

(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2016-537495

(P2016-537495A)

(43) 公表日 平成28年12月1日(2016.12.1)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 8 L 67/04 (2006.01)		C O 8 L	67/04	Z B P	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/36 (2006.01)		B 3 2 B	27/36		4 J 0 0 2
C O 8 L 29/04 (2006.01)		C O 8 L	29/04	D	4 J 2 0 0
C O 8 L 101/16 (2006.01)		C O 8 L	101/16		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 93 頁)

(21) 出願番号	特願2016-551107 (P2016-551107)	(71) 出願人	516127802
(86) (22) 出願日	平成26年10月27日 (2014.10.27)		ティパ コーポレイション リミティド
(85) 翻訳文提出日	平成28年6月22日 (2016.6.22)		イスラエル国, 4501306 ホッド
(86) 国際出願番号	PCT/IL2014/050927		ハシャロン, ハナガー ストリート 3
(87) 国際公開番号	W02015/059709	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/896,087	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成25年10月27日 (2013.10.27)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100117019
			弁理士 渡辺 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性シート

(57) 【要約】

直接コンタクト層である少なくとも1つの層を含む生分解性シートは開示され、該シートはシートの機械特性を維持しながら液体などの材料にうまく接触し、生分解性シートの貯蔵寿命を延長することが意図されている。直接コンタクト層はポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリジオキサノン(PDO)、ポリグリコール酸(PGA)、ポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)、ポリヒドロキシアリカノエート(PHA)、例えば、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)又はそれらの任意の混合物から選ばれる疎水性ポリマーを含むことができる。生分解性シートは表面処理されたナノクレイ粒子、架橋剤によりグラフト化されたPVOH、及び、PBS又はPBSAをさらに含むことができる。生分解性シートは少なくとも1つの金属化された生分解性ラ

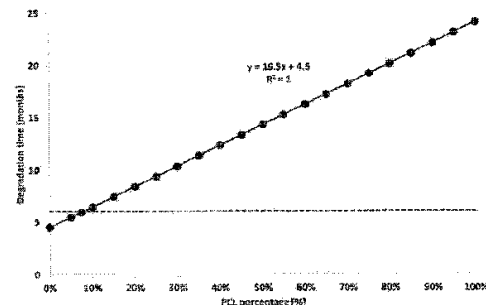


Figure 4

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 つの層を有し、該層はポリ(- カプロラクトン) (P C L)、ポリヒドロキシアルカノエート (P H A) 及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマー、及び、ポリブチレンスクシネート (P B S)、ポリブチレンスクシネートアジペート (P B S A)、ポリ乳酸 (P L A)、ポリブチレンアジペートテレフタレート (P B A T)、ポリジオキサノン (P D O)、ポリグリコール酸 (P G A) 及びそれらの任意の混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む、生分解性シート。

【請求項 2】

前記第一の疎水性ポリマーは P C L である、請求項 1 記載の生分解性シート。

10

【請求項 3】

前記第一の疎水性ポリマーは P H A である、請求項 1 記載の生分解性シート。

【請求項 4】

P H A はポリヒドロキシブチレート (P H B)、ポリヒドロキシバレレート (P H V)、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー (P H B V) 及びそれらの任意の誘導体又は混合物からなる群より選ばれる、請求項 3 記載の生分解性シート。

【請求項 5】

分解時間が 4 ~ 24 か月の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

【請求項 6】

貯蔵寿命が約 6 か月 ~ 約 18 か月までである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

20

【請求項 7】

高度に疎水性のポリマーの量はコンタクト層の約 5%w/w ~ 約 45%w/w、約 20%w/w ~ 約 45%w/w 又は約 25% ~ 約 40% の量で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

【請求項 8】

前記第二の疎水性ポリマーは少なくとも 1 つの層の中に存在し、そして P L A、P B S、P B S A 及び P B A T からなる群より選ばれる、請求項 1 記載の生分解性シート。

【請求項 9】

前記第二の疎水性ポリマーは少なくとも 1 つの層の中に存在し、そして P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物又は P B A T 及び P L A の混合物である、請求項 1 記載の生分解性シート。

30

【請求項 10】

前記第二の疎水性ポリマーは前記層の質量の約 55%w/w ~ 約 95%w/w の量で前記層の中に存在する、請求項 8 又は 9 記載の生分解性シート。

【請求項 11】

前記シートは単層シートである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

【請求項 12】

前記シートは多層シートである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

40

【請求項 13】

前記多層シートは 2、3、4、5、6 又は 7 層からなる、請求項 12 記載の生分解性シート。

【請求項 14】

前記シートは二層シートである、請求項 13 記載の生分解性シート。

【請求項 15】

前記二層シートは約 70% ~ 80%w/w の P B S 又は P B S A 及び約 20% ~ 30% の P L A を含む第一の層及び約 15% ~ 25%w/w の P L A、約 50% ~ 60%w/w の P B S 又は P B S A 及び約 5% ~ 30%w/w の P C L を含む第二の層を含む、請求項 14 記載の生分解性シート。

50

【請求項 16】

前記シートは三層シートである、請求項 13 記載の生分解性シート。

【請求項 17】

前記三層シートは約70%～80%w/wのPBS又はPBSA及び約20%～30%のPLAを含む第一の層、約70%～80%w/wのPBS又はPBSA及び約20%～30%のPLAを含む第二の層及び約5%～45%w/wのPCL又はPHA及び約55%～約80%w/wのPLA、PBS、PBSA、PBAT又はそれらの混合物を含む第三の層を含み、ここで、前記第二の層は内側層であり、そして前記第三の層はコンタクト層である、請求項 16 記載の生分解性シート。

【請求項 18】

前記三層シートは約100%w/wのPBS又はPBSAを含む第一の層又は第三の層を含む、請求項 16 又は 17 記載の生分解性シート。

10

【請求項 19】

前記三層シートは約100%のPBS又はPBSAを含む第二の層を含む、請求項 16～18のいずれか1項記載の生分解性シート。

【請求項 20】

前記三層シートは約15%～25%w/wのPBSA又はPLA、約50%～60%w/wのPBAT又はPBS及び約5%～30%のPCLを含む第三の層を含む、請求項 16～19のいずれか1項記載の生分解性シート。

【請求項 21】

前記三層シートは約15%～25%w/wのPBSA、約50%～60%w/wのPBS及び約20%～30%のPCLを含む第一の層を含む、請求項 16～19のいずれか1項記載の生分解性シート。

20

【請求項 22】

前記シートは五層シートである、請求項 13 記載の生分解性シート。

【請求項 23】

前記五層シートは約25%w/wの第一の疎水性ポリマー及び約75%のPBS及びPBSAの混合物、PBS及びPLAの混合物、PBSA及びPLAの混合物又はPBAT及びPLAの混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーの混合物を含む第一の層及び第五の層を含み、前記第一の層又は第五の層はコンタクト層である、請求項 22 記載の生分解性シート。

【請求項 24】

前記五層シートは約40%w/wの第一の疎水性ポリマー及び約60%のPBS、PBSA、PLA及びPBATからなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む第一の層及び第五の層を含み、前記第一の層又は第五の層はコンタクト層である、請求項 22 記載の生分解性シート。

30

【請求項 25】

PVOH又はEVOH又はそれらの任意の混合物から選ばれる親水性ポリマーをさらに含む、請求項 23 又は 24 記載の生分解性シート。

【請求項 26】

前記生分解性シートはタイ層により互いに結合された少なくとも2つの層を含む、請求項 25 記載の生分解性シート。

40

【請求項 27】

約70%～99%のPVOH及び1%～30%のPBS又はPBSA又はPLA又はPBAT又はPCLを含む内側層をさらに含む、請求項 25 記載の生分解性シート。

【請求項 28】

約1～100 g/(m²xd)未満のWVTR及び /又は約1～200 cm³/(m²xdxbar)未満のOTRを有する生分解性シートであって、該生分解性シートは約5%w/w～約45%w/wのPCL、PHA及びそれらの混合物からなる群より選ばれる疎水性ポリマー、及び、約95%w/w～約55%w/wの量のPBS及びPBSAの混合物、PBS及びPLAの混合物、PBSA及びPLAの混合物又はPBAT及びPLAの混合物を含むコンタクト層を含む、生分解性シート。

【請求項 29】

50

> 約20～30 (25mm/N)のシーリング強度及び約20～60 のシーリングウインドーを有する生分解性シートであって、ここで、前記生分解性シートは約5%w/w～約45%w/wのPCL又はPHA又はそれらの混合物、及び、約95%w/w～約55%w/wの量のPBS及びPBSAの混合物、PBS及びPLAの混合物、PBSA及びPLAの混合物又はPBAT及びPLAの混合物を含むコンタクト層を含む、生分解性シート。

【請求項30】

堆肥化可能時間が標準産業条件下に6か月以下である、請求項1～4のいずれか1項記載の生分解性シート。

【請求項31】

前記少なくとも1つの層は直接コンタクト層である、請求項1記載の生分解性シート。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明はポリプロラクトン(PCL)及び/又はポリヒドロキシアルカノエート(PHA)などの少なくとも1種の疎水性ポリマーを含む生分解性シートのための組成物に関する。特に、本発明は、生分解性シートの必要な機械的特性及び安定性特性を維持しながら、生分解性シートの貯蔵寿命を延長させ、そして液体、半固形分及び固形分との直接接触に供するためのPCL及び/又はPHAの使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

関連出願

本出願は「生分解性シート」という発明の名称で2013年10月27日に出願された米国仮出願番号第61/896087号の利益を主張し、参照によりその全体を全ての目的のために本明細書中に取り込む。

【0003】

発明の背景

生分解性材料の使用は生分解性材料の環境に優しい特性のために、過去何年にもわたって増加してきた。このような材料の使用は普及しており、種々のタイプのプラスチック袋、おむつ、バルーン及びさらには日焼け止めが挙げられる。より環境に優しい包装材料の要求に回答して、環境中に廃棄されたときに生分解することが示されている多くの新たなバイオポリマーは開発されている。生分解性プラスチック市場における、より大きな幾つかの担い手としては、デュポン、BASF、カーギル・ダウポリマー、ユニオン・カーバイド、バイエル、モンサント、三井及びイーストマン・ケミカルなどのよく知られた化学会社が挙げられる。これらの会社のそれぞれは、1つ以上のクラス又はタイプのバイオポリマーを開発してきた。例えば、BASF及びイーストマン・ケミカルは「脂肪族-芳香族」コポリマーとして知られているバイオポリマーを開発し、それぞれ商品名ECOFLEX(登録商標)及びEASTAR BIO(登録商標)で販売している。バイエルは商品名BAK(登録商標)でポリエステルアミド(PEA)を開発した。デュポンはBIOMAX(登録商標)の変性ポリエチレンテレフタレート(PET)を開発した。カーギル・ダウはポリ乳酸(PLA)をベースとする種々のバイオポリマーを販売している。モンサントはポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)を含むポリヒドロキシアルカノエート(PHA)として知られているクラスのポリマーを開発した。ユニオン・カーバイド(ダウケミカル)は商品名TONE(登録商標)の下でポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)を製造している。

30

40

【0004】

上述のバイオポリマーのそれぞれはユニークな特性、利点及び弱点を有する。例えば、BIOMAX、BAK、PHB及びPLAなどのバイオポリマーは強くなる傾向にあるが、また、非常に剛性で又はさらには脆い。このため、可撓性シート又はフィルムが所望されるとき、例え

50

ば、ラップ、バッグ、及び、良好な曲げ及び折りたたみ能力を必要とする他の包装材料を製造する際に使用するための、候補としては不十分となる。BIOMAXの場合には、デュポンはフィルムをブロー成形するのに適切な仕様又は条件を現在のところ提供せず、そのため、フィルムがBIOMAX及び類似のポリマーからブロー成形することができるとは現在のところ考えられないであろうことを示している。

【 0 0 0 5 】

他方、このようなPHBV（例えばBiomer（登録商標））及びPBAT（例えば、ECOFLEX（登録商標）及びEASTARBIO（登録商標））などのバイオポリマーは上述のバイオポリマーよりも何倍も可撓性である。しかし、このバイオポリマーは比較的に低融点であり、このため、新たに加工され及び/又は熱にさらされたときに自己接着性でありそして不安定である傾向がある。このようなフィルムの自己接着（又は「ブロッキング」）を防止するために、少量（例えば、0.15質量%）のシリカ、タルク又は他のフィラーを典型的に取り込むことが一般的に必要である。

10

【 0 0 0 6 】

また、生分解性ポリマーの数が限定されていることから、所与の用途のための所望の性能基準のすべて又はさらにはほとんどを満たしている、単一のポリマー又はコポリマーを特定することは、しばしば困難であるか又はさらには不可能である。これら及び他の理由のために、生分解性ポリマーは、環境上の理由のために所望されるときに、食品包装材料の分野で、特に液体容器の分野で広く使用されていない。

20

【 0 0 0 7 】

さらに、今日知られている生分解性シートはほとんど不透明であり、低光透過率及び高ヘイズを有する。さらに、公知の生分解性シートは、バリアを含まず、又は、高酸素透過率及び高水蒸気透過率の両方を有する一般に気体に対して非常に透過性であるシートとする量及びタイプのバリアを含むかのいずれかであり、従って、それは長期的な食品又は飲料の容器として働くことができない。さらに、最大荷重時応力、破断時歪み及びヤング率などのパラメータによって測定される、公知の生分解性シートの物理的強度は不足しており、従って、包装として使用される場合に、特に液体をパッケージすることを所望している場合に不足している。

【 0 0 0 8 】

さらに、多くの液体容器は、食品及び飲料業界で使用されているが、生分解性容器は広く使用されていない。米国特許第6,422,753号明細書は、パッケージングが互いに対してサイドバイサイドで整列された複数の個々の飲料容器ユニットを含む、飲料可能かつ凍結可能な液体用の分離可能な飲料容器の包装を開示している。各飲料容器ユニットは、向かい合ったプラスチックシートで形成された下部熱溶接部、上部熱溶接部及び2つの垂直熱溶接部によって画定された内部流体チャンバーを有する。中間飲料容器ユニットの間の熱溶接部は穿孔ストリップを備えており、各容器ユニットの上端はギャップを有するテーパ型クリンプの上方に配置された上部水平熱溶接部を備え、該ギャップは穿孔線の上方の引き裂きストリップを個々の飲料容器ユニットから除去するときには一体飲料溶解注ぎ口を画定する。しかし、この包装は環境に優しくない。

30

【 0 0 0 9 】

米国特許第5,756,194号明細書は、糊化デンプンの内部コア、天然樹脂の中間層及び耐水性生分解性ポリエステルの外層を含む、食品産業において有用な耐水性デンプン製品を開示している。糊化デンプンは、ポリ（-ヒドロキシブチレート-コ-バレレート）（PHBV）、ポリ（乳酸）（PLA）及びポリ（-カプロラクトン）（PCL）などの生分解性ポリエステルで被覆することにより耐水性にすることができる。2つの非類似の材料の付着はデンプン及びポリエステルの溶解度パラメータの中間の溶解度パラメータ（疎水性）を有する、シェラック又はロジンなどの樹脂材料の介在層を使用することによって達成される。コーティングは、デンプンベースの物品上にセラック又はロジンのアルコール性溶液を噴霧し、続いて、適切な溶媒中のポリエステルの溶液を塗布することにより達成される。しかし、これらの製品は、身体活動を行いながら、使用者が簡単に輸

40

50

送することができるように最適に設計されていない。さらに、それらは、即時の要求に応じて消費することができる様々な液体体積を提供するように設計されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

それゆえ、可撓性であるが、物理的に強く、更に、低ガス透過性、高光透過性、長貯蔵寿命及び低ヘイズを有する生分解性シートが当該技術分野で必要とされている。このような生分解性シートは長期容器として使用することができる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明の要旨

本開示は1種以上の疎水性生分解性ポリマーとの組み合わせでPCL又はPHAを含む単層又は多層の生分解性シートが可撓性シートの機械的特徴を維持しながら、低減された水蒸気透過率(WVTR)及び酸素透過率(OTR)ならびに改良されたヒートシール性を含む驚くべき特性を示すという発見に部分的に基づいている。これらの特性はシートを構成する個々のポリマーの特性によって説明することができない。

【0012】

本明細書中に提供される1つの態様において、材料と直接接触するコンタクト層である少なくとも1つの層、及び、場合により1つ以上の追加の層を有する生分解性シートであり、ここで、コンタクト層はポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマー、及び、ポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)、ポリジオキサノン(PDO)、ポリグリコール酸(PGA)及びそれらの任意の混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む。幾つかの実施形態において、第一の疎水性ポリマーはPCL、PHA又はPCLとPHAとの混合物である。幾つかの実施形態において、第一の疎水性ポリマーはPCLである。幾つかの実施形態において、第一の疎水性ポリマーはPHAである。PHAは当該技術分野で知られている任意のPHAから選ばれてよく、限定するわけではないが、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)ならびにそれらの任意の誘導体又は混合物が挙げられる。幾つかの実施形態において、第一の疎水性ポリマーはPCL及びPHAの混合物であり、例えば、PCLと、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)又はそれらの任意の誘導体のうちの1つとの混合物である。

【0013】

幾つかの実施形態において、本発明による生分解性シートは、分解時間が4~24ヶ月の範囲内である。幾つかの実施形態において、本発明による生分解性シートは約6ヶ月まで、約18ヶ月まで、又は、約6ヶ月~約12ヶ月、又は、約9~約15ヶ月の貯蔵寿命を有する。幾つかの実施形態において、本発明による生分解性シートは分解時間が約6ヶ月、7カ月、8カ月、9ヶ月、10ヶ月、11ヶ月、12ヶ月、13ヶ月、14ヶ月、15ヶ月、16ヶ月、17ヶ月又は18ヶ月である。幾つかの実施形態において、第一の疎水性ポリマーの量はコンタクト層の約5%w/w~約45%w/w、又は、約20%w/w~約45%w/w、又は、約25%~約40%の量で存在する。第一疎水性ポリマー、PCL、PHA又はそれらの混合物は約5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%又は約45%w/wの量で存在する。

【0014】

ポリマーの分解はポリマーの性質における任意の変化であり、例えば、熱、光、化学物

10

20

30

40

50

質、例えば、酸、アルカリ及び幾つかの塩などの１つ以上の環境要因の影響下でのポリマー又はポリマーベースの製品の引張強度、色、形状の任意の変化である。これらの変化は生分解性におけるような使い捨て可能な包装、又は、リサイクルするためのポリマーの分子量の意図的な低下の場合に望ましい。ポリマーの分解時間はその組成及びそれが存在する環境によって制御される。これらの条件は高い換気性及び制御された湿度での、又は、制御されない環境での産業堆肥サイト、例えば、埋め立て又は周囲条件であることができる。ポリエステルの分解は最初に、短いオリゴマーにポリマーを分解するための加水分解により、後に、微生物消化の微生物分解によるものである。分解規則に耐えるために、ポリマーは産業堆肥設備の制御された環境で、１８０日以内に除去されるべきである。換気が不足している家庭のコンポストでは、要件は最大１８０日間の分解時間である点で同一である。

10

【００１５】

幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーは、ＰＢＳ、ＰＢＳＡ、ＰＬＡ、ＰＢＡＴ及びそれらの任意の混合物からなる群より選ばれる。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＬＡである。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＡＴである。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＳである。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＳＡである。

【００１６】

幾つかの実施形態では、第二の疎水性ポリマーは、ＰＢＳ及びＰＢＳＡの混合物、ＰＢＳ及びＰＬＡの混合物、ＰＢＳＡ及びＰＬＡの混合物、ＰＢＡＴ及びＰＬＡの混合物からなる群より選ばれる混合物を含む。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＳ及びＰＢＳＡの混合物である。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーは、ＰＢＳ及びＰＬＡの混合物である。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＳＡ及びＰＬＡの混合物である。幾つかの実施形態において、第二の疎水性ポリマーはＰＢＡＴ及びＰＬＡの混合物である。第二の疎水性ポリマー又は疎水性ポリマーの混合物は、約５５％ｗ／ｗ～約９５％ｗ／ｗ、約６０％～約９０％、約６０％～約８０％又は約６０％～７５％ｗ／ｗの量で存在する。

20

【００１７】

幾つかの実施形態において、シートは単層シートである。幾つかの実施形態において、シートは多層シートである。多層シートは、２、３、４、５、６、７又はそれ以上の層からなる。第一の層は「レイヤ１」と呼ばれ、第二の層は「レイヤ２」と呼ばれ、第三の層は「レイヤ３」などと呼ばれる。

30

【００１８】

幾つかの実施形態において、シートは二層シートである。幾つかの実施形態において、二層シートは約７０％～８０％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２０％～３０％のＰＬＡを含む第一の層、及び、約１５～２５％ｗ／ｗのＰＬＡ、約５０％～６０％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び約２０％～３０％ｗ／ｗのＰＣＬを含む第二の層を含む。他の実施形態において、二層シートは、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び約２５％のＰＬＡを含む第一の層、及び、１９～２０％ｗ／ｗのＰＬＡ、約５５％～５６％ｗ／ｗのＰＢＳ及び２５％ｗ／ｗのＰＣＬを含む第二の層を含む。さらに他の実施形態において、二層シートは、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び約２５％ｗ／ｗのＰＬＡを含む第一の層、及び、約１９％～２０％ｗ／ｗのＰＬＡ、約５５％～５６％ｗ／ｗのＰＢＳＡ及び約２５％ｗ／ｗのＰＣＬを含む第二の層を含む。第二の層はコンタクト層である。

40

【００１９】

幾つかの実施形態において、生分解性シートは三層シートである。

【００２０】

幾つかの実施形態において、三層シートは約７０％～８０％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び約２０％～３０％ｗ／ｗのＰＬＡを含む第一の層、約７０％～８０％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び約２０％～３０％ｗ／ｗのＰＬＡを含む第二の層、及び、約２０～４５％ｗ／ｗのＰＣＬ又はＰＨＡ及び約５５％～６５％ｗ／ｗのＰＬＡ、ＰＢＳ、ＰＢＳＡ、

50

P B A T又はそれらの混合物を含む第三の層を含み、ここで、第二の層は内側層であり、そして第三の層はコンタクト層である。幾つかの実施形態において、三層シートは、約 1 0 0 % w / w の P B S 又は P B S A を含む第一の層を含む。

【 0 0 2 1 】

幾つかの実施形態において、三層シートは 1 0 0 % w / w の P B S 又は P B S A を含む第二の層を含む。

【 0 0 2 2 】

幾つかの実施形態において、三層シートは約 1 5 % ~ 2 5 % w / w の P B S 又は P L A 、約 5 0 % ~ 6 0 % w / w の P B A T 又は P B S A 、及び、約 2 0 % ~ 3 0 % w / w の P C L を含む第三の層を含む。

10

【 0 0 2 3 】

他の実施形態において、三層シートは約 1 5 % ~ 2 5 % w / w の P B S A 、約 5 0 % ~ 6 0 % w / w の P B S 及び約 2 0 % ~ 3 0 % w / w の P C L を含む第三の層を含む。

【 0 0 2 4 】

第一層はまた、「レイヤ 1」と呼ばれ、第二の層は「レイヤ 2」と呼ばれ、そして第三の層は「レイヤ 3」と呼ばれる。このようなシートにおいて、レイヤ 2 は内側層であり、レイヤ 1 及び 3 外側層である。本明細書中に開示される三層シートとしては、非限定的に、以下シートが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

20

【 0 0 2 6 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 2 7 】

約 6 0 % w / w の P L A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ) を有するシート。

【 0 0 2 8 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

30

【 0 0 2 9 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 3 0 】

約 6 0 % w / w の P B A T 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ) を有するシート。

【 0 0 3 1 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

40

【 0 0 3 2 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 3 3 】

約 6 0 % w / w の P B S A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ) を有するシート。

【 0 0 3 4 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロ

50

ンの厚さ) ;

【 0 0 3 5 】

約 7 5 % w / w の P B S A 及び約 2 5 % w / w の P L A からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 3 6 】

約 6 0 % w / w の P B S 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 3 7 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

10

【 0 0 3 8 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 3 9 】

約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 4 0 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

【 0 0 4 1 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

20

【 0 0 4 2 】

約 1 9 % w / w の P B S A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 4 3 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

【 0 0 4 4 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 4 5 】

約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B A T 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

30

を有するシート。

【 0 0 4 6 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

【 0 0 4 7 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 4 8 】

約 6 0 % w / w の P L A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

40

【 0 0 4 9 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

【 0 0 5 0 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ; 及び、

【 0 0 5 1 】

約 6 0 % w / w の P B A T 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 5 2 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ) ;

50

【 0 0 5 3 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ); 及び、

【 0 0 5 4 】

約 6 0 % w / w の P B S A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 5 5 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 1 (約 1 5 ミクロンの厚さ);

【 0 0 5 6 】

約 1 0 0 % w / w の P B S からなるレイヤ 2 (約 1 5 ミクロンの厚さ); 及び、

10

【 0 0 5 7 】

約 6 0 % w / w の P B S 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 3 (約 3 0 ミクロンの厚さ)

を有するシート。

【 0 0 5 8 】

幾つかの実施形態において、生分解性シートは五層シートである。

【 0 0 5 9 】

幾つかの実施形態において、五層シートは対称シート又は非対称シートである。例えば、シートは、2つの外側層である第一の層及び第五の層が同一の組成物を含み、第二の層及び第四の層が同一の組成物を含むときに対称性シートである。第三の層は最も内側の層である。幾つかの実施形態において、第二の層及び第四の層は各々「タイ層」であり、第一の層を一方の面で第三の層に接着させ、そして第五の層を他方の面で第三の層に接着させる接着材料の層として本明細書中に規定される。理論に束縛されることを望まないが、タイ層は、例えば、異なる融解温度を含む異なる熱プロファイルを有するポリマーを接着させる。最も内側の層である第三の層は他の層のいずれかと同一の組成物を含んでよく、又は、異なる組成物を含んでよい。幾つかの実施形態において、第三の層はバリア層である。幾つかの実施形態において、第一の層又は第五の層はコンタクト層である。したがって、幾つかの実施形態において、五層シートは約 2 5 % w / w の第一の疎水性ポリマー及び約 7 5 % の第二の疎水性ポリマーの混合物を含み、該混合物は、P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物、又は、P B A T 及び P L A の混合物からなる群より選ばれ、第一の層及び/又は第五の層はコンタクト層である。

20

30

【 0 0 6 0 】

幾つかの実施形態において、五層シートは約 4 0 % w / w の第一の疎水性ポリマー及び約 6 0 % の、P B S 、 P B S A 、 P L A 及び P B A T からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む、第一の層及び第五の層を含み、第一の層及び/又は第五の層はコンタクト層である。

【 0 0 6 1 】

幾つかの実施形態において、五層シートは約 1 0 0 % の P V O H 、約 1 0 0 % の E V O H 、1 0 0 % の P H A 又はそれらの混合物を含む第三の層を含む。幾つかの実施形態において、最も内側の層(すなわち、五層シート中の第三の層、七層シート中の第四の層など)は疎水性ポリマー、例えば、P V O H 及び/又は E V O H を含む。

40

【 0 0 6 2 】

幾つかの実施形態において、五層シートは第二の層及び第四の層をさらに含み、各々のこのような層は第三の層に接着する生分解性接着剤を含む。

【 0 0 6 3 】

本明細書中に開示される五層シートとしては、限定するわけではないが、以下のシートが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレ

50

イヤ 1 ;	
【 0 0 6 5 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、	
【 0 0 6 6 】	
約 1 0 0 % w / w の P V O H からなるレイヤ 3 ; 及び、	
【 0 0 6 7 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、	
【 0 0 6 8 】	
約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 5 、	10
を有する生分解性シート。	
【 0 0 6 9 】	
約 1 9 % w / w の P B S A 、 約 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 1 ;	
【 0 0 7 0 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、	
【 0 0 7 1 】	
約 1 0 0 % w / w の P V O H からなるレイヤ 3 ; 及び、	
【 0 0 7 2 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、	20
【 0 0 7 3 】	
約 1 9 % w / w の P B S A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 5 、	
を有する生分解性シート。	
【 0 0 7 4 】	
約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B A T 及び約 2 5 % w / w からなるレイヤ 1 ;	
【 0 0 7 5 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、	
【 0 0 7 6 】	
約 1 0 0 % w / w の P V O H からなるレイヤ 3 ; 及び、	30
【 0 0 7 7 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、	
【 0 0 7 8 】	
約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B A T 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 5 、	
を有する生分解性シート。	
【 0 0 7 9 】	
約 6 0 % w / w の P L A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 1 ;	
【 0 0 8 0 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、	40
【 0 0 8 1 】	
約 1 0 0 % w / w の P V O H からなるレイヤ 3 ; 及び、	
【 0 0 8 2 】	
約 1 0 0 % のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、	
【 0 0 8 3 】	
約 6 0 % w / w の P L A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 5 、	
を有する生分解性シート。	
【 0 0 8 4 】	
約 6 0 % w / w の P B S A 及び約 4 0 % w / w の P C L からなるレイヤ 1 ;	
【 0 0 8 5 】	50

