

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年11月3日 (03.11.2005)

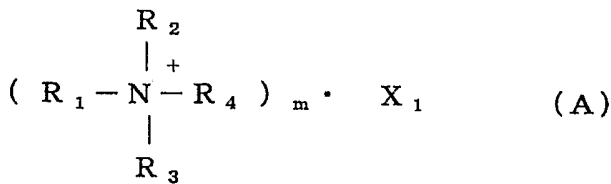
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/103160 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
 - C08K 5/19, 5/55, C08L 67/04 // 101/16
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007849
 - (22) 国際出願日: 2005年4月25日 (25.04.2005)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ: 特願2004-130406 2004年4月26日 (26.04.2004) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦化学工業株式会社 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町6番4号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 五位野 昌也 (GOINO, Masaya) [JP/JP]; 〒2990296 千葉県袖ヶ浦市北袖1-0 東邦化学工業株式会社内 Chiba (JP). 柿田 泰宏 (KAKIDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒2990296 千葉県袖ヶ浦市北袖1-0 東邦化学工業株式会社内 Chiba (JP). 大淵 省二 (OBUCHI, Shoji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 生分解性樹脂組成物



(57) Abstract: A biodegradable resin composition which contains as the compatibilizer a product of reaction of a surfactant represented by the general formula (A) with both a polyhydric alcohol or a modification thereof and boric acid and which can exert, in spite of its being obtained through blending by kneading, excellent antistatic properties and antifogging properties while keeping the molecular weight to such a level that the strength of the molding is satisfactory for practical use: (A) wherein R₁, R₂, R₃ and R₄ are each independently straight-chain or branched alkyl having 1 to 30 carbon atoms, alkenyl, hydroxyalkyl, alkylaryl, arylalkyl, -(A₁O)_f-R_a (wherein A₁ is C₂₋₄ alkylene; f is 1 to 50; and R_a is straight-chain or branched alkyl having 1 to 30 carbon atoms, alkenyl, hydroxyalkyl, or alkylaryl), or the like; X₁ is a structure having both at least one SO₃ group and at least one COOR₇ group; and m is an integer of 1 or above.

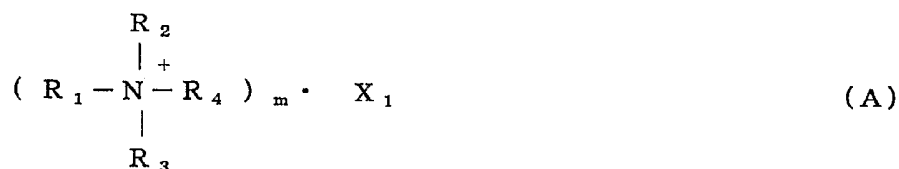
[続葉有]

WO 2005/103160 A1



(57) 要約:

下記一般式 (A) で表わされる界面活性剤と、多価アルコールないしその変成物と硼酸との反応物からなる相容化剤とを含有する、練り込み方式でも成形体の強度を実用上満足できるものにする程度に分子量を維持しつつ優れた帯電防止性及び防曇性を発揮できる生分解性樹脂組成物。



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素数1～30の同一もしくは異なった直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、 $-(A_1O)_fR_a$ 基 (A_1 は炭素数2～4のアルキレン基、 f は1～50、 R_a は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基を示す。)等を示し、

X_1 は SO_3 基及び $COOR_7$ 基をそれぞれ少なくとも1つを有する構造を示し、 m は1以上の整数を示す。]

明 細 書

生分解性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、分子量を保持しつつ優れた帯電防止性及び防曇性等の特徴を付与した生分解性を有する樹脂組成物、特に植物由来の再生可能資源であるポリ乳酸系樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 石油等化石資源を原料とするポリプロピレン、ポリエチレン或いはポリ塩化ビニル等のプラスチックは、食品包装用フィルム、電化製品、工業資材等に形を変え、我々の生活には欠かせない非常に重要なものである。しかしながら、このようなプラスチックは生分解性がない為に、不必要となった後は自然界に半永久的に残り続け、生態系に大きな影響を及ぼし、様々な面で環境破壊に通じていることは周知の事実である。
- [0003] このような状況のもと、注目されているのが生分解性樹脂であり、中でも生分解性を有さない化石資源由来のプラスチックからの転換が図られているのが、植物を原料とする、即ち植物由来の生分解性樹脂である。特に近年注目されているのが、生産量も飛躍的に増大しているポリ乳酸系樹脂である。ポリ乳酸系樹脂が注目されている要因としては、限りある化石資源を節約し、徹底的に再資源化する物質循環型システムが掲げられている社会背景の中で、化石資源を原料とする各種プラスチックが循環型システムから大きく外れている一方、トウモロコシ或いはジャガイモ等の植物より得られた糖又はそれらを発酵して得られる乳酸から合成されるポリ乳酸が再資源化する物質循環型システムを構築できるものとして期待されているからである。
- [0004] ポリ乳酸系樹脂の原料は再生可能な資源であるトウモロコシ或いはジャガイモ等の穀物より得られた糖又はそれらを発酵して得られる乳酸から合成され、更に不要になったポリ乳酸系樹脂は自然環境下において容易に加水分解され、及び微生物により分解した後、最終的に水と炭酸ガスになる。
- [0005] ポリ乳酸系樹脂等の生分解性樹脂からなるフィルム及びシート等の樹脂成形体は、従来のプラスチックと同等の性能を示すことも知られている。中でもポリ乳酸系樹脂

は非常に高い透明性を有しており、透明性を重視する包装用途に大いに利用できる。又水蒸気透過性は従来のOPP或いはOPSフィルム以上の性能があり、これらのフィルムの代替できる期待もある。

- [0006] しかしながら、いくつもの利点を有し、フィルム、シート等の成形体に活用可能な生分解性樹脂にも、一般的な樹脂と同様に樹脂特有の電気絶縁性を有していることから非常に帯電し易く、印刷時でのインキのハジキ、内容物を梱包する際の飛散、或いは製品に埃が付着し外観を損ねる等、帯電による多くの問題がある。
- [0007] 更に食品包装用フィルムには、包装された食品の外観が見えることが必要とされているが、食品から発生する水蒸気によりフィルム表面が水滴により曇ってしまうなどプラスチック特有の親水性の低さからくる問題もある。
- [0008] このような問題を解決する手段として、界面活性剤を予め樹脂に添加する練り込み方式がある。練り込み方式は、成形後に界面活性剤が成形体の内部から表面に滲み出し(ブリードアウト)、界面活性剤層が形成されることで帯電防止性及び防曇性等の性能が発現する。更に表面の界面活性剤を拭き取っても、樹脂内部の界面活性剤が再びブリードアウトすることで効果が回復し、ある程度の持続性も有する。このように練り込み方式は、界面活性剤が樹脂からブリードアウトすることで性能を発現させているが、このブリードアウトの度合いは結晶化度や結晶の配向状態といった樹脂の結晶性と、樹脂と界面活性剤との相容性に大きく依存すると言われ、特に樹脂の結晶性と界面活性剤の相容性は樹脂の外観にも大きな影響を及ぼす。
- [0009] 特許文献1では、ポリ乳酸樹脂に多価アルコール及びその脂肪酸エステルを含有させ帯電防止性のあるフィルム及びシートを提供することが示されている。特許文献2では、ポリ乳酸にグリセリン脂肪酸エステルからなるノニオン界面活性剤を含有させ帯電防止性を付与させることが示されている。特許文献3では、生分解性樹脂であるカプロラクトン系樹脂中に、グリセリン脂肪酸エステルを含むノニオン界面活性剤を含有させることで帯電防止性を付与させることが示されている。更に特許文献4ではアニオン界面活性剤のアルキルスルホン酸塩と多価アルコールや脂肪酸アルキロールアミド配合物を含有させることで、アルキルスルホン酸塩による透明性の悪化を抑え帯電防止性を発現させている。しかしながらこれらの技術では実用的な帯電防止性

を有するまでには及ばず、又樹脂との相容性が不適當な界面活性剤は、樹脂の外観にも顕著に影響を及ぼし、特に透明性に特徴のあるポリ乳酸では透明性を大きく阻害する。

特許文献1:特開平9-221587号公報(第1-9頁)

特許文献2:特開平10-36650号公報(第1-14頁)

特許文献3:特開平14-60603号公報(第1-5頁)

特許文献4:特開平15-261757号公報(第1-6頁)

特許文献5:特開平9-278936号公報(第1-14頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、このような状況のもと、練り込み方式でも成形体の強度を実用上満足できるものにする程度に分子量を維持しつつ優れた帯電防止性及び防曇性を発揮できる生分解性樹脂組成物を提供することにある。

