

(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2012-504166
(P2012-504166A)

(43) 公表日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(51) Int.Cl.

C08L 67/02 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)

F 1

C08L 67/02
C08L 67/04
C08L 69/00
C08L 25/08
C08L 33/08

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 200
4 L 035

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-528300 (P2011-528300)
(86) (22) 出願日 平成21年9月21日 (2009.9.21)
(85) 翻訳文提出日 平成23年5月2日 (2011.5.2)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2009/062202
(87) 國際公開番号 WO2010/034689
(87) 國際公開日 平成22年4月1日 (2010.4.1)
(31) 優先権主張番号 08165370.1
(32) 優先日 平成20年9月29日 (2008.9.29)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号 08170633.5
(32) 優先日 平成20年12月4日 (2008.12.4)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】生分解性ポリマー混合物

(57) 【要約】

本発明は、i) 脂肪族または脂肪族および芳香族のジカルボン酸および脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとする少なくとも1のポリエステルを、成分i～iiの全質量に対して40～95質量%、ii) ポリアルキレンカーボネート、特にポリプロピレンカーボネートを成分i～iiの全質量に対して5～60質量%、iii) ポリ乳酸、ポリカプロラクトンおよびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される少なくとも1の生分解性ホモポリエステル又はコポリエステルおよび1の無機もしくは有機充填剤を、成分i～iiiの全質量に対して0～60質量%、iv) スチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルをベースとするエポキシ基含有コポリマーを、成分i～iiの全質量に対して0～10質量%、v) 滑剤、アンチブロック剤、帯電防止剤、UV吸収剤、UV安定剤、熱安定剤、染料、顔料、着色剤、可塑剤、肥料および植物保護剤から選択される添加剤を0～15質量%含有する、生分解性ポリマー混合物に関する。本発明はさらに、生分解性ポリマー混合物を製造する方法、成形部材、シートまたは繊維を製造するための生分解性ポリマー混合物の使用、ならびに生分解性ポリマー混合物を含有する成形部材、シートまたは繊維に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性ポリマー混合物であって、

i) 脂肪族または脂肪族および芳香族のジカルボン酸および脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとする少なくとも1のポリエステルを、成分i~iiの全質量に対して40~95質量%、

ii) ポリアルキレンカーボネート、特にポリプロピレンカーボネートを成分i~iiiの全質量に対して5~60質量%、

iii) ポリ乳酸、ポリカプロラクトンおよびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される少なくとも1の生分解性ホモポリエステル又はコポリエステルおよび/または1の無機もしくは有機充填剤を、成分i~iiiの全質量に対して0~60質量%、

iv) スチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルをベースとするエポキシド基含有コポリマーを、成分i~iiiの全質量に対して0~10質量%、

v) 添加剤を0~15質量%

含有する、生分解性ポリマー混合物。

【請求項2】

成分iが、

A)

a1) 少なくとも1の脂肪族の、またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物30~99モル%、

a2) 少なくとも1の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物1~70モル%、および

a3) スルホネート基含有化合物0~5モル%

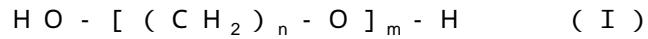
からなり、その際、成分a1)~a3)のモルパーセントは、合計して100%である酸成分、

B) 少なくとも1のC₂~C₁₂-アルカンジオールまたはこれらの混合物からなるジオール成分、

および所望の場合にはさらに

C)

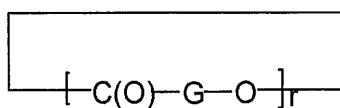
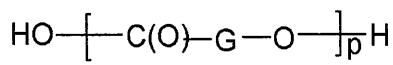
c1) 式I



[式中、nは、2、3または4を表し、かつmは、2~250の整数を表す]の少なくとも1の、エーテル官能基を有するジヒドロキシ化合物、

c2) 式IIaまたはIIb

【化1】



(IIa)

(IIb)

[式中、pは、1~1500の整数を表し、かつrは、1~4の整数を表し、かつGは、フェニレン、-ヒドロキシフェニレン、-(CH₂)_q- (式中、qは、1~5の整数を表す)、-C(R)H-および-C(R)HCH₂ (式中、Rは、メチルまたはエチルを表す)からなる群から選択される基を表す]の少なくとも1のヒドロキカルボン酸、

c3) 少なくとも1のアミノ-C₂~C₁₂-アルカノールまたは少なくとも1のアミノ-C₅~C₁₀-シクロアルカノールまたはこれらの混合物、

c4) 少なくとも1のジアミノ-C₁~C₈-アルカン、

c5) 一般式IIII

10

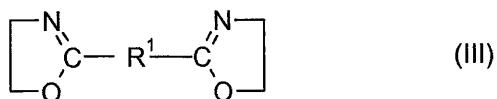
20

30

40

50

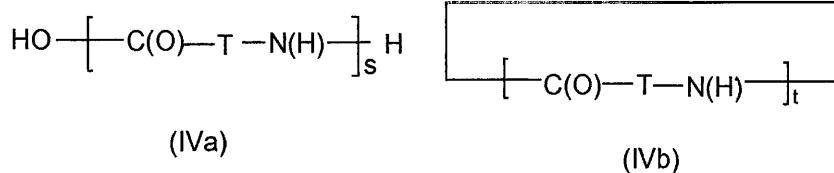
【化2】



[式中、R¹は、単結合、(CH₂)_z-アルキレン基(式中、z=2、3または4を表す)またはフェニレン基を表す]の少なくとも1の2,2-ビスオキサゾリン、c6)天然のアミノ酸、4~6個の炭素原子を有するジカルボン酸と、4~10個の炭素原子を有するジアミンとの重縮合により得られるポリアミド、式IVaおよびIVb

【化3】

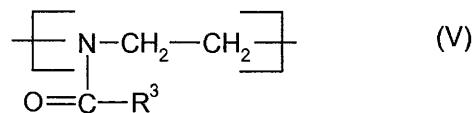
10



[式中、sは、1~1500の整数を表し、かつtは、1~4の整数を表し、かつTは、フェニレン、-(CH₂)_u-(式中、uは1~12の整数を表す)、-C(R²)H-および-C(R²)HCH₂(式中、R²は、メチルまたはエチルを表す)]の化合物、および繰り返し単位V

20

【化4】



[式中、R³は、水素、C₁~C₆-アルキル、C₅~C₈-シクロアルキル、非置換の、もしくはC₁~C₄-アルキル基により3回まで置換されたフェニルを表すか、またはテトラヒドロフリルを表す]を有するポリオキサゾリン、

またはc1)~c6)からなる混合物

から選択される成分、および

30

D)

d1)エステル形成可能な基を少なくとも3つ有する化合物、

d2)ジイソシアネートまたはポリイソシアネート、

d3)ジエポキシドまたはポリエポキシド、

またはd1)~d3)からなる混合物

からなる群から選択される成分

から選択される1もしくは複数の成分

から構成されている、請求項1記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項3】

成分i)中で、

脂肪族ジカルボン酸(成分a1))が、コハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、これらのエステル形成性誘導体またはこれらの混合物を表す、

場合により芳香族ジカルボン酸(成分a2))が、テレフタル酸またはこれらのエステル形成性誘導体を表す、および

ジオール成分(成分B)が1,4-ブタンジオールまたは1,3-プロパンジオールを表す、

請求項2記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項4】

成分i)が、ポリ乳酸、および/またはデンプン、木粉および天然纖維からなる群から選択される有機充填剤である、請求項1から3までのいずれか1項記載の生分解性ポリ

50

マー混合物。

【請求項 5】

成分 i_v 中で、エポキシド基を有するコポリマーが、グリシジルエーテル基を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 6】

成分 i_i の全質量に対して、それぞれ

成分 i を 40 ~ 80 質量 %、および

成分 i_i を 60 ~ 20 質量 %

含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 7】

成分 i_i の全質量に対して、成分 i を 40 ~ 60 質量 %、

成分 i_i の全質量に対して、ポリプロピレンカーボネート 20 ~ 80 質量 % および
ポリ乳酸またはポリヒドロキシアルカノエート 80 ~ 20 質量 % からなる混合物を 60 ~
40 質量 %

含有する、請求項 6 記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 8】

成分 i が連続相または共連続相を形成する、請求項 6 または 7 記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 9】

成分 i_i または成分 i_i と成分 i_i とが、連続相または共連続相を形成する、請求項 6 または 7 記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 10】

成分 i_i の全質量に対して、成分 i_v を 0.1 ~ 5 質量 % 含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法において、成分 i 、 i_i および i_i を、1 つの工程で混合し、かつ反応させることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法において、成分 i 、 i_i を 1 つの工程で混合し、かつ引き続き成分 i_i および i_v と混合し、かつ反応させることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法。

【請求項 13】

成形部材、シートまたは繊維を製造するための請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物の使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する成形部材、シートまたは繊維。

【請求項 15】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有するシュリンクフィルム。

【請求項 16】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する剥離シート。

【請求項 17】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有するストレッチフィルム。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する発泡層またはビーズフォーム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

i) 脂肪族または脂肪族および芳香族のジカルボン酸および脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとする少なくとも 1 のポリエステルを、成分 i ~ i i の全質量に対して 40 ~ 95 質量 %、

i i) ポリアルキレンカーボネート、特にポリプロピレンカーボネートを成分 i ~ i i の全質量に対して 5 ~ 60 質量 %、

i i i) ポリ乳酸、ポリカプロラクトンおよびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される少なくとも 1 の生分解性ホモポリエステル又はコポリエステルおよび 1 の無機もしくは有機充填剤を、成分 i ~ i i i の全質量に対して 0 ~ 60 質量 %、

i v) スチレン、アクリル酸エステルおよび / またはメタクリル酸エステルをベースとするエポキシ基含有コポリマーを、成分 i ~ i i の全質量に対して 0 ~ 10 質量 %、

v) 滑剤、アンチブロック剤、帯電防止剤、UV 吸収剤、UV 安定剤、熱安定剤、染料、顔料、着色剤、可塑剤、肥料および植物保護剤からなる群から選択される添加剤を 0 ~ 15 質量 %