- 約 100% のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、
 【 0086 】
 約 100% w/w の PVOH からなるレイヤ 3 ; 及び、
 【 0087 】
 約 100% のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、
 【 0088 】
 約 60% w/w の PBSA 及び約 40% w/w の PCL からなるレイヤ 5、
 を有する生分解性シート。
 【 0089 】
 約 60% w/w の PBAT 及び約 40% w/w の PCL からなるレイヤ 1 ; 10
 【 0090 】
 約 100% のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、
 【 0091 】
 約 100% w/w の PVOH からなるレイヤ 3 ; 及び、
 【 0092 】
 約 100% のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、
 【 0093 】
 約 60% w/w の PBAT 及び約 40% w/w の PCL からなるレイヤ 5、
 を有する生分解性シート。
 【 0094 】 20
 約 60% w/w の PBS 及び約 40% w/w の PCL からなるレイヤ 1 ;
 【 0095 】
 約 100% のタイ層からなるレイヤ 2 ; 及び、
 【 0096 】
 約 100% w/w の PVOH からなるレイヤ 3 ; 及び、
 【 0097 】
 約 100% のタイ層からなるレイヤ 4 ; 及び、
 【 0098 】
 約 60% w/w の PBS 及び約 40% w/w の PCL からなるレイヤ 5、
 を有する生分解性シート。 30
 【 0099 】
 約 75% w/w の PBSA 及び約 25% w/w の PLA からなるレイヤ 1 ;
 【 0100 】
 約 100% w/w の PBAT からなるレイヤ 2 ; 及び、
 【 0101 】
 約 100% w/w の PHA からなるレイヤ 3 ; 及び、
 【 0102 】
 約 100% w/w の PBAT からなるレイヤ 4 ; 及び、
 【 0103 】
 約 19% w/w の PLA、56% w/w の PBS 及び約 25% w/w の PCL からなるレイヤ 5、 40
 を有する生分解性シート。
 【 0104 】
 約 75% w/w の PBSA 及び約 25% w/w の PLA からなるレイヤ 1、
 【 0105 】
 約 100% w/w の PBAT からなるレイヤ 2 ;
 【 0106 】
 約 100% w/w の PHA からなるレイヤ 3 ; 及び、
 【 0107 】
 約 100% w/w の PBAT からなるレイヤ 4 ; 及び、 50

【 0 1 0 8 】

約 1 9 % w / w の P L A 、 5 6 % w / w の P B S 及び約 2 5 % w / w の P C L からなるレイヤ 5、
を有する生分解性シート。

【 0 1 0 9 】

すべての生分解性シートのうちの幾つかの実施形態において、材料は液体、半固形分又は固形分物質を含む。好ましくは、材料は液体であり、又は、液体を含む。

【 0 1 1 0 】

幾つかの実施形態において、生分解性シートは材料、好ましくは、液体もしくは半固形分材料又は液体もしくは半固形分を含む材料を包装するのに有用である。幾つかの実施形態において、材料は動物による消費のための食料品又は液体である。動物は哺乳動物でることができ、例えば、ヒトである。

10

【 0 1 1 1 】

第二の態様において、約 5 % w / w ~ 約 4 5 % w / w 、 約 2 0 % w / w ~ 約 4 5 % w / w 又は約 2 5 % ~ 約 4 0 % の、 P C L 、 P H A 及びそれらの混合物から選ばれる第一の疎水性ポリマー、及び、ポリブチレンスクシネート (P B S) 、ポリブチレンスクシネートアジペート (P B S A) 、ポリ乳酸 (P L A) 、ポリブチレンアジペートテレフタレート (P B A T) 、ポリジオキサノン (P D O) 、ポリグリコール酸 (P G A) 及びそれらの任意の混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含むコンタクト層を有するシートを製造する工程を含む、生分解性シートの W V T R 及び/又は O T R を低減するための方法は本明細書中に提供される。

20

【 0 1 1 2 】

本方法の実施形態は直接コンタクト層である少なくとも 1 つの層及び場合により存在する 1 つ以上の追加の層を有する生分解性シートに関する。幾つかの実施形態において、直接コンタクト層はポリカプロラクトン (P C L) 及び/又は P H A を含む。幾つかの実施形態において、直接コンタクト層は P C L 及び P B A T 、 P C L 及び P B S 、 P C L 及び P B S A 又は P C L 及び P L A の混合物を含む。

【 0 1 1 3 】

約 0 ~ 2 0 % w / w の P L A 、 4 5 . 0 ~ 8 0 . 0 % w / w の P B S 、 P B S A 又は P B S と P B S A との混合物、及び、 2 0 . 0 % ~ 3 0 . 0 % w / w の P C L を含む、少なくとも 1 つの層を含む生分解性シートは本明細書中に提供される。幾つかの実施形態において、シートは単層シートである。幾つかの実施形態において、シートは多層シートである。

30

【 0 1 1 4 】

幾つかの実施形態は約 1 8 % ~ 2 0 % w / w の P L A 、 5 0 . 0 ~ 7 5 . 0 % w / w の P B S 、 P B S A 又は P B S と P B S A との混合物及び 2 0 . 0 % ~ 3 0 . 0 % w / w の P C L を含む少なくとも 1 つの層を含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約 1 8 % ~ 2 0 % w / w の P L A 、 5 0 . 0 ~ 7 5 . 0 % w / w の P B S 、 P B S A 又は P B S と P B S A との混合物及び 2 0 . 0 % ~ 3 0 . 0 % w / w の P C L を含む少なくとも 1 つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約 1 8 % ~ 2 0 % w / w の P L A 、 7 5 . 0 % w / w の P B S 、 P B S A 又は P B S と P B S A との混合物及び 2 5 . 0 % w / w の P C L を含む少なくとも 1 つの層を含む多層生分解性シートに関する。

40

【 0 1 1 5 】

幾つかの実施形態において、シートは P V O H を含む層をさらに含む。幾つかの実施形態において、シートは接着剤を含む層、例えば、「タイ層」をさらに含む。各々合計厚さの 3 5 % であり、 1 8 % ~ 2 0 % w / w の P L A 、 4 5 % ~ 6 5 % w / w の P B S 、 P B S A 又は P B S と P B S A との混合物及び 2 0 % ~ 3 0 % w / w の P C L を含む 2 つの層のレイヤ 1 及びレイヤ 5、各々合計厚さの 8 % であり、 9 0 % ~ 1 0 0 % w / w のタイ層を含むレイヤ 2 及びレイヤ 4、合計厚さの 1 3 % であり、 7 0 % ~ 1 0 0 % w / w の P V

50

OHを含むレイヤ3を含む五層生分解性シートは本明細書中に提供される。幾つかの実施形態において、五層生分解性シートは、各々合計厚さの35%であり、20% w/wのPLA、55% w/wのPBS及び25% w/wのPCLからなる2つの層のレイヤ1及びレイヤ5、各々合計厚さの8%であり、100% w/wのタイ層からなるレイヤ2及びレイヤ4、合計厚さの13%であり、100% w/wのPVOHからなるレイヤ3を含む。幾つかの実施形態において、内側層は約70%～99%のPVOH及び1%～30%のPBS又はPBSA又はPLA又はPBAT又はPCLを含む。

【0116】

別の態様において、上記に開示の生分解性シートは材料、好ましくは液体又は半固形分材料、例えば、水、炭酸水、甘味料入り液体、炭酸入り甘味料入り液体、果物又は野菜液体、例えば、ジュース、ジェリー状材料との接触に有用である。

【0117】

別の態様において、それぞれ1 g/(m²xd)未満及び1 cm³/(m²xdxbar)未満の値に生分解性シートのWVTR及び/又はOTRを低減するための方法は提供され、その方法は約5% w/w～約45% w/w、約20% w/w～約45% w/w又は約25%～約40%の、PCL、PHA及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマーを含む少なくとも1つの層を有するシートを製造する工程を含む。幾つかの実施形態において、生分解性シートは二層以上の層を含む。幾つかの実施形態において、コンタクト層はPCLを含む。幾つかの実施形態において、コンタクト層は約5% w/w～約45% w/w、約20% w/w～約45% w/w又は約25%～約40%の、PCL、PHA及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマーを含む。

【0118】

第一(1st)の疎水性ポリマーはその表面から水を排除する非極性組成物の傾向を参考として超疎水性ポリマーである。疎水性相互作用は、ほとんど、非極性表面により液体水の分子の間の高度に動的な水素結合の逸脱から生じるエントロピー効果である(The Real Reason Why Oil and Water Don't Mix Todd P. Silverstein, J. Chem. Educ. 1998, 75 (1), p 116)。炭化水素鎖又は類似の非極性領域又は大分子は水素との水素結合を形成することができない。疎水性は純粋な炭化水素分子/ヒドロシル、カルボニル又はエステル基などの極性基の比により形成されうる。超疎水性ポリマーは高い非極性/極性比を示し(60%を超える、PCL及びPHAの例を用いた表を参照されたい)、そして低疎水性ポリマーは低い非極性/極性比(60%より低い、PLAの例を用いた表を参照されたい)。

【0119】

【表1】

		元素の数			元素質量			疎水性元素	極性元素	非極性/合計質量比
	式	C	H	O	C	H	O			
PCL	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	6	10	2	72.06	10.1	31.98	82.16	31.98	72%
PHV	C ₉ H ₁₆ O ₂	5	8	2	60.05	8.08	31.98	68.13	31.98	68%
PHB	C ₆ H ₁₀ O ₂	4	6	2	48.04	6.06	31.98	54.10	31.98	63%
PLA	C ₃ H ₄ O ₂	3	4	2	36.03	4.04	31.98	40.07	31.98	56%

【0120】

別の態様において、約5% w/w～約45% w/w、約20% w/w～約45% w/w又は約25%～約40%の、PCL、PHA及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマーを含む少なくとも1つの層を含む、約20～50、20～30、30～40、40～50の範囲にシーリングウインドーを有する生分解性シートは本

明細書中に提供される。幾つかの実施形態において、生分解性シートは2層以上の層を含む。幾つかの実施形態において、コンタクト層はPCLを含む。幾つかの実施形態において、コンタクト層は約5%w/w～約45%w/w、約20%w/w～約45%w/w又は約25%～約40%の、PCL、PHA及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマーを含む。

【0121】

多層構造体において使用されるタイ層樹脂は、通常、酸無水物-変性ポリマーであり、該ポリマーは非類似のポリマーを、主として多層の共押出された構造において結合する。

【0122】

幾つかの実施形態において、生分解性シートは以下に規定されるとおりの認可堆肥施設中に入れた際に、6か月までの堆肥化可能時間を有する。

10

【0123】

本発明の実施形態はコンタクト層である少なくとも1つの層、及び、場合により、1つ以上の追加の層を有する生分解性シートに関し、ここで、直接コンタクト層はポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)、ポリジオキサノン(PDO)、ポリグリコール酸(PGA)、ポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)、例えば、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー(PHBV)又はそれらの任意の混合物から選ばれる疎水性ポリマーを含む。

20

【0124】

幾つかの実施形態において、コンタクト層はポリカプロラクトン(PCL)を含む。幾つかの実施形態において、直接コンタクト層はPCL及び第二のポリマーを含むポリマーの混合物、例えば、PCL及びPBAT又はPCL及びPBS又はPCL及びPBSA又はPCL及びPLA又はPCL及びPBS及びPBSAを含むポリマーの混合物を含む。

【0125】

本発明の更なる実施形態は、

レイヤ1：約5～40%w/wのPCLを含み、そして残りの60～95%がPBS又はPBSAのPLAとの混合物を含み、約75%w/wのPBS又はPBSA及び25%w/wのPLAを含む、

30

レイヤ2：約100%w/wのPBSA；及び、

レイヤ3：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSA、を含む多層生分解性ポリマーに関する。

【0126】

さらに、本発明のさらなる実施形態は：

レイヤ1：約5～40%w/wのPCLを含み、そして残りの60～95%がPBS又はPBSAのPLAとの混合物を含み、約75%w/wのPBS又はPBSA及び25%w/wのPLAを含む、

40

レイヤ2：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSA、

レイヤ3：約60%のPBSAによりグラフト化された、約40%w/wのPVOH、

レイヤ4：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSA、

を含む多層生分解性ポリマーに関する。

【0127】

本発明のさらなる実施形態は、

レイヤ1：約5～40%w/wのPCLを含み、残りの60～95%がPBS又はPBSAのPLAとの混合物を含み、約75%w/wのPBS又はPBSA及び25%w/wのPLAを含む、

レイヤ2：5～10%w/wのPBSA又はPBSと配合された、約90～95%w/wの、無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化されたPVOH又はEVOH、

50

レイヤ 3 : 約 98 ~ 85 % の P B S A 及び 約 2 ~ 15 % w/w の ナノクレイ、
レイヤ 4 : 5 ~ 10 % w/w の P B S A 又は P B S と 配合された、約 90 ~ 95 % w/w の
、無水マレイン酸 (M A H) によりグラフト化された P V O H 又は E V O H、
レイヤ 5 : 約 5 ~ 40 % w/w の P C L を 含み、残りの 60 ~ 95 % が P B S 又は P B S
A の P L A と の 混合物を 含み、約 75 % w/w の P B S 又は P B S A 及び 25 % w/w の P
L A を 含み、
を含む多層生分解性シートに関する。

【 0 1 2 8 】

本発明のさらなる実施形態は、約 20 . 0 % w/w の P L A、60 . 0 % w/w の P B S
及び 20 . 0 % w/w の P C L を 含み、単層生分解性シートに関する。

10

【 0 1 2 9 】

本発明のさらなる実施形態は約 17 . 5 % w/w の P L A 及び 52 . 5 % w/w の P B
S 及び 30 . 0 % w/w の P C L を 含み、単層生分解性シートに関する。

【 0 1 3 0 】

本発明のさらなる実施形態は約 20 . 0 % w/w の P L A、60 . 0 % w/w の P B S 及
び 20 . 0 % w/w の P C L を、0 . 5 % w/w の無水マレイン酸 (M A H) 及び 0 . 2 %
のアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) とともに含む、単層生分解性シートに関する。

【 0 1 3 1 】

本発明のさらなる実施形態は約 17 . 5 % w/w の P L A 及び 52 . 5 % w/w の P B
S、30 . 0 % w/w の P C L を 0 . 5 % w/w の M A H 及び 0 . 2 % の A I B N ととも
に含む、単層生分解性シートに関する。

20

【 0 1 3 2 】

本発明のさらなる実施形態は約 15 . 0 % w/w の P L A 及び 45 . 0 % w/w の P B
S、40 . 0 % w/w の P C L を 0 . 5 % w/w の M A H 及び 0 . 2 % の A I B N ととも
に含む、単層生分解性シートに関する。

【 0 1 3 3 】

本発明のさらなる実施形態は約 31 % w/w の P B S、35 % w/w の P B S A、12
% w/w の P L A、20 % w/w の P C L 及び 2 % w/w のポリビニルアルコール (P V
O H) を 含み、単層生分解性シートに関する。

30

【 0 1 3 4 】

本発明のさらなる実施形態は
レイヤ 1 : 約 31 % w/w の P B S、35 % w/w の P B S A、12 % w/w の P L A、
20 % w/w の P C L 及び 2 % w/w のポリビニルアルコール (P V O H) ;
レイヤ 2 : 0 . 5 w/w の架橋剤を用いて架橋された約 99 . 5 % の P V O H ; 及び、
レイヤ 3 : 約 31 % w/w の P B S、35 % w/w の P B S A、12 % w/w の P L A、2
0 % w/w の P C L 及び 2 % w/w の P V O H ;
を含む多層生分解性シートに関する。

【 0 1 3 5 】

本発明のさらなる実施形態は 2 層以上の層を含む多層生分解性シートに関し、ここで、
1 つの層は約 31 % w/w の P B S、35 % w/w の P B S A、12 % w/w の P L A、2
0 % w/w の P C L 及び 2 % のポリビニルアルコール (P V O H) を 含む。

40

【 0 1 3 6 】

本発明のさらなる実施形態は約 40 % の P V O H、20 % の P C L、20 % の P B S 及
び 20 % の P B S A を 含む少なくとも 1 つの層を含む生分解性シートに関する。

【 0 1 3 7 】

本発明のさらなる実施形態は五層生分解性シートに関し、ここで、レイヤ 1 及びレイヤ
5 は約 75 % の P B S A 及び 25 % の P L A のコンパウンドとして調製されたものであり
、レイヤ 2 及び 4 は約 31 % w/w の P B S、35 % w/w の P B S A、12 % w/w の
P L A、20 % w/w の P C L 及び 2 % w/w のポリビニルアルコール (P V O H) のコ

50

ンパウンドから調製され、そしてレイヤ 3 は 0 . 5 % w / w の架橋剤を用いて架橋された 99 . 5 % w / w の P V O H から調製されたものである。

【 0 1 3 8 】

本発明の実施形態は少なくとも 1 つの層を有する生分解性シートに関し、ここで、該層はポリ(- カプロラクトン) (P C L)、ポリヒドロキシアルカノエート (P H A) 及びそれらの混合物からなる群より選ばれる第一の疎水性ポリマー、及び、ポリブチレンスクシネート (P B S)、ポリブチレンスクシネートアジペート (P B S A)、ポリ乳酸 (P L A)、ポリブチレンアジペートテレフタレート (P B A T)、ポリジオキサノン (P D O)、ポリグリコール酸 (P G A) 及びそれらの任意の混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む。

10

【 0 1 3 9 】

幾つかの実施形態によると、第一の疎水性ポリマーは P C L である。さらなる実施形態によると、第一の疎水性ポリマーは P H A である。幾つかの実施形態によると、P H A はポリヒドロキシブチレート (P H B)、ポリヒドロキシバレレート (P H V)、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー (P H B V) 及びそれらの任意の誘導体又は混合物からなる群より選ばれる。

【 0 1 4 0 】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは 4 ~ 24 ヶ月の範囲の分解時間を有する。さらなる実施形態によると、生分解性シートは約 6 か月 ~ 約 18 か月の貯蔵寿命を有する。

20

【 0 1 4 1 】

幾つかの実施形態によると、高度に疎水性のポリマーの量はコンタクト層の約 5 % w / w ~ 約 45 % w / w であり、約 20 % w / w ~ 約 45 % w / w であり、又は、約 25 % ~ 約 40 % である。幾つかの実施形態によると、第二の疎水性ポリマーは少なくとも 1 つの層の中に存在し、そして P L A、P B S、P B S A 及び P B A T からなる群より選ばれる。

【 0 1 4 2 】

幾つかの実施形態によると、第二の疎水性ポリマーは少なくとも 1 つの層の中に存在し、そして P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物又は P B A T 及び P L A の混合物である。幾つかの実施形態によると、第二の疎水性ポリマーは層中に、層の質量の約 55 % w / w ~ 約 95 % w / w の量で存在する。

30

【 0 1 4 3 】

幾つかの実施形態によると、シートは単層シートである。他の実施形態によると、シートは多層シートである。幾つかの実施形態によると、多層シートは 2、3、4、5、6 又は 7 層からなる。幾つかの実施形態によると、シートは二層シートである。

【 0 1 4 4 】

幾つかの実施形態によると、二層シートは約 70 % ~ 80 % w / w の P B S 又は P B S A 及び約 20 % ~ 30 % の P L A を含む第一の層、及び、約 15 % ~ 25 % w / w の P L A、約 50 % ~ 60 % w / w の P B S 又は P B S A 及び約 5 % ~ 30 % w / w の P C L を含む第二の層を含む。

40

【 0 1 4 5 】

幾つかの実施形態によると、シートは三層シートである。幾つかの実施形態によると、三層シートは約 70 % ~ 80 % w / w の P B S 又は P B S A 及び約 20 % ~ 30 % の P L A を含む第一の層、約 70 % ~ 80 % w / w の P B S 又は P B S A 及び約 20 % ~ 30 % の P L A を含む第二の層、及び、約 5 % ~ 45 % w / w の P C L 又は P H A 及び約 55 % ~ 80 % w / w の P L A、P B S、P B S A、P B A T 又はそれらの混合物を含む第三の層を含み、ここで、第二の層は内側層であり、第三の層はコンタクト層である。

【 0 1 4 6 】

幾つかの実施形態によると、三層シートは約 100 % w / w の P B S 又は P B S A を含む第一の層又は第三の層を含む。幾つかの実施形態によると、三層シートは約 100 %

50

の P B S 又は P B S A を含む第二の層を含む。幾つかの実施形態によると、三層シートは約 15 % ~ 25 % w/w の P B S A 又は P L A、約 50 % ~ 60 % w/w の P B A T 又は P B S 及び約 5 % ~ 30 % の P C L を含む第三の層を含む。幾つかの実施形態によると、三層シートは約 15 % ~ 25 % w/w の P B S A、約 50 % ~ 60 % w/w の P B S 及び約 20 % ~ 30 % の P C L を含む第一の層を含む。

【0147】

幾つかの実施形態によると、シートは五層シートである。幾つかの実施形態によると、五層シートは約 25 % w/w の第一の疎水性ポリマー及び約 75 % の P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物又は P B A T 及び P L A の混合物からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーの混合物を含む第一の層及び第五の層を含み、ここで、第一の層又は第五の層はコンタクト層である。幾つかの実施形態によると、五層シートは約 40 % w/w の第一の疎水性ポリマー及び約 60 % の P B S、P B S A、P L A 及び P B A T からなる群より選ばれる第二の疎水性ポリマーを含む、第一の層及び第五の層を含み、ここで、第一の層又は第五の層はコンタクト層である。幾つかの実施形態によると、五層シートは P V O H 及び E V O H 又はそれらの任意の混合物から選ばれる親水性ポリマーをさらに含む。

10

【0148】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートはタイ層により互いに結合された少なくとも 2 つの層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートは約 70 % ~ 99 % の P V O H 及び 1 % ~ 30 % の P B S 又は P B S A 又は P L A 又は P B A T 又は P C L を含む内側層を含む。

20

【0149】

本発明の幾つかの実施形態は約 1 ~ 100 g/(m²xd) 未満の W V T R 及び/又は約 1 ~ 200 cm³/(m²xdxbar) 未満の O T R を有する生分解性シートに関し、ここで、生分解性シートは約 5 % w/w ~ 約 45 % w/w の P C L、P H A 及びそれらの混合物からなる群より選ばれる疎水性ポリマー、及び、約 95 % w/w ~ 約 55 % w/w の量の P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物又は P B A T 及び P L A の混合物を含む、コンタクト層を含む。

【0150】

本発明の幾つかの実施形態はシーリング強度が > 約 20 ~ 30 (25 mm/N) であり、そしてシーリングウインドーが約 20 ~ 60 である生分解性シートに関し、ここで、生分解性シートは約 5 % w/w ~ 約 45 % w/w の P C L 又は P H A 又はそれらの混合物、及び、約 95 % w/w ~ 約 55 % w/w の量の P B S 及び P B S A の混合物、P B S 及び P L A の混合物、P B S A 及び P L A の混合物又は P B A T 及び P L A を含む、コンタクト層を含む。

30

【0151】

本発明の幾つかの実施形態は標準産業条件下に 6 か月までの堆肥化可能時間を有する生分解性シートに関する。幾つかの実施形態によると、生分解性シートの少なくとも 1 つの層は直接コンタクト層である。

40

【0152】

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、添付の図面を参照しながら、その好ましい実施形態の以下の例示的でかつ非限定的な詳細な説明を通してよりよく理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図1】図1は、本発明の実施形態により調製される三層シートの生分解性を示すグラフである。

【図2A】図2A、は例5のシート番号7及びシート番号5のSEM顕微鏡写真である。

【図2B】図2B、は例5のシート番号7及びシート番号5のSEM顕微鏡写真である。

【図3】図3は、P L A マトリックス中に分散されたナノクレイ - P C L A の S E M 顕微鏡写真である。

50

【図 4】図 4 は、PCL 含有コンパウンドの理論分解時間計算を説明するグラフを表す。

【図 5】図 5 は、熱橋掛けポリマーの添加又は架橋剤の添加を行った、又は、行わない、試験コンパウンドのガラス転移温度 (T_g) を、PCL 濃度の関数として記載しているグラフを表す。

【図 6】図 6 は、PCL、PBS 及び PLA を含むポリマー化合物についての示差走査熱量測定 (DSC) サーモグラムを表す。

【発明を実施するための形態】

【0154】

発明の詳細な説明

以下の詳細な説明において、本発明の徹底的な理解を提供するために多くの特定の詳細な記載を示す。しかしながら、本発明はこれらの特定の詳細記載なしに実施されうことは当業者に理解されるであろう。他の場合には、周知の方法、手順及び成分は本発明を不明確にしないように詳細に記載されなかった。

【0155】

本明細書中に使用されるときに、単数形態「a」、「an」及び「the」は内容が明らかに他の状態を示さない限り、複数形態を包含することは注記されるべきである。態様又は実施形態がマーカッシュ群又は他の選択群で記載される場合には、当業者は本発明がそれにより任意の個々の要素又は群の要素の副次群に関しても記載しているものと認識するであろう。

【0156】

本明細書中に使用されるときに、用語「含む (comprising)」、「含む (including)」、「有する (having)」及びその文法上の変形は記載の特徴、工程又は成分を特定するものと取られるべきであるが、1 つ以上の追加の特徴、工程、成分又はそれらの群の追加を排除しない。

【0157】

用語「生分解性」は、本明細書中に使用されるときに、生物、光、空気、水又はそれらの任意の組み合わせの作用により分解する、ポリマー、ポリマー混合物、金属を含む、任意の材料を包含するものと理解されるべきである。このような生分解性ポリマーとしては、種々の合成ポリマー、例えば、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。天然由来の半合成ポリエステル (例えば、発酵による) も用語「生分解性」に包含されうる。生分解反応は、典型的に、酵素触媒され、そして一般に、湿分の存在下に起こる。加水分解可能な結合を含む天然高分子、例えば、タンパク質、セルロース及びデンプンは、一般に、微生物の加水分解酵素による生分解を受けやすい。少数の人工ポリマーも、しかしながら、生分解性である。ポリマーの親水性/疎水性は、大きく生分解性に影響を及ぼし、より極性があるポリマーは概して、より容易に生分解可能である。生分解性に影響を及ぼす他の重要なポリマー特性としては結晶化度、鎖可撓性及び鎖長が挙げられる。本明細書中に開示されたシートは生分解性ポリマーを含む。シートは少量の、例えば、10 % w/w 未満又は約 5 % w/w 未満の非生分解性材料を含むことができる。本発明の実施形態において、もし 1 つを超える生分解性成分が存在するならば、各非生分解性成分は 1 % w/w 以下の非生分解性材料の量で存在する。

【0158】

「堆肥化可能な」シートは物理、化学、熱及び/又は生物学的分解に暴露されたときに、分解して堆肥の部分になるであろう単層又は多層シートを指す。堆肥化は、例えば、堆肥設備、太陽光、廃水及び他の要因に依存する特定の条件を有するサイト (例えば、以下の認可 EN 13432, DIN EN 14995, ISO 17088, ASTM D6400 の 1 つの堆肥サイト) で起こることができる。堆肥化はまた、有機廃棄物及び十分なレベルの湿度を有する家庭用堆肥で、又は、別の例では、太陽光又は酸素に暴露されておらず、十分なレベルの湿度にのみ暴露されている埋立地で起こることもできる。

【0159】

用語「シート」は、本明細書中に使用されるときに、熱可塑性物質及び包装技術におい

10

20

30

40

50

て使用される慣用的な意味を有するものと理解されるべきである。本発明に係る生分解性組成物は食品を含む固体及び液体物質を包装するのに有用な物品を含む種々の製造品を製造するために使用されうる。このように、本発明に係るシートは、様々な厚さ（測定及び計算の両方）及び層、例えば、1、2、3、4、5又はそれ以上の層を有するシートを含む。シートは共押出キャスティング及びブロー成形などにより製造されうる。

【0160】

シートは2つ以上のシートから製造されるラミネートであることができる。「ラミネート」は、本明細書中に使用されるときに、熱可塑性物質及び包装技術において使用される慣用的な意味を有するものと理解されるべきであり、そして熱、圧力及び接着剤などにより組み立てられた2層以上の層を含むシートを指す。

10

【0161】

用語「層（レイヤ）」は、本明細書中に使用されるときに、熱可塑性物質及び包装技術において使用される慣用的な意味を有するものと理解されるべきである。本明細書中に使用されるときに、層は、例えば、約15～約100ミクロンの全体厚さでの厚さを有する生分解性組成物のフィルムである。1層以上の層はシートを形成する。

【0162】

「タイ層」は接着層と呼ばれ、例えば、極性層と非極性層の2つの層と一緒に結合することができる市販の接着性樹脂である。多層ポリマーシートにおいて、内側層は包装シートの外部又は内部環境と直接的に接触しない層である。例えば、構造A/B/Cの三層シートにおいて、Bは内側層であり、そして中間層である。対称五層シートA/B/C/B/Aにおいて、B及びCは内側層であり、そしてCのみが中間層である。対称七層シートA/B/C/D/C/B/Aにおいて、B～Dは内側層であり、そしてDはまた、中間層である。