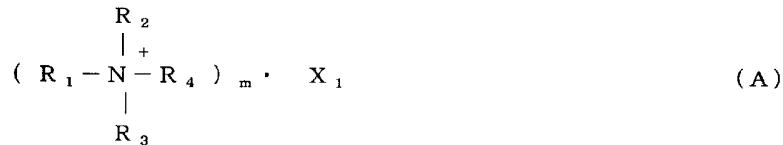
課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは上記課題を解決する為に鋭意研究した結果、 SO_3^- 基及びCOOR基をそれぞれ少なくとも1つ有する対イオンを持つ界面活性剤を生分解性樹脂に含有させたところ、分子量を維持しつつ帯電防止性及び防曇性に優れた生分解性樹脂組成物が得られることを見出した。

すなわち本発明は、下記一般式(A)で表わされる界面活性剤を含有する生分解性樹脂組成物、又は該界面活性剤と、一価アルコール、アルキルフェノール及び多価アルコール、例えばグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、シヨ糖からなる群より選択される1種または2種以上(以下、アルコール類bとする)と硼酸との反応物、アルコール類b及び脂肪酸から誘導される脂肪酸エステルと硼酸との反応物、アルコール類bのアルキレンオキサイド付加物と硼酸との反応物、アルコール類bのアルキレンオキサイド付加物及び脂肪酸から誘導される脂肪酸エステルと硼酸との反応物から選ばれる少なくとも1種類の相容化剤を界面活性剤:相容化剤=90重量%~10重量%:10重量%~90重量%の割合で含有する生分解性

樹脂組成物である。

[化1]



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素数1～30の同一もしくは異なった直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリーール基、アリーールアルキル基、 $-(A_1O)_f-R_a$ 基(式中、 A_1 は炭素数2～4のアルキレン基を示し、 f は1～50であり、 R_a は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリーール基を示す。)、又は下記一般式(A')]



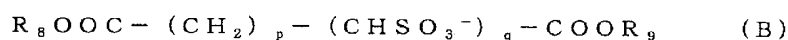
(式中、 R_5 は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はアルキルアリーール基を示し、 R_6 は炭素数1～30のアルキレン基を示し、 X_2 は $-C(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-O-$ を示す。)を示し、

X_1 は SO_3^- 基及び $COOR_7$ 基{式中、 R_7 は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリーール基、又は $-(A_2O)_g-R_b$ 基(式中、 A_2 は炭素数2～4のアルキレン基、 g は1～50、 R_b は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリーール基を示す。)を示す。}のいずれかを少なくとも1つ有する構造を示し、

m は1以上の整数を示す。]

[0012] 本発明の好ましい態様は、 X_1 が下記一般式(B)で表される上記の生分解性樹脂組成物である。

[化2]



[式中、 R_8 、 R_9 は同一もしくは異なった炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキ

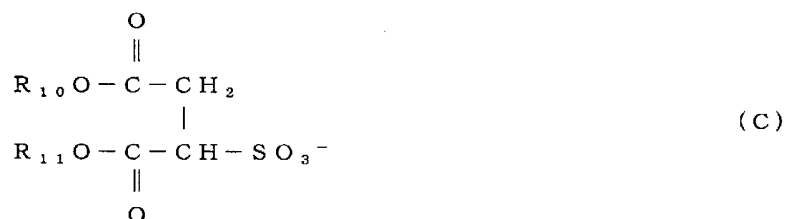
ル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリアル基、 $-(A_3)_h-O-R_c$ 基(式中、 A_3 は炭素数2~4のアルキレン基、 h は1~50、 R_c は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリアル基を示す。)、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムを示し(但し、 R_8 と R_9 は共に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムであることはない。)、

p 、 q はそれぞれ1以上の整数であつて、 $p+q=2$ 以上の整数を示し、

CH_2 基、 $CHSO_3^-$ 基の配列形態はランダムもしくはブロックでもよい。]

[0013] 本発明のさらに好ましい態様は、 X_1 が下記一般式(C)で表される上記の生分解性樹脂組成物である。

[化3]



[式中、 R_{10} 、 R_{11} は同一もしくは異なった炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリアル基、 $-(A_4)_i-O-R_d$ 基(式中、 A_4 は炭素数2~4のアルキレン基、 i は1~50、 R_d は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はアルキルアリアル基を示す。)、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムを示す(但し、 R_{10} と R_{11} は共に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムであることはない。)。]

発明の効果

[0014] 本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物を含有する生分解性樹脂は、優れた帯電防止性及び防曇性を発揮することができる。又、公知の界面活性剤を含有する生分解性樹脂と比較して、その分子量保持率が飛躍的に向上するため、それよりなるフィルム又はシート成形品、射出成形体、フィラメント、不織布、ボトル成形体、ヤー

ン等の成形体の強度は十分満足できるものとなり、(食品)包装資材、農業用、土木・建築用、水産用の資材、コンポスト資材等の広範囲における資材として好適に使用し得る。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、上記一般式(A)で表される界面活性剤又は該界面活性剤と上記相容化剤からなる界面活性剤組成物を含む帯電防止性と防曇性に優れた生分解性樹脂組成物に関する。

[0016] 以下、本発明の界面活性剤の好ましい形態について説明する。

上記一般式(A)、(B)及び(C)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一もしくは異なった炭素数1~30のアルキル基等であるが、これらのうち少なくとも1つについては、界面活性剤の耐熱性を向上させる点で炭素数12~22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、 $-(AO)_k-R_a$ 基、又は上記一般式(A')が好ましい。

$-(A_1 \sim O)_f \sim R_a \sim$ 基において、 $A_1 \sim$ は炭素数2~4のアルキレン基であるが、エチレン基、プロピレン基が好ましい。 $f \sim i$ は1~50であるが、1~10が好ましく、また $R_a \sim$ は炭素数1~30のアルキル基等であるが、1~22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基が好ましい。

[0017] 上記一般式(A')において、 R_5 は炭素数1~30のアルキル基等であるが、炭素数1~24が好ましく、特に炭素数12~22のアルキル基、アルケニル基が好ましい。

R_6 は炭素数1~30のアルキレン基であるが、炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

X_2 としては前記のものうち $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、又は $-OC(=O)-$ が好ましく、 $-C(=O)NH-$ が更に好ましい。

X_1 における $COOR_7$ 基の R_7 は炭素数1~30のアルキル基等であるが、炭素数1~24が好ましく、特に炭素数12~22のアルキル基、アルケニル基が好ましい。

m は1以上の整数を示し、カチオン部に対するアニオン部内の価数が等しくなるような整数であれば好ましいが、特に限定されるものではない。好ましくは $m=1 \sim 10$ が

よい。

- [0018] 上記一般式(B)において、p、qはそれぞれ1以上の整数であつて、 $p+q=2$ 以上の整数を示す。整数の上限に特に制限はないが、好ましくは $p=1\sim 10$ 、 $q=1\sim 10$ がよい。

CH_2 基、 CHSO_3^- 基の配列形態はランダムもしくはブロックでも効果発現に対して特に問題はない。

上記一般式(B)及び(C)において R_8 と R_9 、 R_{10} と R_{11} はそれぞれ同一もしくは異なつた炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアール基、 $-(\text{A}_3, 4\text{O})_{\text{h i}}$ 、 $-\text{R}_{\text{c d}}$ 基、水素原子(解離状態即ち COO^- も含む)、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウムであるが、好ましくは炭素数1~24のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルカリ金属(但し双方ともに水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウムから選ばれる1種または2種以上であることはない)が良い。

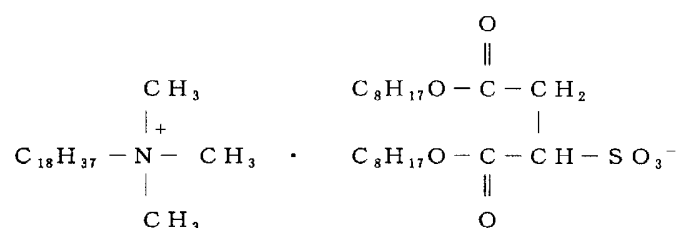
アルカリ金属及びアルカリ土類金属には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等、アンモニウムには狭義のアンモニウムの他、ジエタノールアンモニウム、アルキルジエタノールアンモニウム等の有機アンモニウムも含まれ、またホスホニウムには狭義のホスホニウムの他、テトラアルキルホスホニウム等の有機ホスホニウムも含まれるが、特に好ましいのはナトリウムが良い。

- [0019] 本発明の界面活性剤の合成は公知の方法で得ることができる。例えば(1)アミンをジオクチルスルホコハク酸メチル、ジオクチルポリオキシエチレンスルホコハク酸メチル等スルホコハク酸エステルにて直接4級化する方法、或いは(2)アミンをメチルクロライド、メチルブロマイド、メチル硫酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の4級化剤にて第4級アンモニウム塩にした後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジポリオキシエチレンオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の SO_3^- 基及び COOR 基を有するスルホコハク酸エステル塩系アニオン界面活性剤と塩交換し、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を除去して得る方法等が挙げることができるが特にこれに限定されるものではない。これらの方法のうち、反応後に原料が残存して生分解性樹脂を分解させてしまうおそれがより低い後者の方法が好ましい。

