂を主成分とする生分解性樹脂製品に関する。アミン塩、トリアゾール誘導体、アルカリ二塩基酸塩類およびそれらの混合物から選択された粒子状気相腐食防止剤が樹脂と混合され、ポリマー樹脂の1重量%から3重量%の間の範囲の量で存在し成形品に成形される。

20

【0006】

Cortec Corporationの特許文献4は、ポリ乳酸と適切な生分解性ポリマー樹脂とのブレンドされた製品を含む、生分解性バッグに成形可能な生分解性フィルムに関する。ブレンドされた製品は、約5重量%から約50重量%のポリ乳酸を含む。

【0007】

Purac Biochem B.V.の特許文献5は、ポリ-D-乳酸(PDLA)ポリマーとポリ-L-乳酸(PLLA)ポリマーを含む組成物に関する。それはまた、型を加熱する工程と、ポリ-D-乳酸(PDLA)ポリマーおよびポリ-L-乳酸(PLLA)ポリマーを含む組成物を型に供給する工程と、を含む成形部品の製造方法に関する。それはさらに、射出成形、熱成形および/またはフィルムブローイングで使用するためのポリ-D-乳酸(PDLA)ポリマーおよびポリ-L-乳酸(PLLA)ポリマーを含む組成物に関する。それはまた、ポリ-D-乳酸(PDLA)ポリマーおよびポリ-L-乳酸(PLLA)ポリマーを含む組成物を加熱することによって得ることができる組成物に関する。

30

【0008】

Northern Technologies International Corporationの特許文献6は、均一に分散している高充填量の粒子状フィラーを含有する少なくとも1種の生分解性熱可塑性ポリマーのブレンドを含む生分解性熱可塑性ポリマーのマスターバッチ組成物に関する。生分解性熱可塑性ポリマーの量は、1種の生分解性ポリマーおよび少なくとも1種のフィラーの総量に基づいて、一般に、約25重量%から約50重量%であり、また、フィラーの量は、約75重量%から約50重量%である。フィラーの均一な分散は、フィラーの小さな粒子を生分解性ポリマーの溶融物に添加し、特殊なスクリー形状の高せん断装置を使用してブレンドすることによって得られる。その後、マスターバッチ組成物は、追加の生分解性熱可塑性ポリマーと物理的にブレンドされ、押出成形されて、ブローフィルムおよび流延フィルム、成形品などの最終製品になる。このマスターバッチ多段階手法により、同量の生分解性熱可塑性ポリマーとフィラーをワンステップブレンドしその後熱成形して最終製品にするよりも、物理的特性が向上し、廉価な製品が得られる。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第6,028,160号

【特許文献2】米国特許第6,156,929号

【特許文献3】米国特許第6,617,415号

【特許文献4】米国特許第6,984,426号

【特許文献5】米国特許出願公開第2014/0235777号

【特許文献6】米国特許第8,008,373号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明の一態様は、上記の汚染の問題および/または毒性の問題を軽減することである。別の態様は、産業用堆肥化施設での材料の適時の堆肥化の可能性を評価するEN13432およびASTM D6400に合格できるフィルムの形状の組成物を提供することである。この組成物は、上記の製品とは異なり、PEと比較して優れた機械的特性と揮発性腐食抑制特性を備えているため、腐食緩和の分野でPE系の材料を真に置き換えることができる。本発明の別の重要な態様は、機械、工具、および金属部品を含む様々な商品の腐食を効果的に防止する生分解性VCI包装組成物を提供することである。腐食に不可欠な成分の1つは水であるので、VCIを含む包装材料などのVCI包装組成物の水蒸気透過率(WVTR)が低いほど、腐食抑制が向上すると一般に信じられている。しかし、我々の結果は、生分解性バッグのWVTRがPEバッグよりも高いにもかかわらず、生分解性ポリエステル製のプラスチックバッグの形状などの生分解性組成物は、同じ量のVCIを含む場合に、ポリエチレン(PE)バッグよりも優れた性能を発揮することを示している。亜硝酸ナトリウム、カルボン酸の塩類、またはアンモニウム塩類などのVCI化学物質は、水と反応してVCIを放出し、したがって、より多くの水分がより速くバッグを透過する場合、より多くのVCI化学物質がより短い期間で活性化され、化学物質は水蒸気透過率のより低いバッグよりも早く金属の表面に到達するはずである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

