

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5956614号  
(P5956614)

(45) 発行日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl.	F I				
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04	ZBP		
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04			
CO8L 33/08	(2006.01)	CO8L 33/08			
CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L 9/00			
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00			

請求項の数 16 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-558102 (P2014-558102)	(73) 特許権者	514211781
(86) (22) 出願日	平成25年2月21日 (2013. 2. 21)		エッセオ・エツフェ・ティエエツレ・エツセビア
(65) 公表番号	特表2015-508121 (P2015-508121A)		イタリア・1-47100・フォルリーチエゼーナ・フォルリ・ヴィア・マストロ・ジョルジョ・1・インドゥストリアーレ・ヴィラ・セルヴァ
(43) 公表日	平成27年3月16日 (2015. 3. 16)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/053468		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02013/124361	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成26年10月17日 (2014. 10. 17)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	T02012A000155		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成24年2月21日 (2012. 2. 21)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		弁理士 実広 信哉
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐久性ポリヒドロキシアルカノエート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)ホモポリマーの含有量は5質量%未満である、1以上のヒドロキシアルカノエートコポリマーを含む少なくとも25質量%のポリヒドロキシアルカノエート成分(I)；

ブロックコポリマーであり、56ショアーD未満の硬度(ASTM D2240により測定)を有する熱可塑性ポリウレタン(IIa)、並びに該熱可塑性ポリウレタン(IIa)と、0.25g/10分を超えるメルトフローインデックス(ASTM D1238、175/2.16kg)、及び/又は150未満のガラス転移温度Tgを有するアクリルポリマー(IIb)との混合物から選択される熱可塑性ポリマーであって、

前記アクリルポリマー(IIb)が、ブタジエンベース及び/又はアクリルベースゴムであり、架橋したコアを含むアクリルブロックコポリマー(IIb1)、又はグリシジル及び/又はマレイン基を含むアクリルターポリマー(IIb2)、又はこれらの混合物であり、5質量%以下の生分解性ポリマー(ASTM D6400)を含む、非ポリヒドロキシアルカノエート成分(II)としての5~40質量%の1以上の熱可塑性ポリマー；

0~40質量%の1以上の充填剤(III)；

0~20質量%の1以上の可塑剤(IV)；及び

0~10質量%の1以上の添加剤(V)を含むポリヒドロキシアルカノエート組成物であって、

成分(I)及び(II)は共に組成物の少なくとも40質量%を構成し、組成物の質量

%は、組成物の成分(I)～(V)の全質量に基づいて計算され、合計で100質量%になる、3%を超える破断伸び(ASTM D638)、 $18\text{ kJ/m}^2$ を超える耐衝撃性(シャルピー試験、ISO179、1eU、23、ノッチなし)、及び少なくとも950MPaの曲げ弾性率(ASTM D790)を有する、ポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項2】

前記ポリヒドロキシアルカノエート成分(I)が、1以上の3-ヒドロキシアルカノエートのコポリマーを含む、請求項1に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項3】

前記ポリヒドロキシアルカノエート成分(I)が、3-ヒドロキシブチレートと4を超える炭素原子を有する3-ヒドロキシアルカノエートとの1以上のコポリマー；及び/又は、3-ヒドロキシブチレートと4以上の炭素原子を有する4-ヒドロキシアルカノエートとの1以上のコポリマー；及び/又は、3-ヒドロキシブチレートと2以上のヒドロキシアルカノエートとのターポリマーを含み、好ましくは3-ヒドロキシブチレートと4-ヒドロキシブチレートとのコポリマーp(3HB-co-4HB)、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバレレートとのコポリマーp(3HB-co-3HV)、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシヘキサノエートとのコポリマーp(3HB-co-3HH)、又は3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシオクタノエートとのコポリマーp(3HB-co-3HO)を含む、請求項1に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項4】

成分(II)が、前記熱可塑性ポリウレタン(IIa)、及び前記アクリルポリマー(IIb)の混合物である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項5】

前記熱可塑性ポリウレタン(IIa)が、ブロックコポリマーであり、好ましくは180未満の融点(ASTM3418により測定)、及び/又は40未満のガラス転移温度Tg(ISO11357により測定)を有するブロックコポリマーである、請求項4に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項6】

前記熱可塑性ポリウレタン(IIa)が、2以上のイソシアネート基を有する芳香族イソシアネート、好ましくは4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)と反応させた飽和ポリエステル、好ましくはアジピン酸に基づく、請求項5に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項7】

前記アクリルポリマー(IIb)が、架橋ブタジエンアクリロニトリルエラストマー、及び/又は架橋アクリレートターポリマーである、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項8】

前記アクリルポリマー(IIb)が、架橋スチレン-アクリレートエラストマーである、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項9】

前記アクリルポリマー(IIb)が、エチレン、アルキルアクリレート又はメタクリレート、及びグリシジルメタクリレート又はグリシジリアクリレートのターポリマーである、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項10】

熱可塑性ポリウレタン(IIa)とアクリルポリマー(IIb)との組み合わせが、3:1～1:3、好ましくは2:1～1:2の相対質量の量で用いられる、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項11】

10

20

30

40

50

前記成分(II)又は成分(III)の組み合わせが、10～35質量%の量で用いられる、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項12】

成分(III)が、無機充填剤、合成充填剤、又はこれらの混合物から選択され、好ましくは、タルク、炭酸塩、ケイ酸塩(より好ましくはクレー及びゼオライト)、及び/又は金属酸化物(より好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム)から選択される無機充填剤である、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項13】

成分(IV)が、エポキシ化オイル、好ましくは植物油のエポキシ化オイル、より好ましくはエポキシ化大豆油である、請求項1～12のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

10

【請求項14】

成分(V)が、抗酸化剤、抗加水分解剤、UV安定剤、顔料、及び表面修飾剤を含む添加剤の群の1以上から選択される、請求項1～13のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物。