[0020] 本発明の好ましい界面活性剤として下記の界面活性剤が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

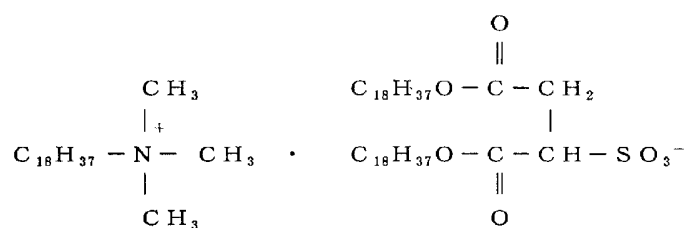
界面活性剤(1)

[化4]



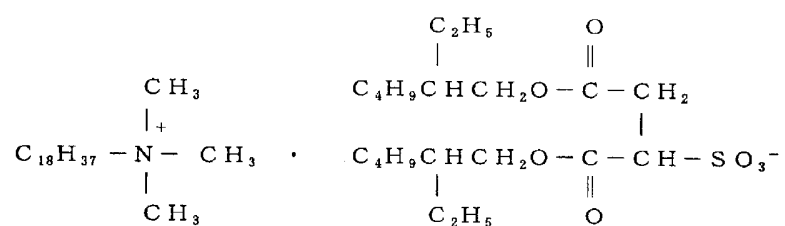
界面活性剤(2)

[化5]



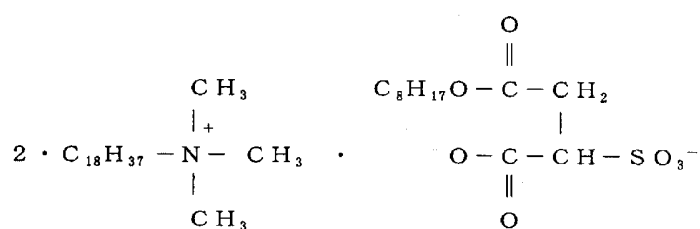
界面活性剤(3)

[化6]



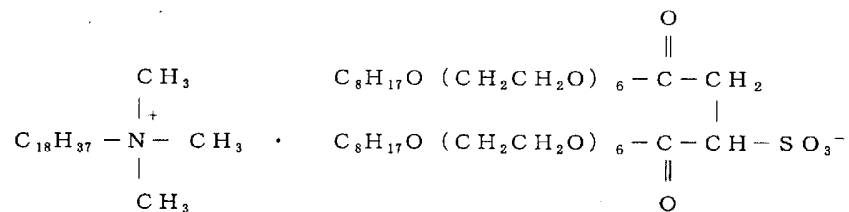
界面活性剤(4)

[化7]



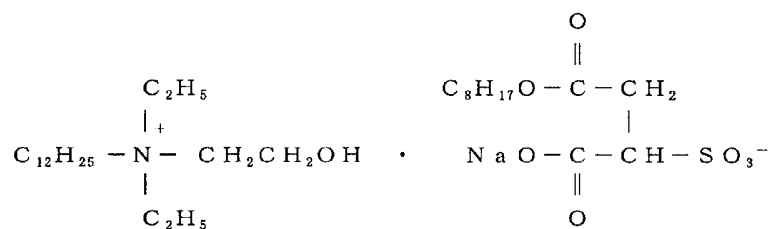
界面活性剂(5)

[化8]



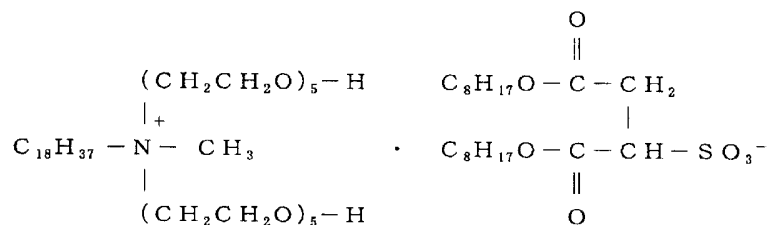
界面活性剂(6)

[化9]



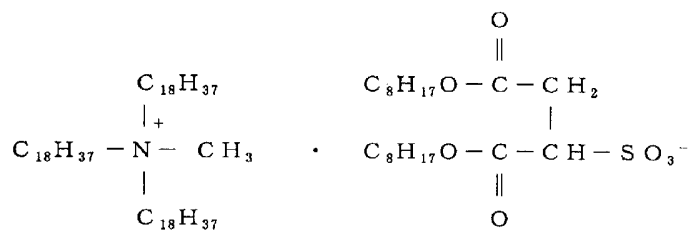
界面活性剂(7)

[化10]



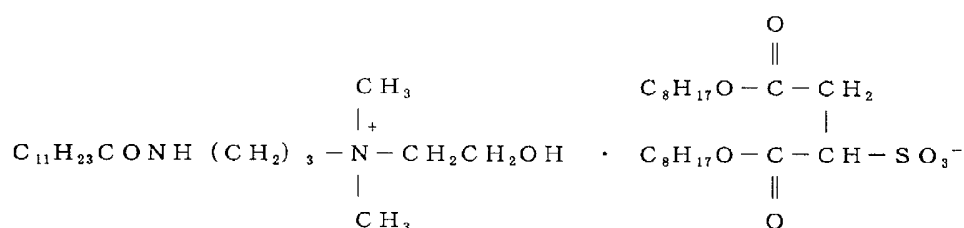
界面活性剂(8)

[化11]



界面活性剂(9)

[化12]



- [0021] 生分解性樹脂に対する本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物の含有量は0.05重量%～10.0重量%が好ましく、より好ましくは0.1重量%～5.0重量%であり、更に好ましくは0.5重量%～2.0重量%である。本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物の含有量に比例して帯電防止性は向上するが、10.0重量%を超えても帯電防止性に大きな向上はなく、むしろ過剰添加によるコスト高、及び生分解性樹脂の機械的物性に影響をもたらす場合がある。
- [0022] 本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物は、生分解性樹脂の水分による加水分解を防止する為に、予め乾燥させることが望ましい。好ましくは本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物内の水分量が1.0重量%以下である。
- [0023] 本発明の界面活性剤は、単独でも生分解性樹脂に使用することができるが、本発明の目的を損なわない範囲で、必要により本発明以外の公知のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤を単独或いは2種以上併用させても良い。
- [0024] 本発明の界面活性剤は、本発明の目的とする帯電防止性及び防曇性を付与させる為に、プラスチック製品表面に塗布する方法でも使用することもできる。使用の際は本発明の界面活性剤をエタノール、イソプロピルアルコールなどの溶媒で約50～100倍に希釈し、噴霧器又はバーコーター等で塗布する方法などの公知効用の方法が挙げられるが、その方法に特に制限はない。
- [0025] 以下、本発明に係わる生分解性樹脂について説明する。

本発明に用いられる生分解性樹脂は、例えばヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも1種又は2種以上からなる脂肪族ポリエステルや芳香族ポリエ

ステルであって、生分解性を有する熱可塑性樹脂である。

ホモポリマー、コポリマー（ランダム、ブロック、櫛型など）の形態をとる事もできる。例えば、後述するポリ乳酸系樹脂、ポリエチレンサクシネート系樹脂、ポリエチレンサクシネートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネート系樹脂、ポリブチレンサクシネートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネートカーボネート系樹脂、ポリエチレンカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレートアジペート系樹脂、ポリブチレンサクシネートテレフタレート系樹脂、ポリブチレンアジペートテレフタレート系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリグリコール酸系樹脂等が挙げられる。

特に、後述するポリ乳酸系樹脂更にはポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンテレフタレートアジペート、ポリエチレンテレフタレートアジペートは、既に市販されており安価且つ容易に入手可能で好ましい。

これらを構成する単量体単位は化学修飾されていてもよく、異種の単量体の共重合物であってもよい。又、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸等の多価カルボン酸、酢酸セルロース、エチルセルロース等の多糖類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコールのうち1種又は2種以上と上記樹脂を構成する単量体の混合物との共重合体であってもよい。更に本発明の目的を阻害しない範囲で、例えばデンプン系樹脂、キトサン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂や石油系樹脂を配合しても構わない。

[0026] 本発明に用いる生分解性樹脂の分子量は、重量平均分子量(Mw)で、6万～100万が好ましく、8万～50万が更に好ましく、10万～30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量(Mw)が6万より小さい場合、樹脂組成物を成形加工して得られた成形体の機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を越える場合、成形加工時の熔融粘度が極端に高くなり取扱い困難となったり、製造上不経済となったりする場合がある。