含有する、生分解性ポリマー混合物に関する。

【0002】

本発明はさらに、生分解性ポリマー混合物を製造する方法、成形体、シートまたは纖維を製造するための生分解性ポリマー混合物の使用、ならびに生分解性ポリマー混合物を含有する成形部材、シートまたは纖維に関する。

【0003】

i) 脂肪族および芳香族のジカルボン酸、および脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとするポリエステルを 20 ~ 5 質量 %、i i) ポリプロピレンカーボネートを 20 ~ 80 質量 %、および i i i) ポリラクチドを 60 ~ 15 質量 % 含有する生分解性ポリマー混合物はすでに WO 2007 / 125039 から公知である。このポリマー混合物中では常にポリプロピレンカーボネートもしくはポリプロピレンカーボネートとポリ乳酸とからなる混合物が連続相を形成する。これらの混合物を含有するシートは、機械的特性を鑑みて必ずしも納得できるものではない。

【0004】

実地では、しばしば所望の特性組み合わせを混合物によって達成することがしばしば困難である。混合物の特性は、単独成分の特性の単なる組み合わせではない。さらに、韌性および剛性のような特性はしばしば相容れない。さらに、多くのポリマー混合物の場合、単独成分の特性、たとえば透明性、バリア効果は少なくとも部分的に失われる。

【0005】

従って本発明は、良好なバリア特性および良好な機械的特性、たとえば高い引張強さおよび破壊抵抗を有する生分解性ポリマー混合物を提供するという課題に基づいている。

【0006】

前記課題は、冒頭に定義した生分解性ポリマー混合物（これらは以下に詳細に記載されている）により解決される。本発明によるポリマー混合物は、特に高い割合の成分 i を含有することによって従来技術によるものから区別される。有利には成分 i は、ポリマー混合物中で連続相を形成する。

【0007】

原則として、本発明による生分解性ポリエステル混合物の製造に関して、成分 i として、脂肪族および芳香族のジカルボン酸、および脂肪族のジヒドロキシ化合物をベースとする全てのポリエステル、いわゆる部分芳香族ポリエステル、または脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステルが考えられる。これらのポリエステルに共

10

20

30

40

50

通していることは、DIN EN 13432により生分解性であることである。当然のことながら、複数のこのようなポリエステルの混合物もまた、成分iとして適切である。

【0008】

部分芳香族ポリエステル(成分i)とは、本発明によればポリエステル誘導体、たとえばポリエーテルエステル、ポリエステルアミドまたはポリエーテルエステルアミドであるとも理解される。適切な部分芳香族ポリエステルには、線状の、鎖長が延長されていないポリエステル(WO 92/09654)が属する。有利であるのは、鎖長が延長された、および/または分枝鎖状の部分芳香族ポリエステルである。後者は冒頭に挙げた文献、WO 96/15173～15176、21689～21692、25446、25448またはWO 98/12242から公知であり、これらをここで明言をもって引用する。異なった部分芳香族ポリエステルの混合物も同様に考えられる。比較的最近の興味深い開発は、再生可能な原料をベースとする(WO-A 2006/097353、WO-A 2006/097354ならびにEPO 8165372.7を参照のこと)。特に部分芳香族ポリエステルとは、Ecoflex(登録商標)(BASF SE)およびEastar(登録商標)Bio、Origo-Bi(登録商標)(Novamont)のような製品であると理解される。

10

【0009】

特に有利な部分芳香族ポリエステルには、本質的な成分として、

A)

a1)少なくとも1の脂肪族の、またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物30～99モル%、

20

a2)少なくとも1の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物1～70モル%、および

a3)スルホネート基含有化合物0～5モル%

からなる酸成分、

B)少なくとも1のC₂～C₁₂-アルカンジオールまたはこれらの混合物からなるジオール成分、

および所望の場合にはさらに

C)

c1)式I

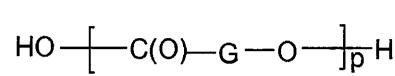


30

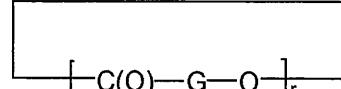
[式中、nは、2、3または4を表し、かつmは、2～250の整数を表す]の少なくとも1の、エーテル官能基を有するジヒドロキシ化合物、

c2)式IIaまたはIIb

【化1】



(IIa)



(IIb)

40

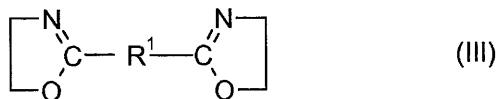
[式中、pは、1～1500の整数を表し、かつrは、1～4の整数を表し、かつGは、フェニレン、o-ヒドロキシフェニレン、-(CH₂)_q-(式中、qは、1～5の整数を表す)、-C(R)H-および-C(R)HCH₂(式中、Rは、メチルまたはエチルを表す)からなる群から選択される基を表す]の少なくとも1のヒドロキシカルボン酸、

c3)少なくとも1のアミノ-C₂～C₁₂-アルカノールまたは少なくとも1のアミノ-C₅～C₁₀-シクロアルカノールまたはこれらの混合物、

c4)少なくとも1のジアミノ-C₁～C₈-アルカン、

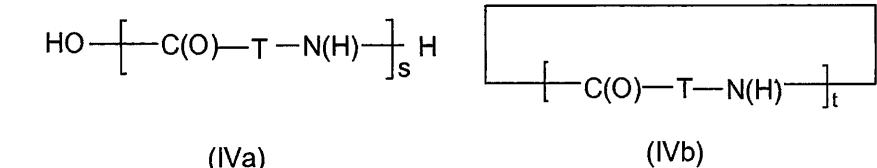
c5)一般式III

【化2】



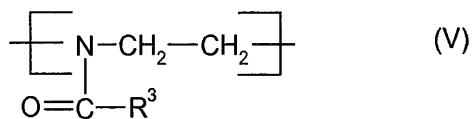
[式中、R¹は、単結合、(C H₂)_z-アルキレン基(式中、z=2、3または4を表す)またはフェニレン基を表す]の少なくとも1の2,2-ビスオキサゾリン、c 6)天然のアミノ酸、4~6個の炭素原子を有するジカルボン酸と、4~10個の炭素原子を有するジアミンとの重縮合により得られるポリアミド、式IVaおよびIVb

【化3】



[式中、sは、1~1500の整数を表し、かつtは、1~4の整数を表し、かつTは、フェニレン、-(C H₂)_u- (式中、uは1~12の整数を表す)、-C(R²)H-および-C(R²)H C H₂ (式中、R²は、メチルまたはエチルを表す)]の化合物、および繰り返し単位V

【化4】



[式中、R³は、水素、C₁~C₆-アルキル、C₅~C₈-シクロアルキル、非置換の、もしくはC₁~C₄-アルキル基により3回まで置換されたフェニルを表すか、またはテトラヒドロフリルを表す]を有するポリオキサゾリン、

またはc 1)~c 6)からなる混合物

から選択される成分および

D)

- d 1) エステル形成可能な基を少なくとも3つ有する化合物、
- d 2) ジイソシアネートまたはポリイソシアネート、
- d 3) ジエポキシドまたはポリエポキシド、

またはd 1)~d 3)からなる混合物

からなる群から選択される成分

を含有するポリエステルが属する。

【0010】

部分芳香族ポリエステルの酸成分Aは、有利な実施態様では、30~70モル%、特に40~60モル%のa1と、30~70モル%、特に40~60モル%のa2とを含有している。

【0011】

脂肪族の酸および相応する誘導体a1として、一般には、2~18個の炭素原子、有利には4~10個の炭素原子を有するものが考えられる。これらは線状であっても、分枝鎖状であってもよい。しかし原則として比較的大きな数の炭素原子を有する、たとえば30個までの炭素原子を有するジカルボン酸を使用することもできる。

【0012】

例として挙げるとすれば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、-ケトグルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、アゼ

10

20

30

40

50

ライン酸、セバシン酸、プラシル酸、フマル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スペリン酸(コルク酸)、ジグリコール酸、オキサロ酢酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、イタコン酸、およびマレイン酸である。この場合、ジカルボン酸またはジカルボン酸のエステル形成誘導体を単独で、または2以上のものの混合物として使用することができる。

【0013】

有利にはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プラシル酸、またはこれらのそれぞれのエステル形成誘導体、またはこれらの混合物を使用する。特に有利には、コハク酸、アジピン酸、またはセバシン酸、またはこれらのそれぞれのエステル形成誘導体、またはこれらの混合物を使用する。特に有利にはアジピン酸、またはこれらのエステル形成誘導体、たとえばこれらのアルキルエステル、またはこれらの混合物を使用する。

「硬質の」もしくは「脆い」成分i i)を有するポリマー混合物、たとえばポリヒドロキシブチレート、または特にポリラクチドを製造する場合には、脂肪族ジカルボン酸として、セバシン酸、またはセバシン酸とアジピン酸との混合物が有利に使用される。「軟質の」もしくは「韌性の」成分i i)を有するポリマー混合物、たとえばポリヒドロキシブチレートコ吉草酸エステルを製造する場合には、脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸、コハク酸とアジピン酸の混合物が有利に使用される。

【0014】

さらにコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、およびプラシル酸は、再生可能な原料として入手可能であるという利点を有している。

【0015】

芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成誘導体a 2は、単独で、または2以上のこれらのものの混合物として使用することができる。特に有利には、テレフタル酸、またはこれらのエステル形成誘導体、たとえばジメチルテレフタレートを使用する。

【0016】

一般に、ジオールBは、2~12個の炭素原子、有利には4~6個の炭素原子を有する分枝鎖状もしくは線状のアルカンジオール、または5~10個の炭素原子を有するシクロアルカンジオールから選択される。