【請求項15】

20質量%、好ましくは40質量%を超える非化石燃料炭素を含むものとしてラベルされる耐久性物品を製造するための、請求項1～14のいずれか一項に記載の組成物の使用。

20

【請求項16】

請求項1～14のいずれか一項に記載のポリヒドロキシアルカノエート組成物から製造された物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性ポリヒドロキシアルカノエート組成物に関する。より詳細には、本発明は、生分解性且つ再生可能なバイオプラスチックであるポリヒドロキシアルカノエートポリマーに基づき、且つ、ポリプロピレン系組成物と同様に、種々の形態、例えば成形品、フィルム、繊維、及び不織布等に熔融加工可能なポリマー組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリエステルがほぼ完全に微生物の攻撃に対して耐性があるのに対し、多くの脂肪族ポリエステルは、それらの潜在的に加水分解可能なエステル結合により、生分解性である。ポリヒドロキシアルカノエート又はPHAは、糖又は脂質の細菌発酵により天然において生成される直鎖ポリエステルであり、そのため再生可能なバイオプラスチックとみなされている。これらのバイオプラスチックは、細菌により生成され、炭素とエネルギーを保存する。150を超える様々なモノマーがこの分類(ファミリー)中に組み込まれ、大きく異なる特性の材料をもたらす。これらのポリマーは生分解性である。ポリ(3-ヒドロキシブチレート)又はP(3HB)は、PHAのカテゴリーのうち、最もよく知られ、最もよく使用されている材料である。これは、1925年にLemognieにより、細菌*Alcaligenes eutrophus*において、最適な条件下でP(3HB)の80%以上の乾燥重量で発見された。短側鎖を有するPHA、例えばポリヒドロキシブチレート(PHB)、3-ヒドロキシ酪酸単位ホモポリマー、は結晶性熱可塑性プラスチックであり、長側鎖を有するPHAは、よりエラストマー性である。3-ヒドロキシ酪酸単位及びC5～C16のより長い側鎖単位の両方を含む微生物起源のPHAも公知である。3-ヒドロキシ酪酸と、1又は複数の5から16の炭素原子を含む長側鎖ヒドロキシ酸単位とのコポリマーを生成する多くの細菌が同定されている。具体的な2つの成分のコポリマーの公知例としては、PHB-co-3-ヒドロキシヘキサノエートが挙げられる。他の生分解性ポリマーとしては、ポリ乳酸(PLA)、ポリカプロラクトン(P

40

50

CL)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリ無水物、ポリビニルアルコール(PVA)、多くの澱粉誘導体、並びに酢酸セルロース及びニトロセルロースのようなセルロースエステル並びにそれらの誘導体(セルロイド)が挙げられる。本願において、PLAは乳酸又はラクチドから化学的に製造され、PCLは化石燃料から開始して製造されるので、PLA及びPCLはPHAとはみなさない。PHAは、完全にたい肥にできるとみなされ、すなわち、これらは通常のたい肥条件で生分解する。これらの生分解性ポリマーは、典型的には、消耗品に使用される。

#### 【0003】

特許文献1には、例えば、ポリ(ヒドロキシブチレート)(PHB)により定義される生分解性ポリマー又はそのコポリマーと、その構造を改変するための、少なくとも1つの他の生分解性ポリマー、例えばポリカプロラクトン(PCL)及びポリ乳酸(PLA)から調製されるポリマー組成物に言及している。この組成物は、環境分解性材料を調製する目的で、さらに少なくとも1つの天然フィラー及び天然繊維、並びに、場合により核剤、熱安定剤、加工助剤のタイプの添加剤を含む。

10

#### 【0004】

特許文献2には、PHB、再生可能な資源から得られる可塑剤、核剤添加剤、流動助剤添加剤、及び熱安定剤添加剤を含む、生分解性物品及びフィルムを製造するための生分解性ポリマー組成物が記載されている。

#### 【0005】

特許文献3及び4の両方は、生分解性であり、フィルム、繊維、及び不織布等の様々な形態に溶融加工可能なポリマー組成物に関する。この組成物は、生分解性ポリマーの相溶性又は半相溶性のブレンドを含み、且つ、物理的及び熱機械的完全性を有する。好ましいポリマー組成物から形成されるフィルムは、使い捨ての吸収性物品のバックシートとしての使用に好適である。好ましい実施形態において、ポリマー組成物は、ポリヒドロキシアルカノエートと、脂肪族ポリエステル系ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、又はこれらのポリマーの2以上の混合物から選択される少なくとも1つの他の生分解性ポリマーを含む。

20

#### 【0006】

PLA及び/又は澱粉若しくは同様の生分解性ポリマーをさらに含む生分解性組成物は、特に消耗品の製造のために使用されてきた。一方、PHAはまた、化石燃料又は石油化学系ポリマーの代替として、非消耗品又は耐久性物品にも用いられてきた。再生可能な資源から製造され、そのため再生可能な資源から製造されたトラベルされたそうした応用品は、高く評価されている。非消耗品及び/又は耐久性物品のための生分解性は、そのため不利な点を有する。耐久性物品にとって、PLA及び澱粉の様な分解性を高める成分の存在は、明らかに望まれない。主に本来は結晶性であるPLAもまた、その熱安定性の欠如及び比較的低い加工性のために望まれない。

30

#### 【0007】

特許文献5は、(A)コアシエルエラストマー化合物、及び(B)エポキシ官能性を有するエチレン性モノマーを含むオレフィンコポリマーをさらに含む、PHA組成物に関する。そうした組成物は、特に寒冷条件下で、優れた衝撃特性を示す。この発明はまた、そうした組成物を製造する方法に関し、また、そうした組成物から製造された部品に関する。成分(B)は、例えば、Lotader(登録商標)AX 8900(実施例を参照)、アクリル系ターポリマーであり得る。一方、この組成物はPLAに基づいており、そのため、通常のプラスチックの理想的な代替ではない。

40

#### 【0008】

特許文献6にはまた、脂肪族ポリエステル系生分解性ポリマーと、コア層としてのアクリルゴム及びシェル層としてのビニルモノマー由来ポリマーを含むコアシエルタイプのコポリマーを含む樹脂組成物が記載されている。この生分解性ポリマーはPHAであり得る。このアクリルゴムは、芳香族ビニルモノマーを含んでもよいアルキルアクリレートコポリマーを含む。この組成物は、実施例において、いくつかのPHA及びコア層としてア

50

クリルゴムを含みシェル層としてビニルモノマー由来ポリマーを含むコアシェルグラフトコポリマー（Kane Ace M-400、カネカ製）と共に例示されている。このコポリマーは機械的特性のいくらかを向上させるが、さらに改良の余地がある。

【0009】

特許文献7には、生分解性ポリエステル及び可塑化できる量の特定の可塑剤を含むポリエステル組成物が記載されている。

【0010】

ポリヒドロキシブチレート（P3HB）が、ポリプロピレン（PP）とほぼ同等の特性を有することは知られているが、これはPPよりも結晶質であり、また典型的にはより低い引張強度及びより低い破断伸びを有する。そのため、ポリヒドロキシブチレートを消費者物品に溶融加工するのはそれほど容易ではなく、そうして製造された物品はより壊れやすい。一方、バイオプラスチック及びこれに基づく組成物の高まる要求が存在する。