[0027] 分子量分布(Mw/Mn)も同様、実質的に成形加工が可能で、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には1.5～8が良く、2～6がより好ましく、2～5が最も好ましい。

[0028] 本発明においてポリ乳酸系樹脂は、乳酸単位を50重量%以上、好ましくは75重量%以上を含有する重合体を主成分とする重合体組成物を意味するものであり、原料に用いられる乳酸類としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物又は乳酸の環状2量体であるラクタイドを使用することができる。また、ポリエチレンサクシネート系樹脂とは、エチレンサクシネート単位を50重量%以上、好ましくは75重量%以上を含有する重合体を主成分とする重合体組成物を意味するものであり、先に列記した他の生分解性樹脂についても同様である。

[0029] [ポリ乳酸系樹脂中の乳酸単位の構成割合]

ポリ乳酸系樹脂中の乳酸単位の構成としては、L-乳酸、D-乳酸及びこれらの混合物があるが、その用途によって適宜選択することができる。ポリ乳酸系樹脂として、ポリ乳酸を用いる場合は、L-乳酸が主成分の場合は、D-乳酸:L-乳酸=1:99~30:70であることが好ましい。又、D-乳酸とL-乳酸の構成割合が異なる2種類以上のポリ乳酸をブレンドすることも可能である。逆にD-乳酸が主成分の場合は、L-乳酸:D-乳酸=1:99~30:70であることが好ましく、D-乳酸とL-乳酸の構成割合が異なる2種類以上のポリ乳酸をブレンドすることも可能である。

[0030] 本発明の目的を損なわない範囲において、その他の成分として乳酸以外の炭素数2~10の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、又は脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオールなどからなるもの、又テレフタル酸などの芳香族化合物を含有するものであっても良い。これらを主成分とするホモポリマー、コポリマーならびにこれらの混合物を含んでもよい。又本発明の物性を著しく損なわない範囲で他の樹脂を混合してもよい。

[0031] 本発明に用いる生分解性樹脂の製造方法は、公知の方法が用いられる。

例えば、本発明で好ましく用いられるポリ乳酸系樹脂の場合、乳酸を直接脱水縮重合する方法、或いは乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合する方法等、公知の方法が用いられるが、これに限定されるものではない。ポリ乳酸系樹脂の製造方法としては公知公用の方法を用いることができる。例えば、

(1) 乳酸又は乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水縮重合する方法(例えば米国特許5, 310, 865号に示されている製造方法)

(2) 乳酸の環状二量体(ラクタイド)を熔融重合する開環重合法(例えば米国特許2,

758, 987号に開示されている製造方法)

(3) 乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体、例えばラクタイドやグリコライドと ϵ -カプロラク톤を、触媒の存在下、熔融重合する開環重合法(例えば米国特許4, 057, 537号に開示されている製造方法)

(4) 乳酸、脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法(例えば米国特許5, 428, 126号に開示されている製造方法)

(5) ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法(例えば欧州特許公報0712880 A2号に開示されている製造方法)

(6) 乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行う事によりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で固相重合を行う方法

等を挙げることができるが、その製造方法には特に限定されない。又少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤(高分子鎖延長剤)を用いて分子量を上げてよい。

[0032] 本発明の生分解性樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で可塑剤、相容化剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、無機フィラー等の各種添加剤、改質剤、充填剤を付加成分として添加することができる。

[0033] 本発明の生分解性樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で先に例示した生分解性樹脂以外の樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン或いはポリ塩化ビニル等の化石資源を原料とする樹脂を付加成分として混合することができる。

[0034] 生分解性樹脂を加熱加工するにあたり、水分による加水分解を抑制する為に乾燥する事が好ましい。

[0035] 本発明の界面活性剤又は界面活性剤組成物の添加方法は、公知の方法を用いることができる。通常、パウダー状あるいはペレット状の生分解性樹脂に界面活性剤又は界面活性剤組成物をリボンブレンダーなどで混合した後、単軸押出機や2軸押出機で組成物を押し出しペレット化して成形に供せられる。

例えば(1)前記方法にて得られたペレットを成形機に供給する方法、(2)生分解性樹脂のペレットを2軸押出機で熔融混練する際に界面活性剤又は界面活性剤組成物を同時にフィードしながら熔融混練し、成形機に供給する方法、(3)界面活性剤又は界面活性剤組成物を高濃度に含有した生分解性樹脂組成物(マスターバッチ)を一旦製造し、この生分解性樹脂組成物を改質用のマスターバッチとして使用し、このマスターバッチを生分解性樹脂のペレットに希釈混合して成形機に供給する方法などが挙げられる。

[0036] 上記(3)のマスターバッチ方式は経済性の点で好都合であることから採用される場合が多く、改質用のマスターバッチの希釈倍率は、マスターバッチ中の界面活性剤又は界面活性剤組成物の濃度によって変わるが、通常2~50倍、好ましくは3~40倍、より好ましくは5~30倍、さら好ましくは7~30倍である。この範囲では界面活性剤が均一に分散するので好適に採用できる。

[0037] 高濃度のマスターバッチを製造する際は、生分解性樹脂と界面活性剤との相容性を向上させる相容化剤を用いる事が好ましく、生分解性樹脂と界面活性剤を熔融混練する際に、相容化剤を添加すると高濃度に熔融混練する事が可能となり、得られたペレットの保存安定性が向上する、などの効果がある。

[0038] 以下、本発明の相容化剤の好ましい形態について説明する。

本発明で用いられる相容化剤とは、一価アルコール、アルキルフェノール及び多価アルコール、例えばグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ショ糖等からなる群より選択される1種または2種以上(以下、アルコール類bとする)と硼酸との反応物、アルコール類b及び脂肪酸から誘導される脂肪酸エステルと硼酸との反応物、アルコール類bのアルキレンオキサイド付加物と硼酸との反応物、アルコール類bのアルキレンオキサイド付加物及び脂肪酸から誘導される脂肪酸エステルと硼酸との反応物から選ばれる少なくとも1種類の化合物を示すが、例えば、高級アルコール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、アルキルフェノール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、グリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ジグリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリグリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ソル

ビトール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ソルビタン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、トリメチロールプロパン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、シヨ糖脂肪酸エステルと硼酸との反応物、クエン酸脂肪酸エステルと硼酸との反応物等のエステル型化合物と硼酸との反応物、ポリアルキレングリコールと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレングリセリンエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンジグリセリンエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンソルビトールエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンソルビタンエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンペンタエリスリトールエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレントリメチロールプロパンエーテルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンシヨ糖エーテルと硼酸との反応物等のエーテル型化合物と硼酸との反応物、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンジグリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンポリグリセリン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンペンタエリスリトール脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレントリメチロールプロパン脂肪酸エステルと硼酸との反応物、ポリオキシアルキレンシヨ糖脂肪酸エステルと硼酸との反応物等のエステル・エーテル型化合物と硼酸との反応物が挙げられる。

[0039] 上記相容化剤は、一価アルコール、アルキルフェノール及び多価アルコール、例えばグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、シヨ糖等からの誘導体であるが、好ましくはグリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、ソルビタンが良い。更にこれらは1種のみ使用しても、または2種以上を組み合わせ使用しても構

わない。

- [0040] 上記相容化剤における脂肪酸エステルと硼酸との反応物及びアルキレンオキサイド付加物の脂肪酸エステルと硼酸との反応物は、炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルケニル基を有する脂肪酸及び脂肪酸誘導体より公知の方法で合成できるが、耐熱性を向上させる点で炭素数12～22の直鎖のアルキル基、アルケニル基を有することが好ましい。
- [0041] 上記相容化剤におけるアルキレンオキサイド付加物と硼酸との反応物及びアルキレンオキサイド付加物の脂肪酸エステルと硼酸との反応物におけるアルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが好ましい。アルキレンオキサイド付加モル数に特に限定はないが、好ましくは1モル～50モル、更にこの好ましくは10モル～30モルが良い。
- [0042] 上記相容化剤は硼酸との反応物であるが、硼酸の反応モル比は0.1モル～2.0モルが好ましく、より好ましくは0.25モル～1.0モル、更に好ましくは0.5モル～0.7モルが良い。
- [0043] 上記相容化剤におけるアルキレンオキサイド付加物の脂肪酸エステルと硼酸との反応物は、公知の方法で得ることができる。例えば(1)グリセリン、ソルビトール等の多価アルコールを脂肪酸によりエステル化し、そのエステル化合物にアルキレンオキサイドを付加した後に硼酸と反応させて得る方法、(2)多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加させた化合物に脂肪酸でエステル化した後に硼酸と反応させて得る方法が挙げられるが、特に限定されない。具体的には、ソルビトール1モルに対し、1モルのステアリン酸を反応させたエステル化合物に20モルのエチレンオキサイドを付加させることでポリオキシエチレン(20)ソルビトールモノステアレートが得られ、その後1モルの硼酸を反応させるとポリオキシエチレン(20)ソルビトールモノステアレートと硼酸との反応物が得られる。
- [0044] 上記相容化剤として、具体的にステアリンモノステアレートと硼酸との反応物、オクチルフェノールモノステアレートと硼酸との反応物、グリセリンモノラウレートと硼酸との反応物、グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物、グリセリンジステアレートと硼酸との反応物、グリセリンセスキオレートと硼酸との反応物、グリセリンモノヒドロキシステ