フィラーを含む本発明のVCI包装組成物は、改善された通気性、増加した水蒸気透過率(WVTR)、押出装置における改善された加工性、より少ないブロッキングを示し、これによりこの材料で作られたバッグをより容易に開けること、製品の機械的特性を犠牲にすることなく低コストとすること、同じ量と種類のVCIを含むがフィラーを含まない組成物よりも優れた耐食性があることを可能にする。

30

【0012】

本発明のこれらおよび他の態様は、PLAおよび/または芳香族脂肪族ポリエステルコポリマーと1種またはそれ以上のVCI化合物および1種またはそれ以上のフィラーとのブレンドを利用することによって達成される。

【0013】

生分解性揮発性腐食防止剤ポリエステル組成物は、1種もしくはそれ以上の生分解性ランダムコポリマーポリエステルおよび/または1種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルと；前記1種もしくはそれ以上の生分解性ランダムコポリマーポリエステルおよび/または前記1種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルの合計100重量部に基づいて、約0.1重量%から約10重量%の1種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤と；前記1種もしくはそれ以上の生分解性ランダムコポリマーポリエステルおよび/または前記1種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルの100重量部に基づいて、約3重量部から約53重量部の少なくとも1種のフィラーと、を含む。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

50

本発明は、様々な商品、装置、機械、部品などの包装を含む多くの用途に望ましい生分解性 V C I 組成物に関する。そのような商品は、本発明の生分解性 V C I 包装組成物の、中に含まれるか、容器に入れられるか、包まれるか、またはそうでなければ中に存在するものである。包装材料は、腐食から保護される上記の商品用の容器、囲い、または箱を形成するために使用することができるシートまたはフィルムの形状であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

生分解性 V C I 組成物の必須成分は、1 種もしくはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルまたは 1 種もしくはそれ以上のランダムコポリマーポリエステル、あるいはその両方である。使用できるポリマーは、望ましくは比較的純粋であり、汚染物質またはポリマーを含んでいない、1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステル、例えば、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、PLA とポリカプロラクトンのブレンド、ポリグリコリド、またはポリヒドロキシアルカノエート (P H A)、またはこれらの任意の組み合わせである。すなわち、生分解性 V C I 組成物には、一般に、約 3 重量% または約 1 重量% 未満の任意の汚染物質、望ましくは約 0 . 5 重量% 未満、好ましくは約 0 . 1 重量% 未満またはゼロが含まれ、汚染物質が一切存在しない。

10

【 0 0 1 6 】

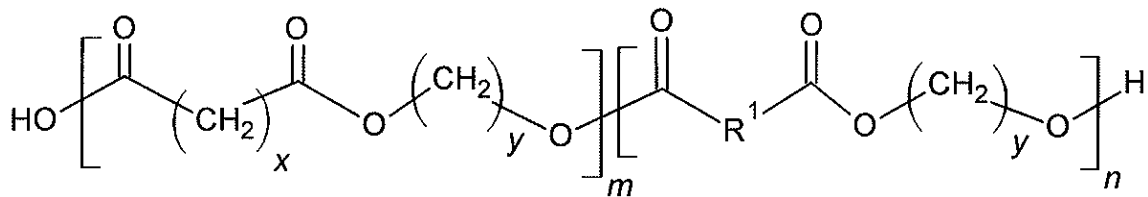
市販のポリラクチドホモポリマーまたは他のホモポリマーポリエステルの典型的な分子量を利用することができ、その重量平均分子量は、約 1 0 0 , 0 0 0 g / モルから約 1 7 5 , 0 0 0 g / モル、望ましくは約 1 1 0 , 0 0 0 g / モルから約 1 5 0 , 0 0 0 g / モル、好ましくは約 1 2 5 , 0 0 0 g / モルから約 1 4 0 , 0 0 0 g / モルである。分子量が異なりかつ / または異なる製造業者から入手される 1 種またはそれ以上のポリラクチドを利用することができる。単なる例として、本発明で使用することができる適切なポリ乳酸は、Natureworks によって製造された PLA 3 0 5 2 D である。

