

(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2011-518246
(P2011-518246A)

(43) 公表日 平成23年6月23日(2011.6.23)

(51) Int.Cl.

C08L 67/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)

F 1

C08L 67/04
C08L 23/08
C08L 101/16

Z B P

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 200

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-505099 (P2011-505099)
(86) (22) 出願日 平成21年4月10日 (2009.4.10)
(85) 翻訳文提出日 平成22年10月18日 (2010.10.18)
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/040136
(87) 国際公開番号 WO2009/129127
(87) 国際公開日 平成21年10月22日 (2009.10.22)
(31) 優先権主張番号 61/045,385
(32) 優先日 平成20年4月16日 (2008.4.16)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(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、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンアクリル酸アルキルにより強化されたポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物

(57) 【要約】

ポリ(乳酸)等のポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体と、エチレンおよび1種またはそれ以上の式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ (R^1 は、水素または1~8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 は、メチル、エチル、ブチル等の1~8個の炭素原子を有するアルキル基である)のアクリル酸アルキルの共重合体を含む耐衝撃性改良剤とを含む、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)およびエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を含むかまたはこれら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、またはこれらの2種以上の組合せの重合単位を含み、

前記エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、前記組成物中に、前記組成物の総重量を基準として約0.1～約5重量%未満存在し、

前記エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、前記共重合体の総重量を基準として、エチレンの重合単位を約50～約95重量%および1種またはそれ以上の式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ のアクリル酸アルキルの重合単位を5～約50重量%を含み、

R^1 が、水素または1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 が、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

前記エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、グリシジル基を有する共单量体を実質的に含まない、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、またはこれらの2種以上の組合せに基づく重合単位を含み、

前記エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

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(ヒドロキシ酪酸-ヒドロキシ吉草酸)共重合体、グリコール酸および乳酸の共重合体、またはこれらの2種以上の組合せであり、前記エチレン-アクリル酸アルキルが、約1～約4wt%存在する、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリ(ヒドロキシアルカン酸)が、ポリ(乳酸)であり、前記エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体であり、前記エチレン-アクリル酸アルキルが、約2～約3重量%存在する、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリ(乳酸)が、ポリ(D-乳酸)およびポリ(L-乳酸)のステレオコンプレックスである、請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物を含むかまたはこれから製造される物品。

【請求項 7】

前記物品が、フィルムまたはシートである、請求項6に記載の物品。

【請求項 8】

前記物品が、成形品である、請求項6に記載の物品。

【請求項 9】

前記物品が、押出成形品である、請求項6に記載の物品。

【請求項 10】

前記物品が、熱成形品である、請求項6に記載の物品。

【請求項 11】

前記物品が、圧延成形品である、請求項6に記載の物品。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン／アクリル酸アルキル共重合体から誘導された耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリヒドロキシアルカノエートとしても周知のポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、再生可能な単量体から製造可能であるという理由から、プラスチック産業において大きな注目を集めようになつた。これらの重合体は生分解性であることから、幅広い用途に使用することが提案されてきた。しかしながら、その脆さや結晶化の遅さといった物理的な限界によって、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)の用途が制限されてしまう場合がある。これまで、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)の韌性を改良するために数多くの耐衝撃性改良剤が開発されてきた。例えば、米国特許出願第2006/0173133号明細書に開示されている強化されたポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物には、グリシジル基を有する共単量体を含むエチレン共重合体(例えば、エチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸グリシジル(E/B/A/GMA)3元共重合体)が耐衝撃性改良剤として使用されている。しかしながら、安全性に関する懸念から、この強化されたポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物は、組成物中に残留しているグリシダールアクリレートを除去するためのさらなる洗浄ステップを必要とする場合が多い。米国特許出願第2006/0173133号明細書および米国特許出願第2007/0255013号明細書にも、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物中にエチレン-アクリル酸アルキル2元共重合体を20または少なくとも5重量%添加することが開示されている。しかしながら、このような多量のエチレン-アクリル酸アルキル2元共重合体を添加すると、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)に実使用性を失うほどの濁りが生じる場合が多いことが判明した。

10

20

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、安全性に関する懸念を生じさせ得る残留物を含有せず、それによって、耐衝撃性改良剤を添加する工程を簡素化するとともに、結果として得られるポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物をそのまま包装材に使用することを可能にする、耐衝撃性改良剤を開発することが望ましい。また、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物に、許容可能な程度の透明性が維持される量で導入することが可能な耐衝撃性改良剤を開発することも望ましい。