20

【0163】

用語「約」は、本明細書中に使用されるときに、関連する値の10%偏差を指すことが理解されるべきである。

【0164】

用語「粒子」又は「粒状フィラー」は任意の種々の異なる形状及びアスペクト比を有するフィラー粒子を広く包含するように解釈されるべきである。一般に、「粒子」は約10：1未満のアスペクト比（すなわち、長さ/厚さの比）を有する固体である。約10：1を超えるアスペクト比を有する固体は、下記に定義されそして議論されるように、「繊維」としてより良好に理解されうる。

30

【0165】

用語「繊維」は、少なくとも約10：1を超えるアスペクト比を有する固体と解釈されるべきである。それゆえ、繊維は粒状フィラーよりも強度及び靱性を良好に付与することができる。本明細書中に使用されるときに、用語「繊維」及び「繊維材料」は無機繊維及び有機繊維の両方を包含する。

【0166】

幾つかの実施形態によると、本明細書中に使用される生分解性シートは直接コンタクト層、例えば、食品もしくは飲料品又は任意の他の乾燥又は湿潤物質と接触する層を含む。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層はポリ（ ϵ -カプロラクトン）（PCL）、ポリジオキサノン（PDO）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリブチレンスクシネート（PBS）、ポリブチレンスクシネートアジペート（PBSA）、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）、ポリ乳酸（PLA）、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）、例えば、ポリヒドロキシブチレート（PHB）、ポリヒドロキシバレレート（PHV）及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー（PHBV）又はそれらの任意の混合物を含むことができる。1つの実施形態によると、疎水性ポリマーはPCLである。幾つかの実施形態によると、疎水性ポリマーはPCLと別の疎水性ポリマー、例えば、PBS、PBSA又はPLAとの混合物である。幾つかの実施形態によると、本明細書中に詳述される任意の生分解性シートは直接コンタクト層を含むことができる。

40

50

【0167】

本明細書中に開示される各ポリマーは代替命名法又はスプリングを有することがある。例えば、ポリ(-カプロラクトン)、ポリ(カプロラクトン)及びポリカプロラクトンは同義であり、これら3つの用語は相互互換的に使用されうる。ポリ乳酸及びポリ(乳酸)なども同様である。

【0168】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは少なくとも1つの金属化された生分解性層を含み、それは二酸化アルミニウム金属化層であることができる。生分解性層は直接金属化を用いて金属化されることができ、そして場合により、ラミネート化層であることができる。

10

【0169】

生分解性であることができること以外に、ポリマー又はポリマーブレンドが特定の物性を示すことがしばしば重要である。特定のポリマーブレンドの意図した用途は所望の性能基準を示すために、特定のポリマーブレンド又はそれから製造された物品に必要とされる物性をしばしば決めるであろう。包装材料、特に、液体容器としての使用のための生分解性シートに関するときに、所望の性能基準としては、破断点歪み、ヤング率及び最大荷重時応力を挙げることができる。他の性能基準には、シール性、水透過性及び酸素透過性の1つを含むことができる。

【0170】

本発明の生分解性シートの物性を規定するために、幾つかの測定法を用いた。最大荷重時応力、ヤング率及び破断点歪みは薄プラスチックシーティング引張特性のための標準試験法ASTM D882-10を用いた。光透過率及びヘイズは透明プラスチックのヘイズ及び光透過率のための標準試験法ASTM D1003 - 07e1を用いて測定した。生分解性シートの酸素透過率は電量センサーを用いたプラスチックフィルム及びシートを通した酸素ガス透過率の標準試験法ASTM D3985 - 05(2010)e1を用いて測定した。本発明の生分解性シートの水蒸気透過率は動的相対湿度測定を用いたシート材料の水蒸気透過率のための標準試験法ASTM E 398 - 03(2009)e1を用いて測定した。

20

【0171】

本発明の実施形態において、本発明は少なくとも15 MPaの最大荷重時応力を有する生分解性シートを提供する。他の実施形態によると、本発明は少なくとも30 MPaの最大荷重時応力を有する生分解性シートを提供する。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は15 ~ 50 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は15 ~ 20 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は20 ~ 25 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は25 ~ 30 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は30 ~ 35 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は35 ~ 40 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は40 ~ 45 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は45 ~ 50 MPaの範囲である。本発明のさらなる実施形態によると、最大荷重時応力は24 ~ 26 MPaの範囲である。本発明のさらなる実施形態によると、最大荷重時応力は46 ~ 48 MPaの範囲である。本発明のさらなる実施形態によると、最大荷重時応力は32 ~ 34 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は19 ~ 21 MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、最大荷重時応力は29 ~ 31 MPaの範囲である。

30

40

【0172】

本発明の生分解性シートは破断点歪みが少なくとも5 ~ 10 %である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは少なくとも300 %である。幾つかの実施形態によると、破断点歪みは400 ~ 600 %の範囲である。幾つかの実施形態によると、破断点歪みは280 ~ 850 %の範囲である。幾つかの実施形態によると、破断点歪みは280 ~ 350 %の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは350 ~ 450 %の範囲である

50

。さらなる実施形態によると、破断点歪みは450～550%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは550～650%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは650～750%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは750～850%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは410～420%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは725～735%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは575～585%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは555～565%の範囲である。さらなる実施形態によると、破断点歪みは615～625%の範囲である。

【0173】

本発明の生分解性シートのヤング率は少なくとも200MPaである。本発明の幾つかの実施形態によると、ヤング率は200～800MPaの範囲である。本発明のさらなる実施形態によると、ヤング率は400～600MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は300～350MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は350～400MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は400～450MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は450～500MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は500～550MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は550～600MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は600～650MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は650～700MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は700～750MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は750～800MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は675～685MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は565～575MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は600～610MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は670～680MPaの範囲である。さらなる実施形態によると、ヤング率は385～395MPaの範囲である。本発明の幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートの光透過率は少なくとも75%である。さらなる実施形態によると、光透過率は75～95%の範囲である。さらなる実施形態によると、光透過率は75～80%の範囲である。さらなる実施形態によると、光透過率は80～85%の範囲である。さらなる実施形態によると、光透過率は85～90%の範囲である。さらなる実施形態によると、光透過率は90～95%の範囲である。さらなる実施形態によると、光透過率は95%を超える。

【0174】

本発明の幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートの酸素透過率は8500cc/m²/24時間未満である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は100～130cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は100～1000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は1000～2000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は2000～3000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は3000～4000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は4000～5000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は5000～6000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は6000～7000cc/m²/24時間の範囲である。さらなる実施形態によると、酸素透過率は7000～8000cc/m²/24時間の範囲である。

【0175】

本発明の幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートの水蒸気透過率は30gr/m²/日未満である。本発明のさらなる実施形態によると、水蒸気透過率は20gr/m²/日未満である。さらなる実施形態によると、水蒸気透過率は15～20gr/m²/日の範囲である。さらなる実施形態によると、水蒸気透過率は20～25gr/m²/日の範囲である。さらなる実施形態によると、水蒸気透過率は25～30gr/m²/日の範囲である。

【0176】

10

20

30

40

50

本発明は、さらに、上記に詳述したとおりの所望の物性を有する生分解性シートを提供することができる、生分解性ポリマーを含む生分解性シートに関する。幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートはリサイクル可能であり、すなわち、調製された材料は、追加の製造品を調製するために（適切な処理、すなわち、必要な時には洗浄、細砕、加熱などの後に）再使用されうる。

【0177】

さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは堆肥化可能である。

【0178】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは1種以上の合成ポリエステル、発酵により製造される半合成ポリエステル(例えば、PHB及びPHBV)、ポリエステルアミド、ポリカーボネート及びポリエステルウレタンを含む。他の実施形態において、本発明の生分解性シートは種々の天然ポリマーの少なくとも1種及びそれらの誘導体、例えば、デンプン、セルロース、他の多糖類及びタンパク質を含む又はそれから誘導されるポリマーを含む。

10

【0179】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは、例えば、ポリ乳酸(PLA)又はその誘導体、例えば、結晶化PLA(CPLA)及び/又はポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)、ポリ(ブチレンアジペート-コ-テレフタレート(PBAT)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)(ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシバレレート(PHV)及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマーを含む)、ポリカプロラクトン(PCL)、Ecoflex(登録商標)、脂肪族-芳香族コポリマー、Eastar Bio(登録商標)、別の脂肪族-芳香族コポリマー、ポリエステルアミドを含むBak(登録商標)、変性ポリエチレンテレフタレートであるBiomax(登録商標)、novamont(登録商標)又はそれらの任意の組み合わせを含むポリマーを含む。他の場合により存在する成分としてはポリビニルアルコール(PVOH)、熱可塑性デンプン(TPS)、ポリエチレンスクシネート(PES)、ポリ(テトラメチレンアジペート-コ-テレフタレート(PTAT)などが挙げられる。

20

【0180】

幾つかの実施形態によると、PLAはホモポリマーである。さらなる実施形態によると、PLAはグリコリド、ラクトン又は他のモノマーと共重合されている。PLAをベースとするポリマーの1つの特に魅力的な特徴は再生可能な農産物から得られることである。さらに、乳酸は不斉炭素原子を有するので、幾つかの異性体形態で存在する。本発明の幾つかの実施形態により使用されるPLAとしてはポリ-L-ラクチド、ポリ-D-ラクチド、ポリ-DL-ラクチド又はこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

【0181】

幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは1種以上の添加剤をさらに含む。1つの実施形態によると、添加剤は生分解性ポリマーを軟化させるために含まれる。このような「柔軟剤」はparaloid(登録商標)、sukano(登録商標)、トリブチルアセチルシトレート(A4(登録商標))又はそれらの任意の組み合わせを含む群から選ばれることができる。

40

【0182】

幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは少なくとも1種のナノクレイ及び/又は少なくとも1種のナノコンポジットを含む。ナノクレイ及び/又はナノコンポジットの添加は本発明の生分解性シートの水蒸気透過率及び酸素透過率を低減し、このため、シートにおいてバリアとして作用する。さらに、本発明の特定の実施形態によると、生分解性シートに添加されるナノクレイ及び/又はナノコンポジットは天然由来材料であり、それゆえ、シートは生分解性を維持する。1つの実施形態によると、モンモリロナイト、バーミキュライト又はそれらの任意の組み合わせは生分解性シートの組成物に添加される。

【0183】

50

1つの実施形態によると、極性親有機性表面処理剤を含むモンモリロナイトをベースとするナノクレイ、及び/又は、熱処理されそして極性親有機性表面処理されたパーミキュライトをベースとするナノクレイは良好に分散された材料を形成するために生分解性組成物に添加される。1つの実施形態によると、ナノクレイをベースとするガスバリアは生分解性組成物のバルク中に分散され、好ましくは、溶融配合プロセスの間に添加される。ナノクレイ平板の分散は組成物のバルクに曲がりくねった経路を形成し、このため、製造される生分解性シートを通したガス透過率の低減をもたらす。別の実施形態によると、ナノクレイをベースとするガスバリアは多層生分解性シート中の内部ガスバリア層として備えられ、ここで、バリア層はガス透過率を低減する。

【0184】

幾つかの実施形態によると、ナノクレイ粒子は生分解性ポリマーマトリックス中に均一に分散されることができるよう表面処理される。幾つかの実施形態によると、ナノクレイ粒子は二官能部分により処理され、ここで、その部分の1つの官能基はナノクレイ粒子に結合されており、もう一方の官能基は生分解性ポリマーに結合されている。このように、二官能性部分はナノクレイ粒子と生分解性ポリマーとの橋掛けとして作用する。幾つかの実施形態によると、1つより多くの二官能性部分は使用されて、それにより、ナノクレイ及び生分解性ポリマーとの間の橋掛けが互いに結合した2つ以上の二官能基となることができる。官能基のナノクレイ又は生分解性ポリマーへの結合はいかなるプロセスによってもよく、吸着、共有結合、イオン結合などを含むことができる。

【0185】

幾つかの実施形態によると、二官能性部分をナノクレイに結合させる前に、ナノクレイは予備処理されて、その表面に吸着されたイオンを除去する。1つの実施形態によると、ナノクレイは酸により予備処理される。1つの実施形態によると、ナノクレイはHClにより予備処理される。

【0186】

幾つかの実施形態によると、二官能性部分は3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン(DMPA)であり、それは第三級アミン官能基及び第一級アミン官能基を有する。幾つかの実施形態によると、ナノクレイ粒子、可能には予備処理されたナノクレイ粒子はDMPAの第三級アミンと反応され、反応のために第一級アミンを遊離状態で残す。第一級アミンはさらに、二官能イソシアネートなどの任意の適切な二官能性基と反応され、ここで、イソシアネート基の1つは第一級アミンに結合されており、そして他方は遊離のままである。幾つかの実施形態によると、二官能イソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)又はトルエンジイソシアネート(TDI)である。一旦、第一のイソシアネート基がDMPAの第一級アミンに結合されると、第二のイソシアネート基は任意の適切な生分解性ポリマーに結合される。このように、上記の手順によると、ナノクレイはDMPAに結合され、それは、次いで、二官能イソシアネートに結合され、それは、次いで、生分解性ポリマーに結合され、このようにして、生分解性ポリマーマトリックス中のナノクレイ粒子の均一な分散が可能になる。さらなる実施形態によると、第一級アミンは無水マレイン酸と反応され、それはさらに生分解性ポリマーと反応され、それにより、ナノクレイと生分解性ポリマーとの間の橋掛けはMAHなどの追加の二官能性部分に結合されたDMPAなどの二官能性部分から形成される。

【0187】

さらなる実施形態によると、ナノクレイ粒子はイソシアネート基により置換されたトリエトキシシランなどの2つ以上の官能基を有する部分に共有結合され、それにより、ナノクレイ表面上のシロキシ基と官能性部分上のエトキシシラン基との間の反応により共有結合は形成される。残りのイソシアネート基は、次いで、任意の適切な生分解性ポリマーと反応され、そのようにして、ナノクレイ粒子と生分解性ポリマーとの間に橋掛けを形成し、生分解性マトリックス全体におけるナノクレイ粒子の均一な分散を確保する。

【0188】

さらなる実施形態によると、ナノクレイ粒子はアミノプロピルトリエトキシシラン (A P T E S) などの2つ以上の官能基を有する部分に共有結合されて、エトキシシラン基とナノクレイ表面上のシロキシ基との縮合反応により共有結合を形成する。残りの官能基、例えば、A P T E S 分子上の第一級アミンは二官能性イソシアネートなどの任意の適切な二官能基とさらに反応されうる。二官能性イソシアネートは2つの官能基を有するので、ナノクレイに結合された官能性部分の残りの官能基と反応すると、遊離官能基が残り、それは任意の適切な生分解性ポリマーと反応されて、このようにして、ナノクレイ粒子と生分解性ポリマーとの間に橋掛けを形成し、生分解性マトリックス全体を通したナノクレイ粒子の均一な分散を確保する。

【0189】

幾つかの実施形態によると、官能性部分はナノクレイ表面上のシロキシ基と反応し、そして無機ナノクレイ粒子と有機生分解性ポリマーとの間の橋掛け又はアンカー部分として作用する。ナノクレイ粒子は約1:2、1:3、1:4、1:5、1:6のモノマー/ポリマー比で処理され、最終のナノクレイを25% w/wの分散体中濃度とする。

【0190】

さらなる実施形態によると、シロキシ基などのナノクレイ表面上の官能基は開環重合法 (R O P) のための開始剤として使用されうる。このため、ナノクレイ粒子はL-ラクチド、D-ラクチド、D,L-ラクチド及び ϵ -カプロラクトン又はそれらの組み合わせなどの環含有モノマーと反応される。開環された各環は開環プロセスにおいて追加のモノマーと反応するフリーラジカルを有し、このようにして、ナノクレイ粒子の表面上にポリマーブラシの形態のポリマーを形成する。一旦、ナノクレイ粒子がこのようなポリマーブラシに結合されると、生分解性ポリマーマトリックス全体にわたってナノクレイ粒子が均一に分散されるように、任意の適切な生分解性ポリマーと容易に配合されうる。さらに、このようなポリマーブラシも生分解性であると考えられ、このようにして、生分解性でないいかなる化合物も関与しないナノクレイ粒子の剥離プロセスを提供し、それを含むポリマーフィルムが完全に生分解性であることを確保する。

【0191】

幾つかの実施形態によると、R O Pは150 ~ 180 の間の任意の温度で、可能には、有機金属触媒などの触媒の存在下に行われることができ、ここで、限定するわけではないが、該触媒としては、四塩化スズ (S i C l₄)、オクタン酸第一スズ (S n O c t) 及びジブチル錫ジラウレート (D B T L) が挙げられる。さらなる実施形態によると、R O Pはナノクレイ粒子がモノマー溶液中に完全に分散された後に、加熱及び/又は触媒の添加により開始される。

【0192】

幾つかの実施形態によると、R O Pなどの任意の適切な手段によるナノクレイ表面上のポリマーの調製で、ナノクレイ表面に対して垂直であるポリマーブラシが形成され、それはナノクレイの安定的な剥離、ならびに、生分解性ポリマー全体にわたるナノクレイの均一粒子分布に寄与する。幾つかの実施形態によると、ポリマーブラシはラクチド及びカプロラクトンのランダムコポリマーから構成され、ラクチドはカプロラクトンの約10%モルであり、そして総ポリマーはナノクレイ濃厚物の約75% w/wである。このようなポリマーはガラス転移温度が60 を若干下回り、それゆえ、ナノクレイ粒子をコーティングしているポリマーブラシはポリマーを溶融させ、そして押出成形の準備をしている際に完全に溶融されて、ナノクレイの均一分散を可能にし、また、粒子の配向性を向上させることを可能にする。表面上にポリマーブラシを有するこのようなナノクレイ粒子はまた、ここでナノクレイ濃厚物と関連している。幾つかの実施形態によると、ナノクレイ濃厚物は任意の適切な手段により調製され、必ずしもR O Pでない。

【0193】

このように、幾つかの実施形態によると、調製されたポリマーフィルムは生分解性ポリマーマトリックス中に均一に分散された表面変性ナノクレイの少なくとも1層の層を含む。

【0194】

1つの実施形態によると、生分解性シートに添加されるナノクレイは湿分、オイル、グリース及び、酸素、窒素及び二酸化炭素などのガスの侵入に抵抗する曲り構造を形成する。本発明の1つの実施形態によると、ナノクレイはナノカオリンをベースとする。別の実施形態によると、生分解性シートに添加されるナノクレイは吸収性アルミニウムフィロシリケートであるベントナイトをベースとする。1つの実施形態によると、ナノクレイはCloisite（登録商標）をベースとする。1つの実施形態によると、任意の適切なナノクレイの混合物を生分解性シートに添加することができる。

【0195】

1つの実施形態によると、ナノクレイは生分解性組成物のバルク中に分散され、生分解性シートの少なくとも1つの層中にナノクレイの分散をもたらす。幾つかの実施形態によると、ナノクレイは溶融配合プロセスの間に添加される。別の実施形態によると、ナノクレイは別個の層中で生分解性ポリマーとともに生分解性シートに添加され、このようにして、ナノコンポジット層を形成する。1つの実施形態によると、多層生分解性シート中のナノクレイ層は内側層であり、すなわち、外側雰囲気には暴露されない。

【0196】

本発明の1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約20～30% w/wである。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約15～20% w/wである。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約10～15% w/wである。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約5～10% w/wである。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約1～5% w/wである。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約20% w/w未満である。1つの実施形態によると、ナノクレイの量はナノコンポジット層の約15% w/w未満である。

【0197】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは直接コンタクト層を含み、それは、例えば、食品もしくは飲料品又は任意の他の乾燥もしくは湿潤物質と接触している。本発明の幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は疎水性ポリマーを含む。幾つかの実施形態によると、疎水性ポリマーはポリ（ε-カプロラクトン）（PCL）、ポリヒドロキシブチレート（PHB）、ポリジオキサノン（PDO）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリブチレンスクシネート（PBS）、ポリブチレンスクシネートアジペート（PBSA）、ポリ乳酸（PLA）、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）、ポリヒドロキシアリカノエート（PHA）、例えば、ポリヒドロキシブチレート（PHB）、ポリヒドロキシバレレート（PHV）及びポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバレレートコポリマー（PHBV）又はそれらの混合物である。1つの実施形態によると、疎水性ポリマーはPCLである。

【0198】

幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は厚さが約5～15ミクロンである。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は厚さが約2～30ミクロンである。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は厚さが約2～10ミクロンである。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は厚さが約10～20ミクロンである。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は厚さが約20～30ミクロンである。

【0199】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートの貯蔵寿命はPCLの存在により延長され、PCLは24か月までの分解時間を有し、それゆえ、最終組成物はPCLの量に応じて4か月～24ヶ月までの分解時間を有するように逃えることができる。

【0200】

食品包装貯蔵寿命は製品の期限を保持しそして延長するのに十分であるべきである。乾燥食品内容物では、期限は12か月まで達することができる。分解性包装品が周囲湿度及び室温に暴露されるので、そのバリア特性及び機械特性は初期の値の10%を超えて、こ

10

20

30

40

50

の期限内に低減すべきでない。

【0201】

幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は疎水性ポリマーの混合物を含み、例えば、PCL及び比較的高い溶融温度を有するポリマー、例えば、PBSA、PBS又はPLA又はそれらの任意の組み合わせを含む。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層中の疎水性ポリマーの量は約5%w/w～40%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中の疎水性ポリマーの量は約5%w/w～10%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中の疎水性ポリマーの量は約10%w/w～20%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中の疎水性ポリマーの量は約20%w/w～30%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中の疎水性ポリマーの量は約30%w/w～40%w/wである。幾つかの実施形態によると、直接コンタクト層は約5%w/w～40%w/wのPCL及び約95～60%のPBSA及び/又はPBSをPLAとともに含み、PLAの量w/wはPBSAw/w及び/又はPBSw/wの量の約1/3である。

10

【0202】

幾つかの実施形態によると、PCLが直接コンタクト層中に含まれるならば、直接コンタクト層中のPCLの量は約5%w/w～40%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中のPCLの量は約5%w/w～10%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中のPCLの量は約10%w/w～20%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中のPCLの量は約20%w/w～30%w/wである。さらなる実施形態によると、直接コンタクト層中のPCLの量は約30%w/w～40%w/wである。

20

【0203】

理論に拘束されることを望まず、また、幾つかの実施形態によると、PBSA及び/又はPBSはPCL及びPLAと配合され、PCL及びPLAの間の熱掛けとして使用でき、このようにして、PCLとPLAとの間の相分離が起こらないようにPCL/PBS/PLA、PCL/PBSA/PLA又はPCL/PBS+PBSA/PLAから構成された均一な生分解性シートを形成する。さらなる実施形態によると、架橋剤はモールド成形又は造形の前に材料の反応性押出とともに施用され、このようにして、熱掛けとしてPBS及び/又はPBSAを含むシートの製造を可能にする。幾つかの実施形態によると、架橋剤は無水マレイン酸(MAH)、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ポリ(ε-カプロラクトン)-ジメタクリレート(PCL-DMA)、任意のタイプのアクリレート又はジアクリレートポリマー又はそれらの任意の組み合わせなどの任意の適切な架橋剤を用いて施用する。幾つかの実施形態によると、架橋剤の量は約0.1～10%モル/モルである。さらなる実施形態によると、架橋剤の量は約0.5～2%モル/モルである。幾つかの実施形態によると、熱ラジカル開始剤は架橋剤のラジカル重合を開始するために使用される。幾つかの実施形態によると、このような架橋剤としては、アゾラジカル形成剤又は過酸化ラジカル形成剤、例えば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)及びベンジルペルオキシド(BPO)が挙げられる。

30

【0204】

さらなる実施形態によると、PCL及びPLAブロックのブロックコポリマーは調製される。調製されるブロックコポリマーは任意の適切なブロック分子量、ブロック比及び合計分子量を有することができる。ブロックコポリマーはε-カプロラクトンの開環重合により調製して、300～6000g/モルの分子量を有するPCLを重合することができる。重合はモノマーフィードをL-ラクチド又はD-ラクチド又はD,L-ラクチドのダイマーにより置き換えることにより継続し、両側でPLA鎖が144～6000g/モルの分子量であるトリブロックコポリマーを形成することができる。

40

【0205】

さらなる実施形態によると、PCL及びPLAブロックのブロックコポリマーは調製される。調製されるブロックコポリマーは任意の適切なブロック分子量、ブロック比及び

50

合計分子量を有することができる。ブロックコポリマーは分子量が300～6000 g / モルであり、2又は3個のヒドロキシル末端基を有するポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)のオリゴマーに、L-ラクチド又はD-ラクチド又はD,L-ラクチドのダイマーを開始して、144～6000 g / モルの分子量であるPLA鎖を形成することにより調製されうる。

【0206】

さらなる実施形態によると、PLA及びPCLブロックのブロックコポリマーは調製されうる。調製されるブロックコポリマーは任意の適切なブロック分子量、ブロック比及び合計分子量を有することができる。ブロックコポリマーはL-ラクチド又はD-ラクチド又はD,L-ラクチドのダイマーの開環重合により調製して、分子量が144～6000 g / モルのPLAを有する中央ポリマーブロックを形成し、その後、モノマーフィードをε-カプロラクトンに置き換え、両側に300～6000 g / モルの分子量を有するPCLを重合することができる。幾つかの実施形態によると、PCL及びPLAなどのポリマーの間の可能な相分離は示差走査熱量測定(DSC)により測定することができ、そしてさらにガラス転移シフトにより決定されうる。さらなる実施形態によると、フィルムの分解及び期待貯蔵寿命は機械分析、質量変化、フィルム濁り、減衰全反射(ATR)を伴うFTIR分光法、リアルタイム分解試験及びそれらの任意の組み合わせにより決定されうる。

【0207】

幾つかの実施形態は約10% w/w～30% w/wのPLA及び35% w/w～75% w/wのPBS及び/又はPBSAならびに5% w/w～55% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約15% w/w～20% w/wのPLA、50% w/w～60.0% w/wのPBS及び/又はPBSAならびに10% w/w～30% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約20% w/wのPLA、60.0% w/wのPBS及び/又はPBSAならびに10% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約17.5% w/wのPLA及び52.5% w/wのPBS及び/又はPBSAならびに30.0% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。上記に開示のシートの各々は約0.5% w/w～約5% w/wのPVOHをさらに含むことができる。幾つかの実施形態は約10% w/w～30% w/wのPLA及び40% w/w～60% w/wのPBS及び20% w/w～40% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10% w/w～25% w/wのPLA及び35% w/w～75% w/wのPBS及び5% w/w～50% w/wのPCLを含む単層生分解性シートに関する。

【0208】

シートは自立シートとして使用でき、又は、多層シート中の層を形成することができる。幾つかの実施形態は約20% w/wのPLA、60.0% w/wのPBS及び20.0% w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約17.5% w/wのPLA及び52.5% w/wのPBS及び30.0% w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10～30% w/wのPLA及び40～60% w/wのPBS及び20～40% w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10～25% w/wのPLA及び35～75% w/wのPBS及び5～50% w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約0～20% w/wのPLA、45.0～80.0% w/wのPBS、PBSA又はPBSとPBSAの混合物、及び、20.0～30.0% w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約18～20% w/wのPLA、75.0% w/wのPBS、PBSA又はPBSとPBSAの混合物、及び、25.0% w/wの

PCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約20.0%w/wのPLA、60.0%w/wのPBS及び20.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNとともに含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約17.5%w/wのPLA及び52.5%w/wのPBS、30.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNとともに含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約15.0%w/wのPLA及び45.0%w/wのPBS、40.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNとともに含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10~25%w/wのPLA及び40~65%w/wのPBS、15~45%w/wのPCLを0.3~0.7%w/wのMAH及び0.1~0.3%のAIBNとともに含む単層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約15~20%w/wのPLA及び45~60%w/wのPBS、20~40%w/wのPCLを0.4~0.6%w/wのMAH及び0.15~0.25%のAIBNとともに含む単層生分解性シートに関する。

10

20

30

40

50

【0209】

幾つかの実施形態は約20.0%w/wのPLA、60.0%w/wのPBS及び20.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%w/wのAIBNとともに含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約17.5%w/wのPLA及び52.5%w/wのPBS、30.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%w/wのAIBNとともに含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約15.0%w/wのPLA及び45.0%w/wのPBS、40.0%w/wのPCLを0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNとともに含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10~25%w/wのPLA及び40~65%w/wのPBS、15~45%w/wのPCLを0.3~0.7%w/wのMAH及び0.1~0.3%のAIBNとともに含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10~25%w/wのPLA及び35~75%w/wのPBS及び5~50%w/wのPCLを0.1~2.0%w/wのMAH及び0.1~0.5%のAIBNとともに含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。