【0017】

適切なアルカンジオールの例は、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ブタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、特にエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、シクロペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールまたは2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールである。特に有利であるのは、1,4-ブタンジオール、特に成分a 1)としてのアジピン酸と組み合わせた1,4-ブタンジオール、および1,3-プロパンジオール、特に成分a 1としてのセバシン酸と組み合わせた1,3-プロパンジオールである。さらに1,3-プロパンジオールは、再生可能な原料として入手することができるという利点を有している。異なったアルカンジオールの混合物を使用することもできる。

【0018】

過剰の酸もしくはOH末端基が所望されるか否かに依存して、成分Aまたは成分Bを過剰で使用することができる。有利な実施態様によれば、使用される成分A対Bのモル比は、0.4:1~1.5:1の範囲、有利には0.6:1~1.1:1の範囲である。

【0019】

有利な部分芳香族ポリエステルは、1000~100000の範囲、特に9000~75000g/molの範囲、好ましくは10000~50000g/molの範囲の分子量(

10

20

30

40

50

M_n）、および60～170の範囲、80～150の範囲の融点により特徴付けられる。

【0020】

前記の部分芳香族ポリエステルは、ヒドロキシおよび/またはカルボキシ末端基を任意の比率で含有していてよい。前記の部分芳香族ポリエステルは、末端基変性されていてよい。たとえばOH末端基は、フタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸または無水ピロメリット酸との反応により酸変性されてもよい。

【0021】

成分AおよびB以外に、本発明によるポリエステル混合物のベースとなっているポリエ 10
ステルは、前記の成分CおよびDを含有していてよい。

【0022】

脂肪族ポリエステル（成分i）とは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とからなるポリエステル、たとえばポリブチレンスクシネット（PBS）、ポリブチレンスクシネットアジペート（PBSA）、ポリブチレンスクシネットセバケート（PBSSe）、ポリブチレンセバケート（PBSe）または相応するポリエステルアミドであると理解される。脂肪族ポリエステルは、昭和高分子株式会社から、商品名Bionolideで、および三菱化学から商品名GSPⅠaで市販されている。比較的最近の開発は、EP08165370.1に記載されている。

【0023】

脂肪族ポリエステル（成分i）とは、環式脂肪族ポリエステル、特にセルロースアルキ 20
ルエステル、たとえばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースブチレートであると理解される。

【0024】

ポリアルキレンカーボネート（成分ii）とは、第一に、エチレンオキシドと二酸化炭素との共重合により得られるポリエチレンカーボネート（EP-A1264860）、およびプロピレンオキシドと二酸化炭素との共重合により得られるポリプロピレンカーボネ 30
ート（たとえばWO2007/125039PPCを参照のこと）であると理解される。

【0025】

ポリアルキレンカーボネート鎖は、エーテル基も、カーボネート基も有していてよい。ポリマー中のカーボネート基の割合は、反応条件、たとえば特に使用される触媒に依存する。有利なポリアルキレンカーボネート中では、全ての結合の85%以上、および有利には90%以上が、カーボネート基である。適切な亜鉛触媒およびコバルト触媒は、US4789727およびUS7304172に記載されている。ポリプロピレンカーボネートはさらに、Soga等のPolymer Journal、1981年、13、第407～10と同様に製造することができる。該ポリマーは、市販もされており、たとえばEmpower Materials Inc.またはAldrichから市場に提供されている。

【0026】

後処理の際には特に、触媒をできる限り定量的に除去することが重要である。このためには通常、反応混合物を極性の非プロトン性溶剤、たとえばカルボン酸エステル（特に酢酸エチルエステル）、ケトン（特にアセトン）、エーテル（特にテトラヒドロフラン）により2～10倍の体積に希釈する。引き続き、酸、たとえば酢酸および/または酸無水物、たとえば無水酢酸を添加し、かつわざかに高めた温度で数時間攪拌する。有機相を洗浄し、かつ分離する。溶剤は有利には真空中で留去し、かつ残留物を乾燥させる。

【0027】

上記の方法により製造されたポリプロピレンカーボネートの分子量M_nは、通常、70000～90000Daである。分子量M_wは通常、250000～400000Daである。ポリマー中のエーテル基対カーボネート基の比率は5：100～90：100である。適用特性を改善するためには、ポリアルキレンカーボネートを、MSA、無水酢酸、ジイソシアネートもしくはポリイソシアネート、ジオキサゾリンもしくはポリオキサゾリ 40
50

ン、またはジオキサジンもしくはポリオキサジン、またはジエポキシドもしくはポリエポキシドにより処理することが有利な場合がある。30000～5000000Da、有利には35000～250000、および特に有利には40000～150000Daの分子量Mnを有するポリプロピレンカーボネートは、この方法で製造される。25000Daより小さい分子量Mnを有するポリプロピレンカーボネートは通常、25より低いガラス転移温度を有している。さらに、これらの成形材料は、ISO527-2もしくはDIN53455により400MPaより小さい弾性率、および10MPaより小さい破壊応力を有している。多くのシートの適用のために、これらの低分子ポリプロピレンカーボネートを使用することができない。多分散度（質量平均（Mw）対数平均（Mn）の比率）は通常、1～80であり、かつ有利には2～10である。使用されるポリプロピレンカーボネートは、カルバメート基および尿素基を1%まで含有していてよい。

10

【0028】

ポリアルキレンカーボネートのための鎖長延長剤として、特にMSA、無水酢酸、ジイソシアネートまたはポリイソシアネート、ジオキサゾリンまたはポリオキサゾリン、またはジオキサジンまたはポリオキサジン、またはジエポキシドまたはポリエポキシドを使用する。イソシアネートのための例は、トルイレン-2,4-ジイソシアネート、トルイレン-2,6-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネートまたはキシリレン-ジイソシアネートおよび特に1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたはメチレン-ビス（4-イソシアナトシクロ-ヘキサン）であると理解される。特に有利な脂肪族ジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネートおよび特に1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。ビスオキサゾリンとして2,2-ビス（2-オキサゾリン）、ビス（2-オキサゾリニル）メタン、1,2-ビス（2-オキサゾリニル）エタン、1,3-ビス（2-オキサゾリニル）プロパン、または1,4-ビス（2-オキサゾリニル）ブタン、特に1,4-ビス（2-オキサゾリニル）ベンゼン、1,2-ビス（2-オキサゾリニル）ベンゼンまたは1,3-ビス（2-オキサゾリニル）ベンゼンが挙げられる。これらの鎖長延長剤は有利には、ポリマー混合物に対して0.01～5質量%、好ましくは0.05～2質量%、特に有利には0.08～1質量%の量で使用される。

20

【0029】

成分iiiとして、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンおよびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される1もしくは複数の、生分解性ホモポリエステルまたはコポリエステル、および/または無機もしくは有機充填剤を使用することができる。有利な成分iiiは、ポリ乳酸（PLA）およびポリヒドロキシアルカノエート、およびここでは特にポリヒドロキシブチレート（PHB）およびポリヒドロキシブチレート-コ-バレート（PHBV）ならびに有機充填剤として、天然もしくは可塑化デンプン、木粉または天然纖維、たとえばサイザル、セルロースおよび/または無機充填剤、たとえば粘土、グラファイト、石膏、導電性カーボンブラック、酸化鉄、塩化カルシウム、ドロマイド、カオリン、二酸化ケイ素、炭酸ナトリウム、二酸化チタン、シリカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、および特にタルク、ガラス纖維および鉱物纖維である。

30

【0030】

以下の特性プロファイルを有するポリ乳酸（成分iii）が有利に使用される：
溶融体積速度（ISO 1133による190 および2.16kgでのMVRが0.5、有利には2～30、特に9ml/10分）

40

融点が240 未満

ガラス転移温度（Tg）が55 より大

含水率が1000ppm未満

モノマー残留含有率（ラクチド）が0.3%未満

分子量が80000ダルトンより大。

【0031】

50

有利なポリ乳酸は、たとえばNatureWorks（登録商標）4020または4042D（NatureWorks社のポリ乳酸）。

【0032】

ポリヒドロキシアルカノエートとは、第一に、ポリ-4-ヒドロキシブチレートおよびポリ-3-ヒドロキシブチレートであると理解され、さらに前記のヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバレートまたは3-ヒドロキシヘキサノエートとのコポリマーも含まれる。ポリ-3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレートは、特にMetabolix社から公知である。これらは商品名Mirel（登録商標）で市販されている。ポリ-3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエートは、P&G社またはカネカ社から公知である。ポリ-3-ヒドロキシブチレートは、たとえばPHB Industrial社から、商品名Biocycle（登録商標）で、およびTianan社からEnmat（登録商標）で市販されている。

10

【0033】

ポリヒドロキシアルカノエートは通常、1000000～10000000、および有利には3000000～6000000の分子量Mwを有している。

【0034】

ポリカプロラクトンはたとえばDai-ichi社から製品名Placel（登録商標）で市販されている。

【0035】

有利な実施態様では、成分i～iiiの全質量に対して、天然の、もしくは可塑化されたデンプン、天然纖維、木粉、粉碎されたコルク、粉碎された樹皮、ナッツシェル、粉碎されたプレスケーキ（植物油精製物）、飲料、たとえばビール、発酵レモネード（たとえばビオネード）、ワインまたは日本酒の発酵もしくは蒸留からの乾燥させた残留物からなる群から選択された有機充填剤、および/または白亜、グラファイト、石膏、導電性カーボンブラック、酸化鉄、塩化カルシウム、ドロマイト、カオリン、二酸化ケイ素（石英）、炭酸ナトリウム、二酸化チタン、ケイ酸塩、ウォラストナイト、雲母、モンモリロナイト、タルク、ガラス纖維および鉱物纖維からなる群から選択された無機充填剤1～60質量%、有利には5～40質量%が有利である。