40

【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)およびエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を含むかまたはこれらから製造される組成物であつて、(a)この組成物中に、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、組成物の総重量を基準として約0.1～約5重量%未満存在し、(b)エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、共重合体の総重量を基準として、エチレン重合単位を約50～約95重量%および1種またはそれ以上の式 $C H_2 = C (R^1) CO_2 R^2$ のアクリル酸アルキルの重合単位を5～約50重量%を含み、(c)R¹が、水素または1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、R²が、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、(d)エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、グリシジル基を有する共単量体を実質的に含まない、組成物を提供する。

50

【0005】

さらに本発明は、上述の組成物を含むかまたはこれから製造される物品であつて、成形品、押出成形品、熱成形品、圧延成形品(oriented article)、またはこれらの2種以上の組合せである物品を提供する。

【発明を実施するための形態】

50

【0006】

発明の詳細な説明

本発明は、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体と、グリシジル基を有する共単量体を実質的に含まないかまたは基本的に含まないエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を含む耐衝撃性改良剤とを含む、熱可塑性組成物を提供する。

【0007】

本明細書において使用される「共重合体」という用語は、2種以上の異なる単量体を含む重合体を意味する。「2元共重合体」および「3元共重合体」という用語は、それぞれ2種および3種のみの異なる単量体を含む重合体を意味する。「様々な単量体の共重合体」という語句は、その単位が様々な単量体に基づく共重合体を意味する。

10

【0008】

本明細書において使用されるポリ(ヒドロキシアルカン酸)またはポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体は、2~7個の炭素原子を有するヒドロキシアルカン酸を重合させることによって調製することができる。例えば、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、6-ヒドロキシヘキサン酸(ポリカプロラクトン(PCL)としても周知である)、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシヘキサン酸、または3-ヒドロキシヘプタン酸を重合させることによって調製してもよい。ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、好ましくは、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-ヒドロキシ吉草酸等の2~5個の炭素原子を有するヒドロキシアルカン酸(またはそのエステル)の重合により得られるものである。

20

【0009】

このポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、単独重合体であってもよいし、ヒドロキシアルカン酸またはその誘導体に基づく少なくとも1種の共単量体を含む共重合体であってもよい。誘導体とは、2つのヒドロキシアルカン酸の反応により誘導されたヒドロキシアルカノエートまたは環状二量体(例えば、ラクチド二量体)を意味する。このような重合体のブレンド物も本発明の実施に有用である。

【0010】

例えば、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体は、ポリ(ヒドロキシ酪酸-ヒドロキシ吉草酸)共重合体およびポリ(グリコール酸-乳酸)共重合体等の共重合体のブレンド物であってもよい。このような共重合体は、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)または誘導体と、環状エステルおよび/または環状二量体エステルから誘導される1種またはそれ以上の共単量体とを触媒下で共重合するによって調製してもよい。この種のエステルとしては、グリコリド(1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)(グリコール酸の環状二量体エステル); 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- -プロピオラクトン(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); 6-ヒドロキシヘキサン酸のメチル置換誘導体(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等)のラクトン; 12-ヒドロキシドデカン酸および2-p-ジオキサノンの環状エステル; 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挙げられるであろう。

30

【0011】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体はまた、1種またはそれ以上のヒドロキシアルカン酸単量体または誘導体と、脂肪族および芳香族二酸およびジオール単量体等の他の共単量体(例えば、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、エチレングリコール、1,3-ブロパンジオール、および1,4ブタンジオール)との共重合体であってもよい。

40

【0012】

50

好ましくは、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、ポリ(グリコール酸)、ポリ(乳酸)(P L A)、ポリ(ヒドロキシ酪酸)、およびこれらの重合体の2種以上の組合せから選択される。より好ましくは、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、数平均分子量(Mn)が約3,000～約1,000,000のポリ(乳酸)である。好ましくは、Mnは、約10,000～約700,000、より好ましくは約20,000～約600,000である。