【0210】

幾つかの実施形態は、約10%w/w~30%w/wのPLA及び35%w/w~75%w/wのPBS及び/又はPBSA及び5%w/w~55%w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む、多層の、例えば、1層より多くの生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約17.5%w/wのPLA及び52.5%w/wのPBS及び/又はPBSA、30.0%w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約15.0%w/wのPLA及び45.0%w/wのPBS及び/又はPBSA、40.0%w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10%w/w~25%w/wのPLA及び40%w/w~65%w/wのPBS及び/又はPBSA、15~45%w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態は約10%w/w~25%w/wのPLA及び35%w/w~75%w/wのPBS及び/又はPBSA及び5%w/w~50%w/wのPCLを含む少なくとも1つの層を含む多層生分解性シートに関する。上記に開示された層の各々は約0.5%w/w~約5%w/wのPVOHをさらに含むことができる。

【0211】

幾つかの実施形態はレイヤ1及び3が約31%w/wのPBS、35%w/wのPBSA、12%w/wのPLA、20%w/wのPCL及び2%w/wのPVOHを含み、そしてレイヤ2がMAH又はメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)などの架橋剤を用いて架橋したPVOHである三層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態はレイヤ1及び3が約25~35%w/wのPBS、30~25%w/wのPBSA、5~20%w/wのPLA、15~25%w/wのPCL及び1~3%w/wのPVOHを含むコンバウン

ドから調製され、そしてレイヤ 2 が M A H 又はジイソシアネートなどの架橋剤を用いて架橋した P V O H である多層生分解性シートに関する。幾つかの実施形態によると、レイヤ 2 は約 1 0 0 % の P V O H である。他の実施形態によると、レイヤ 2 は 5 ~ 5 0 % の架橋された P B S とともに約 5 0 ~ 9 5 % の P V O H を含む。

【 0 2 1 2 】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは少なくとも 1 層の金属化された生分解性層を含み、アルミニウム又は二酸化アルミニウムなどの適切な金属により金属化されている。幾つかの実施形態によると、生分解性層は二酸化アルミニウムで金属化される。幾つかの実施形態によると、生分解性層は直接金属化を用いて金属化される。幾つかの実施形態によると、金属化層はラミネート中の層を形成することができる。ラミネートは生分解性溶媒系接着剤、無溶媒接着剤又はそれらの任意の組み合わせを用いて調製されうる。

10

【 0 2 1 3 】

幾つかの実施形態によると、溶媒系生分解性接着剤はジイソシアネート又は多価イソシアネート及びジオール又はポリオールの水性組成物を含む。幾つかの実施形態によると、無溶媒接着剤はジイソシアネート又は多価イソシアネート及びジオール又はポリオール（溶融状態）を含む。

【 0 2 1 4 】

本発明の 1 つの実施形態によると、層のうちの 1 つは酸素及び湿分掃去剤を含むことができ、それはポリマーマトリックスからの透過ガスを積極的に引き寄せそして除去し、それを追放することができる。市販の「酸素掃去剤」はポリエチレンテレフタレート（P E T）又はポリアミド中に取り込まれてよい。添加剤は約 2 ~ 8 % のレベルで使用されうる。幾つかの実施形態によると、添加剤は幾つかの実施形態により混和性であり、酸化性ポリマーは反応のために使用でき、その反応は幾つかの実施形態により遷移金属により触媒されうる。幾つかの実施形態によると、触媒はエチレンジアミン四酢酸（E D T A）などの有機分子を含むコバルト錯体である。反応はプラスチックマトリックスを通して移動している湿分により引き起こされることができる。幾つかの実施形態によると、掃去剤は酸素が包装物中に侵入するときだけでなく、包装物ヘッドスペースから包装物の壁中に出ていくときも酸素を除去する。飲料品中の溶解した酸素は、勾配効果により、包装物中に移行する傾向があるので、それは同様に除去されうる。幾つかの実施形態によると、酸素掃去剤を使用するときに、酸素レベルは長期貯蔵寿命のために 0 に近い。

20

30

【 0 2 1 5 】

幾つかの実施形態によると、酸素掃去剤及びナノクレイの組み合わせは相乗効果を形成する。

【 0 2 1 6 】

1 つの実施形態によると、本発明の生分解性シートは少なくとも 1 層の外部層を含み、それは生分解性ブレンドをベースとする多層ラミネートである。更なる実施形態によると、本発明の生分解性シートは少なくとも 1 つの内部生分解性ナノコンポジット層を含む。

【 0 2 1 7 】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートはポリビニルアルコール（P V O H）などのガスバリア材料の少なくとも 1 つの内部コア層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートは P V O H などのガスバリア材料の 1、2 又はそれ以上の内部コア層を含む。P V O H などの高度に極性のガスバリア材料は、酸素及び二酸化炭素などの低い極性のガスと弱い相互作用を示し、それはシート中の結晶性領域とともに、シートを通したガスの透過率を低減する。必須ではないが、P V O H は無水マレイン酸（M A H）により、又は、任意の適切な相容化剤又は架橋剤でさらに変性されて、他のポリマー層と良好に相容化させることができる。幾つかの実施形態によると、P V O H は生分解性ポリマーによりグラフト化される。種々の架橋剤は使用されることができ、これらの架橋剤としては、1 つ以上の官能基を有するアクリル又はメタクリル官能化モノマーが挙げられ、そして、通常、架橋剤は架橋に使用される 2 つの反応性基を含む。より詳細には、架橋剤としては、限定するわけではないが、1，4 - ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサメチレンジ

40

50

メタクリレート、無水マレイン酸、ポリエチレングリコールジメタクリレート及びポリカプロラクトンジメタクリレートを挙げることができる。

【0218】

本発明の1つの実施形態によると、生分解性シートは湿分を積極的に吸収するための、高極性ガスバリア材料として使用されるデンプンなどの多糖類を含む天然吸湿材料を含む。デンプンはブレンドとしてポリマーマトリックス中に取り込まれることができ、吸収性材料の島を形成するように相分離する傾向があり、その吸収性材料はシート中の結晶領域とともに、シートを通したガスの透過率を低減する。

【0219】

本発明の幾つかの実施形態によると、生分解性シートは上記のと通りの1つ以上の層中に分散されたPVOH及びナノクレイを含む。

【0220】

幾つかの実施形態によると、生分解性シートは外部ラミネート層、内部ナノコンポジット層及び内部コア層を含む。このような生分解性シートはガスの低い透過率を提供する。

【0221】

1つの実施形態によると、相容化剤は生分解性シートに添加される。相容化剤は多層生分解性シートの異なる層の間の接着性を向上させるために添加される。1つの実施形態によると、相容化剤は無水マレイン酸によりグラフト化されたPBSAをベースとし、無水マレイン酸はポリオレフィンを主として変性するために使用されるグラフト化で知られるモノマーである。1つの実施形態によると、PBSAは窒素の連続流を用いて二軸スクリュウ押出機で無水マレイン酸によりグラフト化される。1つの実施形態によると、グラフト化はジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド及び2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)などの開始剤により開始される。1つの実施形態によると、PBSA、約3%の無水マレイン酸及び約1%のジクミルペルオキシドの混合物を押出して、無水マレイン酸によりグラフト化されたPBSAを得る。1つの実施形態によると、PBSA、無水マレイン酸及び2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の混合物を押出して、無水マレイン酸によりグラフト化されたPBSAを得る。幾つかの実施形態において、他の架橋剤を使用することができる。

【0222】

1つの実施形態によると、PVOH、無水マレイン酸及び2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の混合物を押出して、無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化されたPVOHを得る。1つの実施形態によると、PVOH、高度に枝分かれしたPBS及び無水マレイン酸及び2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)の混合物を押出して、PBSとコンパウンドされた、無水マレイン酸によりグラフト化されたPVOHを得る。本発明の幾つかの実施形態によると、PVOHの質量百分率は40~90%w/wのPBSに対して10~60%w/wの範囲である。種々の他のラジカル開始剤は使用されてよく、これらの開始剤としては過酸化物及びアゾ基フリーラジカル形成剤が挙げられる。より詳細には、ラジカル形成剤として、限定するわけではないが、過酸化ベンゾイル(BPO)、ラウロイルパーオキサイド(LP)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)及びアゾビス(シアノシクロヘキサン)(ACHN)を挙げることができる。

【0223】

幾つかの実施形態によると、PVOHにグラフト化される無水マレイン酸の量は約0.1~5.0%w/wである。さらなる実施形態によると、開始剤として使用される2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約0.1~0.3%w/wである。幾つかの実施形態によると、無水マレイン酸の量が約1.0%w/wであるときに、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約0.3%w/wであり、そして無水マレイン酸の量が約0.5%w/wであるときに、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約0.1%w/wである。幾つかの実施形態によると、MAHと2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の比は約1:2~1:10である。さらなる実施形態によると、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約0.5~1.0%w/wである。さらなる実施形態

10

20

30

40

50

によると、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約1.0~2.0% w/wである。さらなる実施形態によると、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約2.0~3.0% w/wである。さらなる実施形態によると、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約3.0~4.0% w/wである。さらなる実施形態によると、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の量は約4.0~5.0% w/wである。

【0224】

1つの実施形態によると、高度に枝分かれしたPBS、PBSA、PLA又はPCLを含む高度枝分かれPVOH及び約1%の無水マレイン酸及び約0.3%の2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の混合物を押出して、PBSと配合された、無水マレイン酸によりグラフト化されたPVOHを得る。1つの実施形態によると、高度に枝分かれしたPBSの分子又は任意の他の適切なポリマーを含むPVOH及び約0.5%の無水マレイン酸及び約0.1%の2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)の混合物を押出して、PBSと配合された無水マレイン酸によりグラフト化されたPVOHを得る。

10

【0225】

1つの実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は10% w/wまでである。1つの実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は5% w/wまでである。別の実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は4% w/wまでである。別の実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は3% w/wまでである。別の実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は2% w/wまでである。別の実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は1% w/wまでである。別の実施形態によると、PBSA層に添加される相容化剤の量は2~4%の範囲である。

20

【0226】

1つの実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約10% w/wまでである。1つの実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約5% w/wまでである。別の実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約4% w/wまでである。別の実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約3% w/wまでである。別の実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約2% w/wまでである。1つの実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約1% w/wまでである。別の実施形態によると、PVOH層中の相容化剤の量は約2~4% w/wの範囲である。

30

【0227】

幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは無機粒状フィラー、繊維、有機フィラー又はその任意の組み合わせをさらに含み、自己接着性を低減し、コストを低減させ、そしてポリマーブレンドの弾性率(ヤング率)を増加させる。

【0228】

無機粒状フィラーの例として、砂利、碎石、ボーキサイト、花崗岩、石灰岩、砂岩、ガラスビーズ、エアロゲル、キセロゲル、マイカ、クレイ、アルミナ、シリカ、カオリン、微小球、中空ガラス球、多孔質セラミック球、二水石膏、不溶性塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、タルク、セラミック材料、ポゾラン材料、塩、ジルコニウム化合物、ゾノトライト(結晶性ケイ酸カルシウムゲル)、軽量膨張クレイ、パーライト、バーミキュライト、水和又は非水和水硬性セメント粒子、軽石、ゼオライト、剥離岩、鉱石、鉱物及びその他の地質材料が挙げられる。種々のその他の無機フィラーは金属及び金属合金(例えば、ステンレス鋼、鉄及び銅)、ボール又は中空球状材料(例えば、ガラス、ポリマー及び金属など)、フィリング、ペレット、フレーク及び粉末(例えば、マイクロシリカなど)ならびにそれらの任意の組み合わせなどの材料を含む、ポリマーブレンドに添加することができる。

40

【0229】

有機フィラーの例としては、SEAゲル(seagel)、コルク、種子、ゼラチン、木粉、ソーダスト、ミル化高分子材料、寒天系材料、天然デンプン顆粒、アルファ化した乾燥デ

50

ンブ、膨張性粒子、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。有機フィラーは１種以上の適切な合成ポリマーを含むことができる。

【０２３０】

可撓性、延性、曲げ加工性、凝集、伸び能力、たわみ能力、靱性及び破壊エネルギー、ならびに、得られるシート及び物品の曲げ及び引張強度を増加させるために成形性混合物に繊維は添加されうる。ポリマーブレンド中に取り込まれることができる繊維としては、天然由来有機繊維、例えば、木、植物、葉及び植物茎から抽出されたセルロース繊維などが挙げられる。さらに、ガラス、グラファイト、シリカ、セラミック、ロックウール又は金属材料から製造された無機繊維を使用してもよい。好ましい繊維としては、綿、木材繊維（サザン硬材及びサザンパインを例として含む硬材又は軟材の両方の繊維）、亜麻、アバカ、サイザル、ラミー、麻及びバガスが挙げられる。というのは、それらは通常条件で容易に分解されるからである。再生紙繊維も多くの場合に使用でき、非常に安価で豊富である。繊維は、１つ以上のフィラメント、ファブリック、メッシュ又はマットを含むことができ、これを本発明のポリマーブレンドと共押出し、又は、さもなければ、それと配合し又はその中に含浸されることができる。

10

【０２３１】

さらなる実施形態によると、可塑剤を添加して、所望の軟化及び延伸特性を付与することができ、また、押出成形などの加工性を改良することができる。本発明により使用される、場合により存在する可塑剤としては、限定するわけではないが、大豆油、ヒマシ油、TWEEN20、TWEEN40、TWEEN60、TWEEN80、TWEEN85、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノステアレート、PEG、PEGの誘導体、N,N-エチレンビス-ステアラミド、N,N-エチレンビスオレイン酸アミド、ポリ(1,6-ヘキサメチレンアジペート)及び他の相溶性低分子量ポリマーなどのポリマー可塑剤が挙げられる。

20

【０２３２】

幾つかの実施形態によると、脂肪酸の塩、例えば、ステアリン酸マグネシウムなどの潤滑剤も本発明の生分解性シート中に取り込まれることができる。

【０２３３】

追加の実施形態によると、本発明の生分解性シートはエンボス加工、クリンブ加工、キルティング加工、又は、別には、テクスチャー加工されて、物性を改良することができる。

30

【０２３４】

本発明の生分解性シートは適切な任意の数の層から構成される。１つの実施形態によると、本発明の生分解性シートは１つの層を含む。別の実施形態によると、本発明の生分解性シートは２つの層を含む。別の実施形態によると、本発明の生分解性シートは３つの層を含む。別の実施形態によると、本発明の生分解性シートは４つの層を含む。別の実施形態によると、本発明の生分解性シートは５つの層を含む。

【０２３５】

幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは任意の所望の厚さを有する。幾つかの実施形態によると、シートの厚さは２０～３００ミクロンの範囲である。測定される厚さは、シートの表面から突出することができる比較的に高濃度の粒状フィラー粒子を有する組成物からシートが調製されるときに、典型的に、計算厚さよりも１０～１００％大きいであろう。この現象は、ポリマーマトリックスの厚さよりも大きい粒子サイズ直径を有するフィラー粒子を有意な量で使用するときに特に顕著である。

40

【０２３６】

幾つかの実施形態によると、単層シートの厚さは約４０～６０ミクロンである。幾つかの実施形態によると、単層シートの厚さは約５０ミクロンである。幾つかの実施形態によると、三層シートの厚さは約９０～１１０ミクロンである。幾つかの実施形態によると、三層シートの厚さは約１００ミクロンである。幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは低いヘイズを有する。

50

【0237】

幾つかの実施形態によると、単層シート又は多層シート中の1つのシートの厚さは約5～60ミクロンである。幾つかの実施形態によると、単層シートの厚さは約5～50ミクロンである。幾つかの実施形態によると、三層シートの厚さは約40～110ミクロンである。幾つかの実施形態によると、三層シートの厚さは約40～100ミクロンである。幾つかの実施形態によると、本発明の生分解性シートは低いヘイズを有する。本明細書中に規定されるとおり、低いヘイズとは40%透明度以下として規定される。

【0238】

本発明の生分解性シートは任意の適切な手段により調製されうる。特定の実施形態によると、層及びシートを生成するのに使用される生分解性ポリマーは押出成形(単押出又は共押出法を使用)、ブロー成形、キャスト成形又は他の方法で、種々の包装材料で使用されるシートへと成形され、又は、成形品へと成形されることができる。幾つかの実施形態によると、既知の混合、押出、ブローイング、射出成形及び、熱可塑性樹脂技術で知られているブロー成形の装置は本発明の生分解性シートの形成に使用するのに適する。本発明の1つの実施形態において、シートはボトルの形状を含む種々の形状にブロー成形される。本発明の1つの実施形態によると、生分解性シートはバイオポリマー及び可能には添加剤を配合し、その後、キャスト押出機においてシートを調製することにより調製される。生分解性シートが調製されると、幾つかの実施形態により、ヒートシールすることにより後処理して、同一のシート又は2つの別個のシートの2つの部分を結合し、それにより、ポケット、パウチなどを調製する。さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは最終製品を生分解性のままとすることを確保しながら任意の適切なコーティングによりコーティングされる。

【0239】

さらなる実施形態によると、本発明の単層生分解性シートは約20%w/wのPLA及び約80%w/wのPBSを含む。さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは約20%w/wのPLA、約40%w/wのPBS及び約40%w/wのnovamont CFを含む。さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは約33%w/wのPLA、約33%w/wのPBS及び約33%w/wのecoflexを含む。

【0240】

さらなる実施形態によると、本発明の単層生分解性シートは約20%w/wのPLA及び約80%w/wのPBSからなる。さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは約20%w/wのPLA、約40%w/wのPBS及び約40%w/wのnovamont CFからなる。さらなる実施形態によると、本発明の生分解性シートは約33%w/wのPLA、約33%w/wのPBS及び約33%w/wのecoflexからなる。

【0241】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シート以下の3層を含む。レイヤ2はレイヤ1及び3の間に挟まれており、それにより、レイヤ1及び3はシートの外側にあり、外部雰囲気と直接接触しており、一方、レイヤ2はそれらの間に配置されている。

レイヤ1：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflexを含む；

レイヤ2：約100%w/wのPHAを含む；及び、

レイヤ3：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflexを含む。

【0242】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3層を含む。

レイヤ1：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBATを含む；

レイヤ2：約100%w/wのPBATを含む；及び、

レイヤ3：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBATを含む。

【0243】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3層からなる。

レイヤ1：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflexからなる；

レイヤ2：約100%w/wのPHAからなる；及び、

レイヤ3：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflexからなる。

【0244】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3層からなる。

レイヤ1：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBATからなる；

レイヤ2：約100%w/wのPBATからなる；及び、

レイヤ3：約33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBATからなる。

【0245】

さらなる実施形態によると、単層生分解性シートは約75%のPBSA及び約25%のPLAからなる。幾つかの実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3、4、5又はそれ以上の層からなる。幾つかの実施形態によると、外側層は約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。幾つかの実施形態によると、PVOH層は生分解性ポリマー層の間に挟まれているコア層及び任意の既存のナノコンポジット層として含まれる。幾つかの実施形態によると、100%生分解性ポリマー、例えば、PBSAからなる少なくとも1つの層は含まれる。幾つかの実施形態によると、生分解性シートはPBSA及び約10～15%w/wのナノクレイからなる少なくとも1つの内側層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートはPBSA及び約5～10%w/wのナノクレイからなる少なくとも1つの内側層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートはPBSA及び約0～5%w/wのナノクレイからなる少なくとも1つの内側層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートはPBSA及び約15～20%w/wのナノクレイからなる少なくとも1つの内側層を含む。幾つかの実施形態によると、生分解性シートはPBSA及び約20～25%w/wのナノクレイからなる少なくとも1つの内側層を含む。さらなる実施形態によると、PBSAは任意の適切な生分解性ポリマーブレンドにより置き換えることができる。さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3つの層からなる。

レイヤ1：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約100%w/wのPBSAからなる；及び、

レイヤ3：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。

【0246】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3つの層からなる。

レイヤ1：約75%w/wのPLA及び約25%w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約100%w/wのPBSAからなる；及び、

レイヤ3：約75%w/wのPLA及び約25%w/wのPBSAからなる。

【0247】

1つの実施形態によると、すべての3つの層の厚さは同一である。

【0248】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約100%w/wのPBSAからなる；

レイヤ3：60%のPBSAによりグラフト化された約40%w/wのPVOHからなる；

レイヤ4：約100%w/wのPBSAからなる；及び、

レイヤ5：約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。

【0249】

1つの実施形態によると、レイヤ1及び5の厚さはシートの合計厚さの約30%であり、そしてレイヤ2及び4の厚さはシートの合計厚さの約15%であり、そしてレイヤ3の厚さはシートの合計厚さの約10%である。

【0250】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる；

レイヤ2：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ3：60%のPB SAによりグラフト化された約40% w/wのPVOHからなる；

レイヤ4：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；及び、

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる。

10

【0251】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる；

レイヤ2：60%のPB SAによりグラフト化された約40% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

レイヤ3：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：60%のPB SAによりグラフト化された約40% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる。

20

【0252】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる；

レイヤ2：各々0.5%の無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約39.75%のPVOH又はEVOH、及び、59.75%のPBS又はPB SAからなる；

レイヤ3：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：各々0.5%の無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約39.75%のPVOH又はEVOH、及び、59.75%のPBSからなる；

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる。

30

【0253】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる；

レイヤ2：各々0.5%の無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約39.75%のPVOH又はEVOH、及び、59.75%のPBS又はPB SAからなる；

レイヤ3：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：各々0.5%の無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約39.75%のPVOH又はEVOH、及び、59.75%のPBS又はPB SAからなる；

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPB SAからなる。

40

【0254】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA、約55% w/wのPB SA及び約20% w/wのPBSからなる；

レイヤ2：各々無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約99.5% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

レイヤ3：約98～85%のPB SA及び約2～15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：各々無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約99.5% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

レイヤ5：約25% w/wのPLA、約55% w/wのPB SA及び約20% w/wのPB

50

S からなる。

【0255】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。
レイヤ1：約25% w/wのPLA、約55% w/wのPBSA及び約20% w/wのPBSからなる；

レイヤ2：各々無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約99.5% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

レイヤ3：約98~85%のPBSA及び約2~15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：各々無水マレイン酸(MAH)によりグラフト化された約99.5% w/wのPVOH又はEVOHからなる；

10

レイヤ5：約25% w/wのPLA、約55% w/wのPBSA及び約20% w/wのPBSからなる。

【0256】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約5~45% w/wのPBSA、約50~75% w/wのPLA及び約5~20% w/wのデンプンからなる；

レイヤ3：約98~85%のPBSA又はPBS及び約2~15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：約5~45% w/wのPBSA、約50~75% w/wのPLA及び約5~20% w/wのデンプンからなる；

20

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる。

【0257】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約5~45% w/wのPBSA、約50~75% w/wのPLA及び約5~20% w/wのデンプンからなる；

レイヤ3：約98~85%のPBSA及び約2~15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：約5~45% w/wのPBSA、約50~75% w/wのPLA及び約5~20% w/wのデンプンからなる；

30

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる。

【0258】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の5つの層からなる。

レイヤ1：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる；

レイヤ2：約5~41% w/wのPBSA、約46~69% w/wのPLA、約5~18% w/wのデンプン及び酸素掃去剤からなる；

レイヤ3：約98~85%のPBSA及び約2~15% w/wのナノクレイからなる；

レイヤ4：約5~41% w/wのPBSA、約46~69% w/wのPLA、約5~18% w/wのデンプン及び酸素掃去剤からなる；

40

レイヤ5：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる。

【0259】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の3層の非対称構造を含み、ここで、レイヤ2はレイヤ1及び3の間に挟まれており、それにより、レイヤ1は直接食品又は液体コンタクト層であり、そしてレイヤ3は外部雰囲気と接触している。

レイヤ1：約5~40% w/wのPCL、及び、約3/4(75%) w/wのPBS又はPBSA及び1/4(25%) w/wのPLAからなる残りの60%~95%部分からなる

、

レイヤ2：約100% w/wのPBSAからなる；及び、

レイヤ3：約25% w/wのPLA及び約75% w/wのPBSAからなる。

【0260】

50

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の４層の非対称構造からなる。

レイヤ１：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約３／４（７５％）ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び１／４（２５％）ｗ／ｗのＰＬＡからなる残りの６０～９５％部分からなる

、
レイヤ２：約２５％ｗ／ｗのＰＬＡ及び約７５％ｗ／ｗのＰＢＳＡからなる；

レイヤ３：約４０％ｗ／ｗのＰＶＯＨ及び約６０％ｗ／ｗのＰＢＳＡからなる；

レイヤ４：約２５％ｗ／ｗのＰＬＡ及び約７５％ｗ／ｗのＰＢＳＡからなる。

【０２６１】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の５層からなる。

10

レイヤ１：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約３／４（７５％）ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び１／４（２５％）ｗ／ｗのＰＬＡからなる残りの６０～９５％部分からなる

、
レイヤ２：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして０．５％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９９．５％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯＨからなる；

レイヤ３：約９８～８５％のＰＢＳＡ及び約２～１５％ｗ／ｗのナノクレイからなる；

レイヤ４：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして０．５％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９９．５％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯＨからなる；

レイヤ５：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２５％ｗ／ｗのＰＬＡからなるもう一方のポリマー部分からなる。

20

【０２６２】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の５層からなる。

レイヤ１：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２５％ｗ／ｗのＰＬＡからなるもう一方のポリマー部分からなる、

レイヤ２：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして０．５～２０％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９９．５～８０％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯＨからなる；

レイヤ３：約９８～８５％のＰＢＳＡ及び約２～１５％ｗ／ｗのナノクレイからなる；

レイヤ４：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして０．５～２０％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９９．５～８０％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯ

30

Ｈからなる；
レイヤ５：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２５％ｗ／ｗのＰＬＡからなるもう一方のポリマー部分からなる。

【０２６３】

さらなる実施形態によると、本発明の多層生分解性シートは以下の５層からなる。

レイヤ１：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２５％ｗ／ｗのＰＬＡからなるもう一方のポリマー部分からなる、

レイヤ２：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして５～１０％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９５～９０％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯＨからなる；

40

レイヤ３：約９８～８５％のＰＢＳＡ及び約２～１５％ｗ／ｗのナノクレイからなる；

レイヤ４：各々無水マレイン酸（ＭＡＨ）により架橋されそして５～１０％ｗ／ｗのＰＢＳＡ又はＰＢＳにグラフト化された約９５～９０％ｗ／ｗのＰＶＯＨ又はＥＶＯＨからなる；

レイヤ５：約５～４０％ｗ／ｗのＰＣＬ、及び、約７５％ｗ／ｗのＰＢＳ又はＰＢＳＡ及び２５％ｗ／ｗのＰＬＡからなるもう一方のポリマー部分からなる。

単層、三層、四層及び五層シートの特定の例を本明細書中に示したが、本発明の実施形態は任意の可能な数の層を含む生分解性シートに関する。

【０２６４】

別の実施形態によると、本発明の生分解性組成物は射出成形に適する。本発明により射

50

出成形を使用し、飲み口、ストロー、キャップによりカバーされた開口部などの飲料品容器から液体を取り出すための手段を含む任意の適切な形状を調製する。本発明に係る射出成形された生分解性シートの物性及び機械特性は以下のとおりである。

比重	1.0 ~ 1.5	ASTM D792
メルトポリュームレート(190 /2.16 kg) [cm ³ /10 min]	3.0 ~ 8.0	ASTM D1238
メルトフローレート(190 /2.16 kg) [g/10 min]	4.0 ~ 9.0	ASTM D1238
破断点引張強さ(MPa)	30 ~ 50	ASTM D882
引張弾性率(MPa)	800 ~ 1200	ASTM D882
引張伸び率%	200 ~ 400	ASTM D882

【0265】

本発明の幾つかの実施形態によると、射出成形により成形される生分解性組成物は75%のPBSA及び25%のPLAを含む。本組成物の物性及び機械特性は以下のとおりである。

比重	1.25	ASTM D792
メルトポリュームレート(190 /2.16 kg) [cm ³ /10 min]	3.9	ASTM D 1238
メルトフローレート(190 /2.16 kg) [g/10 min]	4.2	ASTM D 1238
破断点引張強さ(MPa)	32	ASTM D882
引張弾性率(MPa)	894	ASTM D882
引張伸び率%	339	ASTM D882

【0266】

本発明の生分解性シートはこのようなシートを必要とする任意の用途で使用されうる。1つの実施形態によると、本発明の生分解性シートは水、飲料品、食品及び液体食品物質を含む液体のための容器の調製において使用される。

【0267】

別の実施形態によると、生分解性シートは2つのラミネート化層から製造される。第一の層は内側層であり、液体と接触している10~50μ厚さのPLAから製造されている。第二の層は外側層であり、空気に暴露されている50~150μ厚さのデンプンから製造されている。両方の層は接着剤層により互いに結合されており、その質量はラミネート化層の合計質量の1%未満である。この組み合わせはラミネート化シートが液体を保持するのに十分な不透過であり、一方、パウチの効率的かつ快適な製造を可能にするのに十分に可撓性である点でユニークである。別の実施形態によると、高度に可撓性でかつ透明であり、液体を保持するのに適する生分解性シートはポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)、ポリ(テトラメチレンアジペート-コ-テレフタレート)(PBAT)、熱可塑性デンプンのブレンドなどの追加の生分解性ポリエステルとブレンドされたポリ乳酸(PLA)から製造される。