20

【0036】

デンプンおよびアミロースは、天然のもの、つまり熱可塑性加工されていないものであってもよいし、可塑剤、たとえばグリセリンまたはソルビットにより熱可塑性に加工されたものであってもよい（EP-A 539541、EP-A 575349、EP 652910）。

30

【0037】

天然纖維とは、たとえばセルロース纖維、ヘンプ纖維、サイザル、ケナフ、ジュート、亜麻、アバカ、ココナッツ纖維またはコルデンカ（Cordenka）纖維であると理解される。

【0038】

有利な纖維状充填剤として、ガラス纖維、炭素纖維、アラミド纖維、チタン酸カリウム纖維および天然纖維が挙げられ、その際、ガラス纖維はEガラスが特に有利である。これらはロービングまたは特にカットガラスとして通常市販されている形で使用することができる。これらの纖維は一般に、3～30μm、有利には6～20μm、および特に有利には8～15μmの直径を有する。コンパウンド中での纖維の長さは通常20μm～1000μm、有利には180～500μm、および特に有利には200～400μmである。

40

【0039】

成分ivとは、特にスチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルをベースとするエポキシド基含有コポリマーであると理解される。エポキシド基を含有する単位は有利にはグリシジル（メタ）アクリレートである。グリシジルメタクリレート割合を、コポリマーの20質量%以上、特に有利には30質量%以上、およびとりわけ有利には50質量%以上有するコポリマーが有利であることが判明している。これらのポリ

50

マー中のエポキシド当量 (EEW) は、有利には 150 ~ 3000、および特に有利には 200 ~ 500 g / 当量である。該ポリマーの平均分子量 (質量平均) M_w は、有利には 2000 ~ 25000、特に 3000 ~ 8000 である。該ポリマーの平均分子量 (数平均) M_n は、有利には 400 ~ 6000、特に 1000 ~ 4000 である。多分散度 (Q) は、一般に 1.5 ~ 5 である。上記のタイプのエポキシド基含有コポリマーは、たとえば BASF Resins B.V. から、商標名 Joncryl (登録商標) ADR で市販されている。鎖長延長剤として特に適切であるのは、JONCRYL (登録商標) ADR 4368 である。

【0040】

成分 i_v) は通常、成分 i_1 ~ i_{11}) の全質量に対して、0 ~ 10 質量 %、有利には 0.1 ~ 5 質量 %、および特に有利には 0.5 ~ 2 質量 % を使用する。 10

【0041】

本発明による生分解性ポリエステル混合物は、当業者に公知であるが、しかし本発明にとって本質的ではない別の添加剤 (成分 v) を含有していてよい。たとえばプラスチック技術において慣用の添加剤、たとえば安定剤、成核剤、中和剤、滑剤および離型剤、たとえばステアリン酸塩 (特にステアリン酸カルシウム)、軟化剤 (可塑剤)、たとえばクエン酸エステル (特にアセチルトリブチルシトарат)、グリセリン酸エステル、たとえばトリアセチルグリセリンまたはエチレングリコール誘導体、界面活性剤、たとえばポリソルベート、パルミテートまたはラウレート、ワックス、たとえば蜜ろうまたは蜜ろうエステル、耐電防止剤、UV 吸収剤、UV 安定剤、熱安定剤、曇り防止剤、着色剤、着色顔料または作用物質 (たとえば殺菌剤、殺虫剤、殺生物剤、成長促進剤、フェロモンおよびビタミンのような植物保護剤) である。添加剤として、エポキシド基含有 (エポキシ化) 天然油または脂肪酸エステルを使用することもできる。天然油とは、たとえばオリーブ油、アマニ油、大豆油、パーム油、落花生油、ココナッツオイル、海藻油、肝油またはこれらの化合物の混合物であると理解される。特に有利であるのは、エポキシ化大豆油 (たとえば Hobum (Hamburg 在) の Merginat (登録商標) ESB0、または Cognis (Duesseldorf 在) の Edenol (登録商標) B316 のものである。添加剤は、本発明によるポリエステルに対して、0 ~ 15 質量 %、特に 0.1 ~ 2 質量 % の濃度で使用する。可塑剤は、本発明によるポリエステル中に 0.1 ~ 10 質量 % 含有されていてよい。 20

【0042】

典型的なポリマー混合物は以下のものを含有している：

本発明による生分解性ポリエステル混合物は、成分 i_1 を通常 40 ~ 95 質量 %、有利には 40 ~ 80 質量 %、特に有利には 40 ~ 60 質量 %、および成分 i_{11} を 5 ~ 60 質量 %、有利には 20 ~ 60 質量 %、特に有利には 40 ~ 60 質量 % 含有している (これらの質量 % の記載は成分 i_1 ~ i_{11} の全質量に対するものであり、合計して 100 質量 % である) 。

【0043】

押出成形される熱可塑性樹脂、たとえばシートを製造するために、気泡安定性が特に重要である。成分 i_1 が有利な連続相または少なくとも共連続相 (cocontinuous) を形成し、かつ成分 i_{11} が別の範囲でこの層に埋め込まれている混合物は、良好な気泡安定性を有していることが判明した。従って成分 i_1 は、連続相を形成し、該混合物は、成分 i_1 および i_{11} の全質量に対して、成分 i_1 を通常 40 質量 % 以上、有利には 50 質量 % 以上含有している。 40

【0044】

成形部材をたとえば射出成形により製造するために、高いポリヒドロキシブチレート (PHB) または特にポリ乳酸 (PLA) 割合 (成分 i_{111}) を有するポリエステル混合物を使用することができる。しかし特にポリ乳酸は、一定の度合いで、ポリヒドロキシアルカノエートも形成し、広い範囲にわたってポリプロピレンカーボネートを含有する共連続相を形成する。 50

【0045】

本発明によるポリマー混合物の有利な実施態様は次のものを含む：

成分i～iiの全質量に対して、成分iを20～80質量%、特に有利には40～60質量%、および

成分i～iiiの全質量に対して、

ポリプロピレンカーボネート20～80質量%と

ポリヒドロキシアルカノエートおよび特にポリ乳酸80～20質量%

とかなる混合物を、80～20質量%、特に有利には60～40質量%。

【0046】

本発明の意味では、物質または物質混合物に関して、「生分解性」という特徴は、この物質または物質混合物が、DIN EN 13432に相応して、少なくとも90%の生分解性の百分率を有する場合に満足されるものである。 10

【0047】

生分解性は一般に、ポリエステル（混合物）が、適切な、かつ証明可能な期間に分解されることにつながる。分解は、酵素、加水分解、酸化および/または電磁線、たとえばUV線の作用により行われてもよく、かつ多くの場合、大部分は微生物、たとえば細菌、酵母、真菌および藻類の作用によって行われる。生分解はたとえば、ポリエステルをコンポストと混合し、かつ一定の期間にわたって貯蔵することによって定量化することができる。たとえばDIN EN 13432によれば、CO₂不含の空気を、コンポスト化の間に熟成させたコンポストに通過させ、該コンポストを定義された温度プログラムに供する。その際、生分解性は、試料の最大CO₂放出量（試料の炭素含有率から算出）に対する試料の正味のCO₂放出量（試料を含まないコンポストによるCO₂放出量を除する）の比率によって、生分解性の百分率として定義される。生分解性ポリエステル（混合物）は、通常、すでにコンポスト化の数日後に明らかな分解現象、たとえば菌類の発生、亀裂および穴の形成を示す。 20

【0048】

生分解性を測定するための別の方法は、たとえばASTM D 5338およびASTM D 6400-4に記載されている。

【0049】

個々の成分からの本発明による生分解性ポリマー混合物の製造は、公知の方法により行うことができる（EP 792309およびUS 5,883,199）。たとえばすべての混合相手を1の方法工程で、当業者に公知の混合装置、たとえば混練機および押出機中、高めた温度、たとえば120～250で混合し、かつ反応させることができる。 30

【0050】

たとえばすべての成分i、iiおよびiiiを1の方法工程で当業者に公知の混合装置、たとえば混練機または押出機中、高めた温度で、たとえば120～250で混合し、かつ反応させることができる。

【0051】

さらに、成分iおよびiiをまず混合し、かつ引き続き、成分iiiとivとの混合物と混合するか、もしくは反応させることが有利であり得る。 40

【0052】

成分i～iiiからなる三成分混合物の場合、成分iiおよびiiiを前混合し、かつ成分i、場合により成分ivおよび場合により成分vからなる混合物と混合することも有利であることが判明している。

【0053】

このために第一工程で、1～50質量%、有利には5～35質量%の成分ivを、50～99質量%、および有利には65～95質量%の成分iと、110～145の温度で、有利には120～140で混合して分岐形成剤のバッチを形成する。この温度で均質なブレンドが得られ、その際、顕著な分子量の分解は生じない。こうして得られた分岐形成剤のバッチを室温で問題なく保存することができる。第二工程で、この分岐形成剤のバ 50

ツチを成分 i i および i i i 、および場合によりさらに成分 i に添加することにより、所望の組成を調整することができる。このコンパウンド化工程は、150～250 で、有利には160～190 で実施する。

【0054】

本発明による生分解性ポリエステル混合物は、特に成形部材、シートまたは纖維を製造するために適切である。この製造は、当業者に公知の方法で行うことができる。

【0055】

改善された分解速度を有する生分解性ポリエステル混合物の特別な適用分野は、シート、特に農業用のマルチシートの製造のための使用に関する。このようなマルチシートは、農業用地での、多くは若い苗の保護および成長促進のために使用される。収穫後にはこのマルチシートは農業用地に放置されるか、または生分解性マルチシートの場合には、地中にすき込まれる。次の年の播種の開始までには、このマルチシートの十分な生分解性が必要とされる。