アレートと硼酸との反応物、ジグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物、ジグリセリンジオレートと硼酸との反応物、トリグリセリンモノラウレートと硼酸との反応物、デカグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物、エチレングリコールモノステアレートと硼酸との反応物、プロピレングリコールジオレートと硼酸との反応物、ソルビトールモノオレートと硼酸との反応物、ソルビタンモノステアレートと硼酸との反応物、ソルビタンモノオレートと硼酸との反応物、ペンタエリスリトールモノラウレートと硼酸との反応物、トリメチロールプロパンモノステアレートと硼酸との反応物、ショ糖モノステアレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(5)グリセリンと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(3)ジグリセリンと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(5)トリグリセリンと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(2)グリコールと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(3)グリコールと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(5)ソルビトールと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(5)ソルビタンと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(3)ペンタエリスリトールと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(3)トリメチロールプロパンと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(3)ショ糖と硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(20)グリセリンモノラウレートと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(20)グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(20)ジグリセリンモノオレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(5)トリグリセリンジオレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(10)グリコールモノステアレートと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(30)グリコールモノラウレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(10)ソルビトールモノラウレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレートと硼酸との反応物、ポリオキシプロピレン(10)ソルビタンモノラウレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(20)ペンタエリスリトールモノステアレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(10)トリメチロールプロパンモノオレートと硼酸との反応物、ポリオキシエチレン(5)ショ糖ジステアレートと硼酸との反応物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0045] 本発明の上記一般式(A)で表される界面活性剤に相容化剤を配合する場合、その配合量は、界面活性剤組成物に対して10重量%~90重量%が好ましく、より好ましくは25重量%~75重量%、更に好ましくは40重量%~60重量%が良い。10重

量%以下では生分解性樹脂との相容性が低下し、高濃度のマスターバッチ化に適さず、90重量%以上では、帯電防止性が低下する傾向にある。

[0046] このような界面活性剤と相容化剤を配合した界面活性剤組成物を高濃度に含有した生分解性樹脂組成物(マスターバッチ)としては、生分解性樹脂100重量部に対し、界面活性剤組成物を1~100重量部、好ましくは2~50重量部、更に好ましくは5~30重量部よりなる生分解性樹脂組成物が好ましい。マスターバッチと生分解性樹脂との混練にも公知の混練技術を適用することができる。

[0047] [成形体及びその製造法]

本発明に係る生分解性樹脂組成物は、公知公用の成形法に適用できる好適な材料であり、得られる成形体には、特に制限はなく、例えばフィルム・シート、モノフィラメント、繊維や不織布等のマルチフィラメント、射出成形体、ブロー成形体、積層体、発泡体、真空成形体などの熱成形体が挙げられる。

又、本発明に係る生分解性樹脂組成物は、延伸配向結晶化させる際の成形性が良く本発明効果が顕著に現れ、延伸して得られるフィルム・シート、テープヤーン、延伸ブロー成形体、(モノ、マルチ)フィラメントの製造に好適である。

[0048] 本発明に係る生分解性樹脂組成物から得られる成形体の成形方法としては、射出成形法、ブロー成形法(射出延伸ブロー、押出し延伸ブロー、ダイレクトブロー)、バルーン法、インフレーション成形、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、(延伸)押出し成形、紙やアルミとの押出しラミネーション法、異形押出し成形、真空(圧空)成形などの熱成形、熔融紡糸(モノフィラメント、マルチフィラメント、スパンボンド法、メルトブローン法、解繊糸法など)、発泡成形法、圧縮成形法等が挙げられ、何れの方法にも適応できる。

特に、押出し成形、熔融紡糸などの延伸配向結晶化させる工程をとり得る成形法の場合、得られる成形体の強度、耐熱性、耐衝撃性、透明性等の実用強度や外観を改良させる事ができ、より好ましく用いられる。

本発明に係る生分解性樹脂組成物から得られる成形体は、例えば、公知・公用の成形法で得られる成形体を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関して何ら制限はない。

[0049] [用途の具体例]

本発明に係る生分解性樹脂組成物を上記成形方法から得られる、ボトル成形品、フィルム又はシート成形品、中空管、積層体、真空(圧空)成形容器、(モノ、マルチ)ファイラメント、不織布、発泡成形体等の成形体は、例えば、ショッピングバッグ、紙袋、シュリンクフィルム、ゴミ袋、コンポストバッグ、弁当箱、惣菜用容器、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・化粧品用ラップフィルム、おむつ、生理用ナプキン、医薬品用ラップフィルム、製薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、包装用バンド、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フレキシブルディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、テープ、ヤーン、育苗ポット、防水シート、土嚢用袋、建築用フィルム、雑草防止シート、植生ネット、など食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、電機・自動車製造業、農業・土木・水産分野で用いられる資材等の広範囲における材料として好適に使用し得る。

実施例

[0050] 次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1～11、比較例1～4

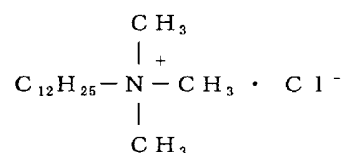
ポリ乳酸樹脂(レイシアH-100:三井化学販売)に対して本発明の界面活性剤(1)～(9)のうちいずれかを下記表1に示した配合量でそれぞれ配合して樹脂組成物を得、ラボプラストミルとローラミキサー(東洋精機製作所製)にて200°Cで溶解混合した前記樹脂組成物をプレス機にて厚さ2mm、縦100mm、横100mmのシート状に成形し、実施例1～11を得た。なお、界面活性剤を配合しないポリ乳酸樹脂を比較例1とし、本発明の界面活性剤の代わりに、下記のノニオン界面活性剤[比較化合物(1)]及び上記一般式(A)内の X_1 が本発明の界面活性剤とは異なるカチオン界面活性剤[比較化合物(2)]及び[比較化合物(3)]を表1に示した配合量でそれぞれ配合したものを比較例2、3及び4とした。

比較化合物(1):ノニオン界面活性剤/グリセリンモノステアレート(東邦化学工業

製 アンステックスMG-100)

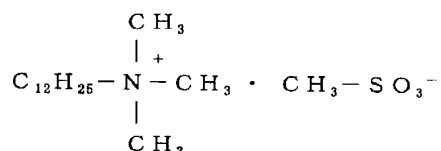
比較化合物(2):カチオン界面活性剤

[化13]



比較化合物(3):カチオン界面活性剤

[化14]



実施例12～20

ポリ乳酸樹脂(レイシアH-100:三井化学販売)に対して、本発明の界面活性剤(1)～(3)と各種相容化剤とをそれぞれ表2に示した配合量で2軸混練押出機(ダイ温度160℃)にて熔融混練し、実施例12～20とした。

[0051] 試験例1

実施例1～11及び比較例1～4のシートを温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿条件下に14日間放置した後、分子量保持率、帯電防止性(表面固有抵抗値、半減期)、防曇性及び透明性を評価した。なお、評価方法は以下のとおりである。評価の結果は表1に示した。

[0052] <評価方法>

シートの性能評価は、具体的に下記の方法によって実施した。

(1)分子量保持率(Mw)

クロマトカラムTSKgel SUPER HZM-M(東ソー製)をクロマトグラフィーSCL-10Avp(島津製作所製)に装着し、溶離液クロロホルム、流速0.6ml/min カラム温度40℃、サンプル濃度0.05重量%、サンプル注入量50μl、検出器RIの条件で

測定を行い、ポリスチレン換算で作製したシートの重量平均分子量を算出した。使用した標準ポリスチレンの重量平均分子量は、1090000、706000、355000、190000、96400、37900、19600、10200、5570、2630、870、500である。尚分子量保持率は、以下の計算法により求めた。

分子量保持率 = 各成形体の重量平均分子量 / 原料ペレットの重量平均分子量 * 100

分子量保持率の評価は下記の基準で評価した。

95%以上 … ○(優)

90%~95% … △(良)

90%未満 … ×(不良)

[0053] (2) 帯電防止性(表面固有抵抗値)