【0268】

幾つかの実施形態によると、高度に可撓性でかつ透明であり、液体を保持するのに適する生分解性シートはポリカプロラクトン(PCL)及び1種以上のポリ乳酸(PLA)、ポリブチレンスクシネート(PBS)、ポリブチレンスクシネートアジペート(PBSA)を含む。

【0269】

ポリ乳酸としては、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、L-乳酸とD-乳酸とのコポリマーであるポリ(DL-乳酸)、ならびに、それらの任意の混合物が挙げられる。

【0270】

上記ポリマーの異なる組み合わせは二軸スクリュウ押出機を用いて熔融配合されるべきである。ポリマーブレンドはペレットを形成するためにストランドの形態で押出成形される。ペレットは使用される異なるポリマーの物理混合物(ブレンド)を含む。その後、ブレンドをキャスト又はブローフィルム押出機に押出成形し、フィルム又はシートを得る。フィルム及びシートのバリア性を増加させるために、上記ポリマーの金属化ラミネートは

10

20

30

40

50

アルミニウムフィルム又はアルミニウム蒸着を用いて得ることができる。

【実施例】

【0271】

本発明の種々の態様は下記の実施例においてより詳細に記載され、実施例は本発明の実施形態を表し、そして本発明の範囲を限定するものと決して解釈されるべきでない。

【0272】

実施例

例1：PCLを含む生分解性シート

本明細書の下記に開示されるとおり、Mitsubishi (Japan) から購入されたPBS及びPBSAはそれぞれPBSm及びPBSAmと呼ばれ、Showa Denko (Japan) から購入されたPBS及びPBSAはそれぞれPBSs及びPBSAsと呼ばれる。PCLはPers

【0273】

1. 開始剤[1%の1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(ACHN)]及び架橋剤の1つ[ジメタクリレート(dMA)1%とともに重合された権利付きオリゴPCL2000、又は、市販のブチル-dMA(Bu-dMA)1%]を含む、又は、含まない、PCL、PBS及び場合によりPLAを含む分解性コンパウンドを調製した。架橋剤は濃厚物中に取り込まれ、該濃厚物をコンパウンドに添加した。

【0274】

2. PCL-含有コンパウンドを吸水特性に関して試験した。

【0275】

3. PBS-PLAをベースとするコンパウンドをPCLとともに試験した。

【0276】

生分解性フィルムをシーリング、機械及び透過特性に関して試験した。

【0277】

PCLをベースとするポリマーコンパウンドの第一のセットを以下の表に従って調製した。

【0278】

【表2】

PLA (19%)	PBSm (56%)	PBSs (56%)	PBSAm (19%)	PBSAs (56%)	PCL (25%)
		+		+	+
	+		+		+
		+	+		
+					

【0279】

以下の構造に従って二層フィルムを調製した。

【0280】

【表 3】

合計厚さ (μm)	レイヤ1	厚さ (μm)	レイヤ2	厚さ (μm)
60	PCL-をベースとする	30	PLA/PBSA*	30

10

*コンパウンドA (シート1を参照されたい)

【0281】

PCLをベースとするポリマーコンパウンドの第二のセットは下記の表に従って調製した。

【0282】

【表 4】

PLA (L) (19%)	PLA (D,L) (19%)	PBSm (56%)	PBSs (56%)	PBSAm (19%)	PBSAs (19%)	PCL (25%)
-			+		+	+
-		+		+		+
+			+			+
	+		+			+
+		+				+
	+	+				+

20

30

【0283】

【表 5】

		PBSm (56%)	PBSAm (19%)	PCL (25%)	架橋剤
2-MDI	PCL-2 MDI				MDI
2-pCL2k-dMA	PCL-2 PCL2k-dMA	+	+	+	PCL2000-dMA
2-Bu-dMA	PCL-2 Bu-dMA	+	+	+	Bu-dMA

40

【0284】

以下の構造に従って二層フィルムを調製した。

【0285】

【表 6】

合計厚さ (μm)	レイヤ1	厚さ (μm)	レイヤ2	厚さ (μm)
60	PLA/PBSA*	30	PCL-をベ ースとす る	30

*化合物 A (シート 1 を参照されたい)

10

【0286】

1. DSC 試験は PCL - 含有コンパウンドでなく、PCL フィルムに対して行った。

【0287】

2. WVT R アッセイは TNO/PIRA 透水計又は MOCON WVTR を用いて測定した。

【0288】

シート製造

シート I は下記に開示の二層シートの製造におけるレイヤ 1 として使用した。25% w/w の PLA、75% w/w の PBSA からなる三層 PLA/PBSA 生分解性シートを下記のとおり調製した。

20

【0289】

A. 溶融押出配合段階:

1. 100 gr の PLA 及び 300 gr の PBSA を真空下に 50 の温度で一晩乾燥した。

【0290】

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリー PRISM コンパウンダーに入れた。

【0291】

3. ポリマーを、下記のプロファイルに設定された PRISM コンパウンダー中で溶融押出した。

30

【0292】

i) 温度プロファイル: 170-175-180-185-190 (ダイを 190 に設定);

【0293】

ii) スクリュー速度: 250rpm; 及び

【0294】

iii) 圧力: 15~25 bar。

【0295】

B) キャスト共押出段階:

1. 押出機 A 及び C で各外側層のための 400 gr の PLA/PBSA コンパウンド (コンパウンド A) を含み、そして押出機 B で内側層のための 200 gr の PBSA を含む、溶融押出された材料を Shini SCD-160U-120H ドライヤで真空下に温度 50 で一晩乾燥させた。

40

【0296】

2. 材料を Collin 共押出ラインに入れ、そして下記のプロファイルに設定した。

【0297】

押出機 A) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック; ダイ-210 ; スクリュー速度: 80rpm

【0298】

押出機 B) 190-220-230 -200 -アダプタ; 230 -フィードブロック; ダイ-230 ; ス

50

クリュー速度：45rpm

【0299】

押出機C) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック; ダイ-210 ; ス
クリュー速度：80rpm

【0300】

ヘッド圧力50 bar。

【0301】

幾つかの場合に、単層シートとしてPBSmのみを使用した。

【0302】

シートII.

10

二層生分解性シートを、コンパウンドA(シート番号1)、及び、下記のとおり調製された、約19.0%w/wのPLA、56.0%w/wのPBS及び25.0%w/wのPCL(「PCL1」)からなるPCLをベースとするコンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0303】

A. 溶融押出配合段階:

1. 190 gのPLA、560 gのPBS及び250 gのPCLを、SHINI SCD-160U-120H デシカントドライヤにおいて40 の温度で一晩乾燥した。

【0304】

PCLをベースとしたコンパウンドの可能な範囲: PCL 5 ~ 50 % w/w、PBS 0 ~ 70 % w/w、PBSA 0 ~ 80 % 及び PLA 0 ~ 30 % を含み、より詳細には、PCL 5 ~ 40 % w/w、PBS 30 ~ 60 % w/w、PBSA 20 ~ 40 % 及び PLA 20 ~ 30 % を含む。

20

【0305】

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーCollin コンパウンダー中に入れた。

【0306】

3. ポリマーを以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

【0307】

1. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイは190 に設定);

30

【0308】

2. スクリュー速度: 200 rpm; 及び、

【0309】

3. 圧力: 15 ~ 25 bar。

【0310】

B. キャスト共押出段階:

1. 溶融押出したコンパウンド(A及びPCLをベースとするコンパウンド)をデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0311】

2. 1 kg のコンパウンドA及び1 kg の疎水性コンパウンドである、コンパウンドを以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

40

【0312】

1. 160-180-185 - 185 -アダプタ; 185 -フィードブロック; ダイ-185 ;

【0313】

2. スクリュー速度: 80rpm; 及びヘッド圧力50bar。

【0314】

二層シートIIは以下の2つの層からなる。

【0315】

レイヤ1(30ミクロン): 約75%w/wのPBSA及び約25%w/wのPLAからなる; 及び

【0316】

50

レイヤ 2 (30ミクロン): 約19%w/wのPLA、56%w/wのPBS及び約25%w/wのPCL (PCL4又はPCL8)からなる。

シート「PCL 12」はPLA (L PLA)及びPBSsを含むレイヤ 2 を含む;シート「PCL 14A」はPLA (L PLA)及びPBSmを含むレイヤ 2 を含む。シート「PCL 14B」はレイヤ 1 としてPBSmを含む、そしてPLA (L PLA)及びPBSmを含むレイヤ 2 を含む。

【0317】

シートIII

二層生分解性シートはコンパウンド A (シート I) 及び下記のとおり調製された、約19.0%w/wのPBSA、56.0%w/wのPBS及び25.0%w/wのPCLからなる P C L をベースとするコンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0318】

A. 溶融押出配合段階

1. 190gのPBSA、560gのPBS及び250gのPCLをSHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0319】

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして2軸スクリーCollinコンパウンダーに入れた。

【0320】

3. ポリマーを、以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

i. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを190 に設定);

ii. スクリュー速度: 200 rpm; 及び、

iii. 圧力: 15~25 bar。

【0321】

B. キャスト共押出段階:

1. 溶融押出したコンパウンド(A、及び、P C L をベースとする)をデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0322】

2. 1 k g のコンパウンド A 及び 1 k g の疎水性コンパウンドであるコンパウンドを以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

【0323】

3. 160-180-185 -185 -アダプタ; 185 -フィードブロック;ダイ-185 ;

【0324】

4. スクリュー速度: 80rpm; 及びヘッド圧力50bar。

【0325】

二層シート I I I は以下の 2 層からなる:

【0326】

レイヤ 1 (30ミクロン): 約75%w/wのPBSA及び約25%w/wのPLAからなる; 及び

【0327】

レイヤ 2 (30ミクロン): 約19%w/wのPBSA、56%w/wのPBS及び約25%w/wのPCL (PCL1又はPCL2)からなる。

【0328】

シート「PCL 10」はPBSs及びPBSAsを含むレイヤ 2 を含む、シート「PCL 11」はPBSm及びPBSAmを含むレイヤ 2 を含む。

【0329】

シートIV.

二層生分解性シートを、コンパウンド A (シート I)、及び、以下のとおり調製された19.0%w/wの非晶性物質P(D, L-LA)、56.0%w/wのPBS及び25.0%w/wのPCLからなる疎水性コンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0330】

A. 溶融押出配合段階

10

20

30

40

50

1. 190g P(D,L-LA)、560gのPBS及び250gのPCLを、SHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40℃の温度で一晩乾燥した。

【0331】

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリー-Collinコンパウンダー中に入れた。

【0332】

3. ポリマーを以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

i. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190℃ (ダイを190℃に設定);

ii. スクリュー速度: 200 rpm; 及び

iii. 圧力: 15~25 bar。

10

【0333】

B. キャスト共押出段階

1. 溶融押出したコンパウンド(A、及び、PCLをベースとする)をデシカントドライヤ中で40℃の温度で一晩乾燥した。

【0334】

2. 1kgのコンパウンドA及び1kgのPCLをベースとするコンパウンドであるコンパウンドを以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

i. 160-180-185℃-185℃-アダプタ; 185℃-フィードブロック; ダイ-185℃;

ii. スクリュー速度: 80rpm; 及びヘッド圧力50bar。

20

【0335】

二層シートIVは以下の2層からなる:

【0336】

レイヤ1(30ミクロン): 約75%w/wのPBSA及び約25%w/wのPLAからなる; 及び

【0337】

レイヤ2(30ミクロン): 約19%w/wのP(D,L-LA)、56%w/wのPBS及び約25%w/wのPCL (PCL5又はPCL9)からなる。

【0338】

シート「PCL 13」はPLA (D,L PLA) 及びPBSsを含むレイヤ2を含み、シート「PCL 15」はPLA (D,L PLA) 及びPBSmを含むレイヤ2を含む。

30

【0339】

以下の手順は架橋剤を含むPCLをベースとするコンパウンドを製造するために使用される方法を記載する。特に、コンパウンド及びシートはポリカプロラクトン[PCL 25%]、ポリブチレンスクシネート[PBS; 56%]及び19%のポリ乳酸[PLA]又はポリブチレンスクシネートアジペート[PBSA]を架橋剤[1% メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI, Sigma, St. Louis, MO)又はブチル-ジアクリレート(Bu-dMA; Sigma, St Louis, MO) 1% 又はジメタクリレートもしくはジアクリレートにより変性されたTIPA-合成オリゴPCL 2000 (PCL-2000-dMA又はPCL-2000-dA) 1%]とともに含む。

【0340】

PCL2000-dMA又はPCL2000-dAは以下のプロトコールに端的に記載されるよう確立された手順により製造された。PCL 2000 ジ-OHのオリゴマーを乾燥し、塩化メタクリロイル又は塩化アクリロイルと24時間反応させた。アクリル化反応はトリエチルアミン(TEA)を室温で用いて、塩基性環境中で起こる。反応後に、PCL2000-dMA又はPCL2000-dAのオリゴマーを再結晶化して精製し、そして真空炉を用いて乾燥する。

40

【0341】

次に、25%の高分子量PCLを含む75%の架橋剤の濃厚物を、トルエン中にポリマー及び架橋剤の両方を溶解し、その後、トルエンを蒸発させることにより製造した。別の技術は濃厚物を製造するために配合することによるものである。同様な濃厚物を1,4-ブタンジールジメタクリレート(Bu-MA)について製造した。4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)をさらなる処理を用いずに使用した。

【0342】

50

1. シートV、VI、VII

二層生分解性シートを、コンパウンドA（シートI）、及び、以下のとおりに調製した約19.0%w/wのPBSA、56.0%w/wのPBS及び24.0%w/wのPCLならびに1.0%の架橋剤からなる疎水性コンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0343】

A. 溶融押出配合段階

1. ポリマーを、SHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0344】

2. 190gのPBSA、560gのPBS及び250gのPCLをドライブレンドし、そして二軸スクリーコンパウンダー中に入れた。 10

【0345】

3. ポリマーを以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

i. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを190 に設定);

ii. スクリュー速度: 200 rpm; 及び、

iii. 圧力: 15~25 bar。

【0346】

B. キャスト共押出段階

1. 溶融押出したコンパウンド（A、及び、PCLをベースとする）をデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。 20

【0347】

2. 1kgのコンパウンドA、及び、1kgの、連鎖延長剤及び/又は架橋剤として1%のMDIを含むPCLをベースとするコンパウンドであるコンパウンドを、以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

i. 160-190-200 -200 -アダプタ; 200 -フィードブロック;ダイ-195 ;

ii. スクリュー速度: 80rpm;及びヘッド圧力50bar。

【0348】

二層シートV~VIIは以下の2層からなる。

【0349】

レイヤ1 (30 ミクロン): 約75%w/wのPBSA及び約25%w/wのPLAからなる; 及び 30

【0350】

レイヤ2 (30ミクロン): 約19%w/wのPBSA、56%w/wのPBS、24%w/wのPCL及び1%のMDI (PCL16)からなる。

【0351】

同様に、レイヤ2は約19%w/wのPBSA、56%w/wのPBS、24%w/wのPCL及び1%のPCL2000-dA (PCL中75%濃厚物) (PCL 17)からなる。

【0352】

同様に、レイヤ2は約19%w/wのPBSA、56%w/wのPBS、24%w/wのPCL及び1%のBu-dMA (PCL中75%濃厚物) (PCL 18)からなる。

【0353】 40

第一のポリマーとしてPHAを含むシートを以下のとおりに調製した。

【0354】

PHA1:

三層生分解性シートを、以下のとおりに調製された約75.0%w/wのPBSA及び25.0%w/wのPHAからなる疎水性コンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0355】

A. 溶融押出配合段階

1. 750gのPBSA及び250gのPHAを、SHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0356】 50

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーコンパウンダー中に入れた。

【0357】

3. ポリマーを、以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

i. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを190 に設定);

ii. スクリュー速度: 200 rpm; 及び

iii. 圧力: 15~25 bar。

【0358】

B. キャスト共押出段階

10

1. 溶融押出したPHA-をベースとするものをデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0359】

2. 1.0 kgのPHAをベースとするコンパウンドであるコンパウンド及び0.5のPBATを、以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

i. 160-180-185 -185 -アダプタ; 185 -フィードブロック; ダイ-185 ;

ii. スクリュー速度: 80rpm; 及びヘッド圧力50bar。

【0360】

三層シートVIIIは以下の3層からなる。

【0361】

20

レイヤ1及び3(各20ミクロン)は約75.0%w/wのPBSA及び25.0%w/wのPHAからなり、そしてレイヤ2(20ミクロン): PBATからなる。

【0362】

PHA2.

三層生分解性シートを、以下のとおりに調製した約75.0%w/wのPHA及び25.0%w/wのPCLからなる疎水性コンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0363】

A. 溶融押出配合段階

1. 750gのPHA及び250gのPCLをSHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

30

【0364】

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーコンパウンダー中に入れた。

【0365】

3. ポリマーを以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

i. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを190 に設定);

ii. スクリュー速度: 200 rpm; 及び

iii. 圧力: 15~25 bar。

【0366】

B. キャスト共押出段階

40

1. PHA-PCLをベースとする溶融押出したものをデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

【0367】

2. PHA-PCLをベースとするコンパウンドであるコンパウンド及びPBATを以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機中に入れた。

i. 160-180-185 -185 -アダプタ; 185 -フィードブロック; ダイ-185 ;

ii. スクリュー速度: 80rpm; 及びヘッド圧力50bar。

【0368】

三層シート9は以下の3層からなる。

【0369】

50

レイヤ 1 及び 3 (各20ミクロン)は約75.0%w/wのPHA及び25.0%w/wのPCLからなり、そしてレイヤ 2 (20ミクロン)はPBATからなる。

【0370】

PHA 3.

三層生分解性シートを、以下のとおりに調製したほぼPHA及びPBATからなる疎水性コンパウンドの共押出を用いて調製した。

【0371】

キャスト共押出段階

1. PHAの溶融押出したものをデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

10

【0372】

2. PHA及びPBATを、以下のプロファイルに設定されたCollin共押出機に入れた。

i. 160-180-185 -185 -アダプタ; 185 -フィードブロック;ダイ-185 ;

ii. スクリュー速度: 80rpm;及びヘッド圧力50bar。

【0373】

三層シート10は以下の3層からなる。

【0374】

レイヤ 1 及び 3 (各20ミクロン): PHA;レイヤ 2 (20ミクロン): PBAT。

【0375】

3. 結果測定

20

A. DSCをPerkin ElmerのDSC 4000を用いて、ASTM D3418 (示差走査熱量測定によるポリマーの転移温度及び溶融及び結晶化のエンタルピー)により行った。

【0376】

B. Bruker AXSのX-線回折計D8アドバンスを用いてポリマーの結晶化度を測定した。

【0377】

C. ASTM F1249 (変調赤外線センサーを用いたプラスチックフィルム及びシーティングを通した水蒸気透過率の標準試験法)によりMOCON WVTRを用いてWVTRを測定した。

【0378】

D. ASTM F2029 (シール強度により測定される可撓性ウェブのヒートシール性の決定のためのヒートシールの製造のための標準操作)によりLab-thinkのヒートシールテスターHST-H3、及び、LLYOD instrumentsの引張試験機LR10Kプラスを用いてシーリング強度を評価した。

30

【0379】

E. ASTM D882 (薄プラスチックシーティングの引張特性)により、LLYOD instrumentsの引張試験機LR10Kプラスを用いて、機械パラメータを評価した。

【0380】

結果

1. ポリマーコンパウンドに対する示差走査熱量測定 (DSC)

示差走査熱量 (DSC) 分析を各ポリマーのガラス転移温度 (T_g) シフトの評価及び特異融解温度 (T_m) 及び結晶化度百分率 (% X_c) の評価に両方についてツールとして用いた。データを表 1 a 及び 1 b に示す。

40

【0381】

【表 7】

表 1 : DSC 分析サマリー、市販ポリマーの T_g 、 T_m 及び $\%X_c$

%ポリマー	材料	T_g [C]	T_m [C]	100%結晶化度の場合の H_m [J/g]	H_m 測定値 [J/g]	$\%X_c$
100%	PBSAs	-32.0	93.6	120.0	42.8	36%
100%	PBSAm	-45.0	89.8	120.0	36.0	30%
100%	P(L-LA)	63.9	156.6	93.6	28.4	30%
100%	P(D,L-LA)	63.9				
100%	PCL	-60.0	61.2	139.5	41.8	30%
100%	PBSs	-32.0	117.9	110.3	69.6	63%
100%	PBSm					

10

【 0 3 8 2 】

【表 8】

表 1 b : DSC 分析サマリー、本明細書中に開示のコンパウンドの T_g、T_m 及び %X_c

	%ポリマー	材料	T _g [C]	T _m [C]	100%結晶化 度の場合のH _m [J/g]	H _m 測定値 [J/g]	%X _c
PCL 10: PBSs/PBSAs/ PCL	25%	PCL		62.2	139.5	18.1	13%
	19%	PBSAs			120.0		0%
	56%	PBSs	-37.2	114.5	110.3	49.2	45%
PCL 11: PBSm/PBSAm/ PCL	25%	PCL		62.0	139.5	15.8	11%
	19%	PBSAm	-43.5		120.0		0%
	56%	PBSm		116.9	110.3	47.9	43%
PCL 12: P(L-LA)/PBSs/ PCL	25%	PCL		64.4	139.5	17.8	13%
	56%	PBSs	-33.8	115.0	110.3	34.5	31%
	19%	PLA		152.8	93.6	4.5	5%
PCL 13: P(D,L-LA)/PBSs/ PCL	25%	PCL		62.2	139.5	17.2	12%
	56%	PBSs	-33.8	114.6	110.3	37.9	34%
	19%	PLA			93.6		
PCL 14: P(L-LA)/PBSm/ PCL	25%	PCL		65.7	139.5	22.6	16%
	56%	PBSm	-30.9	119.5	110.3	44.7	41%
	19%	PLA		154.0	93.6	4.0	4%
PCL 15: P(D,L-LA)/PBSm/ PCL	25%	PCL		64.4	139.5	16.2	12%
	56%	PBSm	-33.3	118.9	110.3	34.4	31%
	19%	PLA			93.6		
PCL 16: PBSm/PBSAm/ PCL+MDI	25%	PCL		62.8	139.5	18.7	13%
	19%	PBSAm			120.0		0%
	56%	PBSm	-37.3	114.8	110.3	44.6	40%
PCL 17: PBSm/PBSAm/ PCL + PCL2k- dMA	25%	PCL		57.1	139.5	11.5	8%
	19%	PBSAm			120.0		0%
	56%	PBSm	-42.3	115.5	110.3	28.1	26%
PCL 18: PBSm/PBSAm/ PCL + Bu-dMA	25%	PCL		62.3	139.5	19.4	14%
	19%	PBSAm			120.0		0%
	56%	PBSm	-37.9	117.4	110.3	52.8	48%

【0383】

T_g シフトはマトリックスの均質性を特定するために使用されており、加重算術平均に向けてベース T_g から離れるほど、ポリマーコンパウンドは均質であることを意味する。

【0384】

10

20

30

40

50

熱橋掛けはPLA (+160C)及びPCL (+60C)の融点の大きな差異の間の橋掛けとして定義される。

【 0 3 8 5 】

図6はPCL、PBS及びPLAを含むポリマーコンパウンドについての示差走査熱量測定(DSC)サーモグラムを表す。各ポリマーはユニークな融点(T_m)を特徴とし、PCLはT_m=+65 であり、PBSはT_m= +119 であり、そしてPLAはT_m =+154 である。純粋なポリマーのガラス転移温度(T_g)はPCLではT_g=-60 であり、PBSではT_g =-30 であり、そしてPLAではT_g =+60 である(データを示さず)。均質なポリマーコンパウンドが製造されるときに、コンパウンドのT_gは-31 にシフトする。

【 0 3 8 6 】

これらのポリマーが押出成形により処理されるときに、一旦ダイを出てくるメルトが急速冷却(クエンチ)されると、ポリマーは相分離する傾向がある。相分離は異なる領域におけるポリマーフィルムの差異により、機械的な破損を引き起こすことがあり、そして許容されない透過パラメータをもたらすことがある。

【 0 3 8 7 】

熱橋掛けは熱相互相(thermal interphase)として機能し、これらのポリマーの相互溶解を可能とする。それゆえ、最終ポリマー組成物はより均質であり、低～非相分離を伴う。

【 0 3 8 8 】

2. XRD結晶化度

ポリマーコンパウンドの結晶化度をBruker AXS のx - 線回折計D8アドバンスを用いて測定し、そして結晶化度の相対度の計算を以前に記載されている結晶化度の等式により行った(Shujun W., Jinglin Y.及びWenyuan G., Use of X-ray Diffractometry (XRD) for Identification of Fritillaria according to Geographical Origin, American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2005;1(4): 207-211)。該等式は下記のとおりである

$$X_c = A_c / (A_c + A_a)$$

(式中、

X_c =結晶化度を表し、

A_c = x - 線回折図上の結晶化領域を表し、

A_a = x - 線回折図上の非晶領域を表す)

【 0 3 8 9 】

10

20

30

【表 9】

表 2 : 個々の成分及びコンパウンドの X R D % 結晶化度測定値
表 2

サンプル名	%結晶化度測定値
PCL	36.8
PBSs	33.5
PBSm	28.6
PBSAm	18.0
PCL-11	28.5
PCL-12	22.1
PCL-13	24.9
PCL-14	26.3
PCL-15	21.1
PCL-16	25.6

10

20

【 0 3 9 0 】

XRDデータから、P B S 及び P B S A の「 a 」グレードはポリマーコンパウンドの混合に関して「 b 」グレードよりも良好であり、向上した結晶化度が可能であることができる。

30

3. 本明細書中に開示のシートの W V T R 結果を表 3 に示す。

【 0 3 9 1 】

【表 1 0】

表 3

	厚さ測定値 (ミクロン μ)	WVTR [g/(m ² *d)]
PCL-10	59.9	280
PCL-12	59.8	159
PCL-13	56.0	130
PCL-14 A	56.5	120
PCL-15	57.2	120
PCL-16	57.9	308

10

20

【0392】

WVTR 結果から、異なる P B S 及び P B S A は異なるバリア特性に寄与する。

【0393】

より良好なバリアは P L A がマトリックス中に含まれるときに達成される。

【0394】

連鎖延長剤としての M D I は水に対するバリアを低減する。

【0395】

30

4. ヒートシーリング特性

表 4 は生成されるシートのシーリング特性のウインドー（範囲）を示す。

【0396】

【表 1 1】

表 4

TIPA/バリアの記載 (60 μ m)/シーリング 温度 (°C)	75	80	85	90	95	100	105	110	ヒートシ ーリング ウインド ー	温度範囲
PLA/PBSA シート (シート I TM)	16.9	26.5	27.7						75-85	10
PCL 10 - シート I/PBSs- PBSAs-PCL	1.6	2.3	5.3	11.5	14.9	19.6			90-100	10
PCL 11 - シート IPBSm- PBSAm-PCL	2.6	4.4	12.2	13.1	23.0	24.4	25.0		85-105	20
PCL 12 - シート I/PLA (L)- PBSs-PCL	1.1	2.8	5.6	8.9	18.3	25.7			95-100	5
PCL 13 - シート I/PLA(D,L)-PBSs-PCL	14.5	17.7	22.7	22.8	24.7	24.3	25.4		75-105	30
PCL 14A- シート I/PLA(L)-PBSm-PCL	3.4	4.5	11.2	19.3	20.0	23.3	27.5	29.1	90-110	20
PCL 14B - PBSm/PIA(I.)-PBSm- PCL	1.4	2.5	4.1	8.1	13.5	24.8	27.8		95-105	10
PCL 15 - シート I/PLA(D,L)-PBSm-PCL	13.2	18.1	21.8	21.9	24.8	25.8	27.8		75-105	30
PCL 16 - シート I/ PBSm- PBSAm-PCL w/MDI	5.0	1.7	2.4	7.4	15.6	19.9	29.9		95-105	10
PCL 17 - シート I/PBSm- PBSAm-PCL w/PCL2k- dMA		1.0			10.2	17.7	25.4		95-105	10
PCL 18 - シート I/PBSm- PBSAm-PCL w/Bu-dMA	0.8	1.6	8.6	8.9	20.8				95	0

【 0 3 9 7 】

5 . 機械特性

表 5 a はフィルムの機械方向における機械特性を表す。

【 0 3 9 8 】

【表 1 2】

表 5 a

サンプル名	機械方向	統計	上降伏点 における 応力 (MPa)	上降伏点に おける%歪 み	ヤング率 (MPa)	破断点 応力 (MPa)	破断点%歪 み
PCL10	MD	平均	21	10	817	19	35