【0013】

ポリ(乳酸)は、単独重合体であってもよいし、乳酸またはその誘導体に基づく共重合単位を少なくとも約50mol%または少なくとも約70mol%含む共重合体であってもよい。ポリ(乳酸)単独重合体または共重合体は、2種類の光学活性な(optical)単量体であるD-乳酸およびL-乳酸またはこれらの混合物(これらのラセミ混合物を含む)から調製してもよい。ポリ(乳酸)共重合体は、ランダム共重合体またはブロック共重合体またはステレオブロック共重合体または光学異性体ブロック(optical block)同士のステレオコンプレックスであってもよい。例えば、ポリ(乳酸)共重合体は、ポリ(D-乳酸)を約50%およびポリ(L-乳酸)を約50%からなるステレオコンプレックスであってもよい。

10

【0014】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、任意の好適な方法によって調製してもよい。例えば、ポリ(ヒドロキシアルカン酸)は、a)有機溶媒および触媒の存在下におけるヒドロキシアルカン酸の脱水および縮合を含む直接脱水重縮合法(例えば、米国特許第5310865号明細書および米国特許第5401796号明細書参照); b)ヒドロキシアルカン酸を脱水してその環状二量体にすることおよびこの環状二量体を開環重合することを含む間接重合法(例えば、米国特許第2703316号明細書参照);またはc)有機溶媒の存在下における2種以上のポリ(ヒドロキシアルカン酸)単独重合体の反応(例えば、欧洲特許出願公開第712880A2号明細書参照)により調製してもよい。

20

【0015】

ポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体はまた、生体でin vivoで合成してもよいし、植物物質から単離してもよい。多くの微生物が、細胞内貯蔵物としてポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体を蓄積する能力を有している。例えば、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-コ-3-ヒドロキシ吉草酸)(PHB/V)の共重合体は、細菌であるラルストニア・ユートロファ(Ralstonia eutropha)を発酵させることによって生産されている。アゾトバクター(Azotobacter)、アルカリゲネス・ラタス(Alcaligenes latus)、コマモナス・テストステロン(Comamonas testosterone)、ならびに遺伝子組換え大腸菌(E. coli)およびクレブシエラ(Klebsiella)等の各種細菌を用いた他の種類のポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体の発酵および回収方法も開発されている。米国特許第6323010号明細書には、遺伝子組換え生物から調製される多くのポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体が開示されている。

30

【0016】

本明細書において使用される耐衝撃性改良剤は、グリシジル基を有する共単量体を実質的に含まないかまたは基本的に含まない少なくとも1種のエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を含む。

40

【0017】

エチレン共重合体とは、エチレンおよび他のさらなる共単量体に基づく(例えば、それから作製された)重合体を指す。エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は、(a)エチレンおよび(b)1種またはそれ以上の式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ のオレフィン(式中、 R^1 は、水素または1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 は、メチル、エチル、ブチル等の1～8個の炭素原子を有するアルキル基である)の単量体の重合により誘導されるものである。単量体(b)は、(メタ)アクリル酸メチル、エチル、またはブチルであってもよい。アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸

50

isoo-ブチル、およびアクリル酸sec-ブチルのうちの1種またはそれ以上を使用してもよい。単量体(a)に基づく繰り返し単位は、エチレン共重合体の総重量の約50～約95重量%、約60～約85重量%、または約70～約80重量%を構成してもよい。単量体(b)に基づく繰り返し単位は、エチレン共重合体の総重量の5～約50重量%、約15～約40重量%、または約20～約30重量%を構成していてもよい。

【0018】

エチレン共重合体の具体例としては、エチレンおよびアクリル酸メチルの共重合により生成する2元共重合体(E/MAと称される)、エチレンおよびアクリル酸エチルの共重合により生成する2元共重合体(E/EAと称される)、ならびにエチレンおよびアクリル酸ブチルの共重合により生成する2元共重合体(E/BAと称される)が挙げられる。10

【0019】

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体の製造には、単量体(a)および(b)に加えて、グリシジル基を含まないさらなる共単量体(一酸化炭素(CO)共単量体等)も含まれていてもよい。もし存在する場合は、一酸化炭素に基づく繰り返し単位は、エチレン共重合体の総重量の約20重量%までまたは約3～約15重量%を構成していてもよい。