JIS-K-6911に準じ、成形シートの表面固有抵抗値(川口電気製作所製 超絶縁計 P-616)を測定した。数値が小さい程、帯電防止性が優れていることを示す。表面固有抵抗値(Ω)は以下の基準で評価した。

12 以下 … ○(優)

12~13 … △(良)

13 以上 … ×(不良)

[0054] (3) 帯電防止性(半減期)

静電気減衰測定器(シンド静電気製 スタチックオネストメータH0110型)にて成形シートに10kVの電圧を印加し、飽和帯電量の1/2の帯電量になるまでの放電時間(半減期)を測定した。半減期が短い程、帯電防止性が優れていることを示す。半減期(秒)は以下の基準で評価した。

15秒以下 … ○(優)

15秒~120秒 … △(良)

120秒以上 … ×(不良)

[0055] (4) 防曇性(無滴性の評価)

シートの低温及び高温環境下における防曇性を評価した。

低温防曇性:ビーカーに5℃の水を入れた後、生分解性樹脂のシートで蓋をした。外

気温5℃における6時間後のシートの濡れ状態を評価した。

高温防曇性:ビーカーに90℃の水を入れ後、生分解性樹脂のシートで蓋をした。外

気温25℃における30分後のシートの濡れ状態を評価した。

防曇性の評価は下記の基準で評価した。

◎ : 全面に均一に濡れて透明

○ : 半分以上が透明

△ : 半分以上が不透明

× : 完全に不透明

[0056] (5)透明性(ΔHAZE)

HAZE測定装置(東京電色製 HAZEMETER TC-HIHDPK)にて界面活性剤無添加シートのHAZE値との差ΔHAZEで評価した。ΔHAZEが小さい程、界面活性剤無添加シートに近い透明性を示す。

[表1]

	界面活性剂 NO.	配合量 (重量%)	分子量 保持率		帯電防止性			防曇性		透明性 Δ HAZE (%)
			%	表面固有抵抗値 LOG(Ω)	半減期		低温	高温		
					秒					
実施例1	(1)	0.05	○	98.5	△	12.9	△	○	△	0.4
実施例2	(1)	1.0	○	96.2	○	11.2	○	◎	◎	1.5
実施例3	(1)	2.0	○	95.1	○	10.3	○	◎	◎	2.5
実施例4	(2)	1.0	○	95.9	○	11.5	○	◎	◎	1.2
実施例5	(3)	1.0	○	97.5	○	11.6	○	◎	◎	1.4
実施例6	(4)	1.0	○	95.2	○	11.9	○	◎	◎	1.5
実施例7	(5)	1.0	○	98.4	○	11.6	○	◎	◎	1.3
実施例8	(6)	1.0	○	96.1	○	11.9	○	◎	◎	1.5
実施例9	(7)	1.0	○	95.8	○	11.5	○	◎	◎	1.6
実施例10	(8)	1.0	○	98.7	○	11.8	○	◎	◎	1.6
実施例11	(9)	1.0	○	95.6	○	11.7	○	◎	◎	1.2
比較例1	—	0.0	○	98.5	×	14.9	×	×	×	0.0
比較例2	比較化合物(1)	1.0	△	93.2	×	14.3	×	×	×	2.6
比較例3	比較化合物(2)	1.0	×	68.5	×	14.2	×	×	×	3.2
比較例4	比較化合物(3)	1.0	×	89.8	△	12.0	△	△	△	5.5

[0057] 試験例2

溶融混練された実施例12ないし20が2軸混練押出機(ダイ温度160℃)から良好なストランド状態で吐出される界面活性剤組成物の最大配合量(重量%)を確認した。なお、本発明の界面活性剤(1)及び(2)を配合するが、相容化剤を配合しないものをそれぞれ参考例1及び2とし、界面活性剤を配合せずに相容化剤のみを配合したものを参考例3とし、実施例12ないし20と同様に最大配合量(重量%)を確認した。結果を表2に示した。最大配合量が大きいく程、樹脂との相容性が高いことを示す。相容性の評価は下記の基準で評価した。

- : 最大配合量 10重量%以上
- △ : 最大配合量 5重量%~10重量%
- × : 最大配合量 5重量%以下

[表2]

	(A) 界面活性剤 No.	(B) 相容化剤	配合比率(A)/(B) (重量比)	最大配合量 (重量%)	相溶性
実施例 12	(1)	グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物	10/90	20.0	○
実施例 13	(1)	グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物	25/75	15.0	○
実施例 14	(1)	グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物	50/50	10.0	○
実施例 15	(1)	ジグリセリンジステアレートと硼酸との反応物	75/25	7.0	△
実施例 16	(1)	ソルビタンモノステアレートと硼酸との反応物	90/10	5.0	△
実施例 17	(1)	ポリオキシエチレン(5)ソルビタンエーテルと硼酸との反応物	25/75	15.0	○
実施例 18	(1)	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレートと硼酸との反応物	50/50	10.0	○
実施例 19	(2)	グリセリンモノステアレートと硼酸との反応物	25/75	15.0	○
実施例 20	(3)	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレートと硼酸との反応物	50/50	10.0	○
参考例 1	(1)	—	100/0	2.5	×
参考例 2	(2)	—	100/0	2.5	×
参考例 3	—	グリセリンモノステアレート	0/100	25.0	○

[0058] 試験例3

更に、実施例12～20における上記相容化剤を配合した界面活性剤組成物のマスターバッチにポリ乳酸樹脂(レイシアH-100)を表3に示した希釈率でドライブレンドし、ラボプラストミルとローラミキサー(東洋精機製作所製)にて200℃で溶解混合した樹脂をプレス機にて厚さ2mm、縦100mm、横100mmのシート状に成形した。このシートを温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿条件下に14日間放置した後、分子量保持率、帯電防止性(表面固有抵抗値、半減期)、防曇性を評価し、結果を表3に示した。評価方法及び評価基準は上記試験例1の場合と同様である。表3における配合量(重量%)とは、マスターバッチを希釈した後の成形シートに配合される濃度を意味する。

[表3]

	希釈率	配合量 (重量%)	分子量保持率 (%)		帯電防止性			防曇性		
			○	(%)	表面固有抵抗値 LOG (Ω)	半減期(秒)	低温	高温		
実施例 12	1/20	1.0	○	97.2	○	11.9	○	9	○	○
実施例 13	1/15	1.0	○	96.9	○	11.8	○	8	○	◎
実施例 14	1/10	1.0	○	96.7	○	11.4	○	6	◎	◎
実施例 15	1/7.5	1.0	○	96.3	○	11.3	○	5	◎	◎
実施例 16	1/5	1.0	○	96.0	○	11.2	○	4	◎	◎
実施例 17	1/30	0.5	○	98.5	○	11.9	○	9	○	◎
実施例 18	1/20	0.5	○	98.2	○	11.7	○	8	◎	◎
実施例 19	1/7.5	2.0	○	96.2	○	11.4	○	6	◎	◎
実施例 20	1/5	2.0	○	96.0	○	11.1	○	3	◎	◎

[0059] 試験例4

本発明の界面活性剤(1)を配合した各種生分解性樹脂組成物から各種成形方法により成形体を得、その帯電防止性(表面固有抵抗値、半減期)、分子量保持率及び防曇性について評価した。評価方法は試験例3と同様である。

[0060] 実施例21-1(Tダイ押し成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-400(商品名:三井化学(株)販売)]10kg、ポリ乳酸 H-400に界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:25重量%/75重量%)を10重量%熔融混練したペレット 0.5kgをドライブレンドした後、除湿乾燥機を付したTダイ押し機で熔融温度210-230℃にて製膜しシートを得た。このシートの厚みは200 μ mで、分子量保持率は96.8%、表面固有抵抗値は12.3、半減期は10秒であった。次に、このシートを温度70~75℃に設定したオープン中で1分間加熱した後 縦3.0倍、横3.0倍に延伸し、更に150℃に昇温し150℃で1分間熱固定した。得られたフィルムは、厚みは20 μ m、表面固有抵抗値は11.9、半減期は6秒であった。この延伸フィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0061] 実施例21-2(Tダイ押し成形)

生分解性樹脂としてポリブチレンテレフタレートアジペート[Ecoflex(商品名:BAF(株)製)]、Ecoflexに界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:50重量%/50重量%)を10重量%熔融混練したペレットを用いた他は、実施例12-1に準じて行った。得られたEcoflexのシートの厚みは200 μ mで、分子量保持率は95.8%、表面固有抵抗値は12.7、半減期は19秒であった。次に、このシートを温度60~70℃に設定したオープン中で1分間加熱した後 縦3.0倍、横3.0倍に延伸し、更に110℃に昇温し110℃で1分間熱固定した。得られたフィルムは、厚みは20 μ m、表面固有抵抗値は12.1、半減期は7秒であった。この延伸フィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0062] 実施例21-3(Tダイ押し成形)