10

【0056】

本発明によるポリマー混合物は、有利には発泡の適用のために適切である (E P 0 7 1 0 2 4 7 7 . 2 、および E P 0 7 1 0 2 4 9 7 . 0 、「発泡体の押出成形、その原理と実務」 Shau - T arn g L ee 、第376頁、C R C P ress 、2000年、「熱可塑性成形体の押出」、 J ames T horne 、 C arl H anser 、2006年)。この場合、以下の利点が生じる：

20

半透明、高い光透過性の発泡材料

ソフトな手触り、同時押出成形体でも

D I N E N 1 3 4 3 2 による生分解性

興味深い触覚

食品の包装に適切

高いU V 抵抗性

低密度

良好な遮音性

良好なバリア特性。

【0057】

該発泡体は、食肉、魚、果物、野菜、シーフード、ファストフード製品のためのトレイ、容器として、敏感な表面を有する製品、たとえば消費製品、自動車、電気製品、ハイファイ装置、携帯電話のための保護膜として、包装材料、ライナーおよび洗浄用スポンジとして適切である。

30

【0058】

本発明によるポリマー混合物は、低い密度を有する発泡層またはビーズフォームへと加工することができる。明らかに150 g / L より小さい密度を有する発泡体は、たとえば脂肪族 / 芳香族ポリエステル (Ecoflex (登録商標) F B X 7 0 1 1) 59 質量 % と、ポリプロピレンカーボネート 40 質量 % とからなる二成分混合物により実現することができる (例1を参照のこと)。純粋なポリプロピレンカーボネートは、同様に発泡させることができるが、しかしより高い密度を有する。有利であるのは、発泡前にポリマー混合物に成核剤を0.02～5 質量 % 、有利には0.1～2 質量 % 添加することである。成核剤として、特にタルク、白亜、カーボンブラックまたはその他の鉱物質充填剤が考えられる。発泡剤として、特に物理的な発泡剤、たとえば窒素、ブタン、ペンタンおよび特に二酸化炭素が考えられる。発泡の間に、一般に発泡剤を400気圧までの圧力で作用させる。発泡はその際、押出法でも、射出成形法でも行うことができる。シートのリバース射出成形も有利であることが判明している。発泡は通常、30～240 の温度で、有利には40～100 で行う。発泡は均質なマイクロセル状の構造であり、通常は独立気泡および開放気泡を有する。独立気泡の割合は、成分 i v) 、たとえば J onc r y l A D R 4 3 6 8 の添加により明らかに高めることができる。吸音のためには、開放気泡構造の割合を高めることが有利であり得る。

40

50

【0059】

本発明によるポリマー混合物は、透明で、剛性の、または半硬質の包装、部材、容器等のために極めて好適であり、たとえば「ポリマーの押出成形 ("Polymer Extrusion")」、Chris Rauwendaal、Carl Hanser、1986年、「熱成形 ("Thermoforming")」、James Thorne、Carl Hanser、1986年、「プラスチック加工入門 ("Einfuehrung in die Kunststoffverarbeitung")」、Walter Michaeli、Carl Hanser、2006年、「射出成形ハンドブック ("Handbuch Spritzgiessen")」、Friedrich Johannaber、W. Michaeli、Carl Hanser、2004年、「プロー成形ハンドブック ("Blow Molding Handbook")」、Dominik V. Rosato等、Carl Hanser、2004年、「プラスチック用装置ガイド ("Kunststoff Maschinenfuehrer")」、Friedrich Johannaber、Carl Hanser、2004年に開示されている。¹⁰ ここでは特に、カップ、ポット、フタ、トレイ、ケータリングのストロー、ファストフード分野が挙げられる。乳製品のための透明な包装、ソーセージおよび食肉、チーズ、魚、果物および野菜、タブレットおよび医薬用の透明な半硬質包装が挙げられる。

【0060】

本発明によるポリマー混合物は、シートチューブ、ストレッチフィルム、剥離フィルムおよびシュリンクフィルムへさらに加工することができる。可能な適用はこの場合、ガセット袋、サイドシームバッグ、取っ手を有する手提げ袋、シュリンクラベルまたはベスト型手提げ袋である。²⁰

【0061】

シュリンクフィルムは、シュリンクフィルムの押出装置中で、40%以上、有利には50%以上、および特に有利には60%以上の収縮率により特徴付けられる。シュリンクフィルムは垂直方向で、40%未満、有利には25%未満、および特に有利には15%未満の比較的低い収縮率を有する。収縮率は、ガラス転移温度を少なくとも10^o、有利には少なくとも30^o上回る収縮トンネル中のシートの加熱に関するものである。特に有利であるのは、シート材料の融点を少なくとも50^o（有利には少なくとも30^o）下回る温度への加熱であるので、シートは収縮工程で溶接することもできる。³⁰

【0062】

シュリンクフィルムまたはシュリンクラベルは、今日、印刷可能な情報を備えたビンまたはその他の容器に多様に使用されている。このための例は、フルボディスリーブ、シュリンクスリーブ、プロモーションパック、セイフティシールなどであり、たとえば「プラスチックシート、製造、特性、適用 ("Kunststoff-Folie Herstellung - Eigenschaften - Anwendung")」、Joachim Nentwig、Carl Hanser、2001年に記載されている。

【0063】

この方法により混合物を本発明によりたとえば以下の製品に加工することができる：衛生用の適用のためのシート、たとえばオムツの外側のライナー（バックシート）、生理用品、果物および野菜の袋、新聞包装用フィルム、手提げ袋、買い物用袋、コンポスト用バッグ、ゴミ袋、剥離可能な封止シート（透明または不透明）、溶着可能な封止シート（透明または不透明）、ソーセージケーシング、サラダ用シート、果物および野菜用、食肉および魚用の鮮度保持シート（ストレッチフィルム）、パレットの包装用のストレッチフィルム、ネット用のシート、スナック、チョコレートおよびミューズリ用の包装シート、乳製品、果物および野菜包装用のフタ用フィルム（ヨーグルト、クリームなど）、使いかけのソーセージおよびチーズのための保存用包装。⁴⁰

【0064】

本発明による生分解可能なポリエステル混合物により、問題なく（気泡安定性の）破れにくいシートを加工することができる生分解性ポリマー混合物が得られる。⁵⁰

【0065】

包装技術に関する包括的な概要は、参考文献の「食品包装技術 ("Food Packaging Technology")」、Richard Coles、Derek McDowell、Mark Blackwell Publishing、CNC Press、2003および「ソーセージケーシング、人工腸の製造、特性、適用 ("Wursthüllen Kunstdarm-Herstellung-Eingenschaften-Anwendung")」、Gerhard Effenberger、Holzmann Verlag、1991に記載されている。本発明による混合物から出発して、たとえば保護ガス包装、煮沸および滅菌可能な透明な剥離シート、および金属不含の剥離シートが得られる。

10

【0066】

酸素および芳香に対する、その生分解性シートの優れたバリア特性に基づいて、本発明による混合物は、食肉、家禽、食肉製品、加工魚、ソーセージ、薰製ソーセージ、シーフード、魚、カニ肉、チーズ、チーズ製品、デザート、ペースト、たとえば食肉、魚、家禽、トマトのフィリング、パスタおよびパンのスプレッド、パン、ケーキ、その他の焼き菓子、果物、フルーツジュース、野菜、トマトペースト、サラダ、動物用飼料、製薬製品、コーヒー、コーヒーに類似した製品、粉末ミルクおよびココアパウダー、コーヒー用ミルク、離乳食、乾燥食品、ジャムおよびゼリー、パンのスプレッド、チョコクリーム、インスタント食品。その他の情報は、「食品加工ハンドブック ("Food Processing Handbook")」、James G. Brennan、Wiley-VC H、2005を参照のこと。

20

【0067】

構造的な実施態様における可能性に基づいて、該混合物は衛生用品、たとえば歯ブラシ、クシ、Qチップ、リップスティックまたはリップブラシ、庭用ホースとしての押出成形ホース、二次元もしくは三次元の芸術品等のために使用することができる。

30

【0068】

興味深い触覚特性に基づいて、本発明による混合物は、靴の加工のために、たとえば靴底または中敷きとして、スキーブーツのための中敷きとして、膝保護材、肩当て、プラカップまたはその他のスポーツ、コスメまたは医療用の製品として使用することができる。

【0069】

該混合物はたとえば紡糸法によって纖維へと成形し、衣料品、ベッド用シーツまたはカバーを製造するために使用することができる。

40

【0070】

該混合物は、木材・プラスチック複合材料 (WPC) へとさらに加工することができる。WPC (英語ではWood Plastic Composites、あるいはWood (fiber) Polymer Composites、ドイツ語ではHolz-Kunststoff-Verbundwerke、ただしあまり使われない) は、熱可塑性加工可能な複合材料であり、これは種々の割合の木材、プラスチックおよび添加剤からなり、かつ熱可塑性の成形法、たとえば押し出し成形、射出成形、回転射出成形により、プレス技術により、または熱成形法で加工することができる。20パーセントを超える纖維割合からは該複合材は生物材料由来のもの (biobased) に分類される。木質材料に対する該加工材料の利点は、該材料を自由に立体的に成形することができ、かつ比較的湿分に対する抵抗性が大きいことである。完全にプラスチックからなる材料に対して、WPCは、剛性が比較的高く、かつ熱膨張係数は明らかにより低い。WPC用の最も重要な市場は、デッキ材料 (屋外の床材) であり、ここでは生物材料由来の材料が目下、市場割合の約6%を占めており、特に熱帯性の木材の代替品として使用される。将来的には20%の市場割合が可能であると見込まれる。明らかに増加傾向にあるのは家具産業における適用であり (家具用異形材、床材)、ここでは特にWPCからなる多くの椅子およびラックシステムが存在する。歐州の自動車産業では、年間約50000トンのWPCが、ドア用のインナートリムおよびトランクルーム (後にトリムに封入) として使用されている。