【0020】

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は任意の好適な方法によって調製してもよい。特に、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は、ラジカル重合開始剤の存在下において、高温(例えば、約100～約270または約130～約230)および高圧(例えば、少なくとも約70MPaまたは約140～約350MPa)下で共単量体を重合させることによって調製してもよく、重合は、a)従来のオートクレーブ内における回分法またはb)一連のオートクレーブもしくは複数の帯域を有する(multi-zone d)オートクレーブもしくは管型反応器内における連続法によって実施してもよい(例えば、米国特許第3,350,372号明細書、米国特許第3,756,996号明細書、米国特許第5,532,066号明細書、米国特許第5,543,233号明細書、および米国特許第5,571,878号明細書参照)。20

【0021】

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は、均質であっても均質でなくてもよい。例えば、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は、重合時の混合が不完全であったり重合過程において単量体濃度が変動したという理由から、重合体鎖に沿った単量体単位の濃度という観点で均質でない場合もある。30

【0022】

本発明は、上述した少なくとも1種のポリ(ヒドロキシアルカン酸)重合体と、上述したエチレン-アクリル酸アルキル共重合体から誘導された(または製造された)少なくとも1種の耐衝撃性改良剤とを含むポリ(ヒドロキシアルカン)酸組成物を提供する。好ましくは、エチレン-アクリル酸アルキル耐衝撃性改良剤は、組成物中に約0.1～約5重量%未満、または約1～約4重量%、または約2～約3重量%の量で存在してもよい。

【0023】

さらに本組成物は、他の添加剤を具体的な用途に応じた量で含んでいてもよい。例えば、以下の量の添加剤が一般に有用である:可塑剤を、組成物の総重量を基準として約0.5～約7重量%;酸化防止剤および安定剤を約0.1～約2重量%;充填剤を約0.5～約30重量%;補強剤を約5～約40重量%;ならびに/または難燃剤を約1～約30重量%。好適な充填剤の例としては、ガラス微小球またはカーボンブラックおよび滑石やウオラストナイト等の鉱物が挙げられる。しかしながら、ポリエステル組成物の光学品質を維持するためには、粒度の小さい(例えば、約200ナノメートル未満または20ナノメートル未満)添加剤または充填剤を含有することが好ましい。40

【0024】

本明細書において開示したポリ(ヒドロキシアルカン酸)組成物は、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が、約5重量%未満、好ましくは約1～約4重量%、より好ましくは約2～約3重量%の量でポリ(ヒドロキシアルカン酸)を効果的に強化することができ50

る一方で、その曇り度および透明度を許容可能な程度に維持するという驚くべき発見に基づき開発されたものである（実施例の項参照）。

【0025】

ポリ（ヒドロキシアルカン酸）組成物は、ポリ（ヒドロキシアルカン酸）成分およびエチレン-アクリル酸アルキル共重合体成分を、どの重合体成分も容易に視認することができず、かつ組成物を射出成形して物品を形成する際に層状構造が基本的に形成されない程度に実質的に均一に分散するまで溶融混練することによって調製してもよい。他のさらなる添加材料が存在する場合は、これらも同様に、好ましくは、ポリ（ヒドロキシアルカン酸）およびエチレン-アクリル酸アルキルのブレンド物中に実質的に均一に分散している。組成物の剪断速度が過度に高くなったり、あるいは局所的に保持時間が長くなるような条件下においては、ポリ（ヒドロキシアルカン酸）が分解されるのに十分な温度が生じる可能性があるため、このような条件に曝されないように注意が払われるのであれば、当該技術分野において周知の任意の溶融混練法を用いてもよい。例えば、組成物を、1)組成物に過度の剪断力をかけない単軸押出機や二軸押出機等の溶融混合機、ブレンダー、混練機、バンバリー-ミキサー、もしくはロールミキサーを用いて全成分の材料を均質になるまで混合するかまたは2)成分の材料の一部を溶融混合機で混合した後、残りの成分の材料をさらに添加し、均質な組成物が得られるまで溶融混合することによって調製してもよい。

10

【0026】

さらに本発明は、ポリ（ヒドロキシアルカン酸）組成物を含むかまたはこれから製造される物品を提供する。この種の物品は、多くの好適な溶融加工技法のうちの1つを用いて形成してもよく、これらに限定されるものではないが、射出成形、キャスト押出、押出ブロー成形、射出延伸ブロー成形、カレンダー成形、および紡糸が挙げられる。

20

【0027】

ポリ（ヒドロキシアルカン酸）物品は、任意の形状または大きさであってもよい。そのようなものとして、これらに限定されるものではないが、射出成形品、袋、チューブ、カップ、ボトル、トレイ、ボウル、フィルム、シート、およびフィラメントが挙げられる。