【 0 3 9 9 】

【表 13】

		STDEV	1	2	141	2	16
		Cv	6%	21%	17%	10%	47%
		メジアン	21	10	798	19	29
PCL 11	MD	平均	21	9	860	22	241
		STDEV	1	1	219	5	85
		Cv	5%	11%	25%	24%	35%
		メジアン	22	9	826	20	260
PCL 12	MD	平均	26	4	1,143	21	17
		STDEV	1	1	214	2	4
		Cv	6%	17%	19%	8%	23%
		メジアン	25	4	1,088	20	17
PCL 13	MD	平均	27	4	1,159	21	14
		STDEV	1	1	138	1	4
		Cv	3%	15%	12%	4%	28%
		メジアン	26	4	1,123	21	14
PCL 14A	MD	平均	28	4	1,271	23	13
		STDEV	2	0	171	2	3
		Cv	7%	6%	13%	9%	26%
		メジアン	27	3	1,264	22	13
PCL 15	MD	平均	27	4	1,200	22	13
		STDEV	1	0	143	1	3
		Cv	4%	13%	12%	3%	21%
		メジアン	27	4	1,179	22	13
PCL 16	MD	平均	22	13	780	21	128
		STDEV	1	3	149	3	53
		Cv	4%	22%	19%	16%	41%
		メジアン	22	13	759	21	127
PCL 17	MD	平均	21	11	815	18	22
		STDEV	1	2	147	2	5
		Cv	6%	19%	18%	9%	22%
		メジアン	21	10	813	18	20
PCL 18	MD	平均	22	9	937	19	32
		STDEV	1	1	151	1	11
		Cv	4%	15%	16%	4%	36%
		メジアン	22	9	914	19	28

【0400】

表 5 b は横断機械方向 (T D) における機械特性を表す。

【0401】

【表 1 4】

表 5 b

サンプル名	機械方向	統計	上降伏点 における 応力 (MPa)	上降伏点に おける%歪み	ヤング率 (MPa)	破断点 応力 (MPa)	破断点 %歪み
PCL10	TD	平均	16	5	589	17	6
		STDEV			59	1	0
		Cv			10%	9%	6%
		メジアン	16	5	582	17	6
PCL 11	TD	平均	16	5	673	16	6
		STDEV			146	2	1
		Cv			22%	10%	21%
		メジアン	16	5	635	17	6
PCL 12	TD	平均			888	19	4
		STDEV			184	1	0
		Cv			21%	7%	8%
		メジアン			874	20	4
PCL 13	TD	平均			890	20	4
		STDEV			138	2	0
		Cv			16%	9%	9%
		メジアン			864	21	4
PCL 14A	TD	平均			1,043	18	5
		STDEV			416	5	1
		Cv			40%	29%	14%
		メジアン			931	19	4
PCL 15	TD	平均			996	20	5
		STDEV			172	2	1

【 0 4 0 2 】

【表 15】

		Cv			17%	9%	15%
		メジアン			966	21	4
PCL 16	TD	平均			753	18	6
		STDEV			177	2	0
		Cv			23%	11%	7%
		メジアン			741	19	6
PCL 17	TD	平均			741	19	6
		STDEV			119	2	1
		Cv			16%	8%	11%
		メジアン			764	19	6
PCL 18	TD	平均	18	5	721	16	5
		STDEV			117	3	0
		Cv			16%	17%	7%
		メジアン	18	5	699	17	5

10

20

【0403】

フィルムの機械特性から、PLAを含む又は含まないすべての組成物について高弾性率が達成されることが注記される。添加された架橋剤は主として破断点でのより高い歪みに寄与している。

【0404】

結論

DSCデータから、熱橋掛けは熱相互相(thermal interphase)として機能し、これらのポリマーの相互溶解を可能とする。それゆえ、最終ポリマー組成物はより均質であり、低～非相分離を伴う。

【0405】

XRDデータから、PBS及びPBSAの「a」グレードはポリマーコンパウンドの混合に関してより良好であり、向上した結晶化度が可能である。

【0406】

WVTR結果から、PBS及びPBSAの「a」グレードはより良好なバリア特性に寄与している。

【0407】

より良好なバリアはPLAがマトリックス中に含まれるときに達成される。

【0408】

連鎖延長剤としてのMDIは水に対するバリアを低減する。

【0409】

ヒートシーリング特性から、最も高いシーリング温度ウィンドーはPLAを含むコンパウンドで達成され、そして主として非晶性P(D,L-LA)で達成される。架橋剤は狭すぎるウィンドーにシーリングウィンドーを限定する。

【0410】

フィルムの機械特性から、PLAを含む又は含まないすべての組成物で高い弾性率は達

30

40

50

成される。添加された添加剤は主として破断点でのより高い歪みに寄与する。

【0411】

例2：単層生分解性シート

ここに関係するすべての単層シートは厚さが15～120ミクロンであった。

【0412】

シート1：

33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflexからなる単層生分解性シートを以下のとおりに調製した。

A. 溶融押出配合段階

1. 166.7grのPLA、166.7grのPBS及び166.7grのEcoflexを真空下に50の温度で一晩乾燥した。 10

2. 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーPRISMコンパウンダー中に入れた。

3. ポリマーを、以下のプロファイルに設定されたPRISMコンパウンダー中で溶融押出した。

i) 温度プロファイル：170-175-180-185-190（ダイを190に設定）；

ii) スクリュー速度：250rpm；及び

iii) 圧力：15～25 bar。

B. キャスト押出段階

1. 溶融押出した材料を真空下に50の温度で一晩乾燥した。 20

2. 材料を、以下のプロファイルに設定されたRandcastle 押出機に入れた。

i) 170-180-190 -180 -アダプタ；185 -フィードブロック；ダイ-185；

ii) スクリュー速度：80rpm；及び

iii) ヘッド圧力590bar。

【0413】

シート1の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は25MPaであり、破断点歪みは415%であり、そしてヤング率は679MPaであった。

【0414】

シート2：

20%w/wのPLA及び80%w/wのPBSからなる単層生分解性シートをシート1について上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は100grのPLA及び400grのPBSであった。シート2の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は47MPaであり、破断点歪みは731%であり、そしてヤング率は569MPaであった。 30

【0415】

シート3：

20%w/wのPLA、40%w/wのPBS及び40%のNovamont CFからなる単層生分解性シートをシート1について上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は100grのPLA、200grのPBS及び200grのNovamontであった。シート3の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は33MPaであり、破断点歪みは579%であり、そしてヤング率は603MPaであった。 40

【0416】

シート4：

60%w/wのPLA及び40%のPBSからなる単層生分解性シートをシート1について上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は300grのPLA及び200grのPBSであった。シート4の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は40MPaであり、破断点歪みは240%であり、そしてヤング率は1274MPaであった。

【0417】

シート5：

55%w/wのPLA及び45%のPBSからなる単層生分解性シートをシート1について上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は275grのPLA及び225grのP 50

BSであった。シート5の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は45MPaであり、破断点歪みは4%であり、そしてヤング率は1414MPaであった。

【0418】

上記に詳述したとおりの物性から明らかなとおり、シート1～3は本発明に係る有利な単層生分解性シートである。さらに、上記に詳述したとおり、シート4及び5の組成は非常に類似しているが、物性は非常に異なっており、特に破断点歪みで異なっている。それゆえ、所望の物性を得るために多くの実験を行うことが明らかに必要である。

【0419】

例3：三層生分解性シート

ここに関係するすべての三層シートは厚さが100ミクロンであった。

10

【0420】

シート6：

三層生分解性シートをシート1について上述した手順により調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の1/3を構成する。三層シート6は以下の3層からなる。

レイヤ1：33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflex

レイヤ2：100%w/wのPHA

レイヤ3：33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBS及び33.3%w/wのEcoflex

シート6の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は20MPaであり、破断点歪みは558%であり、そしてヤング率は675MPaであった。

20

【0421】

シート7：

三層生分解性シートをシート1について上述した手順により調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の1/3を構成する。三層シート7は以下の3層からなる。

レイヤ1：33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBAT

レイヤ2：100%w/wのPBAT

レイヤ3：33.3%w/wのPLA、33.3%w/wのPBSA及び33.3%w/wのPBAT

シート7の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は30MPaであり、破断点歪みは618%であり、そしてヤング率は391MPaであった。

【0422】

シート8：

30

三層生分解性シートをシート1について上述した手順により調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の1/3を構成する。三層シート8は以下の3層からなる。

レイヤ1：100%w/wのPBS

レイヤ2：60%w/wのPLA及び40%w/wのPBS

レイヤ3：100%w/wのPBS

シート8の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は44MPaであり、破断点歪みは4.1%であり、そしてヤング率は1374MPaであった。

【0423】

シート9：

40

三層生分解性シートをシート1について上述した手順により調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の1/3を構成する。三層シート9は以下の3層からなる。

レイヤ1：100%w/wのEcoflex

レイヤ2：50%w/wのPLA及び50%w/wのPBAT

レイヤ3：100%w/wのEcoflex

シート9の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は38MPaであり、破断点歪みは559%であり、そしてヤング率は837MPaであった。

【0424】

上記に詳述したとおりの物性から明らかなとおり、シート6～7は本発明に係る有利な三層生分解性シートである。

【0425】

50

上記のすべてのシートにおいて、レイヤ 2 はレイヤ 1 とレイヤ 3 との間に挟まれており、そのため、レイヤ 1 及び 3 は三層生分解性シートの外側にありそして外部雰囲気と接触しており、そしてレイヤ 2 はそれらの間にあり、そのため、レイヤ 2 は外部雰囲気と接触していない。

【0426】

例 4：参考のための多層シートの製造

シート 1 ~ 9 は比較アッセイのために製造された。

【0427】

溶融押出反応性配合段階：

37.5 kgのPBS及び25kgのPVOHをShini SCD-160U-120Hドライヤ上で8時間、使用の前に乾燥した。乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして100.0グラムの無水マレイン酸(MAH)及び50.2グラムのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と混合した。混合物を二軸スクリュ-PILLOTコンパウンダー中に150~190 の温度、スクリュ速度300~450 RPM及び圧力20~45 barで入れた。このようにして、MAHによりグラフト化され、そしてMAHによりグラフト化されたPBSにより若干架橋されたPVOHを製造する。このコンパウンドはPVOH-g-PBSとしてここに関係している。PVOH-g-PBSコンパウンドをペレット化し、そして乾燥し、その後、以下のプロセスを行う。PVOH-g-PBSは、下記に詳述されるように、キャスト共押出押出機を用いて、三層シート中の中間層として使用され、又は、五層シート中のレイヤ2及びレイヤ4として使用された。

【0428】

キャスト共押出段階

1. 溶融押出した材料をShini SCD-160U-120Hドライヤで50 の温度で一晩乾燥した。

2. 材料をCollin共押出ライン中に入れ、そして以下のプロファイルに設定した。

押出機A) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック;ダイ-210 ;スクリュ速度: 80rpm

押出機B) 190-220-230 -200 -アダプタ; 230 -フィードブロック;ダイ-230 ;スクリュ速度: 45rpm

押出機C) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック;ダイ-210 ;スクリュ速度: 80rpm

ヘッド圧力50 bar。

【0429】

ポリマーメルトを多層マニホールド及びフィルムダイに共押出し、そしてロールミルを用いて回収する。以下の多層シートは下記に詳述する装置を用いて製造した。

【0430】

シート1：

吸湿性酸素及び水バリアコンパウンドを含む三層生分解性フィルム

【0431】

シート1のレイヤ1及び3はそれぞれ75/25%w/wの2つのポリマーを有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製した。該コンパウンドは異なるポリマーをドライ混合し、そしてポリマーを溶融状態でブレンドすることによりコンパウンドを形成することにより製造した。

【0432】

シート1の中間層(レイヤ2)は上記に詳述したとおりのPVOH-g-PBSコンパウンドから調製される。最終の三層ポリマーシートは上記に詳述したとおりのキャスト共押出段階により製造された。

シート1の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は26MPaであり、破断点歪みは136%であり、そしてヤング率は770MPaであった。

【0433】

シート2：

10

20

30

40

50

吸湿性酸素及び水バリアコンパウンドを含む三層生分解性フィルム：

【0434】

シート2のレイヤ1及び3はそれぞれ75/25%w/wの2つのポリマーを有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製した。該コンパウンドは上記に詳述したとおりシート1のレイヤ1及び3と同様に製造した。シート2は、さらに処理されていないPVOHのコンパウンドから調製された中間層(レイヤ2)をさらに含む。最終ポリマーシートは上記に詳述したとおりのキャスト共押出段階により製造した。

シート2の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は28MPaであり、破断点歪みは139%であり、そしてヤング率は1263MPaであった。

【0435】

シート3：

シート1について詳述した手順と同様に製造された、75/25%w/wを含むPBSA/PLAのコンパウンドのレイヤ1及び3を含み、そしてPBSのコンパウンドから調製された中間層(レイヤ2)を含む三層フィルム

最終ポリマーシートは上記に詳述したとおりのキャスト共押出段階により製造された。

【0436】

シート3の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は33MPaであり、破断点歪みは214%であり、そしてヤング率は619MPaであった。

【0437】

シート4：

レイヤ1及び3がそれぞれ2つのポリマーを75/25%w/wの比で有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製され、そして中間層(レイヤ2)がPBSAのコンパウンドから調製された三層フィルム。最終ポリマーシートは上記に詳述したとおりのキャスト共押出段階により製造された。

【0438】

シート4の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は28MPaであり、破断点歪みは203%であり、そしてヤング率は426MPaであった。

【0439】

シート5：

レイヤ1及び5がそれぞれ75/25%w/wのポリマー比で有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製され、シート1のレイヤ1及び3と同様に調製された五層フィルム。シート5のレイヤ2、3及び4はPVOH-g-PBSのコンパウンドから調製され、シート1のレイヤ2に関して上述したのと同じの手順を用いて調製した。

【0440】

シート5の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は34MPaであり、破断点歪みは100%であり、そしてヤング率は1009MPaであった。

【0441】

シート6：吸湿性酸素及び水バリアコンパウンドを含む五層生分解性フィルム

【0442】

レイヤ1及び5がそれぞれ75/25%w/wのポリマー比で有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製され、シート1のレイヤ1及び3と同様に調製された五層フィルム。シート6のレイヤ2及び4はPVOH-g-PBSのコンパウンドから調製され、シート1に関して上述したのと同じの手順を用いて調製した。シート6のレイヤ3はさらなる処理を行わないPVOHのコンパウンドから調製された。最終ポリマーシートは上述のとおりのキャスト共押出段階により製造された。シート6の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は42MPaであり、破断点歪みは160%であり、そしてヤング率は1509MPaであった。

【0443】

シート7：

レイヤ1及び5がそれぞれ75/25%w/wのポリマー比で有するPBSA/PLAのコンパウンドから

10

20

30

40

50

調製され、シート 1 のレイヤ 1 及び 3 と同様に調製された五層フィルム。レイヤ 2 及び 4 はそれぞれ 75/25%w/w のポリマー比で有する PBSA/PLA のコンパウンドから調製され、そして中間層（レイヤ 3）はさらなる処理を行わない PVOH のコンパウンドから調製された。最終ポリマーシートは上述のとりのキャスト共押出段階により製造された。

【0444】

シート 7 の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は 38 MPa であり、破断点歪みは 197 % であり、そしてヤング率は 1430 MPa であった。

【0445】

シート 8 :

レイヤ 1 及び 5 がそれぞれ 75/25%w/w のポリマー比で有する PBSA/PLA のコンパウンドから調製され、シート 1 のレイヤ 1 及び 3 と同様に製造された五層フィルム。シート 8 のレイヤ 2 及び 4 はシート 1 に関して上述したのと同じの手順を用いて調製された。シート 8 のレイヤ 3 はさらなる処理を行わない PBS のコンパウンドから調製された。最終ポリマーシートは上述のとりのキャスト共押出段階により製造された。

10

【0446】

シート 8 の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は 33 MPa であり、破断点歪みは 53 % であり、そしてヤング率は 700 MPa であった。

【0447】

シート 9 :

レイヤ 1 及び 5 がそれぞれ 75/25%w/w のポリマー比で有する PBSA/PLA のコンパウンドから調製され、シート 1 のレイヤ 1 及び 3 と同様に調製された五層フィルム。シート 9 のレイヤ 2 及び 4 は PVOH - g - PBS のコンパウンドから調製され、シート 9 の中間層であるレイヤ 3 はさらなる処理を行わない PBSA のコンパウンドから調製された。最終ポリマーシートは上述のとりのキャスト共押出段階により製造された。

20

【0448】

シート 9 の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は 23 MPa であり、破断点歪みは 180 % であり、そしてヤング率は 603 MPa であった。

【0449】

例 5 : 五層生分解性シート

以下に開示されるすべての五層シート (10~12) は厚さが 100 ミクロンであった。下記の例のすべてにおいて、「タイ層」はタイ層として機能する市販の接着剤を指す。

30

【0450】

シート 10 :

五層生分解性シートはシート 1 に関して上記した手順によって調製され、ここで、各層の質量は最終シートの機能性に応じて規定される。五層シート 10 は以下の層からなった: レイヤ 1 及び 5 は各々合計厚さの 35% であり、そして 20%w/w の PLA、55%w/w の PBS 及び 25%w/w の PCL からなる。

レイヤ 2 及び 4 は各々合計厚さの 8% であり、そして 100%w/w のタイ層からなる。

レイヤ 3 は合計厚さの 13% であり、そして 100%w/w の PVOH からなる。

シート 10 の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は 22 MPa であり、破断点歪みは 72 % であり、そしてヤング率は 1300 MPa であった。

40

【0451】

シート 10 のバリア特性は以下のとおりであった。

バリア特性

WVTR [g/(m ² ・d)]	125.0	ASTM E96
OTR [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	< 0.02	ASTM D3985

【0452】

シート 11

シート 1 に関して上記した手順により五層生分解性シートを調製し、ここで、各層の質量は最終シートの機能性に応じて規定される。五層シート 11 は以下の層からなった。レ

50

イヤ 1 及び 5 は各々合計厚さの35%であり、そして20%w/wのPBSA、55%w/wのPBS及び25%w/wのPCLからなる。レイヤ 2 及び 4 は各々合計厚さの8%であり、そして100%w/wのタイ層からなる。レイヤ 3 は合計厚さの13%であり、そして100%w/wのPVOHからなる。シート 1 1 の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は 1 7 M P a であり、破断点歪みは 2 5 % であり、そしてヤング率は 6 0 0 M P a であった。

【 0 4 5 3 】

シート 1 2 :

シート 1 に関して上記した手順により五層生分解性シートを調製し、ここで、各層の質量は最終シートの機能性に依りて規定される。五層シート 1 2 は以下の 3 層からなった。レイヤ 1 及び 5 は各々合計厚さの35%であり、そして20%w/wのPBSA、55%w/wのPBS及び25%w/wのPCLからなった。レイヤ 2 及び 4 は各々合計厚さの8%であり、そして20%w/wのPLA、50%w/wのPBS及び30%w/wのPCLからなる。レイヤ 3 は合計厚さの13%であり、そして70%w/wのPVOH及び30%のPCLからなる。シート 1 2 の物性測定値は以下のとおりであった。最大荷重時応力は 1 6 M P a であり、破断点歪みは 2 0 % であり、そしてヤング率は 1 4 0 0 M P a であった。

【 0 4 5 4 】

上記に詳述したとおりの物性から明らかなとおり、シート 1 0 ~ 1 2 は本発明に係る有利な五層生分解性シートである。

【 0 4 5 5 】

上記のすべてのシートにおいて、レイヤ 2、3 及び 4 はレイヤ 1 及び 5 の間に挟まれ、それにより、レイヤ 1 及び 5 は五層生分解性シートの外側にあり、そして外部雰囲気又は食品/液体と接触し、そしてレイヤ 2、3 及び 4 はそれらの間にあり、そして外部雰囲気又は食品/液体と接触していない。

【 0 4 5 6 】

上記のすべてのシートをヒートシール及び処理のために調製され、そして可撓性バリア材料のヒートシール性を決定する目的でヒートシール強度データの評価を行った。制御された温度、圧力及びシール時間を用いて、ホットバージョーを用いた機械によるシールに実施は限定される。フィルムの構造、厚さ及び組成はヒートシール性に有意に影響を及ぼす。すべての報告されたフィルムは11.2~37.2 N/25mmの範囲の強いシール力の結果とともに、広いシール温度範囲を示した。ヒートシールデータを表 6 に示し、ここで、8 0 ~ 1 4 0 の温度範囲が与えられる。

【 0 4 5 7 】

【 表 1 6 】

表 6 温度範囲におけるヒートシール荷重

最大荷重時の荷重 (N/25mm)	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	ヒート シール	範囲
シート 1 0	25	30	28	29	35	31	28	29	27	37	30	26	27	80- 140	60
シート 1 1	20	21	25	29	27	29	33	29	29	28	32	29	27	80- 140	60
シート 1 2	28	27	29	31	28	30	32	29	33	28	32	28	30	80- 140	60

分析はASTM F2029-08 (シール強度により測定される可撓性ウェブのヒートシール性の決定のためのヒートシールを製造する標準的な操作) により行った。

【 0 4 5 8 】

例 6 : 単層、三層及び五層生分解性シートの物性、機械的特性、熱特性及びバリア特性

シート 13 ~ 16 を比較例として提供する。

【 0 4 5 9 】

シート 13 :

25%w/wのPLA及び75%w/wのPBSAからなる単層生分解性シートをシート 1 について上記したのと同じの手順を用いて調製し、ここで使用したポリマーは125grのPLA及び375grのPBSであった。シート 13 の物性、機械特性、熱特性及びバリア特性測定値は下記のとおりであった。

物性

比重	1 . 2 5	ASTM D792	
メルトポリュームレート (190 /2.16 kg) [cm ³ /10]	3 . 9	ASTM D1238	10
メルトフローレート (190 /2.16 kg) [g/10 min]	4 . 2	ASTM D1238	

機械特性

破断点引張強度 (MPa)	3 2	ASTM D882
引張弾性率 (MPa)	8 9 4	ASTM D882
引張伸び率%	3 3 9	ASTM D882
ノッチ付きアイゾット衝撃 (J/m)	5 3 6	ASTM D256

熱特性

熱歪み温度HDT [/18.5kg/cm ²]	4 5	ASTM D648
--------------------------------------	-----	-----------

バリア特性

OTR (ボトルからの酸素透過率)	0 . 3	cc/pack/日	20
-------------------	-------	-----------	----

【 0 4 6 0 】

シート 14 :

シート 1 に関して上記した手順により三層生分解性シートを調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の 1 / 3 を構成する。三層シート 14 は以下の 3 層からなる：

レイヤ 1 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる；

レイヤ 2 : 約100%w/wのPBSAからなる；及び

レイヤ 3 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。

【 0 4 6 1 】

シート 14 の物性、機械特性及びバリア特性測定値は下記のとおりであった。

物性

光透過率 (%)	8 8		30
----------	-----	--	----

機械特性

破断点引張強度MD (MPa)	2 4	ASTM D882
破断点引張強度TD (MPa)	2 2	ASTM D882
引張弾性率MD (MPa)	5 2 7	ASTM D882
引張弾性率TD (MPa)	3 9 2	ASTM D882
引張伸び率MD %	3 1 9	ASTM D882
引張伸び率TD %	4 6 3	ASTM D882

バリア特性

W V T R [水透過率g/(m ² ・d)]	4 8 . 4	ASTM E96	40
O T R [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	5 4 . 1	ASTM D3985	

【 0 4 6 2 】

シート 15 :

シート 1 に関して上記した手順により五層生分解性シートを調製し、ここで、レイヤ 1 及び 5 の各厚さは最終シートの厚さの約 3 0 %を構成し、レイヤ 2 及び 4 の各厚さは最終シートの厚さの約 1 5 %を構成し、レイヤ 3 の厚さは最終シートの厚さの約 1 0 %を構成する。材料はほぼ同一の密度を有するので、質量比は厚さの比とほぼ同一であることが注記される。五層シート 15 は以下の 5 層からなる：

レイヤ 1 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる；

レイヤ 2 : 約100%w/wのPBSAからなる；

50

レイヤ 3 : 約100%w/wのPVOHからなる ;
 レイヤ 4 : 約100%w/wのPBSAからなる ; 及び
 レイヤ 5 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。

【 0 4 6 3 】

シート 1 5 の物性、機械特性及びバリア特性測定値は下記のとおりであった。

物性

光透過率(%) 8 8

機械特性

破断点引張強度MD (MPa) 3 2 ASTM D882

破断点引張強度TD (MPa) 2 7 ASTM D882

引張弾性率MD (MPa) 4 6 4 ASTM D882

引張弾性率TD (MPa) 5 9 6 ASTM D882

引張伸び率MD % 6 8 7 ASTM D882

引張伸び率TD % 4 4 7 ASTM D882

バリア特性

W V T R [g/(m²・d)] 5 7 . 0 ASTM E96

O T R [cm³/(m²・d・bar)] 2 . 2 ASTM D3985

【 0 4 6 4 】

シート 1 6 :

シート 1 に関して上記した手順により五層生分解性シートを調製し、ここで、レイヤ 1 及び 5 の各厚さは最終シートの厚さの約 3 0 %を構成し、レイヤ 2 及び 4 の各厚さは最終シートの厚さの約 1 5 %を構成し、レイヤ 3 の厚さは最終シートの厚さの約 1 0 %を構成する。材料はほぼ同一の密度を有するので、質量比は厚さの比とほぼ同一であることが注記される。五層シート 1 6 は以下の 5 層からなる :

レイヤ 1 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる ;

レイヤ 2 : PBSA及び約20%w/wのナノカオリンからなる ;

レイヤ 3 : 約100%w/wのPVOHからなる ;

レイヤ 4 : PBSA及び約20%w/wのナノカオリンからなる ; 及び

レイヤ 5 : 約25%w/wのPLA及び約75%w/wのPBSAからなる。

【 0 4 6 5 】

シート 1 6 のバリア特性は下記のとおりであった。

バリア特性

W V T R [g/(m²・d)] 3 0 . 0 ASTM E96

O T R [cm³/(m²・d・bar)] 2 . 0 ASTM D3985

【 0 4 6 6 】

上記の結果から明らかとなり、生分解性シートへの P V O H の添加は O T R を低下させ、そしてナノクレイのさらなる添加は W V T R を低下させる。

例 7 : 生分解性

シート 1 7 :

シート 1 に関して上記した手順により三層生分解性シートを調製し、ここで、各層の質量は最終シートの質量の 1 / 3 を構成する。三層シート 1 7 は以下の 3 層からなる :

レイヤ 1 : 約75%w/wのPLA及び約25%w/wのPBSAからなる ;

レイヤ 2 : 約100%w/wのPBSAからなる ; 及び

レイヤ 3 : 約75%w/wのPLA及び約25%w/wのPBSAからなる。

【 0 4 6 7 】

ISO 14855-2によると、使用される参照材料は微結晶セルロースであった。図 1 に表すグラフは参照 (コラム N 3 及び N 4) と比較したシート 1 7 (コラム N 1 及び N 2) の分解度百分率を示す。コラム N 1 及び N 2 のシート及びコラム N 3 及び N 4 の微結晶セルロース以外は、コラムは堆肥で充填した。この試験全体にわたり、コラムの温度を 58 に維持した。

10

20

30

40

50

【 0 4 6 8 】

例 8 : 開示のシートの機械特性

表 7 a ~ 7 c : 多層ポリマーシートの機械特性の要約

【 表 1 7 】

						破断点引張強度 MD (MPa)
シート番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			26
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			28
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			33
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			28
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	34
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	42
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	38
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	33
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	23
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA/ PCL	22
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS/ PCL	23
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/PC L	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA/ PCL	23

表 7 a

【 表 1 8 】

						引張 伸び率 MD %
シート番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			136
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			139
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			214
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			203
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	100
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	159
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	197
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	53
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	180
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA/ PCL	72
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS/ PCL	119
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/PC L	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA/ PCL	58

表 7 b

【表 19】

						引張弾性率 MD (MPa)
シート番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			771
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			1263
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			619
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			426
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	1009
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	1509
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	1429
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	700
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	603
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA/ PCL	1425
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS/ PCL	1296
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/PC L	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA/ PCL	1351

表 7 c

【0469】

表 7 a ~ c は多層ポリマーシート（上記のとおりシート 1 ~ 12）の機械特性を表す。引張強度（22 ~ 42 MPa）はすべての組成物について類似のままであるが、引張弾性率はPVOH-g-PBSの使用とともに低下し、最終フィルムをより可撓性に行っている。表 1 及び上記の結果は各フィルムの 5 つのサンプルの平均に基づいてフィルムの機械特性を要約することが注記される。PVOHコンパウンドを埋め込むときに、引張弾性率は1200 MPaを超え、ポリマーフィルムを脆くすることが注記される。PVOH-g-PBSコンパウンドを使用するときに、引張強度のほんのわずかの減少があり、引張伸び率は高いままであり、そして引張弾性率は600 ~ 1000 MPaに低下し、それにより、フィルムをより可撓性としかつ剛性をより低くする。