10

【0011】

Vincotteは、生分解性製品を認定することを専門とする組織である。消費者の間で高まった環境に対する意識の結果、再生可能な原材料に基づく製品のための市場は拡大している。この一部の消費者の環境への意識的な動機は、原材料の再生可能性の、独立した高い品質の保証が必要であることの明確な理由である。そのため、Vincotteは、単一の4つ星の「OK bio based」システムを提案し、これはラベルが付された製品中の再生可能な材料の含有量の情報を提供している。

【0012】

多くの会社が、20質量%を超える非化石燃料炭素（1つ星の「OK bio based」）、好ましくは40質量%を超える非化石燃料炭素の（2つ星の「OK bio based」）を含む組成物の調製を試みており、これは携帯電話の部品等の耐久性の大量生産される物品のための、通常のPPベースの組成物に代替できる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許出願公開第2009/018235号

【特許文献2】米国特許出願公開第2009/030112号

【特許文献3】欧州特許出願公開第0781309号

【特許文献4】加国特許出願公開第2231568号

【特許文献5】国際公開第2011/007092号

【特許文献6】欧州特許出願公開第1826241号

【特許文献7】欧州特許出願公開第0701586号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

重要なことに、そうした組成物は良好な熱及び機械特性を有すべきである。例えば、3%を超える、好ましくは3.5%を超える、さらに好ましくは4%を超える破断伸び（ASTM D638）、 $18\text{kJ/m}^2$ を超える耐衝撃性（ISO179、1eU、23、ノッチなし）、及び $950\text{MPa}$ を超える、好ましくは $1000\text{MPa}$ を超える、より好ましくは $1500\text{MPa}$ を超える曲げ弾性率（ASTM D790）を有すべきである。そうした熱及び機械特性は、耐久性物品の製造のために重要であり、また、これらの耐久性物品の特性のために重要である。

30

40

【0015】

残念なことに、製造者及びエンドユーザーの両方の要求を満たすことができる、20質量%を超える非化石燃料炭素を含む組成物は、今のところ見出されていない。そのため、そうした用途において、PPの代替として用いることができる組成物を見出すことは興味深い。

【0016】

50

さらに、向上した加工性を有する組成物を見出すことにも関心がもたれる。例えば、一般的なPP組成物は26g/10分のメルトフローインデックス(MFI、ASTM D1238、230 / 2.16kgにおいて)を有し得る。同様のMFIをより低い温度で達成することは、より温和な射出成型条件を可能にし、そのため組成物の加工の間にある程度の省エネルギーを可能にする。最後に、より良好な審美的特性(光沢)、良好な印刷、塗装、又は被膜される特性(ポリプロピレンは特別な処理が必要である)、及び良好なUV安定性を示す組成物を見出すことにも興味を持たれる。そうした組成物は未だ見つかっていない。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、特許請求の範囲の請求項1に記載された組成物を提供する。具体的には、本発明は、3%を超える破断伸び(ASTM D638)、 $18\text{kJ/m}^2$ を超える耐衝撃性(シャルピー試験、ISO179、1eU、23、ノッチなし)、及び少なくとも950MPaの曲げ弾性率を有するポリヒドロキシアルカノエート組成物であって、

1以上のヒドロキシアルカノエートコポリマーを含む、少なくとも25質量%のポリヒドロキシアルカノエート成分(I)(ここで、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)ホモポリマーの含有量は5質量%未満である)；

ブロックコポリマーであり、56ショアD未満の硬度(ASTM D2240により測定)を有する熱可塑性ポリウレタン(IIa)、並びに該熱可塑性ポリウレタン(IIa)と、0.25g/10分を超えるメルトフローインデックス(ASTM D1238、175 / 2.16kg)、及び/又は150未満のガラス転移温度Tgを有する  
アクリルポリマー(IIb)との混合物から選択される熱可塑性ポリマーであって、

前記アクリルポリマー(IIb)が、ブタジエンベース及び/又はアクリルベースゴムであり、架橋したコアを含むアクリルブロックコポリマー(IIb1)、又はグリシジル及び/又はマレイン基を含むアクリルターポリマー(IIb2)、又はこれらの混合物であり、5質量%以下の生分解性ポリマー(ASTM D6400)を含む、非ポリヒドロキシアルカノエート成分(II)としての5~40質量%の1以上の熱可塑性ポリマー；

0~40質量%の1以上の充填剤(III)；

0~20質量%の1以上の可塑剤(IV)；及び

0~10質量%の1以上の添加剤(V)を含み、

ここで、成分(I)及び(II)は一緒になって組成物の少なくとも40質量%を構成し、組成物の質量%は、組成物の成分(I)~(V)の全質量に基づいて計算され、合計で100質量%になる。より具体的には、本発明の組成物は、主なPHA成分(I)として3HBコポリマーを含む。そのため、本発明は、3HBホモポリマー、P(3HB)を含むことができるが、しかしながら、PHA組成物の最大で5質量%まで含む。加えて、本発明は、PHA組成物中の成分(II)として、5質量%以下のPLA又は他の生分解性ポリマーを含み得る。本発明の組成物はさらに、アクリレートポリマー及び/又は熱可塑性ポリウレタン(TPU)を含む。さらに、この組成物は、可塑剤及び/又は充填剤として、エポキシ化植物油(好ましくは、エポキシ化大豆油)を含み得る。

【発明を実施するための形態】

【0018】

ポリヒドロキシアルカノエートは公知である。P(3HB)は、この種類のバイオベースポリエステルのも一般的な典型的な例である。しかしながら、このホモポリマーの機械的及び熱的安定性は、不十分であることが分かっている。一方、ヒドロキシアルカノエートの(1以上の異なるヒドロキシアルカノエートとの)コポリマーの使用が、組成物が所望の機械的及び熱的特性(ポリプロピレンベースの組成物のこれらの特性のほぼ同等又はそれらを超える特性)を有することを可能にすることが見いだされた。コポリマーの定義は、主要な繰り返し単位として用いられるヒドロキシアルカノエートとは異なる、少なくとも1つの繰り返し単位を有することを示し、ホモポリマーを除く。