【0028】

ポリ（ヒドロキシアルカン酸）物品は、幅広い用途に使用してもよい。これらは、例えば、熱成形された食品用の包装物品（例えば、レタスおよびサンドイッチを保護するためのクラムシェル、飲料を収容するためのカップ、および肉類を収容するためのトレイ）、射出成形された化粧品用の広口ボトル、または薬剤用の刻印入りプリスター・パッケージとして使用してもよい。ポリ（ヒドロキシアルカン酸）組成物はまた、機器筐体用の非構造非包装部材（non-structural and non-packing article）または骨組み用の構造部材に形成してもよい。さらに、本ポリ（ヒドロキシアルカン酸）組成物から形成されたフィルムまたはシートを他の材料と接着貼合または加熱貼合により貼り合わせることによって多層構造体を形成してもよい。

30

【実施例】

【0029】

以下の実施例および比較例は本発明を例示することを目的とするものであって、本発明の範囲をいかなる形で制限することも意図していない。

40

【0030】

材料

PLA-1 : NatureWorks（登録商標）2002D (NatureWorks LLC (Minnetonka, MN) より入手可能なポリ(乳酸)重合体)

【0031】

PLA-2 : NatureWorks（登録商標）3001D (NatureWorks LLC より入手可能なポリ(乳酸)重合体)

【0032】

E/BA-1 : Elvaloy（登録商標）3427 ACC (E.I.duPont)

50

de Nemours and Company (Wilmington, DE) (DuPont) より入手可能な、アクリル酸ブチルの重合単位を 27 重量% 含むエチレン - アクリル酸ブチル 2 元共重合体)

【0033】

E / BA - 2 : Elvaloy (登録商標) 3717 AC (DuPont より入手可能な、アクリル酸ブチルの重合単位を 17 重量% 含むエチレン - アクリル酸ブチル 2 元共重合体)

【0034】

E / MA : Elvaloy (登録商標) 1224 AC (DuPont より入手可能な、アクリル酸メチルを 24 % 含むエチレンおよびアクリル酸メチルの共重合体)

10

【0035】

E / BA / GMA : エチレンの重合単位を 66.75 重量%、アクリル酸 n - ブチルの重合単位を 28 重量%、およびメタクリル酸グリシジルの重合単位を 5.25 重量% 含むエチレン - アクリル酸ブチル - メタクリル酸グリシジル 3 元共重合体。この樹脂のメルトイントンデックスは 190 で 12 dg / 分であり、50 ~ 80 の範囲で起こる溶融時の吸熱量は約 25 J / g である。

【0036】

比較例 CE 1 ~ 4 および実施例 E 1 ~ 12

実施例 1 ~ 12 で使用したシートの組成を表 1 に示し、比較例 CE 1 ~ CE 4 で使用したものと表 1A に示す。シートは、成分の材料を 30 mm の Werner & Pfleiderer 同方向回転二軸押出機で溶融コンパウンドすることによって調製した。具体的には、ポリ(乳酸)および添加剤のペレットをドライブレンドした後、一緒に押出機に供給した。押出機のスクリューは、送り部品 (forward conveying element) から構成され、全長の中央部に長さ 5 % の混練ブロック部を有するものとした。条件は、スクリュー回転速度を 100 RPM、処理量を 301 b / hr (13.6 kg / hr)、ダイの溶融温度を約 190 に設定した。溶融物を、20 ミル (0.5 mm) のシートが得られるようなダイギャップを有する 8 インチ (20.3 cm) 幅のシーティングダイから吐出した。カーテン状の溶融物を、約 22 に設定された急冷ドラムまで約 5 cm 落下させた。結果として得られたシートは様々な添加剤を含む非晶質 PLA シートである。こうして形成されたシートを窒素置換された 107 のオーブン内で一夜保持することにより、半結晶性シートを得た。

20

【0037】

各試料に関し、非晶質および半結晶性シートの引張強さを決定するために、シートの破断時の伸び率(縦方向(MD)および横方向(TD)の両方)を ASTM D-638 に準拠し、Instron Series IX 装置 (Instron Corp (Norwood, MA)) を用いて測定した。試験片は、「w」が 0.18 インチ (0.46 cm)、「L」が 0.5 インチ (1.27 cm)、「L0」が 1.5 インチ (0.38 cm) である Type IV の形状とし、試験速度を 2 インチ / 分 (5.1 cm / 分) とした。結果を表 1 および表 1A にまとめる。