【0470】

タイ層（フィルムの種々の層の分離を防止するように作用する）及びバリア層の両方として作用するPVOH-g-PBS 層の利点を示すために、走査型電子顕微鏡（SEM）分析をPd/Auで60秒間スパッタコートしたポリマーシートセクションを用いて行った。サンプルをSirion FEI高解像度走査型電子顕微鏡を用いて分析した。結果を図 2 A 及び 2 B に示し、ここで、図 2 A は例 5 のシート 7 の顕微鏡写真であり、そして図 2 B は例 5 のシート 5 の顕微鏡写真である。上述のとおり、シート 7 の中間層はPVOHのコンパウンドであり、一方、シート 5 の中間層はPVOH-g-PBSコンパウンドである。図 2 A 及び 2 B に示されるとおり、シート 7 はドライフィルムの離層を示さなかった。他の結果はPVOH-g-PBS層が乾燥及び湿潤条件の両方で離層を防止することを示した。

【0471】

例 9：酸素透過率（OTR）測定

酸素透過率（OTR）測定をASTM D3985-05(2010)e1：電量センサ(MOCON OXYGEN PERMEABILITY METER, OXTRAN)を用いたプラスチックフィルム及びシーティングを通した酸素ガス透過率の標準試験法により行った。水蒸気透過率(WVTR)をTNO/PIRA透水計を用いて測定した。例 6 に関係するシートは例 5 に関係するシートと同一である。

【 0 4 7 2 】

シート 1 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 2 5 6 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 0 1 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 3 】

シート 2 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 0 . 0 8 2 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

10

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 2 8 9 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 4 】

シート 3 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 4 8 7 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 9 7 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 5 】

シート 4 :

20

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 4 0 2 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 4 3 2 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 6 】

シート 5 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 1 9 0 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]と計算された。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 6 7 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

30

【 0 4 7 7 】

シート 6 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 0 . 4 0 9 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]と計算された。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 5 2 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 8 】

シート 7 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 0 . 4 1 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]と計算された。

40

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 0 7 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 7 9 】

シート 8 :

6 0 ミクロンフィルム厚さについての O T R 値は 2 5 で 3 7 4 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

6 0 ミクロンフィルム厚さについての W V T R 値は 9 0 % 相対湿度及び 3 8 で 3 3 9 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【 0 4 8 0 】

シート 9 :

50

60ミクロンフィルム厚さについてのOTR値は25で329 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

60ミクロンフィルム厚さについてのWVTR値は90%相対湿度及び38で328 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]であった。

【0481】

シート10:

60ミクロンフィルム厚さについてのOTR値は25で < 0.02 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

【0482】

シート11:

60ミクロンフィルム厚さについてのOTR値は25で < 0.02 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

【0483】

シート12:

60ミクロンフィルム厚さについてのOTR値は25で < 0.02 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]であった。

【0484】

薄膜用に変性されたプラスチックの吸水率の標準試験法ASTM D570-98(2010)e1により吸水率を測定した。シート1の吸水率は3.1%であり、STDEVが0.5%であった。シート2が吸水率について試験されたときに、フィルムは層分離のために破損され、そして湿潤条件下で測定不能だった。

【0485】

シート6及び7は、層分離のために、水中に浸漬して24時間以内に破損した。シート5の吸水率は8.5%であり、STDEVが0.8%であった。シート8の吸水率は4.8%であり、STDEVが0.5%であった。シート3、4及び9の結果は下記の表2に詳細に示される。

【0486】

PVOHコンパウンドコア層を有するシートとは異なり、POVH-g-PBSコンパウンドコア層を有するシートは膨潤及び離層を示さず、湿潤条件下でさえ構造安定性を維持する。フィルムの外側層は疎水性ポリマーであり、それゆえ、内部コア(タイ)層は層間の良好な相互作用を可能にし、そして離層を防止する。

【0487】

表8a~c: ポリマーシートの浸透特性、ポリマーシートのOTR及びWVTR及び吸水率

10

20

30

【表 2 0】

						OTR [cm ³ /(m ² •d•bar)]
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D3985
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			256
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			0.082
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			487
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			402
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	374
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	329
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA /PCL	<0.02
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS /PCL	<0.02
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/P CL	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA /PCL	<0.02

10

20

表 8 a

【 0 4 8 8 】

【表 2 1】

						WVTR [g/(m ² ・d)]
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM E96
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			301
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			289
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			397
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			432
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	367
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	352
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	307
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	339
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	328
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA /PCL	135
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS /PCL	125
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/P CL	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA /PCL	130

表 8 b

【 0 4 8 9 】

10

20

【表 2 2】

						吸水率 [%]
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D570
1	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA			3.1 ±0.5 %
2	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA			破損
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			-0.2 ±0.1 %
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			-0.1 ±0.0 %
5	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	8.5 ±0.8 %
6	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PVOH	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	破損
7	PBSA/PLA	PBSA/PLA	PVOH	PBSA/PLA	PBSA/PLA	破損
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	4.8 ±0.5 %
9	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBSA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	5.0 ±0.5 %
10	PBSA/PLA/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PLA /PCL	破損
11	PBSA/PBS/ PCL	タイ	PVOH	タイ	PBSA/PBS /PCL	破損
12	PBSA/PLA/ PCL	PBSA/PLA/P CL	PVOH/PCL	PBSA/PLA/P CL	PBSA/PLA /PCL	破損

表 8 c

【 0 4 9 0 】

表 8 a ~ c は多層フィルム（シート 1 ~ 12）の OTR 及び WVTR を示す。PVOH コンパウンド層を含むフィルムの OTR 及び WVTR はすべての他のシートの対応する値よりも低く、それゆえ、このようなシートは湿潤条件に適することに注意されたい。しかしながら、吸水性分析において、PVOH コンパウンド層を含むフィルムは膨潤及び離層のために破損した。PVOH-g-PBS コンパウンド層を含むフィルムは離層せず、そして有意にシートバリア特性を低下しない。

【 0 4 9 1 】

例 10：バリアを含む多層シート

シート 18：バリアコンパウンドのために疎水変性されたクレイナノ粒子を含む三層生分解性シート

【 0 4 9 2 】

レイヤ 1 及び 3 がそれぞれ 75/25%w/w のポリマー比を有する PBSA/PLA のコンパウンドから調製され、例 5 のシート 1 のレイヤ 1 及び 3 と同様に製造された三層フィルム。レイヤ 2 は表面変性クレイナノ粒子を含む PBSA のコンパウンドから調製される。最終ポリマーシートは例 5 中の上記に詳述されるとおり、キャスト共押出段階により製造された。

【 0 4 9 3 】

生分解性マトリックス/生分解性シート/フィルムと適合し、シートを製造する間に、調製されたポリマーメルト中のナノクレイの均質分散を確保するようにクレイナノ粒子を処理した。

最初に、クレイをドラフト中で処理し、下記のとおり粒子を剥離した。

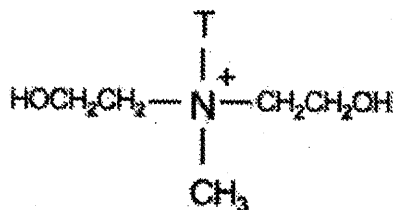
【 0 4 9 4 】

ナノクレイ剥離段階：以下のナノクレイ粒子を使用した。

【 0 4 9 5 】

【化 1】

クロイスト (Cloisite) 30B



10

【0496】

T がタロー (約65% C18、約30% C16、約5% C14) であり、アニオンが塩化物である剥離クレイ分子

【0497】

上記のナノクレイ粒子を最初に、100マイクロリットルのHCl 1Mを含む100mlのトルエン中に10分間分散させ、磁気攪拌下で Na^+ 又は Ca^{+2} などのカチオンを除去した。その後、粒子をジメチルホルムアミド(DMF)で3回洗浄した。100mlの3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン(DMPA)を150mlのDMFとともに添加した。次に、処理されたクレイ粒子は下記に記載されるように結合分子を用いて有機変性される。

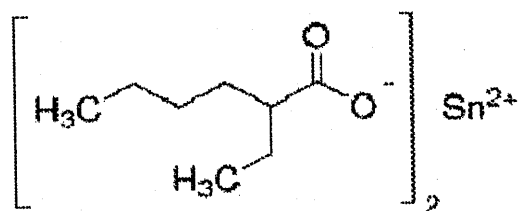
20

【0498】

二官能シアネートの結合: 10mlのヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)をナノクレイ表面上でDMPAに結合された。遊離HDIイソシアネートは第一スズ(II)オクトエート(SnOct)の存在下に10グラムのPBSAヒドロキシル末端基と反応した。

【0499】

【化 2】



30

第一スズ(II)オクトエート(SnOct)

【0500】

最終ポリマーシートは上記に詳述したとおり、例5のキャスト共押出段階により製造された。

40

【0501】

シート19: バリアコンパウンドのために疎水性変性されたクレイナノ粒子を含む三層生分解性フィルム

【0502】

レイヤ1及び3がそれぞれ75/25w/wのポリマー比を有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製され、シート1(例4)のレイヤ1及び3と同様に製造され、中間層が60w/wのPBSと配合された40w/wナノクレイ濃厚物のコンパウンドを含む三層フィルム。最終ポリマーシートは例4にて上記に詳述したとおりのキャスト共押出により製造された。クレイナノ粒子を処理して、生分解性マトリックス/生分解性シート/フィルムと適合させ、そしてシートを製造している間に調製されたポリマーメルト中のナノクレイの均一分散を確保す

50

る。

最初に、クレイをドラフトにおいて処理し、粒子を剥離させ、そして以下のとおりにさらに処理した。

【0503】

開環重合を用いた疎水的に変性されたクレイナノ粒子(ナノクレイ濃厚物の調製)

【0504】

-カプロラクトン及びL-ラクチドを開環重合(ROP)により重合した。100グラムのCloisite C30Bを1リットルフラスコ中に導入した。400グラムの-カプロラクトン及び50.8グラムのL-ラクチドを、ポリ(カプロラクトン-コ-L-ラクチド)(PCLA)のランダムコポリマーを製造するために、フラスコに添加し、そしてすべてのクレイが完全に分散されるまで機械撹拌した。28.5グラムのSnOctを300mlのDMF及び100mlのジオキサンとともに添加した。フラスコを還流凝縮器に接続し、そして0に冷却した。その後、フラスコを機械撹拌下に8時間、シリコンオイルバス中で160に加熱した。反応後に、100mlのジオキサンを添加し、100mlのジオキサンを添加し、そしてポリ(カプロラクトン-コ-L-ラクチド)(PCLA)を含むナノクレイの溶液をピーカー中で1000mlの石油エーテルで40~60にて沈殿させた。固形分沈殿物を回収し、そしてフード中で最初に一晚乾燥し、そして後に真空炉中で乾燥し、すべての溶媒残留物を除去した。調製された固体沈殿物は25%w/wのナノクレイ粒子を有するナノクレイ濃厚物である。シートの最終の中間層が10%ナノクレイ粒子を有するように、中間層は40%のナノクレイ濃厚物及び60%の生分解性ポリマーから調製された。

【0505】

上記に詳述したとおりに調製された、6.0kgのPBS及び4.0kgのナノクレイ-PCLA濃厚物のドライミックスを、押出スクリューを含むダブルアームシグマブレードミキサー(ミクストルーダ)を用いて配合した。ミキサー容器を230に加熱し、そしてポリマーを10分間ブレード混合した。スクリュー及びポンプヘッドを220に加熱した。

【0506】

キャスト押出段階

1. 溶融押出した材料を50の温度でShini SCD-160U-120H ドライヤで一晚乾燥した。

2. 材料をCollin共押出ラインに入れ、そして以下のプロファイルに設定した:

押出機A) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック; ダイ-210 ; スクリュー速度: 80rpm

押出機B) 150-160-180 -180 -アダプタ; 185 -フィードブロック; ダイ-185 ; スクリュー速度: 45rpm

押出機C) 190-200-220 -200 -アダプタ; 220 -フィードブロック; ダイ-210 ; スクリュー速度: 80rpm

ヘッド圧力50 bar。

【0507】

シート11の物性測定値は以下のとおりであった:破断点引張強度は26MPaであり、破断点歪みは190%であり、そしてヤング率は821MPaであった。

【0508】

シート20:バリアコンパウンドのために疎水変性されたクレイナノ粒子を含む三層生分解性フィルム

【0509】

レイヤ1及び3がそれぞれ75/25%w/wのポリマー比を有するPBSA/PLAのコンパウンドから調製され、シート1(例4)のレイヤ1及び3と同様に製造された三層フィルム。レイヤ2は、60%w/wのPBSAとコンパウンドされた、シート11について上述したのと同じの手順を用いて調製した40%w/wのナノクレイ濃厚物のコンパウンドから調製した。最終ポリマ

ーシートは例 4 にて詳述したとおりのキャスト共押出段階により製造された。クレイナノ粒子を処理して、生分解性マトリックス/生分解性シート/フィルムと適合させ、そしてシートを製造している間に調製されたポリマーメルト中のナノクレイの均一分散を確保した。クレイナノ粒子をシート 19 に関して詳述したとおりに処理し、そして PCL A ポリマーと結合した。

【 0 5 1 0 】

シート 12 の物性測定値は下記のとおりであった。破断点引張強度は 24 MPa であり、破断点歪みは 193 % であり、そしてヤング率は 509 MPa であった。

【 0 5 1 1 】

シート 21 : バリアコンパウンドのために疎水変性されたクレイナノ粒子及び吸湿性酸素及び水バリアを含む五層生分解性フィルム

10

【 0 5 1 2 】

レイヤ 1 及び 5 がそれぞれ 75/25%w/w のポリマー比を有する PBSA/PLA のコンパウンドから調製され、シート 1 (例 4) のレイヤ 1 及び 3 と同様に製造された五層フィルム。レイヤ 2 及び 4 はシート 1 (例 4) について上述したのと同じの手順を用いて調製された、PV OH-g-PBS のコンパウンドから調製された。レイヤ 3 は 60%w/w の PBS を含むコンパウンド中で、シート 19 について上述したのと同じの手順を用いて 40%w/w のナノクレイ濃厚物のコンパウンドから調製した。

【 0 5 1 3 】

シート 13 の物性測定値は以下のとおりであった。破断点引張強度は 30 MPa であり、破断点歪みは 109 % であり、そしてヤング率は 623 MPa であった。

20

表 9 a ~ c : 多層ポリマーシートについての機械特性の要約。シート 3、4 及び 8 の詳細は上記の例 4 に詳述されている。

【 0 5 1 4 】

【表 23】

						破断点引張 強度 MD (MPa)
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
19	PBSA/PLA	PBS NC-PCLA	PBSA/PLA			26
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			33
20	PBSA/PLA	PBSA NC-PCLA	PBSA/PLA			22
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			28
21	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS NC-PCLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	30
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	33

30

40

表 9 a

【 0 5 1 5 】

【表 2 4】

						引張伸び率 MD %
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
19	PBSA/PLA	PBS NC-PCLA	PBSA/PLA			190
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			214
20	PBSA/PLA	PBSA NC- PCLA	PBSA/PLA			241
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			203
13	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS NC-PCLA	PVOH-g- PBS	PBSA/PLA	109
21	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g- PBS	PBSA/PLA	53

表 9 b

【 0 5 1 6 】

【表 2 5】

						引張伸び率 MD (MPa)
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM D882
19	PBSA/PLA	PBS NC-PCLA	PBSA/PLA			821
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			619
20	PBSA/PLA	PBSA NC- PCLA	PBSA/PLA			627
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			426
21	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS NC-PCLA	PVOH-g- PBS	PBSA/PLA	623
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g- PBS	PBSA/PLA	700

表 9 c

【 0 5 1 7 】

表 9 a ~ c に示されるとおり、ポリマー及びクレイナノ粒子コンパウンドを形成する複合材はシートの引張強度を有意に低減することなく(すべてのコンパウンドで 24 ~ 33 MPa の範囲)、シートの機械特性を向上させる。さらに、弾性率は増加する(ナノクレイ-PCLA (NC-PCLA) を含まないコンパウンドで 426 ~ 700、NC-PCLA 含有コンパウンドで 509 ~ 821 MPa)。結果は同様の用途でより薄い壁厚が要求される。

【 0 5 1 8 】

例 1 1 : OTR 及び WVTR

酸素透過率(OTR)を ASTM D3985-05(2010)e1 : 電量センサーを用いたプラスチックフィルム及びシーティングを通した酸素ガス透過率のための標準試験法により測定した。使用される装置は MOCON OXYGEN PERMEABILITY METER, OXTRAN であった。水蒸気透過率(WVTR)は TNO/PIRA 透水計を用いて測定した。

【 0 5 1 9 】

シート 1 9 : 酸素透過率 (OTR) (ASTM D3985-05(2010)e1) 測定値

6 0 ミクロンフィルム厚さの OTR 値は 2 5 で 4 6 4 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$] であった。6 0 ミクロンフィルム厚さの WVTR 値は 9 0 % 相対湿度で 3 8 にて 3 3 0 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] であった。

【 0 5 2 0 】

シート 2 0 :

6 0 ミクロンフィルム厚さの OTR 値は 2 5 で 5 4 4 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$] であった。6 0 ミクロンフィルム厚さの WVTR 値は 9 0 % 相対湿度で、3 8 にて 3 4 0 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] であった。

10

【 0 5 2 1 】

シート 2 1 :

6 0 ミクロンフィルム厚さの OTR 値は 2 5 で 2 8 2 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$] であった。6 0 ミクロンフィルム厚さの WVTR 値は 9 0 % 相対湿度で 3 8 にて 3 3 5 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] であった。

【 0 5 2 2 】

表 1 0 a 及び 1 0 b : 多層ポリマーシートの透過特性 OTR 及び WVTR

【 表 2 6 】

20

						OTR [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]
シート 番号	レイヤ 1	レイヤ 2	レイヤ 3	レイヤ 4	レイヤ 5	ASTM D3985
19	PBSA/PL A	PBS NC- PCLA	PBSA/PLA			464
3	PBSA/PL A	PBS	PBSA/PLA			487
20	PBSA/PL A	PBSA NC- PCLA	PBSA/PLA			375
4	PBSA/PL A	PBSA	PBSA/PLA			402
21	PBSA/PL A	PVOH-g- PBS	PBS NC- PCLA	PVOH-g- PBS	PBSA/PL A	282
8	PBSA/PL A	PVOH-g- PBS	PBS	PVOH-g- PBS	PBSA/PL A	374

30

表 1 0 a

【 0 5 2 3 】

【表 2 7】

						WVTR [g/(m ² ・d)]
シート 番号	レイヤ1	レイヤ2	レイヤ3	レイヤ4	レイヤ5	ASTM E96
19	PBSA/PLA	PBS NC-PCLA	PBSA/PLA			330
3	PBSA/PLA	PBS	PBSA/PLA			397
20	PBSA/PLA	PBSA NC-PCLA	PBSA/PLA			
4	PBSA/PLA	PBSA	PBSA/PLA			432
21	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS NC-PCLA	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	335
8	PBSA/PLA	PVOH-g-PBS	PBS	PVOH-g-PBS	PBSA/PLA	339

表10b

【0524】

表10a及び10bは多層シートのOTR及びWVTRを要約している。受動的バリアとして作用するナノクレイ-PCLA粒子は三層又は五層シートの両方で、約5～25%のOTRの低減を可能にし、そして約20%だけWVTRの低減を可能にする。五層シートは酸素及び水バリア/スカベンジャー及び両方の隣接層と適合するタイ層の両方として機能するPVOH-g-PBSのコンパウンドの、ナノクレイ粒子を含むコア層との組み合わせを可能とする。さらに、このようなフィルムは湿潤条件下においてさえ安定である。

【0525】

例12：走査型電子顕微鏡（SEM）分析

上記に詳述されるとおり、ROPにより処理されたナノクレイ粒子は、PCLAポリマーとのユニークな表面重合のために、図3のSEM顕微鏡写真において示されるとおり、ポリマーマトリックス中で均一に分散され、そしてシート（シート20）は上述のとおりにより調製された。60のポリマー低融点により、ポリマーメルト中の結合クレイ粒子の良好な分散が可能になり、それゆえ、それは実際に可塑剤として作用する。さらに、クレイ表面に対して垂直に形成されるポリマーは分散した粒子に対して、完全分解を可能とする生分解性ポリエステルである。ナノクレイ粒子を含む得られたシートは均質でかつ均一である。SEM顕微鏡写真を生成するために、ポリマーシートを凍結乾燥し、セクション分けし、そしてPd/Auでスパッタコートした。極端に高い解像度の走査型電子顕微鏡Magellan 400Lを用いてナノクレイ粒子分散体を分析した。

【0526】

例13：ナノクレイ粒子の追加の処理

手順A：クレイナノ粒子を処理して、それを生分解性マトリックス/生分解性シート/生分解性シート/フィルムと適合させ、そしてシートを製造している間に調製されるポリマーメルト中のナノクレイの均一分散を確保した。ナノクレイ粒子は最初に、上記のシート10に関して記載されるように酸により処理される。

次に、処理されたクレイ粒子は下記のとおりにより、結合分子を用いて有機変性された。

【0527】

ヘテロ二官能分子段階の結合：イソシアナトプロピル-トリエトキシ-シラン(ICN-TES)(20ml/10g NC)をナノクレイ表面のシロキシ基と乾燥トルエン(20ml)中で磁気攪拌下に80にて36時間反応させた。次いで、0.2グラムのSnOctを添加して、10グラムのイソシアネートをポリマーヒドロキシル末端基と80で4時間反応させた。

【0528】

10

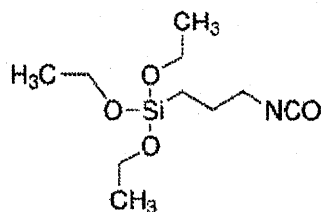
20

30

40

50

【化 3】



イソシアナトプロピルトリエトキシシラン (ICN-TES)

10

【0529】

手順 B：クレイナノ粒子を処理し、生分解性マトリックス/生分解性シート/フィルムと適合させ、そしてシートを製造している間に調製されるポリマーメルト中のナノクレイの均一分散を確保した。

ナノクレイ粒子を、最初に、上記のシート 18 に関して記載されるとおりに酸で処理する。

次に、処理されたクレイ粒子を下記のとおり結合分子を用いて有機変性した。

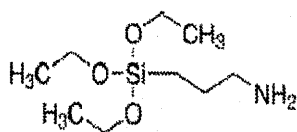
【0530】

ヘテロ二官能分子の結合の段階： 3 - (アミノプロピル)トリエトキシシラン (APTES) (20ml/10g NC) を ICN-TES に関して上述したのと同じ手順を用いて、磁気攪拌下に乾燥ジオキサン (20ml) 中で 80℃ にて 36 時間反応させた。次に、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を 100 μl の SnOct とともに磁気攪拌下に 40℃ にて乾燥ジオキサン中で APTES と反応させた。次に、イソシアネート基をポリマーのヒドロキシル末端基と、SnOct の存在下に、80℃ にて 4 時間反応させた。

20

【0531】

【化 4】



3 - (アミノプロピル) トリエトキシシラン (APTES)

30

【0532】

をナノクレイ表面のシロキシ基と反応させる。

【0533】

【化 5】

40



ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)

【0534】

を遊離アミノ基と反応させる。

【0535】

50

例 1 4 : 単層生分解性シート

ここに関係するすべての単層シートは 5 0 ミクロン厚さであった。

【 0 5 3 6 】

シート 2 2 :

約 25.0%w/w の PLA 及び 約 75.0%w/w の PBSA からなる単層生分解性シートを下記のとおりに調製した。

A . 溶融押出配合段階 :

1 . 250gr の PLA 及び 750gr の PBSA を SHINI SCD-160U-120H デシカントドライヤ中で 50 の温度で一晩乾燥した。

2 . 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーュー Collin コンパウンダー中に入れた。

3 . 以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中でポリマーを溶融押出した。

1. 温度プロファイル: 175-180-185-185-190 (ダイを 190 に設定);

2. スクリーュー速度: 200rpm; 及び

3. 圧力: 15 ~ 25 bar。

B . キャスト押出段階:

1 . 溶融押出したコンパウンドをデシカントドライヤ中で 40 の温度で一晩乾燥した。

2 . 材料を以下のプロファイルに設定された Randcastle 押出機に入れた。

1. 170-180-185 - 185 - アダプタ; 185 - フィードブロック; ダイ-185 ;

2. スクリーュー速度: 80rpm; 及び

3. ヘッド圧力 450bar。

【 0 5 3 7 】

シート 1 4 の物性測定値は以下のとおりであった。フィルム機械方向 (M D) で、最大荷重時応力は 2 3 M P a であり、破断点歪みは 1 6 6 % であり、そしてヤング率は 8 9 9 M P a であった。フィルム横断方向 (T D) で、最大荷重時応力は 2 3 M P a であり、破断点歪みは 4 4 % であり、そしてヤング率は 8 3 0 M P a であった (下記の表 1 1 を参照されたい)。

【 0 5 3 8 】

シート 2 3 :

約 20.0%w/w の PLA、60.0%w/w の PBS 及び 20.0%w/w の PCL からなる単層生分解性シートを以下のとおりに調製した。

A . 溶融押出配合段階 :

1 . 200gr の PLA、600gr の PBS 及び 200gr の PCL を SHINI SCD-160U-120H デシカントドライヤ中で 40 の温度で一晩乾燥した。

2 . 乾燥したポリマーをドライブレンドし、そして二軸スクリーュー Collin コンパウンダー中に入れた。

3 . ポリマーを以下のプロファイルに設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

4 . 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを 190 に設定);

5 . スクリーュー速度: 200rpm; 及び

6 . 圧力: 15 ~ 25 bar。

B . キャスト押出段階

1 . 溶融押出されたコンパウンドをデシカントドライヤ中で 40 の温度で一晩乾燥した。

2 . 材料を以下のプロファイルに設定された Randcastle 押出機中に入れた。

4 . 160-180-185 - 185 - アダプタ; 185 - フィードブロック; ダイ-185 ;

5 . スクリーュー速度: 80rpm; 及び

6 . ヘッド圧力 450bar。

【 0 5 3 9 】

シート 2 3 の物性測定値は以下のとおりであった。フィルム機械方向 (M D) で、最大

荷重時応力は28MPaであり、破断点歪みは40%であり、そしてヤング率は984MPaであった。フィルム横断方向(TD)で、最大荷重時応力は23MPaであり、破断点歪みは147%であり、そしてヤング率は666MPaであった(下記の表11を参照されたい)。

【0540】

シート24：

約17.5%w/wのPLA及び52.5%w/wのPBS及び30.0%w/wのPCLからなる単層生分解性シートをシート15に関して上述したのと同じ手順を用いて調製したが、ここで、使用されるポリマーの量は175grのPLA、525grのPBS及び300grのPCLであった。シート16の物性測定値は以下のとおりであった。フィルム機械方向(MD)で、最大荷重時応力は31MPaであり、破断点歪みは123%であり、そしてヤング率は1006MPaであった。フィルム横断方向(TD)で、最大荷重時応力は19MPaであり、破断点歪みは32%であり、そしてヤング率は572MPaであった(下記の表5を参照されたい)。

【0541】

シート25：

100%のPCLからなる単層生分解性シートをシート23に関して上述したのと同じ手順を用いて調製し、ここで、使用されるポリマーの量は1000grのPCLであった。シート17の物性測定値は以下のとおりであった。フィルム機械方向(MD)で、最大荷重時応力は9MPaであり、破断点歪みは270%であり、そしてヤング率は293MPaであった。フィルム横断方向(TD)で、最大荷重時応力は9MPaであり、破断点歪みは521%であり、そしてヤング率は445MPaであった(下記の表11を参照されたい)。

【0542】

下記の表11はフィルム機械方向(MD)及び横断方向(TD)におけるシート22～25の機械特性を記載している。報告されたデータは各シートの5つのサンプルについての平均及び標準偏差である。試験をASTM D882：薄プラスチックシーティングの引張特性の標準試験法により行った。

【0543】

【表28】

表11

シート番号	サンプル	方向	ピーク時 応力 (MPa)	STDEV	破断点 歪み (%)	STDEV	弾性率 (MPa)	STDEV
22	PBSA 75% PLA 25%	MD	23	1	166	30	899	95
23	PCL 20%	MD	28	2	40	6	984	127
24	PCL 30%	MD	31	7	123	37	1006	162
25	PCL 100%	MD	9	1	270	71	293	78
22	PBSA 75% PLA 25%	TD	23	1	44	30	830	75
23	PCL 20%	TD	23	2	147	18	666	19
24	PCL 30%	TD	19	1	32	8	572	44
25	PCL 100%	TD	9	1	521	1	445	49

【0544】

PCL含有コンパウンドは参照シート22と比較して、また、100% PCL (シート25)をも参照して、より高い機械特性に寄与する。PCLの低機械性能はPBSAをPBSで置き換えることにより補償し、PBSはより均一なコンパウンドを製造するための熱橋掛けとして作用し、全体の機械特性を向上させる。

【0545】

例 1 5 : 単層生分解性シートのバリア特性

シート 2 2 :

25%w/wのPLA及び75%w/wのPBSAからなる単層生分解性シートの参照シートを、上記の手順と同一の手順を用いて調製し、ここで、使用されるポリマーの量は250grのPLA及び750grのPBSAであった。シート 2 2 のバリア特性は以下のとおりであった。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	2 6 3	ASTM E96
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	3 4 7	ASTM D3985