【0019】

10

20

30

40

50

そのため、成分( I )は、好ましくは1以上の3 - ヒドロキシアルカノエートのコポリマーを含む。より好ましくは、PHA組成物は、成分( I )として、3 - ヒドロキシアルカノエートと4を超える炭素原子を有する3 - ヒドロキシアルカノエートとの1以上のコポリマーを含み；及び/又は3 - ヒドロキシブチレートと4以上の炭素原子を有する4 - ヒドロキシアルカノエートとの1以上のコポリマーを含み；及び/又は3 - ヒドロキシブチレートと2以上のヒドロキシアルカノエートとのターポリマーを含む。そうしたコポリマーの典型的で好ましい例としては、3 - ヒドロキシブチレートと4 - ヒドロキシブチレートとのコポリマーp( 3HB - co - 4HB )、3 - ヒドロキシブチレートと3 - ヒドロキシバレレートとのコポリマーp( 3HB - co - 3HV )、3 - ヒドロキシブチレートと3 - ヒドロキシヘキサノエートとのコポリマーp( 3HB - co - 3HH )、及び3 - ヒドロキシブチレートと3 - ヒドロキシオクタノエートとのコポリマーp( 3HB - co - 3HO )が挙げられる。P( 3HB - co - 3HV )が最も好ましい。

10

## 【0020】

ポリヒドロキシアルカノエートのブレンドも用いることができる。そうしたブレンドは、少量のホモポリマー(すなわち、そうしたヒドロキシアルカノエートのブレンドの最大で1/4まで)も含んでもよい。一方、ホモポリマーの存在は好ましくは除かれる。例えば、好ましくは、PHA組成物は5質量%未満、好ましくは3質量%未満のポリ(3 - ヒドロキシブチレート)ホモポリマーを含む。

## 【0021】

ポリヒドロキシアルカノエートは、好ましくは35 ~ 85質量%の量で存在する。興味深いことに、少なくとも35質量%のポリヒドロキシアルカノエート成分( I )により、耐久性組成物ができることが見いだされた。これは、この成分が本質的に非常に生分解性であるため、驚くべきことである。用語「耐久性」は、組成物について用いられる場合、生分解性の反対を意味する。

20

## 【0022】

「耐久性」及び「生分解性」の用語は、両方とも明確に定義されていない用語である。ウィキペディア(Wikipedia)によれば、経済学の分野において、耐久性物品又は頑丈な(ハード)物品とは、すぐに傷むことのない物品であり、より具体的には、1回の使用で完全に消費されるのではなく、何回にもわたる有用性をもたらす物品である。冷蔵庫、自動車、又は携帯電話等の非常に耐久性のある物品は、通常、3年以上の使用に有用であり続け、そのため耐久性物品は典型的には、次の購入の間に長い期間があることを特徴とする。消費者耐久性物品の例としては、自動車、生活用品(家電製品、消費家電製品、家具等)、スポーツ用品、及び玩具が挙げられる。

30

## 【0023】

非耐久性物品又は軟質(ソフト)な物品(消耗品)は、耐久性物品の反対である。これらは、一度の使用ですぐに消費されるか、または3年未満の寿命を有する物品として定義され得る。

## 【0024】

生分解性組成物は、ASTM D6400標準に基づいて、180日以内に少なくとも60%の生分解を受ける組成物である。一方、耐久性組成物は、この条件で10%未満の生分解を保つ。

40

## 【0025】

本発明に係る組成物は、この組成物中の他の成分、より具体的に成分( II )により、耐久性物品の調製に用いられ得る。成分( II )は、本明細書に定義される1以上の熱可塑性ポリマー( II a )及び( II b )から選択され得る。

## 【0026】

好ましくは、熱可塑性ポリウレタン( II a )が成分( II )として用いられ、より好ましくは、TPUは200 未満、好ましくは190 未満、より好ましくは180 未満の融点(ASTM3418により測定)を有する。代わりに又は加えて、熱可塑性ポリウレタン( II a )は、好適には、40 未満のガラス転移温度T<sub>g</sub>(ISO 1135

50

7により測定)、及び/又は56ショアD未満の硬度(ASTM D2240により測定)を有し得る。米国特許第5344882及び5731380号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載された熱可塑性ポリウレタン(TPUs)等のTPUsは、特に成分(IIa)として有効である。本発明の組成物の使用に適した熱可塑性ポリウレタンは、市場から入手可能なもの、又は当該技術分野において公知の方法により調製されるものから選択することができる。例えば、「Rubber Technology」、第2版、Maurice Morton編(1973)、第17章、ウレタンエラストマー、D.A. Meyer著、特に第453-6を参照。本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンは、ポリエステル又はポリエーテルポリオールとジイソシアネートとの反応に由来し、場合によっては、そうした成分と鎖延長剤、例えば低分子量ポリオール、好ましくはジオールとのさらなる反応、又はそうした成分とウレア結合を形成するジアミンとのさらなる反応に由来する。熱可塑性ポリウレタンは、一般的に柔軟な部分(ソフトセグメント)、例えばポリエーテル又はポリエステルポリオールと、通常、低分子量ジオールとジイソシアネートとの反応に由来する堅い部分(ハードセグメント)とから成る。ハードセグメントを有さない熱可塑性ポリウレタンも使用することができるが、最も有効なものは柔軟な部分と堅い部分の両方を含むものである。TPUsを調製する方法は公知であり、単一又は多数工程の重合のどちらも挙げられる。単一工程又は「ワンショット」法の重合において、ジイソシアネート、ポリオール、及び鎖延長剤を組み合わせることで反応させ、一方、多数工程の方法において、最初にポリオールとジイソシアネートとを反応させてプレポリマーを生成し、次いでこのプレポリマーを鎖延長剤と反応させて分子量を構築する。これらの方法は、例えば米国特許第3493634号、米国特許第3642964号、米国特許第4169196号、米国特許第4202957号、及び米国特許第4665126号に記載されている。

【0027】

より好ましくは、このTPUはブロックコポリマーである。芳香族イソシアネート、好ましくは4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)と反応させた、飽和ポリエステル、好ましくはアジピン酸に基づくポリウレタンにより優れた結果が達成できた。最も好ましくは、TPUはLaripur(登録商標)8025として市場で入手可能なブロックコポリマーである。この成分は単一の成分(II)として使用できるが、好ましくは、以下に記載するとおり、他の熱可塑性ポリマーと組み合わせることで用いられる。