20

【 0 0 1 7 】

1 種またはそれ以上の生分解性ホモポリマーポリエステルに加えて、またはその代わりに、脂肪族 - 芳香族ランダムコポリエステルまたはランダム脂肪族コポリエステルなどの 1 種またはそれ以上のランダムコポリエステルを利用することができる。ランダムコポリエステルの数と種類は多く、一般に次式：

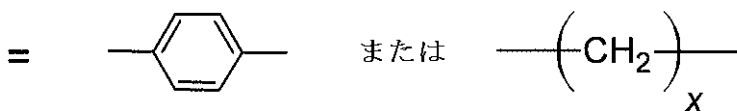
【 化 1 】



30

[式中、R¹ は独立して

【 化 2 】



40

を含み、

x は独立して、約 2 から約 1 0 までの、または約 3 4 (二量体脂肪酸) の整数であり、y は独立して、2 から約 8 までの整数である]

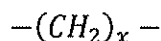
を有する。

【 0 0 1 8 】

望ましくは、

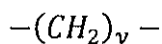
50

【化 3】



は、アジピン酸、セバシン酸またはアゼライン酸から誘導可能であり、

【化 4】



は、1,4-ブタンジオールまたはエチレングリコールから誘導可能である。

10

【0019】

「m」および「n」繰り返し単位の数は、ランダムコポリマーの総重量平均分子量が以下に記載されるようなものである。

【0020】

適切な堆肥化可能なランダムコポリマーポリエステル为例としては、ポリブチレンセバケート-co-テレフタレート(PBST)が挙げられるが、ポリブチレンアジペート-co-テレフタレート(PBAT)が好ましい。1種またはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルの重量平均分子量は、それぞれ独立に、約80,000から約175,000の範囲であってよく、望ましい重量平均分子量は、約90,000から約150,000、好ましくは約100,000から約130,000である。

20

【0021】

上記のポリラクチドホモポリマーポリエステルおよびランダムコポリマーポリエステルの重量平均分子量は、ポリマーをクロロホルムに溶解し、GPCの溶媒がテトラヒドロフランであり、温度が23であるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定した。

【0022】

ランダムコポリエステルがコハク酸に由来する繰り返し単位を含まないことは、本発明の重要な態様である。そのような組成物は、一般に、低い引裂き抵抗および低い透明性などの不十分な物理的特性を有することが見出されており、これらは両方とも腐食防止組成物にとって重要な特性である。また、一般に、PBS(ポリ(ブチレンサクシネート))などの脂肪族コポリエステルは、機械的特性が低く、高価でもある。したがって、用いる場合は、コハク酸に由来する任意の繰り返し単位の量は非常に少なく、例えば、コポリマー中の繰り返し基の総数に基づいて、約10%未満、望ましくは2%未満である。好ましくは皆無、すなわち、本発明の1種またはそれ以上の生分解性ポリエステルの総重量に基づいて、コハク酸から誘導されたコポリエステルを全く利用しない。

30

【0023】

1種またはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルの混合物を、1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルと共に利用する場合、その(すなわち、コポリマー)量は、すべての生分解性ポリエステルの合計100重量部に基づいて、約50重量%から約95重量%、望ましくは約60重量%から約90重量%、好ましくは約70重量%から約85重量%である。1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルの量は、すべての生分解性ポリエステルの合計100重量部に基づいて、約5重量%から約50重量%であり；望ましくは、約10重量%から約40重量%、好ましくは約15重量%から約30重量%である。ポリエステル防止剤組成物がブレンドでない場合、ホモポリマーまたはランダムコポリマーの量は、もちろん、100重量%である。

40

【0024】

一例として、PLAなどの1種またはそれ以上のホモポリエステルの量に対する1種またはそれ以上のランダムコポリエステルの高い比率が、製品の機械的性能および貯蔵寿命を増加させることに関して重要であることを見出した。

【0025】

50

本発明によれば、生分解性 V C I 包装組成物は、上記のような 1 種またはそれ以上のホモポリマーから、または上記のような 1 種またはそれ以上のコポリマーから、または 1 種またはそれ以上のホモポリマーと 1 種またはそれ以上のコポリマーを含むブレンドから作製することができる。さらに、以下に明示するように、1 種またはそれ以上のフィラーがその特性を改善することを、予想外に見出したため、通常、1 種またはそれ以上のフィラーを上記の 3 つのブレンドのいずれかと共に常に利用する。