【 0 5 4 6 】

シート 2 3 :

上記の単層生分解性シートを以下のとおりにバリア特性に関して測定した。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	1 8 6	ASTM E96
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	2 6 5	ASTM D3985

【 0 5 4 7 】

シート 2 4 :

上記の単層生分解性シートを以下のとおりにバリア特性に関して測定した。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	1 0 2	ASTM E96
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	2 0 3	ASTM D3985

【 0 5 4 8 】

シート 2 5 :

上記のと通りの100%のPCLからなる単層生分解性シートを以下のとおりにバリア特性を測定した。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	6 9 3	ASTM E96
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	3 8 7 0	ASTM D3985

【 0 5 4 9 】

下記の表 1 2 はPBS/PLAコンパウンドのシート 2 2、2 0 %のPCLのコンパウンド及び3 0 %のPCLのコンパウンド及び1 0 0 %のPCLの第二の参照を含む、ポリマーシートのバリア特性の測定値を提供する。

【 0 5 5 0 】

【表 2 9 】

表 1 2

シート 番号	60ミクロンフィルム	WVTR [gr/m ² ・日]	OTR [cc/m ² ・日・atm]
22	PBSA/PLA コンパウンド	263	347
23	PCL 20%	186	265
24	PCL 30%	102	203
25	PCL 100%	693	3870

【 0 5 5 1 】

例 1 6 : 生分解性シートの分解

分解時間の計算は加水分解反応が全体の分解プロセスの限定的な工程であるとの仮定に

10

20

30

40

50

基づく。それゆえ、24か月までの分解時間を有するPCLの効果はポリマーシートの貯蔵寿命を延長することである。分解実験はこの理論計算に基づいて現在行っている。

【0552】

【数1】

$$\text{分解時間} = \sum_{i=0}^n (Dt_i \times P_i)$$

10

【0553】

Dt_i は各成分及びコンパウンドの理論分解時間であり、 P_i はその質量分率である。ポリマーの理論値は以下のとおりである。PLA: 半結晶ポリ(L-ラクチド)、ポリ(D-ラクチド)又は非晶性ポリ(D,L-ラクチド)の結晶化度に基づいて3~12か月である。PBS: 3~4か月であり、そしてPCL: 24か月である。

【0554】

図4はPCL含有コンパウンドの理論分解時間計算を記載するグラフを表す。分解時間は6か月以内であれば、PCL濃度は7.5%以下であることに注意されたい。

【0555】

例17: 熱橋掛け及び化合物架橋を通した向上した機械特性及びバリア特性

20

幾つかの場合には、PCL含有コンパウンドは親水性架橋剤として無水マレイン酸を用いて架橋された。さらに、疎水性架橋剤もこの目的で合成し、該架橋剤としては、ブタンジール-ジメタクリレート(Bu-dMA)、ヘキサンジオール-ジメタクリレート(Hx-dMA)及び300~35,000 g/モルの分子量の生分解性ポリマーのテラーメードオリゴマーが挙げられる。これらとしてはとりわけ、PCL900-トリ-OHをPCL900-トリメタクリレートもしくはアクリレートに変性して、3つの(メタ)アクリル基を含む三官能性架橋剤(それぞれPCL900-トリ-MA又はPCL900-トリ-A)を形成したもの、又はPCL 2000-ジ-OHをPCL2000-ジ-メタクリレートもしくはアクリレートに変性して、2つの(メタ)アクリル基を含む二官能性架橋剤(それぞれPCL 2000-ジ-MA又はPCL 2000-ジ-A)を形成したものが挙げられる。

【0556】

30

相分離に対する架橋剤の効果はガラス転移温度(T_g)を追跡するための示差走査熱量測定(DSC)を用いて示された。天然PCLの T_g の-60からより高い値へのシフトは示され、そしてそのシフトを使用して、 T_g を平均化することにより、より良好に混合し、それゆえ、相分離を低減するポリマー混合物の能力を示した。PBSは熱橋掛けとして使用され、そしてPCL($T_g=-60$, $T_m=+60$)のPLA($T_g=+60$, $T_m=+160$)との配合及びPBS($T_g=-35$, $T_m=+115$)との配合を参照してポリマーの融解温度(T_m)に関係付けられる。相分離をさらに低減するために、架橋剤を添加し、それにより、ガラス転移温度を上昇させる。

【0557】

図5中に示されるとおり、100%、90%及び10%w/wPCLのコンパウンドにおいて、 T_g は-60で純粋なPCLと類似している。熱橋掛け剤として使用されるPBSを添加するときに、 T_g はそれぞれ40%、30%、20%、15%及び10%w/wのPCL濃度で、より高い値の-30.1、-30.0、-31.4、-24.4及び-21.2に上昇する。一旦、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのラジカル形成剤とともに0.5%w/wの無水マレイン酸(MAH)などの架橋剤を系に添加すると、 T_g は、それぞれ40%、30%、20%及び15%w/wのPCL濃度で、さらに-28.6、-15.9、-17.8、-18.6の値に上昇する。

【0558】

PCL含有生分解性フィルムにおけるガス透過性は下記に示されるとおり、架橋剤添加により影響を受けることが注記される。

【0559】

50

シート 2 6 - M A H :

約20.0% w/wのPLA、60.0%w/wのPBS及び20.0%w/wのPCLからなり、0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNを含む単層生分解性シートを以下のとおりに調製した。

A . 溶融押出配合段階 :

ポリマーをSHINI SCD-160U-120Hデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

1 . 200grのPLA、600grのPBS、200grのPCLを、5grのMAH及び2gのAIBNとともに下記のとおり設定されたコンパウンダー中で溶融押出した。

7. 温度プロファイル: 160-175-180-185-190 (ダイを190 に設定);

8. スクリュー速度: 200rpm; 及び

9. 圧力: 15 ~ 25 bar。

10

B . キャスト押出段階 :

溶融押出したコンパウンドをデシカントドライヤ中で40 の温度で一晩乾燥した。

材料を下記のプロファイルに設定されたRandcastle押出機中に入れた。

160-180-185 -185 -アダプタ; 185 -フィードブロック;ダイ-185 ;

スクリュー速度: 80rpm; 及び

ヘッド圧力450bar。

シートバリア特性は以下のとおりであった。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	3 5 0	ASTM E96	
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	2 4 0	ASTM D3985	20

【 0 5 6 0 】

シート 2 7 - M A H :

約17.5%w/wのPLA及び52.5%w/wのPBS、30.0%w/wのPCLからなり、0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNを含む単層生分解性シートを、シート 2 6 - M A Hに関して上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は175grのPLA、525grのPBS及び300grのPCLであり、5 grのMAH及び2gのAIBNとともに溶融押出した。

シートバリア特性は以下のとおりであった。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	1 0 6	ASTM E96	
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	1 6 3	ASTM D3985	30

【 0 5 6 1 】

シート 2 8 - M A H

約15.0%w/wのPLA及び45.0% w/wのPBS、40.0%w/wのPCLからなり、0.5%w/wのMAH及び0.2%のAIBNを含む単層生分解性シートをシート 2 6 - M A Hに関して上述したのと同じの手順を用いて調製し、ここで、使用したポリマーの量は150grのPLA、450grのPBS及び400gr PCLであり、5grのMAH及び2gのAIBNとともに溶融押出した。

シートバリア特性は以下のとおりであった。

バリア特性

水蒸気透過率(WVTR) [g/(m ² ・d)]	5 5	ASTM E96	
酸素透過率(OTR) [cm ³ /(m ² ・d・bar)]	1 2 0	ASTM D3985	40

【 0 5 6 2 】

下記の表 1 3 は20%, 30%及び40%のPCLをMAH及びAIBNを用いて架橋したもののコンパウンドのポリマーシートのバリア特性測定値を表す。

【 0 5 6 3 】

【表 3 0】

表 1 3

シート番号	60ミクロンフィルム	WVTR [gr/m ² , 日 ⁻¹]	OTR [cc/m ² , 日 ⁻¹ , atm]
22	PBSA/PLA コンパウンド	263	347
23	PCL 20%	186	265
24	PCL 30%	102	203
26-MAH	PCL 20% MAH	350	240
27-MAH	PCL 30% MAH	106	163
28-MAH	PCL 40% MAH	55	120
25	PCL 100%	693	3870

【 0 5 6 4 】

例 1 8 : 疎水性架橋剤を用いた生分解性ポリマーシートの向上した機械特性及びバリア特性

PCL含有コンパウンドの結果から、架橋剤を調節することに加えて、PCL濃度の点で、最適なバリア特性とともに改良された機械特性の最終ポリマー濃度点を決定することにより大きな努力を費やした。疎水性架橋剤を取り込むことにより、より均一なポリマーマトリックスは現れる。架橋のために官能性末端基に転化され、押出の間に反応することができるようにした、PCLをベースとする架橋剤の短オリゴマーを合成する。架橋剤としては、ブタンジオール-ジメタクリレート、ヘキサジオール-ジメタクリレート、及び、PCL900-トリ-OHを変性してPCL900-トリ-メタクリレート(PCL900-トリ-MA)、又は、PCL 2000 ジ-OHを変性してPCL-ジ-MAを形成するテラマーメイドのオリゴマーが挙げられる。

【 0 5 6 5 】

例 1 9 : 疎水性架橋剤を用いた、生分解性ポリマーシートの延長した貯蔵寿命、向上した機械特性及び高いバリア特性

内側層及び外側層を有する二層フィルムを調製し、ここで、フィルムは内側層がフィルム内に貯蔵された材料と接触し、一方、外側層が周囲雰囲気と接触するように使用される。内側層は20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSを含み、疎水性架橋剤PCL2000-dMAを用いて調製されたコンパウンドから調製された。この内側層は向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように調製された。外側層は25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドから調製された。第二の二層フィルムは、疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、20%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドから調製された内側層を有して調製された。この内側層は向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように調製された。外側層は25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドから調製された。

【 0 5 6 6 】

三層フィルムは、疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSのコンパウンドから調製された内側層を有して調製された。この内側層は向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように調製された。中間層は25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドから調製され、そして外側層は疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、60%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドから調製された。この外側層は向上した耐水性、延長された貯蔵性及び所望の機械特性を提供するように設計された。

【 0 5 6 7 】

PBAT又はPBSAのコンパウンドから調製された内側層を有する三層フィルムは、向上した溶接性を提供するように調製された。中間層は25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドか

ら調製され、そして外側層は疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、60%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドから調製され、それにより、所望の機械特性とともに向上した耐水性を提供した。

【0568】

疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSのコンパウンドから調製された内側層を有し、向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように設計された三層フィルムを調製した。中間層は25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドから調製され、そして外側層は75%のPBS及び25%のPLAのコンパウンドから調製され、それにより、向上した機械特性を提供した。

【0569】

例20：金属化された分解可能なラミネートを用いた、生分解性ポリマーシートの延長された貯蔵寿命、向上した機械特性及び高バリア特性

内側層及び外側層を有する二層フィルムを調製し、ここで、フィルムは内側層がフィルム内部に貯蔵された材料と接触し、一方、外側層が周囲雰囲気と接触するように使用される。内側層は疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSのコンパウンドから調製された。内側層は向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように設計された。外側層は二酸化アルミニウム(A1O_x)により金属化された、25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドのラミネートとして調製され、ラミネート化のための接着剤は生分解性溶媒をベースとするか、又は、無溶媒接着剤であるか、又は、その任意の組み合わせであった。

【0570】

別の二層フィルムは内側層が疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、20%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドであり、それにより、向上した耐水性及び良好な溶接性を提供するように調製された。外側層は二酸化アルミニウム(A1O_x)により金属化された25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドのラミネートとして調製され、ここで、ラミネート化のための接着剤は生分解性溶媒をベースとするか、又は、無溶媒接着剤であるかのいずれかであった。

【0571】

疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSのコンパウンドから調製された内側層を有し、それにより、向上した耐水性及び良好な溶接性を提供する三層フィルムを調製した。中間層は二酸化アルミニウム(A1O_x)により金属化された、25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドのラミネートとして調製され、ここで、ラミネート化のための接着剤は生分解性溶媒をベースとするか、又は、無溶媒接着剤のいずれかであった。外側層は疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、60%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドから調製され、それにより、向上した耐水性及び向上した機械特性を提供した。

【0572】

PBAT又はPBSAのコンパウンドから調製された内側層を有し、それにより、向上した溶接性を有する三層フィルムを調製した。中間層は二酸化アルミニウム(A1O_x)により金属化された、25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドのラミネートとして調製され、ここで、ラミネート化のための接着剤は生分解性溶媒をベースとするか、又は、無溶媒接着剤であった。疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、60%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドから外側層を調製し、それにより、向上した耐水性及び向上した機械特性を提供した。

【0573】

疎水性架橋剤PCL2000-dMAにより架橋された、20%のPCL、40%のPBSA、40%のPBSのコンパウンドから調製された内側層を有し、それにより、向上した耐水性及び良好な溶接性を提供する三層フィルムを調製した。中間層は二酸化アルミニウム(A1O_x)により金属化された、25%のPLA及び75%のPBSAのコンパウンドのラミネートとして調製され、ここで、ラミネート化のための接着剤は生分解性溶媒をベースとするか、又は、無溶媒接着剤であ

り、それにより、向上したバリア特性及び向上した機械特性を提供した。外側層は75%のPBS及び25%のPLAのコンパウンドから調製され、それにより、向上した機械特性を提供した。

【0574】

例21：向上したバリア特性及び向上した機械特性を有するフィルムのための生分解性コンパウンド

40%のPVOH、20%のPCL、20%のPBS及び20%のPBSAを含むコンパウンドを、二官能架橋剤の1%無水マレイン酸(MAH)及びラジカル形成剤の1,1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)(ACHN)を添加して調製した。MAHは酸無水物基のPVOHの2つのヒドロキシル基との縮合により配合プロセスの間に反応した。さらに、ラジカル形成剤は反応しているポリマーと二重結合を反応することによりMAHに結合し、グラフト架橋を形成した。

10

【0575】

75%のPBSA及び25%のPLAを含むコンパウンドを連鎖延長剤として使用される架橋剤の1%メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)とともに調製し、それにより、向上した機械特性を提供した。

【0576】

40%のPVOH、20%のPCL、20%のPBS及び20%のPBSAを含むコンパウンドを、二官能架橋剤である1%wt/wtの無水マレイン酸(MAH)及び0.5%wt/wtのフリーラジカル形成剤である1,1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)(ACHN)、そしてさらに1%wt/wtの連鎖延長剤であるメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)を添加して調製した。MAHは酸無水物基のPVOHの2つのヒドロキシル基との縮合により配合プロセスの間に反応した。さらに、ラジカル形成剤は反応しているポリマーと二重結合を反応することによりMAHに結合し、グラフト架橋を形成した。PVOHの遊離ヒドロキシル基又はポリエステル末端基のさらなる反応はMDIと結合し、ウレタン結合を形成し、それゆえ、高架橋濃度は向上したバリア特性及び向上した機械特性を提供した。

20

【0577】

例22：多官能特性を有する三層シート

31%w/wのPBS、35%w/wのPBSA、12%w/wのPLA、20%w/wのPCL及び2%w/wのポリビニルアルコール(PVOH)のコンパウンドを調製し、ここで、PBS、PBSA、PLA、PCLを、向上したバリア特性及び機械特性を有するシートの疎水性成分として使用し、PCLはより高い疎水性及び長期の貯蔵寿命を提供する。PVOHは架橋したPVOHの隣接層とコンパウンドをさらに反応させるためのヒドロキシルキャリアとして使用され、それゆえ、それをタイ層としても機能させることを可能にする。

30

【0578】

シート21は約31%w/wのPBS、35%w/wのPBSA、12%w/wのPLA、20%w/wのPCL及び2%w/wのPVOHを含むコンパウンドのレイヤ1及び3からなり、そしてレイヤ2は0.5%w/wのMAH又はジイソシアネートなどの架橋剤を用いて架橋された99.5%のPVOHである。

【0579】

レイヤ1及び3のレイヤ2でのPVOHとの組み合わせはOTR及びWVTRの両方に関して最適なバリア特性を提供し、さらに、シートの貯蔵寿命を延長する。さらに、生成された生分解性タイ層はPVOH層の膨潤によるシートの離層を防止する。

40

【0580】

例23：多官能特性を有する五層シート

レイヤ1及び5が約75%のPBSA及び25%のPLAのコンパウンドとして調製された五層シートを調製した。レイヤ2及び4は約31%w/wのPBS、35%w/wのPBSA、12%w/wのPLA、20%w/wのPCL及び2%w/wのポリビニルアルコール(PVOH)のコンパウンドから調製され、ここで、PBS、PBSA、PLA、PCLは向上したバリア特性及び機械特性を有するシートの疎水性成分として使用され、PCLはより高い疎水性及び延長された貯蔵寿命を提供する。PVOHは架橋したPVOHの隣接層とコンパウンドをさらに反応させるためのヒドロキシルキャリアとして使用さ

50

れ、それゆえ、それをタイ層としても機能させることを可能にする。

【 0 5 8 1 】

中間層(レイヤ 3)は0.5%w/w のMAH又はMDIなどの架橋剤を使用して架橋された約99.5%w/wのPVOHから調製された。

【 0 5 8 2 】

レイヤ 2 及び 4 のレイヤ 3 でのほぼ純粋なPVOHとの組み合わせはOTR及びWVTRの両方に関して最適なバリア特性を提供し、さらに、シートの貯蔵寿命を延長する。さらに、生成された生分解性タイ層(レイヤ 2 及び 4)はPVOH層の膨潤によるシートの離層を防止する。

【 0 5 8 3 】

本発明の特定の特徴を本明細書中に例示しそして記載しているが、多くの改変、置換、変更及び等価物はここで当業者に思いつくであろう。それゆえ、添付の特許請求の範囲は本発明の真の趣旨の範囲内に該当するすべてのこのような改変及び変更を網羅することが意図されるものと理解されるべきである。

【 0 5 8 4 】

例 2 4 : 多官能特性を有する七層シート

レイヤ 1 及び 7 が約25%のPCL、55%のPBS及び20%のPLAのコンパウンドとして調製された七層シートは調製された。レイヤ 2 及び 6 は高衝撃性のために100%のPBATである。レイヤ 3 及び 5 は約31%w/wのPBS、35%w/wのPBSA、12%w/wのPLA、20%w/wのPCL及び2%w/wのポリビニルアルコール(PVOH)のコンパウンドから調製され、ここで、PBS、PBSA、PLA、PCLは向上したバリア特性及び機械特性を有するシートの疎水性成分として使用され、PCLはより高い疎水性及び延長された貯蔵寿命を提供する。PVOHは架橋したPVOHの隣接層とコンパウンドをさらに反応させるためのヒドロキシルキャリアとして使用され、それゆえ、それをタイ層としても機能させることを可能にする。

【 0 5 8 5 】

中間層(レイヤ 4)は約70%w/w ~ 90%w/wのPVOH及び1%w/w ~ 30%w/wのPLA又はPBS又はPBSA又はPBAT又はPCLから調製され、その組み合わせは乾燥及び湿潤条件の両方において離層を防止する。

【 0 5 8 6 】

1 及び 7 での超疎水性層と、レイヤ 4 でのPVOHとの組み合わせはそれぞれWVTR及びOTRの両方に関する最適なバリア特性を提供し、さらに、シートの貯蔵寿命を延長する。さらに、生成された生分解性タイ層(レイヤ 3 及び 5)はPVOH層の膨潤により起こりうるシートの離層を防止する。

10

20

30

【図 2 A】

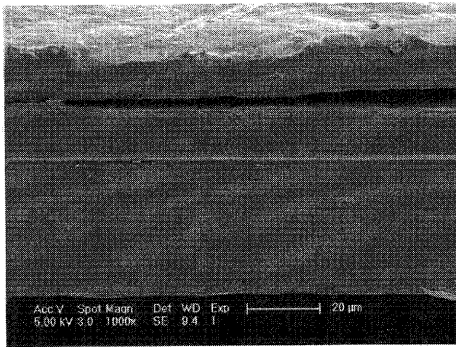


Figure 2A

【図 2 B】

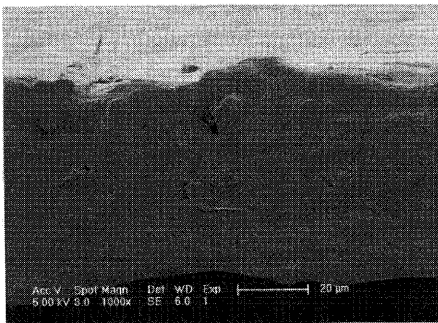


Figure 2B

【図 3】

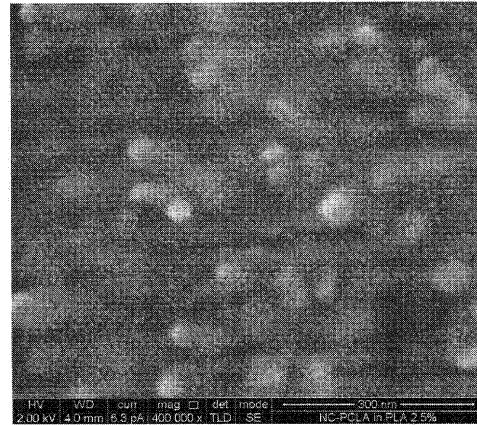


Figure 3

【図 1】

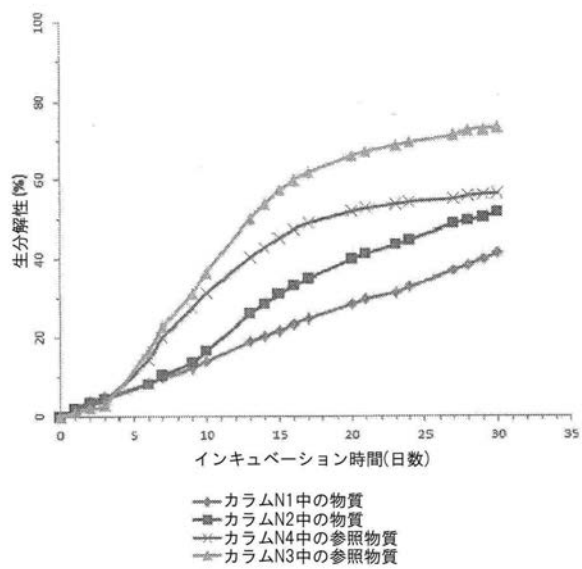


Figure 1

【図 4】

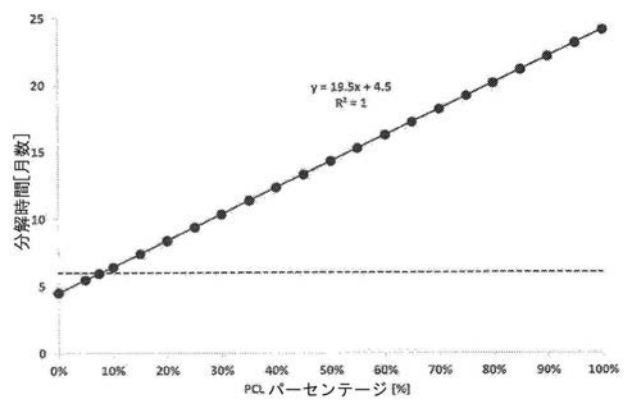


Figure 4

【図5】

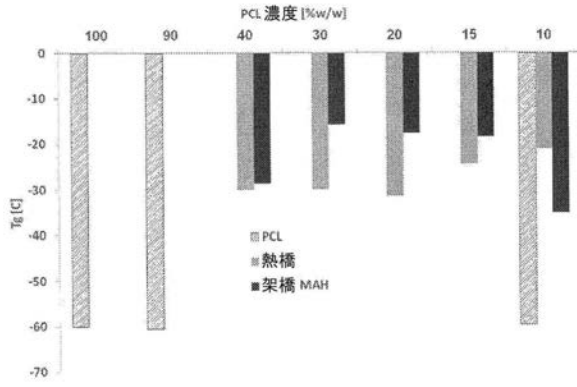


Figure 5

【図6】

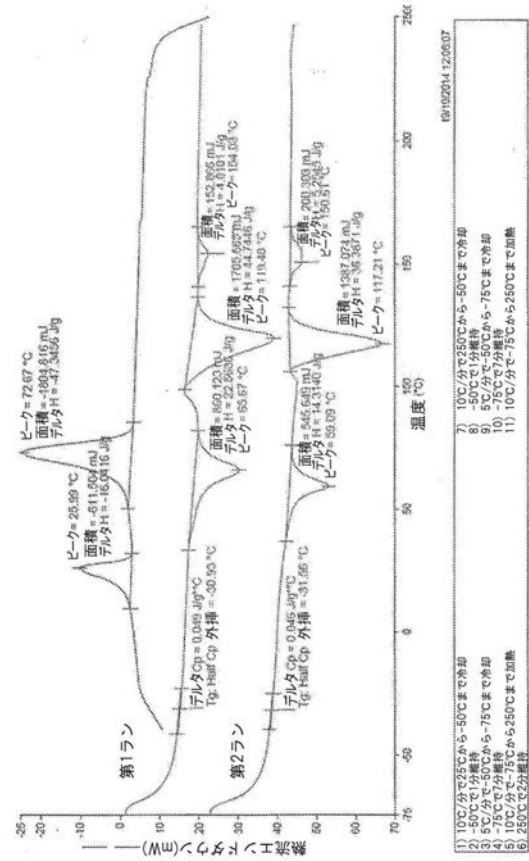


Figure 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IL14/50927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08J 5/18, B65D 65/46, C08L 101/16 (2015.01) CPC - C08J 5/18, B65D 65/46, C08L 101/16 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) IPC(8): C08J 5/18, B65D 65/46, C08L 101/16 (2015.01) CPC: C08J 5/18, B65D 65/46, C08L 101/16 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 practicable, search terms used) PatSeer (US, EP, WO, JP, DE, GB, CN, FR, KR, ES, AU, IN, CA, INPADOC Data); Google Scholar; ProQuest; IP.com; polycaprolactone, polyhydroxyalkanoate, polybutylene succinate, poly lactic acid, polymer, resin, biodegradable, compostable eco friendly, seal window, seal strength		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/088443 A1 (TIPA CORP. LTD) 20 June 2013; paragraphs [0040], [0044], [0076]; claims 14-15	1-4, 8-9, 31
---		5/1-4, 29, 30/1-4
Y		
X	WO 2011/123682 A1 (TORAY PLASTICS (AMERICA), INC.) 06 October 2011; abstract; paragraph [0015]; claims 1, 17	1
X	US 8,513,144 B2 (TING, YPR et al.) 20 August 2013; column 2, lines 61-67, column 3, lines 1-24; claim 1	1
Y	US 7,956,101 B2 (GROSSMAN, RF) 07 June 2011; abstract; column 2, lines 54-62, column 20, lines 15-28	5/1-4, 30/1-4
Y	US 2010/0249332 A1 (FERGUSON, PJ) 30 September 2010; abstract; paragraph [0019]	10/8-9, 28-29
Y	US 2012/0034444 A1 (CHEN, Y et al.) 09 February 2012; paragraphs [0006], [0024]-[0025], [0069]; claim 12	29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 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 29 January 2015 (29.01.2015)		Date of mailing of the international search report 11 FEB 2015
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. 571-273-3201		Authorized officer: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IL14/50927

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.:
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:

3. ☒ Claims Nos.: 6-7, 11-27
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:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying 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.:

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.

フロントページの続き

(81)指定国 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, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100150810

弁理士 武居 良太郎

(74)代理人 100134784

弁理士 中村 和美

(72)発明者 ダフナ ニッセンバウム

イスラエル国, 4 5 9 3 0 0 0 ラモット ハシャビム, ハケレム ストリート 1 3

(72)発明者 タル ニューマン

イスラエル国, 4 5 9 3 0 0 0 ラモット ハシャビム, ハバニム ストリート 7

(72)発明者 ドリ ペレド

イスラエル国, 4 5 3 2 5 7 0 ホッド ハシャロン, ハシャチャー ストリート 2 9

(72)発明者 シャイ ガーティ

イスラエル国, 7 6 3 0 8 2 5 レホボット, レイブ ピンスカー ストリート 1 7

(72)発明者 ニリ コニエチュニー

イスラエル国, 6 9 0 8 0 1 4 テル アビブ, アナトット ストリート 1 4

F ターム(参考) 4F100 AK41A AK41B AK41C AK41D AK41E BA02 BA03 BA04 BA05 JB06A

JB06B JB06C JB06D JC00A JC00B JC00C JC00D JD03 JD04 YY00A

YY00B YY00C YY00D YY00E

4J002 BE02Y BE03Y CF05X CF18W CF18X CF19W CF19X DJ030 GF00 GG01

4J200 AA02 AA28 BA12 BA13 BA14 BA15 BA18 BA20 BA21 CA01

CA02 DA17 DA18 EA13 EA21

【要約の続き】

ミネート層をさらに含むことができる。