50

生物材料由来のWPCからなる熱可塑性樹脂射出成形品は、従来、ドイツでは「ニッチ製品」としてのみ存在する（ウィキペディア）。

【0071】

木粉および天然纖維を使用することにより、PPC (Tg 25 ~ 35) およびその混合物の熱成形安定性をさらに高めることができるので、PPCに関しては新規の適用分野を展開することができる。

【0072】

PPCとデンプン、天然纖維および木粉のポリマー混合物は、文献すでにPolym Prev. 2008、192 ~ 219に記載されている。通常、ヤング率は、充填剤割合が増加するにつれて高まるが、他方、破断伸びは、すでに低い充填剤含有率で明らかに低下する。

【0073】

実施例：

適用技術的な測定

部分芳香族ポリエステルの分子量Mnを以下のとおりに測定した：

部分芳香族ポリエステル15mgを、ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）10ml中に溶解した。この溶液それぞれ125μlを、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により分析した。測定は室温で実施した。溶離のためにHFIP + 0.05質量%のトリフルオロ酢酸カリウム塩を使用した。溶離速度は0.5ml/分であった。その際、以下のカラムの組み合わせを使用した（全てのカラムは、昭和電工社（日本）社製である）：Shodex（登録商標）HFIP-800P（直径8mm、長さ5cm）、Shodex（登録商標）HFIP-803（直径8mm、長さ30cm）、Shodex（登録商標）HFIP-803（直径8mm、長さ30cm）。部分芳香族ポリエステルは、RI検出器（示差屈折計）により検出した。較正は分子量Mn = 505 ~ Mn = 2740000を有する狭く分散したポリメチルメタクリレート標準を用いて行った。このインターバル外に存在する溶離範囲は、外挿により測定した。

【0074】

透過率の測定

水蒸気

相対湿度85%における水蒸気透過性の測定は、キャリアガス法にその測定原理に基づいているMOCON PERMATEAN-W（登録商標）3/33により測定した。キャリアガス法では、一定（この場合には5cm²）の面積を有する自立した試料フィルム（担体材料を有していない）を、両側に中空を有する気密なセル中に組み込んだ。試料の片側にはキャリアガス（N₂）を、および他方の側には測定ガス（N₂ + 水蒸気）を加圧しないで通過させた。試料により拡散される測定ガスを、キャリアガスに吸収し、かつ選択的なセンサーに通過させた。水蒸気測定装置では、IRセンサーを使用した。従って、水蒸気濃度は、時間の関数として確認することができる。

【0075】

測定は23でASTM F-1249により実施した。装置のコンディショニングは約30分かかった。試料の透過率は、85%の相対湿度をできる限り正確に調整して測定し、湿度の調整の際のわずかな測定技術的な誤差は、引き続き計算により補正した。この場合、透過率は測定範囲における相対湿度と線状に相關することが想定される。装置の運転時間は、全ての測定に関して1日であった。

【0076】

酸素

乾燥した酸素透過率の測定は、同様にキャリアガス法にその測定原理に基づいているMOCON OX-TRAN（登録商標）2/21により測定した。

【0077】

キャリアガス法では、一定（この場合には5cm²）の面積を有する自立した試料フィルム（担体材料を有していない）を、両側に中空を有する気密なセル中に組み込んだ。試

10

20

30

40

50

料の片側にはキャリアガス (N₂ 95% および H₂ 5%) を、および他方の側には測定ガス (乾燥した O₂ 100%) を加圧しないで通過させた。試料を通過して拡散する測定ガスを、キャリアガスにより吸収し、かつ選択的なセンサーに案内した。こうして酸素濃度を時間の関数として確認することができる。

【0078】

酸素測定装置では、電気化学的な検出器を使用した。測定は 23 で実施した。該装置は、ASTM D-3985 により運転した。装置のコンディショニングは、約 30 分間かかった。

【0079】

装置の運転時間は全ての測定に関して 1 日であった。

10

【0080】

データ処理

両方の測定法において、試料の透過率 (transmission rate) [g/m²/日] を、5箇所で測定したシートの平均厚さにより標準化した。これにより、浸透率 (permeation rate) [g·m/m²/日/バール] が得られる。データおよび結果は以下の表に記載されている。

【0081】

使用物質：

成分 i :

i - 1 : Ecoflex (登録商標) FBX7011、BASF SE 社製

20

【0082】

成分 ii :

ii - 1 : プロピレンカーボネート

a. 触媒の製造

マドラー、加熱浴および水循環装置を備えた 1 L の四つ首フラスコ中に、無水トルエン 250 ml 中の粉碎された酸化亜鉛 35 g を装入した。グルタル酸 53 g を添加した後、攪拌下に 2 時間、55 に加熱した。その後、沸騰加熱し、その際、還流下に水が生じなくなるまで反応水を共沸蒸留させた。トルエンを留去し、かつ 80 で残留物を高真空下に乾燥させた。

b. 重合

グルタル酸亜鉛 12 g を反応器に装入した。機械的な攪拌装置を有する 3.5 L のオートクレーブを使用した。反応器を閉鎖した後、N₂ガスを複数回バージした。次いで、トルエン 620 g を添加し、かつ室温 (23) において 6 バールで CO₂を反応器に圧入した。引き続き、プロピレンオキシド 310 g を反応器に圧入し、かつ 80 に加熱した。その後、CO₂圧力が 40 バールに達するまで CO₂を 80 で反応器に圧入した。反応器を 80 で 4 時間維持し、その際、CO₂を後供給しなかった。引き続き室温に冷却した。

30

c. 後処理

反応器を換気し、かつ反応器内容物を、ポリマー量に対して 65 質量 % の濃酢酸を含有し、かつ酢酸に対して 2 質量 % の無水酢酸により酸性にした 1 L の酢酸エチルエステル 1 L 中に注いだ。40 で 2 時間、後攪拌した。引き続き、有機相を 1 リットルの水で 3 回洗浄した。有機相において溶剤を除去し、かつポリマー残留物を真空乾燥させた。

40

d. 分析

不所望の副生成物 (環式プロピレンカーボネートおよびポリマー主鎖中のポリエーテル割合) の割合を測定するために、Bruker 社の NMR 分光分析装置 AMX 300 で ¹H-NMR-スペクトルを記録した。ポリエーテル割合は 4.2 % であり、環式カーボネートの割合は、全カーボネート量に対して約 2.0 % であった。

さらに、ポリマーの分子量 (M_n および M_w) を測定した：

M_n 52000 g / モル、M_w 91000 g / モル。

【0083】

50

成分 i i i :

i i i - 1 : NatureWorks 社のポリ乳酸 NatureWorks (登録商標)

4020

【0084】

成分 i v :

i v - 1 : BASF B.V. の Joncryl (登録商標) ADR 4368

【0085】

その他の成分 :

添加剤 : エルカ酸アミド (Cognis GmbH、D-Duesseldorf)、エチレンビスステアリルアミド、炭酸カルシウム (Omya BL S、OMYA GmbH、D-Koeln)。

【0086】

マスター パッチとして、次のものを使用した :

v - 1 : パッチ FBA - SL 1

成分 i - 1 を 73 %、

成分 i v - 1 を 20 %、

エルカ酸アミド (Cognis GmbH、D-Duesseldorf) を 7 % 含有。

v - 2 : パッチ SL 1

成分 i - 1 を 90 %、

エルカ酸アミド (Cognis GmbH、D-Duesseldorf) を 10 % 含有。

v - 3 : パッチ AB 1

成分 i - 1 を 40 %、

炭酸カルシウム (Omya BL S、OMYA GmbH、D-Koeln) を 60 % 含有。

【0087】

コンパウンド化

成分 i - 1 および i i i - 1 を、加熱棚中、換気しながら 60 で残留湿分が 800 ppm 以下になるまで前乾燥させた。成分 i i - 1 は Tg が低いので、30 より低い温度で貯蔵し、かつ前乾燥させた。

【0088】

成分 i - 1、i i - 1 および i i i - 1 および v - 1 を、60 で残留湿分が 800 ppm 以下になるまで前乾燥させた。ここで、これらの成分のドライアイスとの前混合を行い、30 を越える温度への温度上昇を防止した。

【0089】

引き続き、コンパウンドを Coperion (D-Stuttgart) の二軸スクリュー混練機 ZSK25 により 300 L / 分および材料温度 190 で製造した。処理量は 10 kg / h であった。生成物のストランドを、水浴中、約 15 に冷却し、かつストランド造粒装置で造粒した。

【0090】

10

20

30

40

【表1】

例	成分 i-1 [質量%]	成分 ii-1 [質量%]	成分 iii-1 [質量%]	成分 v-1 [質量%]
1	59	40		1
2	49	40	10	1
3	54	13	32	1
4	41	13	45	1
V1	97			1 + 2 成分 v-iii
V2	54		45	1
V3	67		32	1

【0091】

シートの製造

シートは、チューブシート装置で製造した。押出機（直径45mm、長さ25D）を、溝を有する供給帯域と、剪断および混合部を有する3帯域スクリューで運転した。供給帯域は、最大処理量で、10より低い冷水を用いて冷却した。帯域温度は、測定温度が180～190であるように選択した。ノズルの温度は、材料温度の範囲であった。ノズル直径は75mmであり、ギャップ幅は、1.2mmであった。回転数は、選択された10kg/hの処理量で300L/minであった。3.5:1の排出比により、412mmのシートチューブの折り径が生じた。シート厚さ30μmでの引取速度は、2.7m/minであった。

【0092】

試験V1においてのみ、シート製造前の成分を乾燥したまま混合した（ドライブレンド）。その他の製品は、前処理を行わないでシートへと加工した。上記の実施例から、シートF1、F2、F3、F4、F-V1、F-V2およびF-V3が得られた。