生分解性樹脂としてポリブチレンサクシネート[ビオノーレ # 1010(商品名:昭和
高分子(株)製)]、ビオノーレに界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステア
レートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:50重量%/50重量%)を10重量%
熔融混練したペレットを用いた他は、実施例12-1に準じて行った。得られたビオノ
ーレのシートの厚みは200 μ mで、分子量保持率は95.1%、表面固有抵抗値は12.
5、半減期は16秒であった。次に、このシートを温度60~70°Cに設定したオープン
中で1分間加熱した後 縦3.0倍、横3.0倍に延伸し、更に110°Cに昇温し110°Cで
1分間熱固定した。得られたフィルムは、厚みは20 μ m、表面固有抵抗値は12.3、
半減期は9秒であった。この延伸フィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高
温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0063] 実施例21-4(Tダイ押し成形)

生分解性樹脂としてポリブチレンサクシネート[GS Pla(商品名:三菱化学(株)製)
]、GS Plaに界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステアレートと硼酸との
反応物との配合品(配合比率:50重量%/50重量%)を10重量%熔融混練したペ
レットを用いた他は、実施例12-1に準じて行った。得られたGS Plaのシートの厚
みは200 μ mで、分子量保持率は96.1%、表面固有抵抗値は11.9、半減期は15
秒であった。次に、このシートを温度60~65°Cに設定したオープン中で1分間加熱
した後 縦3.0倍、横3.0倍に延伸し、更に110°Cに昇温し110°Cで1分間熱固定し
た。得られたフィルムは、厚みは20 μ m、表面固有抵抗値は11.7、半減期は9秒で
あった。この延伸フィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に
全面に均一に濡れて透明であった。

[0064] 実施例22-1(インフレーション成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-100(商品名:三井化学(株)販売)]5.
0kg、ポリブチレンサクシネートアジペート[ビオノーレ # 3001(商品名:昭和高分
子(株)製)]4.0kg、ポリ乳酸 H-100に界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリン
モノステアレートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:25重量%/75重量%)を
15重量%熔融混練したペレット 1.0kgをドライブレンドした後、除湿乾燥機を付した
 ϕ 30mmのインフレ成形機を用い、シリンダー温度150~180°C、ダイス温度165~

175°C、ブローアップ比2.3に設定し、幅225mm、厚み30 μ mのチューブを成形した。得られたフィルムは、分子量保持率は98.1%、表面固有抵抗値は12.4、半減期は22秒であった。このフィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0065] 実施例22-2(インフレーション成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-280(商品名:三井化学(株)販売)]5.0kg、ポリブチレンテレフタレートアジペート[Ecoflex(商品名:BASF(株)製)]4.0kg、H-280に界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:50重量%/50重量%)を15重量%溶融混練したペレット 1.0kgをドライブレンドした他は、実施例13-1に準じて行なった。得られたフィルムは、分子量保持率は97.7%、表面固有抵抗値は12.1、半減期は19秒であった。このフィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0066] 実施例22-3(インフレーション成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-280(商品名:三井化学(株)販売)]5.0kg、ポリブチレンサクシネートアジペート[GSプラ(商品名:三菱化学(株)製)]4.0kg、H-280に界面活性剤(1)と相容化剤としてグリセリンモノステアレートと硼酸との反応物との配合品(配合比率:50重量%/50重量%)を15重量%溶融混練したペレット 1.0kgをドライブレンドした他は、実施例13-1に準じて行なった。得られたフィルムは、分子量保持率は96.9%、表面固有抵抗値は12.5、半減期は22秒であった。このフィルムの防曇性を評価した結果、低温防曇性、高温防曇性共に全面に均一に濡れて透明であった。

[0067] 実施例23(射出成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-100(商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.1kgを混合した後、二軸押出し機にて190~200°Cで溶融混練した。このペレットを除湿乾燥機を付した射出成形機を用い、シリンダー温度140~220°C、ノズル温度170~190°Cにて、30~40°Cに設定した金型内に射出成形し、厚み×縦×横が2×100×100mmの角板を得た。得られた角板の分子量保

持率は97.2%、表面固有抵抗値は12.4、半減期は13秒であった。

[0068] 実施例24 (延伸ブロー成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-100 (商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.05kgを混合した後、二軸押出し機にて190~200°Cで熔融混練した。このペレットを除湿乾燥機を付した射出延伸ブロー成形機にて、シリンダー温度160~220°Cで加熱熔融させ、10~30°Cに設定した金型に射出成形しコールドパリソン、重量40gを得た。得られたパリソンを100°Cに加熱軟化させ後、ボトル形状を有した金型内へ移動し1MPaの圧力エアを吹き込み、縦3.5倍、横3倍にブロー延伸し、口径75mm、高さ100mm、内容積1000mlの円筒形のボトルを得た。得られたボトルの胴体部分を切り取り各物性を測定した。壁面の厚みは200 μ m、分子量保持率は97.3%、表面固有抵抗値は11.9、半減期は8秒であった。

[0069] 実施例25 (紙ラミネーション成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-100 (商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.1kgを混合した後、二軸押出し機にて190~200°Cで熔融混練した。このペレットを除湿乾燥機を付した、幅1300mm、リップ幅0.8mmのTダイが装着された押出機を用いて235°Cにおいて、混練、熔融し、巻取り速度120m/minでクラフト紙(目付け75g/m²)上へ押出した。この時の製膜性は、膜切れする事無く良好であった。得られた紙ラミ品の樹脂層の厚みは20 \pm 2 μ mで厚薄精度も良好で、分子量保持率は95.1%、表面固有抵抗値は12.4、半減期は20秒であった。

[0070] 実施例26 (テープヤーン成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-440 (商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.1kgを混合した後、二軸押出し機にて190~200°Cで熔融混練した。このペレットを除湿乾燥機を付したダイス幅1200m、リップギャップ0.8mmの90mmの押出し機で150~210°Cの温度で製膜し、厚み100 μ mのフィルムを得た。次にフィルムを6mm幅にスリットし、熱版延伸にて温度65~80°Cで6~8倍に延伸した後、100~120°Cの熱版にて熱固定した。得られたテープは、幅=3.5mm、厚み=30 μ m、強度=5.1g/dで、分子量保持率は95.9%、表面固有抵抗値は

12.0、半減期は7秒であった。

[0071] 実施例27(発泡成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-280(商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.1kgを混合した後、二軸押し機にて190~200°Cで熔融混練し、得られたペレットに発泡助剤としてステアリン酸カルシウム(日本油脂製)10g、タルク(富士タルク社製)10gをヘンシュルミキサーでドライブレンドした。除湿乾燥機を付したφ50mmの短軸押し機、フルフライト型スクリュー(L/D=30)、ダイス幅650mm、ランド長10mmのTダイを用いて二酸化炭素を注入しながらシリンダーの温度170~180°C、Tダイ温度の140°Cで発泡成形した。樹脂熔融混練物をスリットより大気中に放出し650mm幅の発泡シートを得た。得られた発泡シートの発泡倍率は6.0倍、セル径100-200μmでセル径のばらつきも見られず良好であった。得られた発泡シートの分子量保持率は96.9%、表面固有抵抗値は12.4、半減期は16秒であった。

[0072] 実施例28(不織布成形)

生分解性樹脂としてポリ乳酸[LACEA H-100(商品名:三井化学(株)販売)]10kgに界面活性剤(1)0.05kgを混合した後、二軸押し機にて190~200°Cで熔融混練し、80°Cで乾燥した。このペレットを210°Cに加熱熔融し、孔径0.35mmの紡糸孔を90孔有する紡糸口金を通して熔融紡糸し、紡糸口金面より1300mm下に設置したエアーサッカを用いて引取り、移動する捕集面上に堆積させてウェブを形成した。この時の引取り速度は約3500m/minであった。次に、得られたウェブを温度80~100°Cに加熱された金属エンボスロールと同温度に加熱された平滑な金属ロールとの間に通し、熱融着させ不織布を得た。得られた不織布の短繊維繊維度は2.5dで、不織布の目付けは30g/m²であった。この不織布の分子量保持率は95.3%、表面固有抵抗値は12.0、半減期は10秒であった。

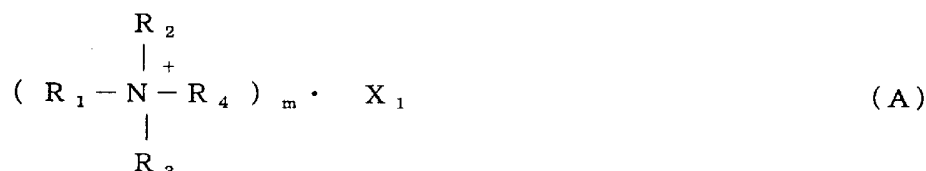
[0073] 上記実施例1~28の結果に示されるように、本発明のある特定の界面活性剤又は界面活性剤組成物を含む生分解性樹脂は、分子量を維持し、且つ優れた帯電防止性及び防曇性を発揮することができる。又、それよりなるフィルム、シート、射出成形体、フィラメント、不織布、ボトル、ヤーン等の成形体は、(食品)包装資材、農業