【0026】

利用することができる本発明の 1 種またはそれ以上の揮発性腐食防止剤は、ベンゾトリアゾールおよびトリトリアゾールなどの様々なトリアゾールおよびその誘導体；安息香酸アンモニウムなどの様々な安息香酸塩；様々なアンモニウム塩類；様々なカルバミン酸塩類；様々なリン酸塩類；ならびに米国特許第 4, 973, 448 号；第 5, 139, 700 号；第 5, 715, 945 号；第 6, 028, 160 号；第 6, 156, 929 号；第 6, 617, 415 号；および第 6, 787, 065 号、に記載されており、参照によって本明細書に完全に組み入れた様々なアルカリ酸塩類を含む。本発明の有用な V C I としては、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウムが好ましい様々な無機亜硝酸塩またはアルカリ金属亜硝酸塩、ならびにオクタン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの様々なナトリウム塩、2 - または 3 - または 4 - ヒドロキシ安息香酸、安息香酸アンモニウムなどの様々な安息香酸誘導体、ならびにソルビン酸またはジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸の様々なアルカリ金属塩（例えばナトリウムまたはカリウム）を挙げることが好ましい。そのような酸は、約 5 から約 18 の炭素原子を有する。

10

20

【0027】

フィラーは、樹脂の加工、例えば押出の容易さ、そのような材料で作られたバッグのブロッキング防止効果、コスト削減、引張強度の保持、最終製品の密度の低下、およびより高い剛性をもたらすための本発明の重要な態様である。タルク、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸塩、クレー、およびパライト、またはそれらの任意の組み合わせなどの様々な 1 種またはそれ以上のフィラーが、W V T R 率を調整するのに役立つことも見出された。すなわち、それを全体の生分解性 V C I 包装組成物に混合することは、多孔性を改善し、それによって、より多くの水分子が様々な 1 種またはそれ以上の V C I 化合物へ所望のアクセスをすることを促進する。生分解性ポリエステルフィルムの水蒸気透過率（W V T R）がポリエチレン（PE）系フィルムよりも高いため、本発明の生分解性 V C I 包装組成物の短期間の用途には V C I の充填量を少なくできることがさらに分かった。タルクが好ましいフィラーである。1 種またはそれ以上のフィラーの総量は、1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび / または 1 種またはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルの合計 100 重量部に基づいて、一般に、約 3 重量部から約 53 重量部、望ましくは約 5 重量部から約 33 重量部、好ましくは、約 5 重量部から約 18 重量部である。添加するフィラーのアスペクト比に応じて、通気性を増減させることができるため、使用するフィラーの種類に基づいて、様々な用途に合わせて望ましい貯蔵寿命と使用寿命を調整するのに役に立つ。本発明は、フィラーとしてでんぷんは無い、すなわち、でんぷんを含まない。

30

40

【0028】

本発明の高い W V T R に寄与する様々な要因による本発明の独特の利点は、このような V C I 化合物は少量しか使用する必要がないことである。すなわち、様々な 1 種またはそれ以上の V C I の化合物は、総重量、例えば、1 種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび / または 1 種またはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルの合計 100 重量部に基づいて、約 0.1 重量% から約 10 重量% の、望ましくは約 0.3 重量% から約 5 重量% の、好ましくは約 0.5 重量% から約 2 重量% または 0.9 重量% の範囲である。言い換えれば、本発明で利用される、1 種またはそれ以上の V C I の総量は、広範囲に変化させることができる。