【0093】

10

20

30

【表2】

第1表:シートの結果の対比

【0 9 4】

試験	単位	方法	F1	F2	F3	F4	F-V1	F-V2	F-V3
シート厚さ(平均値)	μm	シート	30	30	30	30	30	30	30
引張試験 弾性率	長さ方向	ISO 527							
弾性率	Mpa	"	610	907	1058	1509	108	788	1296
降伏応力	Mpa	"	17,9	22,9	27,0	38,0	9,7	21,9	33,9
降伏ひずみ	%	"	3,0	2,9	3,3	3,0	20,3	5,2	3,2
引張強さ	MPa	"	38,6	37,4	33,7	41,3	35,3	29,5	34,4
ひずみ / F - 最大値	%	"	679	464	223	149	634	251	97
破断強さ	MPa	"	38,4	37,2	33,5	41,1	34,8	29,4	32,0
破断伸び	%	"	681	466	224	224	640	253	206
引張試験 弾性率	横方向	ISO 527							
弾性率	Mpa	"	441	775	643	1203	102	414	703
降伏応力	Mpa	"	14,6	19,8	-	27,2	9,1	-	-
降伏ひずみ	%	"	4,7	3,6	-	4,0	18,7	-	-
引張強さ	MPa	"	38,7	35,9	33,6	34,2	39,5	30,6	29,7
ひずみ / F - 最大値	%	"	614	434	274	137	749	310	217
破断強さ	MPa	"	38,5	35,6	33,4	34,0	39,1	30,4	29,5
破断伸び	%	"	616	437	275	153	753	312	220
破壊抵抗		DIN 53373							
シート厚さ(平均値)	μm	シート	29	29	29	28	32	31	31
W割れ	N/mm	"	53,3	52,5	27,4	23,3	26,0	27,6	39,3
透過量		シート			-	-			

【表3】

試験	単位	方法	F1	F2	F3	F4	F-V1	F-V2	F-V3
O2	cm ³ /m ² /d	ASTM D 3985	320	267			2015	2320	1835
O2	cm ³ ×1μm/m ² /bar	ASTM D 3985	9585	8685			58250	70150	58550
H2O	g/m ² /d	ASTM F 1249	72,8	63			249,5	167,5	119
H2O	g×1μm/m ² /d	ASTM F 1249	2155	2020			6850	4990	3745
透明度		ASTM D 1033							
透過率 くもり	%	"	86,80	85,43	84,03	82,33	90,50	84,93	79,83
清澄度	%	"	29,03	51,53	89,93	78,87	65,23	91,10	73,87
棚における熱収縮 長さ方向			58,27	34,40	8,87	12,43	80,80	8,60	22,77
150°C/10分での収縮	%		34,9	35,7			10,7		
棚における熱収縮 横方向					-	-	-	-	-
150°C/10分での収縮	%		20,3	24,2			0,6		

【0095】

シートF1とF-V1との比較（第1表を参照のこと）

シートF1の機械的特性値は、本発明による成分i i - 1の付加的な割合により、F-V1に対して以下のとおりに改善された（MD = 押出方向、CD = 押出方向に対して垂直）：

【表4】

F-V1と比較したF1 第1表を参照のこと	押出方向 MD [%]	押出方向に対して 垂直方向 CD [%]
機械的特性		
剛性(弾性率)	+ 465	+ 332
降伏応力	+85	+60
引張強さ	+9	-2
破断伸び	+6	-18
破壊抵抗	+105	
透過性		
酸素	-84	
水蒸気	-68	
くもり	-55	
収縮(150°C, 10分)	+226	+2000

【0096】

剛性、降伏応力および破壊抵抗の著しい向上が、押出方向に対して垂直な破断伸びのわずかな低下につながる。引張強さは、MDにおいてわずかに向上し、かつCDではわずかに低下した。

【0097】

酸素および水蒸気に対する透過率の値は、同じシート厚さで、当初の値の1/6もしくは1/3に低下する。

【0098】

シートの透明度(くもり値)は、50%以上改善される。

【0099】

収縮率の値は、両方の方向において著しく向上されている。これらの結果は、成分i - 1が成分i - 1中に微細に分散して存在しており、かつ連続相を形成しないので、意想外である。

【0100】

シートF4とF-V2との比較(第1表を参照のこと)

シートF1は、その組成において、比較シートであるF-V2とは、成分i - 1の13%が、成分i - 1により置換されることによって異なっている。特性プロファイルは、以下のとおりに変化する:

【表5】

F-V1と比較したF1 第1表を参照のこと	押出方向 MD [%]	押出方向に対して 垂直方向 CD [%]
機械的特性		
剛性(弾性率)	+91	+190
降伏応力	+78	-
引張強さ	+40	+12
破断伸び	-11	-51
破壊抵抗性	-16	
くもり	-14	

【0101】

本発明によるシートF4は、F-V2と比較して、剛性および強度の明らかな向上を示

10

20

30

40

50

している。破断伸びは、意想外にもより剛性の高いシート F 4 において低下しており、かつ破壊抵抗は低減している。

【 0 1 0 2 】

より良好な透明性は、F - V 2 フィルムと比較した構造の変化を示唆するものである。S E M (走査型電子顕微鏡)撮影によれば、成分 ii - 1 がコヒーレントな相を形成していることが判明している。

【 0 1 0 3 】

木材プラスチック複合材 (W P C)

実施例

ローラー上でのブレンドの製造

ローラーのロールを 180° に加熱し、P P C、E c o f l e x およびポリラクチドまたは例 1 および 2 のポリマー混合物と、木粉とを、均質なロール練り混合物が生じるまで少なくとも 20 分間混合した。

【 0 1 0 4 】

実施例として以下の混合物を選択した：

例 5：例 1 のコンパウンド 50 g およびトウヒの木粉 50 g

例 6：例 2 のコンパウンド 50 g およびトウヒの木粉 50 g。

【 0 1 0 5 】

全ての場合に、硬質の、粘着性でないロール練り混合物が得られた。該練り混合物を小さい破片に破碎し ($\pm 50 \sim 100 \text{ mm}^2$)、かつプレス法を用いて、以下の分析の目的のために、種々の形状にした：

1. ビカ一 (I S O 306)：大きさ 1 cm^2 および厚さ 4 mm の円板をプレス成形した。

2. H D T (I S O 75-1、75-2)：寸法 $7 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ の棒をプレス成形した。

3. 弾性率 (引張試験)：大きさ $60 \times 60 \times 1 \text{ mm}$ のプレス成形板を作成し、次いでここから長さ 5 cm の肩付き試験棒を打ち抜いた。

【 0 1 0 6 】

硬質の、粘着性でない成形体が得られた。

【 0 1 0 7 】

2. 押出機を用いたブレンドの製造

P P C、E c o f l e x、P L A および木粉のポリマー混合物を、D S M 社のランバックを有する小型押出機を用いて製造した。このために、通常、ポリマー 11 g を使用し、かつ相互に 180° で 3 ~ 5 分間混合した。ポリマー溶融物を肩付き棒の形状に射出成形し、かつ引き続きこれを簡単に取り出すことができた。硬質の、粘着性でない肩付き試験棒が得られた。

【 0 1 0 8 】

3. 熱成形安定性

【 表 6 】

	ビカ一(I S O 306)[°C]	H D T I S O 75-1, -2[°C]
成分 ii-1	< 23	測定不可能
例 1	63,9	36,6
例 2	50	40,5
例 5	99,1	71,6
例 6	107,4	86,3

【 0 1 0 9 】

トウヒの木粉を添加することにより、肩付き棒の熱成形安定性が向上される。従ってた

10

20

30

40

50

とえば、トウヒの木粉を50%を添加することにより、例1の熱成形安定温度は、HDT ISO 75-1、75-2により測定して35上昇して71.6であった。PLA(例2)を10%添加することにより、この温度は86.3に上昇することができる。

【0110】

肩付き試験棒の機械的特性

【表7】

	弾性率 [MPa]	破断応力 [MPa]	破断伸び [%]
成分ii-1	600	6	600
例1	180	25	600
例2	450	25	420
例5	1580	17	2
例6	2400	20	1

【0111】

トウヒの木粉を添加することにより、材料の剛性は明らかに向上される。従って例1の弾性率は、トウヒの木粉を50%添加することにより、1400MPa増加する。PLAを10%添加することにより、剛性はさらに高めることができる(2400MPa)。

【0112】

これに対して、天然の充填剤を添加することにより、破断伸びは、著しく低下する。

【手続補正書】

【提出日】平成22年6月28日(2010.6.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性ポリマー混合物であって、

i) 脂肪族および芳香族のジカルボン酸および脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとする少なくとも1のポリエステルを、成分i~iiの全質量に対して40~95質量%、

ii) ポリアルキレンカーボネート、特にポリプロピレンカーボネートを成分i~iiの全質量に対して5~60質量%、

iii) ポリ乳酸、ポリカプロラクトンおよびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される少なくとも1の生分解性ホモポリエステル又はコポリエステルおよび/または1の無機もしくは有機充填剤を、成分i~iiの全質量に対して0~60質量%、

iv) スチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルをベースとするエポキシ基含有コポリマーを、成分i~iiの全質量に対して0~10質量%、

v) 添加剤を0~15質量%

含有する、生分解性ポリマー混合物。

【請求項2】

成分iが、

A)

a1) 少なくとも1の脂肪族の、またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物30~99モル%、

a2) 少なくとも1の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成可能な誘導体またはその混合物1~70モル%、および

10

20

a 3) スルホネート基含有化合物 0 ~ 5 モル%

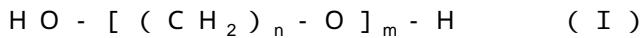
からなり、その際、成分 a 1) ~ a 3) のモルパーセントは、合計して 100 % である酸成分、

B) 少なくとも 1 の C₂ ~ C₁₂ - アルカンジオールまたはこれらの混合物からなるジオール成分、

および所望の場合にはさらに

C)