30

【0038】

このデータから、エチレン - アクリル酸アルキル共重合体(例えば、E / BA - 1、E / BA - 2、および E / MA)をポリ(乳酸)(例えば、PLA - 1)に添加することによって破断時の伸びが改善されることが示される。さらにこのデータから、グリシジル基を有しないエチレン - アクリル酸アルキル共重合体によるポリ(乳酸)の引張強さの改善の度合いは、エチレン - アクリル酸ブチル - メタクリル酸グリシジル 3 元共重合体(すなわち、E / BA / GMA)と比較すると同程度であったことを示している(例えば、E 1 ~ 3、E 5 ~ 7、E 9 ~ 11、および CE 2 ~ 4 参照)。エチレン - アクリル酸アルキル共重合体が引張強さに及ぼす影響は、1 ~ 10 重量% の間で直線的ではなかった。換言すると、エチレン - アクリル酸アルキル共重合体が最小限の量(例えば、2 重量% と少ない)でもポリ(乳酸)組成物の引張強さは大幅に改善されており、このような効果は約 5 重

40

50

量 % で一定になった。

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

表 1

試料	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
PLA-1(1b)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
E/BA-1	0.05	0.1	0.26	0.55	0	0	0	0	0	0	0	0
E/BA-2	0	0	0	0	0.05	0.1	0.26	0.55	0	0	0	0
E/MA	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0.1	0.26	0.55
E/BA/GMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
添加剤 (重量%)	1	2	4.9	9.9	1	2	4.9	9.9	1	2	4.9	9.9
試料 1	203	193	246	218	9	206	258	158	208	258	42	219
試料 2	193	237	215	206	210	251	220	193	3	164	267	234
試料 3	237	203	240	209	143	70	249	199	3	205	237	219
平均値	211	211	234	211	121	176	242	183	71	209	182	224
標準偏差	23	23	16	6	102	94	20	22	118	47	122	9
試料 1	13	239	208	267	94	232	47	251	15	22	200	259
試料 2	209	202	20	254	200	167	206	38	10	203	215	179
試料 3	143	205	198	253	231	5	214	58	12	89	6	260
平均値	122	215	142	258	175	135	156	116	12	105	140	233
標準偏差	100	21	106	8	72	117	94	118	3	92	117	46
試料 1	38	44	87	38	20	12	34	29	7	9	64	72
試料 2	35	110	71	37	7	6	36	39	9	22	23	65
試料 3	24	27	43	32	9	12	43	39	14	18	45	59
平均値	32	60	67	36	12	10	38	36	10	16	44	65
標準偏差	7	44	22	3	7	3	5	6	4	7	21	7
試料 1	28	36	42	69	9	11	105	27	15	7	34	81
試料 2	6	7	39	63	10	23	17	18	11	13	59	25
試料 3	13	9	38	47	6	16	27	58	10	12	17	48
平均値	16	17	40	60	8	17	50	34	12	11	37	51
標準偏差	11	16	2	11	2	6	48	21	3	3	21	28

【 0 0 4 0 】

10

20

30

【表2】

表1A

試料	CE1	CE2	CE3	CE4
PLA-1(1b)	5	5	5	5
E/BA-1	0	0	0	0
E/BA-2	0	0	0	0
E/MA	0	0	0	0
E/BA/GMA	0	0.05	0.1	0.26
添加剤（重量%）	0	1	2	4.9
破断時の伸び(%) 非晶質シート(TD)				
試料1	68	3	3	110
試料2	3	2	220	235
試料3	2	206	5	83
平均値	24	70	76	143
標準偏差	38	117	125	81
破断時の伸び(%) 非晶質シート(MD)				
試料1	39	12	24	220
試料2	14	206	196	270
試料3	6	115	66	260
平均値	20	111	95	250
標準偏差	17	97	90	26
破断時の伸び(%) 半結晶性シート(TD)				
試料1	5	24	18	15
試料2	3	14	30	31
試料3	3	15	9	43
平均値	4	18	19	30
標準偏差	1	6	11	14
破断時の伸び(%) 半結晶性シート(MD)				
試料1	3	7	33	20
試料2	4	10	10	15
試料3	3	23	10	13
平均値	3	13	18	16
標準偏差	1	9	13	4