【0029】

本発明の生分解性 V C I 包装組成物の様々な異なる配合の調製は、一般に、当技術分野

50

および文献に公知である任意の方法で実施することができる。本発明に関して、様々なブレマスタバッチを最初に調製し、その後、すべてを、本明細書で上記に開示された様々なタイプのポリエステルなどの生分解性化合物の融点を超える温度で一緒に混合する。例えば、約1重量部から約10重量部の1種またはそれ以上のVCIを、約20重量部の本発明の1種またはそれ以上のランダムポリエステルおよび/または1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルポリマーに添加して、VCIマスタバッチを形成する。1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび/または1種またはそれ以上のコポリマーポリエステルの総重量に基づいて、最終組成物中のVCIの最終総量は10重量%未満であるため、続いて、VCIマスタバッチの量を、既存のかなりの量の生分解性ポリエステルに添加して、前記ポリエステルのみの総重量に基づいて、上記のように、約0.1重量%から約10重量%、望ましくは約0.3重量%から約5重量%、好ましくは約0.5重量%から約2重量%のVCIを、その中に有する生分解性ポリエステル組成物を生成する。VCIマスタバッチの調製は、一般に、押出機、密閉式混合機、または好ましくは二軸スクルー押出機などの任意の加熱および混合装置で実行することができ、ここでこの混合温度はランダムコポリエステルの融点よりも高い。

10

20

30

40

50

【0030】

フィラーマスタバッチは、一般に同じ方法で製造し、重量ベースで少量のフィラーを、大量の1種もしくはそれ以上のランダムコポリエステル、および/または1種もしくはそれ以上のホモポリマーポリエステルポリマーに添加する。続いて、少量のフィラーマスタバッチを大量の生分解性ポリエステルに添加して、その中に所望の量のフィラーを有する最終組成物を形成する。もちろん、フィラーマスタバッチを形成するための1種またはそれ以上のフィラーのブレンド温度は、1種またはそれ以上のランダムコポリエステルの融点を超える温度である。

【0031】

換言すれば、本発明の配合物を調製するために、1種もしくはそれ以上のホモポリマーポリエステルおよび/または1種もしくはそれ以上のランダムコポリマーポリエステルの100重量部を含む組成物が作製される。これに適切な量のVCIを添加して、所望の生分解性ポリエステルの最終総量100重量部に基づいて、VCIの量が、上記のように、約0.1重量%から約10重量%になるようにする。次いで、1種またはそれ以上の生分解性ポリエステルの最終総量が100重量部であり、1種またはそれ以上のフィラーの量が上記の重量範囲内になるように、フィラーマスタバッチを適切な量で添加した。すなわち、ひとたび1種またはそれ以上のVCI化合物、1種またはそれ以上のフィラー化合物に関して様々な所望のマスタバッチを作製すれば、必要なマスタバッチのすべてを、追加量の生分解性ランダムコポリエステルおよび/または所望量の1種またはそれ以上の生分解性ホモポリエステルと一緒に混合して最終的な生分解性VCI包装組成物を形成する。混合は、カレンダー、押出機などの任意の所望の混合装置で実行し、ペレット、顆粒などに成形するか、または所望厚さを有するシート、バッグ、または包装紙などの最終製品に直接成形することができる。本発明に関して、約0.5ミルから約8ミル、望ましくは約0.8ミルから約5.0ミル、好ましくは約1.5ミルから約2.5ミルの厚さを有するシートを用いて、引き続いて容器、筐体などを形成し、それによって、一般的に金属物品または商品を腐食から保護することができる。さらに、本発明の包装組成物は、その中に1つまたはそれ以上のシートを有する1つまたはそれ以上の積層体であってもよい。例えば、第1のシートは、1種またはそれ以上のホモポリマーポリエステルポリマー、ならびに、その中にVCI、およびその中に上記のフィラーの1種を含む上記の1種またはそれ以上のランダムコポリエステルを含むことができる。積層体の第2のシートは、場合によりフィラーを含み、場合によりVCIを含む、前記1種またはそれ以上の生分解性ランダムコポリエステルのみを含むことができる。本発明の生分解性揮発性腐食防止剤ポリエステル組成物から、他の多くの異なるタイプの積層体を作製できることは明らかであろう。

【0032】

本発明によれば、通気性のある生分解性揮発性腐食防止剤包装組成物は、ASTM F 1249に準拠して1ミルに標準化され、38 / 90% RHで、約100 g / (m² d)から約2000 g / (m² d)、望ましくは約300 g / (m² d)から約1000 g / (m² d)、好ましくは約400 g / (m² d)から約600 g / (m² d)などの広範囲のWVTRを有するように調製することができる。