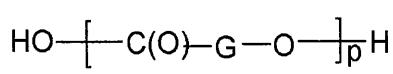
c 1) 式 I



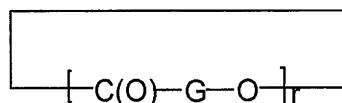
[式中、n は、2、3 または 4 を表し、かつ m は、2 ~ 250 の整数を表す] の少なくとも 1 の、エーテル官能基を有するジヒドロキシ化合物、

c 2) 式 II a または II b

【化 1】



(IIa)



(IIb)

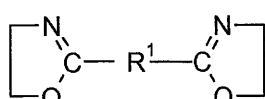
[式中、p は、1 ~ 1500 の整数を表し、かつ r は、1 ~ 4 の整数を表し、かつ G は、フェニレン、-ヒドロキシフェニレン、- (CH₂)_q - (式中、q は、1 ~ 5 の整数を表す)、-C(R)H - および -C(R)HCH₂ (式中、R は、メチルまたはエチルを表す) からなる群から選択される基を表す] の少なくとも 1 のヒドロキカルボン酸、

c 3) 少なくとも 1 のアミノ - C₂ ~ C₁₂ - アルカノールまたは少なくとも 1 のアミノ - C₅ ~ C₁₀ - シクロアルカノールまたはこれらの混合物、

c 4) 少なくとも 1 のジアミノ - C₁ ~ C₈ - アルカン、

c 5) 一般式 III

【化 2】

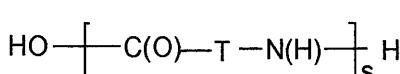


(III)

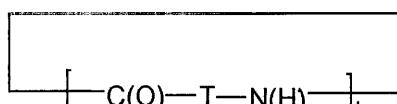
[式中、R¹ は、単結合、(CH₂)_z - アルキレン基 (式中、z = 2、3 または 4 を表す) またはフェニレン基を表す] の少なくとも 1 の 2,2' - ピスオキサゾリン、

c 6) 天然のアミノ酸、4 ~ 6 個の炭素原子を有するジカルボン酸と、4 ~ 10 個の炭素原子を有するジアミンとの重縮合により得られるポリアミド、式 IV a および IV b

【化 3】



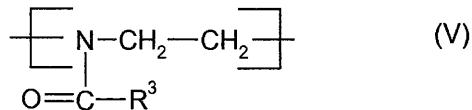
(IVa)



(IVb)

[式中、s は、1 ~ 1500 の整数を表し、かつ t は、1 ~ 4 の整数を表し、かつ T は、フェニレン、- (CH₂)_u - (式中、u は 1 ~ 12 の整数を表す)、-C(R²)H - および -C(R²)HCH₂ (式中、R² は、メチルまたはエチルを表す)] の化合物、および繰り返し単位 V

【化4】



[式中、R³は、水素、C₁～C₆ - アルキル、C₅～C₈ - シクロアルキル、非置換の、もしくはC₁～C₄ - アルキル基により3回まで置換されたフェニルを表すか、またはテトラヒドロフリルを表す]を有するポリオキサゾリン、

またはc1)～c6)からなる混合物

から選択される成分、および

D)

d1) エステル形成可能な基を少なくとも3つ有する化合物、

d2) ジイソシアネートまたはポリイソシアネート、

d3) ジエポキシドまたはポリエポキシド、

またはd1)～d3)からなる混合物

からなる群から選択される成分

から選択される1もしくは複数の成分

から構成されている、請求項1記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項3】

成分i)中で、

脂肪族ジカルボン酸(成分a1))が、コハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、これらのエステル形成性誘導体またはこれらの混合物を表す、

芳香族ジカルボン酸(成分a2))が、テレフタル酸またはこれらのエステル形成性誘導体を表す、および

ジオール成分(成分B)が1,4-ブタンジオールまたは1,3-プロパンジオールを表す、

請求項2記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項4】

成分i iiが、ポリ乳酸、および/またはデンプン、木粉および天然纖維からなる群から選択される有機充填剤である、請求項1から3までのいずれか1項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項5】

成分i vi中で、エポキシド基を有するコポリマーが、グリシジルエーテル基を有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項6】

成分i～i iiの全質量に対して、それぞれ

成分iを40～80質量%、および

成分i iiを60～20質量%

含有する、請求項1から5までのいずれか1項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項7】

成分i～i iiの全質量に対して、成分iを40～60質量%、

成分i～i iiの全質量に対して、ポリプロピレンカーボネート20～80質量%およびポリ乳酸またはポリヒドロキシアルカノエート80～20質量%からなる混合物を60～40質量%

含有する、請求項6記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項8】

成分iが連続相または共連続相を形成する、請求項6または7記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項9】

成分i iiまたは成分i iiと成分i ii iとが、連続相または共連続相を形成する、請求項

6 または 7 記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 10】

成分 i_1 ~ i_8 の全質量に対して、成分 i_9 を 0.1 ~ 5 質量% 含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法において、成分 i_1 、 i_2 および i_3 を、1 つの工程で混合し、かつ反応させることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法において、成分 i_1 、 i_2 を 1 つの工程で混合し、かつ引き続き成分 i_3 および i_4 と混合し、かつ反応させることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を製造する方法。

【請求項 13】

成形部材、シートまたは纖維を製造するための請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物の使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する成形部材、シートまたは纖維。

【請求項 15】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有するシュリンクフィルム。

【請求項 16】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する剥離シート。

【請求項 17】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有するストレッチフィルム。

【請求項 18】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の生分解性ポリマー混合物を含有する発泡層またはビーズフォーム。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L67/02 C08L69/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200542 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-410682 XP002557516 -& JP 2005 146482 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 9 June 2005 (2005-06-09) abstract paragraphs [0013] - [0020]; claims 4-9 ----- -/-</p>	1-4,6-9, 11,13-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document 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

Date of mailing of the international search report

26 November 2009

09/12/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, Maya

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062202

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 28 June 2007 (2007-06-28), KOBAYASHI, SADAYUKI ET AL: "Heat- and impact-resistant styrene resin compositions with lowered carbon dioxide emission in their manufacture" XP002557517 retrieved from STN Database accession no. 2007:697654 abstract</p> <p>-& JP 2007 161837 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraphs [0035] - [0037], [0044] - [0047], [0057] - [0066], [0084], [0115]</p>	1-18
A	<p>WO 2007/125039 A1 (BASF AG [DE]; LUINSTRA GERRIT [DE]) 8 November 2007 (2007-11-08) cited in the application abstract page 4, lines 14-19 page 5</p>	1-18
A	<p>DE 10 2005 053068 A1 (BASF AG [DE]) 10 May 2007 (2007-05-10) abstract; claims 1-20</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/062202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005146482 A	09-06-2005	NONE	
JP 2007161837 A	28-06-2007	NONE	
WO 2007125039 A1	08-11-2007	EP 2013287 A1 JP 2009534509 T US 2009234042 A1	14-01-2009 24-09-2009 17-09-2009
DE 102005053068 A1	10-05-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/062202

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L67/02 C08L69/00
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200542 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-410682 XP002557516 -& JP 2005 146482 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 9. Juni 2005 (2005-06-09) Zusammenfassung Absätze [0013] - [0020]; Ansprüche 4-9 ----- -/-	1-4, 6-9, 11, 13-14

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 2009	09/12/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schütte, Maya

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/062202

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.	
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 28. Juni 2007 (2007-06-28), KOBAYASHI, SADAYUKI ET AL: "Heat- and impact-resistant styrene resin compositions with lowered carbon dioxide emission in their manufacture" XP002557517 gefunden im STN Database accession no. 2007:697654 Zusammenfassung -& JP 2007 161837 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 28. Juni 2007 (2007-06-28) Absätze [0035] - [0037], [0044] - [0047], [0057] - [0066], [0084], [0115] ----- A	1-18
A	WO 2007/125039 A1 (BASF AG [DE]; LUINSTRA GERRIT [DE]) 8. November 2007 (2007-11-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 4, Zeilen 14-19 Seite 5 ----- A	1-18
A	DE 10 2005 053068 A1 (BASF AG [DE]) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Zusammenfassung; Ansprüche 1-20 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/062202

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2005146482	A	09-06-2005	KEINE		
JP 2007161837	A	28-06-2007	KEINE		
WO 2007125039	A1	08-11-2007	EP 2013287 A1 JP 2009534509 T US 2009234042 A1	14-01-2009 24-09-2009 17-09-2009	
DE 102005053068	A1	10-05-2007	KEINE		

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 33/10 (2006.01)	C 08 L 33/10	
D 01 F 6/92 (2006.01)	D 01 F 6/92	3 08 E
C 08 L 101/16 (2006.01)	C 08 L 101/16	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100128679 弁理士 星 公弘
(74) 代理人 100135633 弁理士 二宮 浩康
(74) 代理人 100156812 弁理士 篠 良一
(74) 代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(72) 発明者 トビアス ハインツ シュタインケ ドイツ連邦共和国 シュパイアー フィートリフトシュトラーセ 35ツェー
(72) 発明者 ハンス-ヘルムート ゲルツ ドイツ連邦共和国 フラインスハイム アム ヴルムベルク 11
(72) 発明者 ユルゲン アーラース ドイツ連邦共和国 グロース-ローアハイム ベートーフェンシュトラーセ 32
(72) 発明者 フレディ グルーバー ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ シュレズィエンシュトラーセ 7
(72) 発明者 ガブリエル スケーピン ドイツ連邦共和国 シュパイアー シュヴェアトシュトラーセ 46
F ターム(参考) 4J002 AB01Y AB04Y AH00Y BC07Z BG04Z BG05Z CF03W CF04W CF14W CF18Y CF19Y CG01X DA026 DA036 DD066 DE116 DE136 DE226 DG056 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DL006 FA046 FD016 FD320 GC00 GG01 GG02 GK01 GN00 GQ00 4J200 AA04 AA14 AA24 BA12 BA14 BA18 CA01 CA06 CA09 DA17 EA11 4L035 AA05 BB31 EE20 FF01