【0028】

成分(II)として好適な別の熱可塑性ポリマーは、0.25g/10分を超えるメルトフローインデックス(ASTM D1238、175/2.16kg)、及び/又は150未満、好ましくは120未満、より好ましくは100未満のガラス転移温度Tgを有するアクリルポリマーが挙げられる。この表現には、ブタジエンベース及び/又はアクリルベースゴムであり、架橋したコアを有するブロックコポリマー(IIb1)も含む。例えば、PARALOIDの商品名でRohm&Hass社より入手できるものなどの、メタクリレート/ブタジエン/スチレン多相複合共重合体が好適である。この成分は、好ましくは架橋ブタジエンアクリロニトリルエラストマー、及び/又は架橋アクリレートポリマーであり、より好ましくは架橋スチレン-アクリレートエラストマーである。最も好ましくは、この成分はアクリレート、スチレン、及びアクリロニトリルのブロックコポリマーであり、これはSunigum(登録商標)P2100として市場で入手可能である。Sunigum(登録商標)P95は、スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、及びジビニルベンゼンの共重合により得られるコポリマーゴムである、好適な成分である。他の好適なアクリルポリマーは、物品に成形した場合に良好な耐候性、着色性、並びに引張及び伸び特性の有用なバランスを示す、アクリル熱可塑性エラストマーを記載しているEP583296に記載されている。この文献に記載されている方法は、コア/シェル粒子の形成を回避している。

【0029】

10

20

30

40

50



代わりに、アクリルポリマーは、マレイン基及びノ又はグリシジル基を含むターポリマー（II b 2）であってもよい。例えば、米国特許第5380785号（参照により本明細書に取り込まれる）は、（a）ブチルアクリレート、又は場合によって、最大で約40%の2-エチルヘキシルアクリレートを含む、ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートとの混合物、（b）メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、及びエチルアクリレートから成る群から選択される少なくとも1種、（c）アクリロニトリル、（d）スチレン、（e）マレイン酸のハーフエステル石鹸および（f）架橋剤を含んでなる繰返し単位で構成されるアクリレートターポリマーゴムを具体的に開示している。米国特許第5616651号及び米国特許第6337374号には、そうした組成物とコポリマーゴムの調製が記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。好ましくは、この成分は、エチレン、アクリレート又はメタクリレート、例えばそのメチルエステル、及びグリシジルメタクリレート又はグリシジルアクリレートのターポリマーであり、より好ましくはLotader（登録商標）AX 89000として市場で入手可能なターポリマーである。

10

**【0030】**

熱可塑性ポリウレタンポリマー（II a）及びアクリルポリマー（II b、II b 1、又はII b 2）は、再生可能な天然資源に由来するモノマーを含み得る。

**【0031】**

生分解性組成物において、PHAに加えて、成分（II）として生分解性ポリマーを使用することは一般的である。そうした生分解性ポリマーは、ASTM D6400基準に基づいて、180日以内に少なくとも60%の生分解を受ける。例としては、PLA；PCL；PBS；脂肪族ポリ無水物；ポリビニルアルコール（PVA）；澱粉及び澱粉誘導体；並びにセルロースエステル及びその誘導体が挙げられる。本発明の組成物において、耐久性物品のためには、そうした生分解性又はたい肥にできるポリマーはむしろ望まれない。それでも、少量のそうしたポリマーが組成物中に含まれる。例えば、PLA及びPVAは、顔料マスターバッチ組成物のキャリア（希釈剤）としてしばしば用いられる。したがって、そうしたポリマーが存在する場合、組成物の5質量%を超えて含まれるべきではない。

20

**【0032】**

さらに、PLAの存在は、PHA組成物の機械的特性に不利な影響を与えることが分かっている。そのため、PLAの存在は、シャルピー試験（ISO179、1eU、ノッチなし）により測定されるより低い耐衝撃性、及び低い破断伸び（ASTM D638）をもたらす。同様に、単一の成分（II）としてのPBSの存在は、破断伸びのわずかな向上しかもたらさず、一方で、TPUの使用は、破断伸びと耐衝撃性の両方を大幅に向上させる。

30

**【0033】**

換言すると、成分（II）の存在は、PHA組成物の耐久性にとって不可欠だけでなく、これは機械的特性（耐衝撃性及び破断伸び）の大幅な向上ももたらす。そのため、アクリルポリマーとTPUの組み合わせが用いられる場合、破断伸びにとって相乗効果が見いだされた。そのため、そうした成分の組み合わせを用いることが好ましい。アクリルポリマーとTPUの組み合わせが用いられる場合、このアクリルポリマーはどんなアクリルポリマーでもよいが、好ましくは、上述した、アクリルブロックコポリマー（II b）及びアクリルターポリマー（II b 2）から選択される。成分の組み合わせが用いられる場合、TPU成分とアクリルポリマー成分の組み合わせは、3：1～1：3、好ましくは2：1～1：2の相対質量の量で用いられる。

40

**【0034】**

好ましくは、非ポリヒドロキシアルカノエート成分（II）は、10～35質量%の量で用いられる。

**【0035】**

必須成分ではないが、通常、充填剤が成形物品に用いられる。本発明に係る組成物にお

50

いて、一般的な充填剤が使用され得る。そのため、成分(III)は、無機充填剤、合成充填剤、又はこれらの組み合わせから選択され、好ましくは、タルク、炭酸塩、ケイ酸塩(より好ましくはクレー又はゼオライト)、及び/又は金属酸化物(より好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム)から選択される無機充填剤であり得る。組成物中の充填剤の量は、大きく変動する。好ましくは、充填剤の量は10~30質量%である。

#### 【0036】

必須成分ではないが、通常、成形のために組成物中に可塑剤を使用する。しかしながら、本件発明者らは、可塑剤により、組成物の機械的特性が不利益を被る可能性があることを見出した。驚くべきことに、エポキシ化オイルが、破断伸び及び耐熱軟化抵抗性の最も良いバランスをもたらす。このオイルは、化石燃料又は植物起源であり得る。エポキシ化オイルは、環式脂肪族を含む脂肪族化合物、又は芳香族化合物であることができ、好ましくは酸化分解を受けるオレフィン不飽和構造を含まない。そうした化合物の好ましい例は、エポキシ置換エーテル、エステル、ホスホネート等、及びエポキシ置換高分子量ポリマーである。最も好ましい化合物は、1,2-エポキシオクタデカン、スチレンエポキシド、ブチルエポキシステアレート、エポキシ化ポリブタジエン、ポリ(アルキルグリシジル)エーテル、p-クロロフェノキシプロピレンオキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシド、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、並びにエポキシ化脂肪酸トリグリセリド、例えば、エポキシ化大豆油、アマニ油、ヒマワリ種子油、ベニバナ油、麻実油、オイシカ油、ゴマ油、綿実油、ヒマシ油、オリーブ油、ピーナッツ油、菜種油、ヤシ油、パパス油、及びパーム油等の、少なくとも6個の炭素原子から成る化合物である。好ましくは、成分(IV)は、植物資源の油のエポキシ化オイルであり、より好ましくはエポキシ化大豆油である。植物資源のエポキシ化オイルの使用は、非化石燃料炭素の割合をさらに上げることが可能にする。成分(IV)は好ましくは1~15質量%の量で用いられる。