【0033】

本発明を例示するためのものであって、本発明を限定するものではない以下の実施例を参照すれば、本発明をより深く理解することができるものと思われる。以下の標準試験により先行技術ならびに本発明の特性を決定した。

【実施例1】

10

【0034】

PBATペレットを50 で最低2時間乾燥させ、粉碎した亜硝酸ナトリウム粉末(VCI # 1)と70対30の比率で混合した。次いで、混合物を、L/Dが44、スクリー直径が26mmの二軸逆回転Lab Tech(登録商標)押出機の供給ポートに供給し、この場合、ほとんどのゾーンを約270°Fから290°Fの範囲の温度に制御した。ダイ温度を300°Fで維持した。モータ速度は約150rpmで、「ストランド」を生成し、このストランドをウォーターバスで冷却し、ペレット化して約3.18mm(0.125インチ)のペレットとし、乾燥した。

【0035】

次いで、VCI MBを、同様に乾燥させたPBATおよびPBAT/フィラーペレットおよび/またはPLAと表1に記載されているように混合し、ブローンフィルムラインを介して5フィート/分で60ミクロンの厚さでフィルムに押出した。

20

【0036】

対照試料を、比較のために同等のレベルのVCIを含むLDPEとLLDPEのブレンドで作成した。

【0037】

接触腐食試験では、WVTRが低いPE系の樹脂内部のパネルは、IEC 68-2-30の繰り返しチャンバー試験に準拠して試験したときに、エッジに沿ったいくつかの腐食領域とパネル本体に3つ以上のスポットを示した。対照となるPEバッグのパネルは3の評点を獲得したが、この実施例の生分解性樹脂、PBAT/フィラー、およびPBAT/PLA/フィラーブレンドのパネルは腐食を示さず、7サイクル後の評点は5であった。

30

【0038】

LDPE/LLDPE(対照)試料のWVTRは、上記の実施例1が38 / 90% RHで300 [g / (m² d)]を超えたのに対し、11 [g / (m² d)]を下回った。

【0039】

NACE標準TM0208によるVCI試験は、本発明の生分解性試料について評点3を示し、同等のVCI含有量を有するPE系の対照試料について評点2を示した。

【0040】

【表1】

40

実施例	PBAT	PLA	フィラー	VCI 1
1	100	0	8.18777	0.98253
1	100	5.77367	8.18777	0.98253

【0041】

ここに含まれるすべての実施例については、同じ乾燥手順と配合装置および手順を使用した。

50

【実施例 2】

【0042】

別の試料は、最初にMBを作成し、次にそれを異なる粉末混合物の化学物質を使用したフィルム樹脂とブレンドするという同様の方法で作成し、化学物質の有効性を評価した。粉末混合物は、68%のオクタン酸ナトリウム、7%の4-ヒドロキシベンゾエート、3%のベンゾトリアゾール、および22%の安息香酸アンモニウムで構成されていた。この混合物を、今後VCI#2と称する。次いで、この混合物をPBATペレットと70%対30%の比率で混合してマスターバッチを製造した。

【0043】

これは、VCI#3と称する、87%のオクタン酸ナトリウム、9%の4-ヒドロキシベンゾエート、4%のベンゾトリアゾールから成る。次いで、それぞれの粉末混合物をPBATペレットと70部対30部の比率で混合してマスターバッチを製造した。その後、上記のMBを以下の充填量で、MBを介してPLA、PBAT、およびフィラーと混合し、残りをPBATとして構成することによってフィルムを作成した。

【0044】

両方の実施例で(IEC68-2-30)に準拠して作動する繰り返し大気チャンバーでの接触試験では、評点2の評価を受けたVCI#3と比較して、第1の混合物VCI#2が評点4~5の保護を取得したことが示された。

【0045】

NACE標準TM0208では、第1の配合で評点3、第2のセットで評点1を示した。

【0046】

【表2】

実施例	PBAT	PLA	フィラー	VCI 2	VCI 3
2	83.89	16.11	6.44468	1.15237	0
2	83.89	16.11	6.44468	0	1.15237