用、電機・自動車製造業用、土木・建築用、水産用の資材、コンポスト資材等の広範囲における資材として好適に使用し得る。

請求の範囲

[1] 下記一般式(A)で表わされる界面活性剤を含有する生分解性樹脂組成物。

[化1]



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素数1~30の同一もしくは異なった直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、 $-(A_1O)_f-R_a$ 基(式中、 A_1 は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 f は1~50であり、 R_a は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基を示す。)、又は下記一般式(A')



(式中、 R_5 は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、 R_6 は炭素数1~30のアルキレン基を示し、 X_2 は $-C(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-O-$ を示す。)を示し、

X_1 は SO_3^- 基及び $COOR_7$ 基{式中、 R_7 は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基、又は $-(A_2O)_g-R_b$ 基(式中、 A_2 は炭素数2~4のアルキレン基、 g は1~50、 R_b は炭素数1~30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリール基を示す。)を示す。}のいずれかを少なくとも1つ有する構造を示し、

m は1以上の整数を示す。]

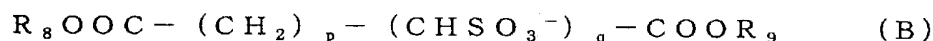
[2] 請求項1記載の一般式(A)で表わされる界面活性剤と、一価アルコール、アルキルフェノール及び多価アルコールからなる群より選択される1種または2種以上(以下、アルコール類**b**とする)と硼酸との反応物、アルコール類**b**及び脂肪酸から誘導される脂肪酸エステルと硼酸との反応物、アルコール類**b**のアルキレンオキサイド付加物と硼酸との反応物、アルコール類**b**のアルキレンオキサイド付加物及び脂肪酸から誘導

される脂肪酸エステルと硼酸との反応物から選ばれる少なくとも1種類の相容化剤を界面活性剤：相容化剤＝90重量％～10重量％：10重量％～90重量％の割合で含有する生分解性樹脂組成物。

[3] 前記多価アルコールは、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びシヨ糖からなる群より選択される請求項2記載の生分解性樹脂組成物。

[4] X_1 が下記一般式(B)で表される請求項1ないし3のうちいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物。

[化2]



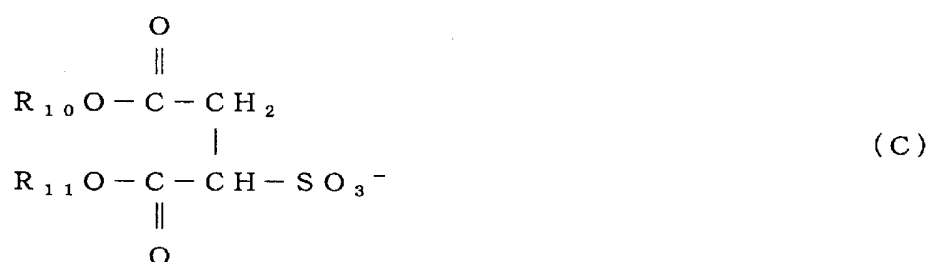
[式中、 R_8 、 R_9 は同一もしくは異なった炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリアル基、 $-(A_3O)_h-R_c$ 基(式中、 A_3 は炭素数2～4のアルキレン基、 h は1～50、 R_c は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアリアル基を示す。)、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムを示し(但し、 R_8 と R_9 は共に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムであることはない。)、

p 、 q はそれぞれ1以上の整数であつて、 $p+q=2$ 以上の整数を示し、

CH_2 基、 $CHSO_3^-$ 基の配列形態はランダムもしくはブロックでもよい。]

[5] X_1 が下記一般式(C)で表される請求項1ないし3のうちいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物。

[化3]



[式中、 R_{10} 、 R_{11} は同一もしくは異なった炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアール基、 $-(\text{A}_4\text{O})_i-\text{R}_d$ 基(式中、 A_4 は炭素数2～4のアルキレン基、 i は1～50、 R_d は炭素数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はアルキルアール基を示す。)、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムを示す(但し、 R_{10} と R_{11} は共に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はホスホニウムであることはない。)。]

- [6] 生分解性樹脂組成物がポリ乳酸系樹脂組成物である請求項1ないし5のうちいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物。
- [7] 請求項1ないし6のうちいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物からなる成形体。
- [8] 成形体がフィルム又はシート成形品である請求項7に記載の樹脂成形体。
- [9] 成形体が、射出成形体である請求項7に記載の樹脂成形体。
- [10] 成形体が、熱成形体である請求項7に記載の樹脂成形体。
- [11] 成形体が、発泡剤を用いて得られる発泡成形体である請求項7に記載の樹脂成形体。
- [12] 成形体が、繊維、モノフィラメント又は不織布の形態にある請求項7に記載の樹脂成形体。
- [13] 成形体が、ヤーンの形態にある請求項7に記載の樹脂成形体。
- [14] 成形体が、他の要素と積層された積層体の形態にある請求項7に記載の樹脂成形体。
- [15] 成形体が、ボトル成形品である請求項7に記載の樹脂成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L101/00, C08K5/19, 5/55, C08L67/04//C08L101/16		
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) Int.Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-15742 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; Par. No. [0035]; examples (Family: none)	1, 6-10
P, X	JP 2005-15741 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1, 6-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 17 June, 2005 (17.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007849

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-36650 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0031] to [0033], [0039], [0040], [0044] to [0045], [0050] to [0054]; examples (Family: none)	1-3,6-15 4-5
Y A	JP 2002-532291 A (Eastman Chemical Co.), 02 October, 2002 (02.10.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0020] to [0025]; examples & US 2002/161082 A1 & WO 00/36005 A1 & EP 1144509 A1	1-3,6-15 4-5
Y A	JP 9-278936 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; examples (Family: none)	1-3,6-15 4-5
Y A	JP 11-310698 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims; examples (Family: none)	1-3,6-15 4-5
Y A	JP 9-208742 A (Chisso Corp.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012]; examples (Family: none)	2-3,6-15 4-5
Y A	JP 9-194628 A (Chisso Corp.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012]; examples (Family: none)	2-3,6-15 4-5

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08K5/19, 5/55, C08L67/04 // C08L101/16</p>														
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2005年													
日本国実用新案登録公報	1996-2005年													
日本国登録実用新案公報	1994-2005年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2005-15742 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0035], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1, 6-10</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2005-15741 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0028], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1, 6-10</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 10-36650 A (三井東圧化学株式会社) 1998.02.10, 特許請求の範囲, [0015], [0031]-[0033], [0039], [0040], [0044]-[0045], [0050]-[0054], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 6-15 4-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	P, X	JP 2005-15742 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0035], 実施例 (ファミリーなし)	1, 6-10	P, X	JP 2005-15741 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0028], 実施例 (ファミリーなし)	1, 6-10	Y A	JP 10-36650 A (三井東圧化学株式会社) 1998.02.10, 特許請求の範囲, [0015], [0031]-[0033], [0039], [0040], [0044]-[0045], [0050]-[0054], 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-15 4-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
P, X	JP 2005-15742 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0035], 実施例 (ファミリーなし)	1, 6-10												
P, X	JP 2005-15741 A (東邦化学工業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, [0028], 実施例 (ファミリーなし)	1, 6-10												
Y A	JP 10-36650 A (三井東圧化学株式会社) 1998.02.10, 特許請求の範囲, [0015], [0031]-[0033], [0039], [0040], [0044]-[0045], [0050]-[0054], 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-15 4-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 17.06.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 05.07.2005</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 富士 良宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4J 8830</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-532291 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2002.10.02, 特許請求の範囲, [0001], [0020]-[0025], 実施例 & US 2002/161082 A1 & WO 00/36005 A1 & EP 1144509 A1	1-3, 6-15 4-5
Y A	JP 9-278936 A (第一工業製薬株式会社) 1997.10.28, 特許請求の範 囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-15 4-5
Y A	JP 11-310698 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999.11.09, 特 許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-15 4-5
Y A	JP 9-208742 A (チッソ株式会社) 1997.08.12, 特許請求の範囲, [0011]-[0012], 実施例 (ファミリーなし)	2-3, 6-15 4-5
Y A	JP 9-194628 A (チッソ株式会社) 1997.07.29, 特許請求の範囲, [0011]-[0012], 実施例 (ファミリーなし)	2-3, 6-15 4-5