#### 【0037】

最後に、ポリヒドロキシアルカノエート組成物は、1以上の一般的な添加剤を含んでもよい。好適な添加剤としては、抗酸化剤、抗加水分解剤、UV安定剤、顔料、及び表面修飾剤が挙げられる。他の使用可能な添加剤としては、発泡剤、離型剤、アンチスクラッチ剤、及び抗生物質が挙げられる。

#### 【0038】

本発明に係る組成物中に用いられる充填剤、可塑剤及び添加剤は、天然資源又は合成原料から得られ得る。これらのいくらかは、好適には、再生可能な天然資源に由来し得る。

#### 【0039】

本発明の組成物は、典型的な条件下で、通常の成形方法において好ましくは用いられる。設定される温度は、ポリプロピレンベース組成物が用いられる場合の温度よりも、僅かに低く設定され得る。この点を除いて、さらに他に設備の適応等は必要ではない。実際に、PPベース組成物に代替できることは、本発明の利点の1つである。

#### 【0040】

本発明の組成物は好ましくは耐久性物品(商品)の製造に用いられ、これらの耐久性物品が20質量%、好ましくは40質量%、より好ましくは60質量%を超える非化石燃料炭素を含むものとしてラベルされる(又は、表示される)ことを可能にする。本発明の組成物から製造された耐久性物品は、新規であるものと信じられている。これらはまた、50質量%を超える非化石燃料炭素を含むものとしてラベルされ、市販されてもよい。したがって、本件の特許請求の範囲には、本発明の組成物により製造された物品も記載している。特に、自動車用品、生活用品(家電、消費家電、家具等)、スポーツ用品、及び玩具用に製造された物品である。

#### 【0041】

本発明は、以下の実施例により詳細に説明される。

#### 【実施例】

#### 【0042】

## &lt;方法の概要&gt;

## 機械的特性：

・「破断伸び」(ASTM D638)は、力を受ける試料が2つの断片に破断する前に耐えることができる最大変形を測定する。本発明において、大きい値の方が望ましい。

・「破断強度」(ASTM D638)は、試料が2つの断片に破断する前に耐えることができる最大の力を測定する。本発明において、大きい値の方が望ましい。

・「曲げ弾性率」(ASTM D790)は、試料を曲げるのに必要な力を測定する。必要性に応じて、大きい値又は小さい値のどちらかが望ましい。

・「アイゾット(Izod)」復元力/衝撃強さ試験法(ASTM D256)は、破断の前に吸収されるエネルギーを測定する。材料により多くのエネルギーが吸収されるほど、その試験サンプルを破碎するのが難しい。試験はノッチされた試料を用いて0 に行った。試料が破断しなかった場合、又は部分的にのみ破断した場合、これらはそれぞれ「NB」又は「RP」と評価した。本発明において、高い値の方が望ましいが、RPがより望ましく、NBはRPよりもさらに望ましい。

・「シャルピー(Charpy)」復元力/衝撃強さ試験法(ISO 179 1eU)は、アイゾット試験と同じ特性を測定する。この場合、試料はノッチされておらず、試験を表中に示された温度で行った。

## 【0043】

## 熱的特性：

・「ピカット(Vicat)」(ASTM D1525)は、特定の負荷及び昇温速度条件下で、 $1\text{mm}^2$ の平面の端面を有するニードルが材料中に1mmまで食い込んだ際の温度を測定する。ピカット軟化温度は、異なる材料の熱軟化特性を比較するのに用いることができる。この測定は、他の示唆がない限り、50 /時間の昇温速度、10Nの負荷で行われる。本件において、高い値の方が望ましい。

## 【0044】

## 審美的特性：

・「グロス(光沢)60°」は、表面により反射される光の量を測定する。本件において、高い値の方がより良い。

・「表面張力」は、表面の極性の間接的な測定である。本件において、塗料/接着剤がより容易に塗布できるため、高い値の方がより良い。

## 【0045】

## 環境特性：

・「再生可能資源の質量%」(「環境特性」)は、その炭素が再生可能資源に由来する(本明細書において、「非石化燃料炭素」とも示している)成分のw/w%を示す。本件の場合、より高い方がより良い。

## 【0046】

## &lt;原材料の概要&gt;

実施例において、以下の原材料が用いられた：

・P(3HB-co-3HV)又はPHBV(Enmat(登録商標)、TIANAN社)

・TPUポリマー、Laripur(登録商標)8025、アジピン酸ベースポリウレタン、COIM社

・アクリルポリマー、Sunigum(登録商標)P2100、ELIOKEM社

・PLA

・PBS、Bionolle(登録商標)、SHOWA社

・エポキシ化大豆油(ESBO)、VIKOFLEX(登録商標)7170、ARKEMA社

・クエン酸トリエチル、Citrofol(登録商標)、JUNGBUNZLAUER

・グリセリン

・ポリアジペート、Palamoll(登録商標)、BASF社

・タルク CAS 14807-96-6

【0047】

<実施例1、PPとの対比>

表1は69.2wt%のポリプロピレン、0.5wt%の抗酸化剤、0.8wt%の二酸化チタン、及び29.5wt%のタルクに基づくPPベースの組成物と、56.5wt%のP(3HB-co-3HV)、16.0wt%のTPU、0.5wt%の抗酸化剤、3.5wt%のエポキシ化大豆油、及び23.5wt%のタルクを含む、本発明に係るPHA組成物との比較を示す。この表は、PHA組成物がPPベースの組成物と同様であり、曲げ弾性率、熱的特性、及び光沢の点において、PPベースの組成物よりも特性が優れてさえていることを示す。