30

【実施例 3】

【0047】

VCI化学物質が異なるだけで実施例1と同様に、VCI#2を、一例はほぼ同じ充填量でPBAT/フィラーに、もう一例は対照としてLDPE/LLDPEブレンドに添加した。1週間の試験である、7サイクルの(IEC68-2-30)の後に、PBAT/VCIフィルムは腐食を示さなかったが(評点5)、対照である、同等のVCI濃度を有するLDPE/LLDPEフィルムではかなりたくさんのスポットが観察された(評点3)。

【0048】

【表3】

実施例	PBAT	PLA	フィラー	VCI 2
3	100	0	8.188	0.98253

40

【実施例 4】

【0049】

VCI#2を、同じ充填量でPBAT/フィラー混合物に添加し、2つのセットの違いはフィラーレベルであり、1つはより低いフィラーレベルで、もう1つはより高いフィラ

50

ーレベルであった。

【 0 0 5 0 】

フィラーレベルが高いセットは、(I E C 6 8 - 2 - 3 0) に準拠した繰り返しチャンバー試験の 2 週間 (1 4 サイクル) 後に、より優れた保護を示した。より高いフィラーについては、評点は 4 ~ 5 であり、一方、より低いフィラーの試料については、それは 3 ~ 4 であった。より高いフィラーフィルムの水蒸気透過率は、3 8 / 9 0 % R H で試験し (標準化し) て 4 1 2 [g / (m 2 d)] であったが、少ない充填量の W V T R は 3 2 3 [g / (m 2 d)] であった。

【 0 0 5 1 】

【 表 4 】

10

実施例	PBAT	PLA	フィラー	VCI 2
4	100	0	17.417	1.06635
4	100	0	8.18777	0.98253

【 実施例 5 】

【 0 0 5 2 】

実施例 2 でより弱い結果を示した V C I # 3 は、より高いフィラーレベルで使用した場合、改善された結果を示した。より低いフィラー含有試料は、(I E C 6 8 - 2 - 3 0) 試験の 1 4 サイクルの後に評点 2 を示したが、より高いフィラー試料は評点 3 を示した。

20

【 0 0 5 3 】

【 表 5 】

実施例	PBAT	PLA	フィラー	VCI 3
5	100	0	17.417	1.06635
5	100	0	8.18777	0.98253

30

【 0 0 5 4 】

特許法に係る最良の形態および好ましい実施態様が記載されているが、本発明の範囲は、それに限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって規定される。

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 20/40277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC - B32B 27/36; B65D 81/26; C23F 11/02; C23F 15/00; C08K 3/00 (2020.01)
 CPC - B32B 27/36; B65D 81/26; C23F 11/02; C23F 15/00; C08K 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

10

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 See Search History document

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0173779 A1 (GENCER et al.) 09 September 2004 (09.09.2004); para [0002], [0007], [0020], [0023]-[0024], [0026], [0039], [0043]-[0045], [0047], [0050], [0054], [0057]-[0059]	1-20
A	US 2016/0230333 A1 (POLYMER GROUP, INC.) 11 August 2016 (11.08.2016); see entire document	1-20
A	US 2013/0231420 A1 (ALIDEDEOGLU et al.) 05 September 2013 (05.09.2013); see entire document	1-20
A	US 2008/0064812 A1 (NARAYAN et al.) 13 March 2008 (13.03.2008); see entire document	1-20
A	US 2007/0145334 A1 (NUMBU et al.) 28 June 2007 (28.06.2007); see entire document	1-20
A, P	WO 2020/032931 A1 (NORTHERN TECHNOLOGIES INTERNATIONAL CORPORATION) 13 February 2020 (13.02.2020); see entire document	1-20

20

30

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

"D" document cited by the applicant in the international application

"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
26 August 2020

Date of mailing of the international search report
02 OCT 2020

40

Name and mailing address of the ISA/US
 Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
 P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
 Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer
 Lee Young
 Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K **3/013(2018.01)** C 0 8 K 3/013
C 0 8 K **5/105(2006.01)** C 0 8 K 5/105

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,
TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 0 1 4 . サークル・パインズ・ヴィレッジ・パークウェイ 2 2

F ターム (参考) 4J002 CF05W CF19X DE237 DJ017 DJ037 DJ047 EG026 EH126 EN136 EU176
FD017 FD206 GT00