【0041】

比較例CE5および実施例E13～16

使用した組成物を表2に示す。各試料の材料をそれぞれ、バレルおよびダイを約175に設定した二軸押出機を用いて、200 rpm、約301 b/hr (13.6 kg/hr)でコンパウンドした。結果として得られた乾燥ペレット形態の組成物を、Arburg GmbH (Newington, CT)からの1·1·2oz B射出成形機を用いて、溶融温度を190、射出時間を15秒間、冷却時間を20秒間、射出速度を20インチ/秒 (51 cm/秒)、スクリューの周速を50フィート/分 (15.2 m/分)とし、厚さ0.125インチ (3.17 mm)、長さ13.4 cmの試験片に成形した。成形されたままの試験片を「非晶質」と標識し(ただし、これらは必ずしも100%非晶質ではないであろう)、さらに107で一夜保持した試験片を「半結晶性」と標識した。次いで、この非晶質および半結晶性試験片について、ASTM D-256法に準拠した衝撃試験を実施した。そのノッチ付きアイソッド衝撃強度を表2にまとめた。

10

20

30

40

50

【0042】

このデータは、ポリ(乳酸)が半結晶性形態にあった場合にエチレン-アクリル酸アルキル(すなわちE/BA-1)を添加すると耐衝撃性が改善されたことを示している。このデータはまた、このような耐衝撃性の改善が、エチレン-アクリル酸アルキル添加剤が5重量%付近で最大点に到達したことも示している。

【0043】

【表3】

表2

試料番号	CE5	E13	E14	E15	E16
PLA-2(lb(kg))	10(2.5)	10(2.5)	10(2.5)	10(2.5)	10(2.5)
E/BA-1(lb(kg))	0 (0.05)	0.1 (0.14)	0.3 (0.14)	0.53 (0.24)	2.5 (1.13)
E/BA-1(%)	0	1	2.9	5	20
ノッチ付きアイゾッド 非晶質試料					
ゲート側 (ft-lb/in (J/m))	1.5 (80)	1.4 (74.7)	1.5 (80)	1.4 (74.7)	1.5 (80)
反ゲート側 (ft-lb/in (J/m))	1.4 (74.7)	1.3 (69.4)	1.3 (69.4)	1.5 (80)	1.7 (90.8)
ノッチ付きアイゾッド 半結晶性試料					
ゲート側 (ft-lb/in (J/m))	1.5 (80)	2.6 (139)	3.5 (187)	4.2 (224)	3.5 (187)
反ゲート側 (ft-lb/in (J/m))	1.9 (101)	3.8 (203)	4.7 (251)	5.1 (272)	3.4 (182)

【0044】

比較例CE6および実施例E17~20

これらの実施例においては、様々な量のE/BA-1添加剤を含むPLA-2から作製した圧縮成形シートの内部ヘイズに関する試験をASTM D1003法に準拠して実施した。この結果(表3)は、E/BA-1によってPLA-2の透明度が低下したことを見ている。E/BA-1の量を5重量%未満に維持することにより、ヘイズの値は最小限に抑えられて90%未満になる。

【0045】

【表4】

表3

試料番号	E/BA-1(重量%)	シートの厚み(mil)	内部ヘイズ(%)
CE6	0	11	6
E17	1	10	24
E18	3	12	68
E19	5.3	12	91
E20	25	11	97

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2009/040136
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L67/04		
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		
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.
A	US 2006/173133 A1 (FLEXMAN EDMUND A [US] ET AL FLEXMAN EDMUND ARTHUR [US] ET AL) 3 August 2006 (2006-08-03) cited in the application example 19	1-11
A	WO 2008/013699 A (DU PONT [US]; URADNISHECK JULIUS [US]) 31 January 2008 (2008-01-31) claims 1,2,4 example 2	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search 17 June 2009	Date of mailing of the International search report 24/06/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schlicke, Benedikt	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/040136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006173133 A1	03-08-2006 US	2005131120 A1	16-06-2005
WO 2008013699 A	31-01-2008 US	2008027178 A1	31-01-2008

フロントページの続き

(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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,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,K,E,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(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シーフ ターム(参考) 4J002 BB072 CF181 FD010 FD020 FD070 FD130
4J200 AA04 AA06 AA14 AA19 BA12 BA14 BA22 CA01 EA07 EA11