10

【0048】

以下の表はPPベースの組成物とPHAベースの組成物の成分の量を表している。

【0049】

【表1】

表1

				PPベースの組成物	PHAベースの組成物
機械的特性	破断強度	ASTM D638	MPa	28	27
	曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	3040	3255
熱的特性	ビカット B	ASTM D1525	°C	93	97
審美的特性	グロス 60°			36	75
	表面張力		mN/m	31	38
環境特性	再生可能資源 由来炭素含有 成分のwt%		wt%	0	60

20

30

【0050】

<実施例2、PLAの不利な作用>

表2はこのモデル試験で用いられた成分を示している。この場合において、可塑剤は使用しなかった。一の組成物は、成分(II)としてTPUを用いて調製し、比較組成物はPLAを用いて調製した。表3において、機械的特性の効果を示す。この表は衝撃強さ(復元力)及び破断伸びの両方における不利な効果を明白に示している。

【0051】

## 【表 2】

表 2

	試験例1	試験例2
P(3HB-CO-3HV)	60%	60%
TPU	20%	-
PLA	-	20%
可塑剤	-	-
タルク	20%	20%
	100%	100%

10

## 【 0 0 5 2 】

## 【表 3】

表 3

			試験例1	試験例2
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	30.4	12.9
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	50.4	10.6
破断伸び	ASTM D638	%	7.9	2.3

20

30

## 【 0 0 5 3 】

< 実施例 3、成分 ( I I ) >

表 4 は純粋な P H A を含む組成物 ( 比較 ) 及び T P U ポリマー、アクリルポリマー又はポリウレタン及びアクリルポリマーの混合物を含む組成物を示している。表 5 は、物理的特性の測定結果を示している。

## 【 0 0 5 4 】

試験例 3 と比較した試験例 4 及び 5 は、本件の特許請求の範囲に記載した非 H P A 成分 ( I I ) と、アクリルポリマー又は T P U ポリマーのいずれかとの存在が、復元力及び破断伸びの両方の値を向上させることを示している。

## 【 0 0 5 5 】

試験例 4 と比較した試験例 5 は、アクリルポリマーの存在が、同量の T P U を含む組成物よりも、より大きい値の破断伸びをもたらすことを示している。そのため、試験例 5 の組成の材料で製造された物品は、試験例 4 の組成で製造されたものよりも、破断する前により大きい変形にも耐え得る。

40

## 【 0 0 5 6 】

それにもかかわらず、試験例 4 と試験例 5 の比較は、同量のアクリルポリマーを含む組成物よりも、T P U の存在がより大きい値のピカットをもたらすことを示している。そのため、試験例 4 の組成の材料で製造された物品は、試験例 5 の組成で製造された物品よりも、温暖な環境で使用されるのにより好適である。試験例 6 は、破断伸びの値を考慮した場合に、アクリルポリマー及び T P U の両方の使用の相乗効果を示している。

50

【 0 0 5 7 】

【 表 4 】

表 4

	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6
P(3HB-CO-3HV)	100%	70%	70%	70%
TPU	-	30%	-	15%
アクリルポリマー	-	-	30%	15%
	100%	100%	100%	100%

10

【 0 0 5 8 】

【 表 5 】

表 5

			試験 例3	試験 例4	試験 例5	試験 例6
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	23.1	34.3	30.1	30.9
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO 179 1eU	kJ/m <sup>2</sup>	9.1	121.9	NB	NB
破断伸び	ASTM D638	%	2.0	7.5	16.3	54.1
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	2510	1475	1164	1991
ビカット (50°C/時間; 50N)	ASTM D1525	°C	132	86	62	74

20

30

【 0 0 5 9 】

&lt; 実施例 4、可塑剤の選択 &gt;

表 6 は異なる可塑剤を含む組成物を示しており、ここで、エポキシ化大豆油が本発明の好ましい可塑剤である。グリセリン、クエン酸トリエチル、及びポリアジペートは一般的な可塑剤であるが、本発明の組成物においては好ましくない。表 7 に結果を示す。

【 0 0 6 0 】

試験例 10、11、12、及び 13 は破断伸びの異なる値を示す。最も大きい値は、エポキシ化大豆油が用いられた試験例 10 により得られる。破断伸びと耐熱軟化抵抗性の間の最も良いトレードオフを示すことから、エポキシ化大豆油の使用が好ましい。

40

【 0 0 6 1 】

【表 6】

表 6

	試験例10	試験例11	試験例12	試験例13
P(3HB-CO-3HV)	39%	39%	39%	39%
TPU	19%	19%	19%	19%
アクリルポリマー	19%	19%	19%	19%
グリセリン	-	-	5%	-
エポキシ化大豆油	5%	-	-	-
クエン酸トリエチル	-	5%	-	-
ポリアジペート	-	-	-	5%
タルク	18%	18%	18%	18%
	100%	100%	100%	100

10

20

【 0 0 6 2 】

【表 7】

表 7

			試験 例10	試験 例11	試験 例12	試験 例13
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	RP	RP	RP	RP
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO 179 1eU	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB
破断伸び	ASTM D638	%	89.3	19.6	12.1	67.2
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	978	1030	1280	1050
ビカット (50°C/時間; 10N)	ASTM D1525	°C	110	106	102	113
ビカット (50°C/時間; 50N)	ASTM D1525	°C	40.3	45.2	30.0	40.5

30

40

【 0 0 6 3 】

&lt; 実施例 5、可塑剤の量 &gt;

表 8 は異なる量のエポキシ化大豆油を含む本発明に係る組成物を示している。表 9 には結果を示している。

【 0 0 6 4 】

試験例 1 4、1 5、及び 1 6 の復元力は、可塑剤の増量により向上している。可塑剤の増量により弾性率は減少する。試験例 1 6 は高い耐衝撃性を有する可塑性材料である。

【 0 0 6 5 】

【表 8】

表 8

	試験例14	試験例15	試験例16
PHA	63%	60%	56%
TPU	21%	20%	19%
エポキシ化大豆油	-	5%	11%
タルク	16%	15%	14%
	100%	100%	100%

10

【 0 0 6 6 】

【表 9】

表 9

			試験例14	試験例15	試験例16
アイゾット試験, ノッチ付き (0°)	ASTM D256	J/m	30.6	30.7	38.3
シャルピー試験, ノッチなし (23°)	ISO179 1eU	kJ/m <sup>2</sup>	41.8	66.8	81.9
シャルピー試験, ノッチなし (0°C)	ISO179 1eU	kJ/m <sup>2</sup>	34.6	44.8	52.0
破断伸び	ASTM D638	%	10.9	29.7	14.1
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	2928	2157	1611
ビカット (50°C/時間; 50N)	ASTMD1525	°C	96.4	74.5	58.4

20

30

【 0 0 6 7 】

&lt; 実施例 6、成分 ( I I ) の選択 &gt;

表 1 0 は非 H P A 成分 ( I I ) 又は異なる成分 ( I I ) を含む組成物を示す。表 1 1 は結果を示す。

【 0 0 6 8 】

試験例 7 は、試験例 8 及び 9 と比較して最も低い復元力と破断伸びの値を示している。試験例 8 と 9 の比較は、T P U が、P B S 等の脂肪族ポリエステルと比べてより効果的 ( 約 2 倍 ) であることを示す。

40

【 0 0 6 9 】



【表 1 0】

表 1 0

	試験例7	試験例8	試験例9
P(3HB-CO-3HV)	80%	60%	60%
TPU	-	20%	-
PBS	-	-	20%
タルク	20%	20%	20%
	100%	100%	100%

10

【 0 0 7 0 】

【表 1 1】

表 1 1

			試験例7	試験例8	試験例9
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	13.1	30.5	17.1
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	8.9	50.4	23.3
破断伸び	ASTM D638	%	1.9	7.9	3.1
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	4742	2931	3857
ビカット (50°C /時間; 50N)	ASTM D1525	°C	130	88.2	87.9

20

30

【 0 0 7 1 】

&lt; 実施例 7、本発明に係る組成物 &gt;

本発明の好ましい実施形態により、3種の組成物を調製した。このすべてが良好な特性を示した。

【 0 0 7 2 】

【表 1 2】

表 1 2

	例1	例2	例3
PHBV	55.0%	74.3%	73.1%
TPU	25.0%	-	3.2%
アクリルポリマー	-	4.5%	3.3%
抗酸化剤	0.2%	0.2%	0.3%
酸化チタン	0.4%	2.2%	0.4%
酸化亜鉛	0.1%	-	0.2%
タルク	14.3%	14.3%	12.0%
エポキシ化大豆油	5.0%	4.5%	7.5%
	100%	100%	100%

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 1 3】

表 1 3

			例1	例2	例3
メルトフローインデックス (180°C/2,16kg)	ASTM D1238	g/10分	9.6	13.2	11.0
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	103.9	27.3	35.2
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	36.9	27.5	26.3
破断伸び	ASTM D638	%	9.30	4.08	4.46
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	2560	2700	3108
ビカット (50°C /時間; 50N)	ASTM D1525	°C	70	81.5	92.3
再生可能資源由来成分の質量%		%	60.0	78.8	80.6

30

40

【 0 0 7 4 】

&lt; 実施例 8、コア シェル型コポリマーとの対比 &gt;

コア シェル型アクリルゴム熱可塑性ポリマーと比較した本発明に係る組成物の有効性を示すために、3種の組成物を調製した。試験例 17 には熱可塑性ポリマーを加えなかった。試験例 18 には実施例 7 の例 2 に加えたアクリルポリマーと同じものに加え、試験例 19 にはコア層としてのアクリルゴムとシェル層としてのビニルモノマー由来ポリマーを

50

含むコア シェルグラフトコポリマー ( Kane Ace M - 410、カネカ社 ) を加えた。組成を表 14 に示す。

【 0075】

破断伸びと耐衝撃性を測定した。結果を表 15 に示す。

【 0076】

【表 14】

表 14

	試験例17	試験例18	試験例19
PHBV	83.2%	58.9%	58.9%
アクリルポリマー	-	24.3%	-
M-410	-	-	24.3%
タルク	15.3%	15.3%	15.3%
エポキシ化大豆油	1.4%	1.4%	1.4%
	100%	100%	100%

10

20

【 0077】

【表 15】

表 15

			試験例17	試験例18	試験例19
破断伸び	ASTM D638	%	1.7	7.3	2.8
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	9.6	39.5	21.4
シャルピー試験, ノッチなし (0°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	7.7	20.0	13.6

30

【 0078】

この結果は、本願発明に係る組成物が他の 2 種の組成物よりも良好な特性を有することを明確に示している。

【 0079】

< 実施例 9、2 種の PHA の混合物との比較 >

複数の PHA の混合物を含む本発明に係る組成物の有効性を示すために、表 16 に示す組成物を調製した。その組成物の特性を試験した。試験結果を表 17 に示す。

40

【 0080】

【表 1 6】

表 1 6

P(3HB-CO-3HV)	35.0%
P(3HB-CO-3HH)	20.0%
TPU	19.0%
アクリルポリマー	-
抗酸化剤	0.2%
酸化チタン	0.6%
タルク	18.2%
エポキシ化大豆油	7.0%
	100%

10

20

【 0 0 8 1】

【表 1 7】

表 1 7

メルトフローインデックス(180°C/2,16kg)	ASTM D1238	g/10分	7,9
シャルピー試験, ノッチなし (23°C)	ISO179 1eU	KJ/m <sup>2</sup>	NB
アイゾット試験, ノッチ付き (0°C)	ASTM D256	J/m	32.5
破断伸び	ASTM D638	%	55.6
曲げ弾性率	ASTM D790	MPa	1450
ビカット (50°C /時間; 50N)	ASTM D1525	°C	49
再生可能資源由来炭素含有成分の質量%		%	62.0

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 33/10	(2006.01)	C 0 8 L 33/10
C 0 8 L 101/16	(2006.01)	C 0 8 L 101/16

(72)発明者 アレッサンドロ・カルファニーニ  
 イタリア・I - 4 7 1 0 0 ・フォルリ - チェゼーナ・フォルリ・ヴィア・マストロ・ジョルジュ・  
 1・ゾーナ・インドゥストリアーレ・ヴィラ・セルヴァ・エッセオ・エッフェ・ティエエッレ・エ  
 ッセピア内

(72)発明者 レオナルド・ペローモ  
 イタリア・I - 4 7 1 0 0 ・フォルリ - チェゼーナ・フォルリ・ヴィア・マストロ・ジョルジュ・  
 1・ゾーナ・インドゥストリアーレ・ヴィラ・セルヴァ・エッセオ・エッフェ・ティエエッレ・エ  
 ッセピア内

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特表平10 - 505872 (JP, A)  
 特開2005 - 232229 (JP, A)  
 特開2005 - 232232 (JP, A)  
 特開2008 - 189863 (JP, A)  
 特開2006 - 137854 (JP, A)  
 特開2007 - 126501 (JP, A)  
 国際公開第2013 / 129628 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4