

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-506499
(P2025-506499A)

(43)公表日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	27/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/36	Z B P	4 F 0 7 1
C 0 8 J	5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18	C F D	4 F 1 0 0
C 0 8 L	67/00 (2006.01)	C 0 8 L	67/00		4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/013(2018.01)	C 0 8 K	3/013		4 J 2 0 0
C 0 8 L	101/16 (2006.01)	C 0 8 L	101/16		
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全29頁)	
(21)出願番号	特願2024-547602(P2024-547602)	(71)出願人	592081988	ノバモント・ソシエタ・ペル・アチオニ NOVAMONT SOCIETA PE R A Z I O N I イタリア 2 8 1 0 0 ノヴァーラ ヴィア ジ ファウザー 8	
(86)(22)出願日	令和5年2月9日(2023.2.9)				
(85)翻訳文提出日	令和6年10月4日(2024.10.4)				
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/053212				
(87)国際公開番号	WO2023/152230				
(87)国際公開日	令和5年8月17日(2023.8.17)			(74)代理人 100103034 弁理士 野河 信久	
(31)優先権主張番号	102022000002468	(74)代理人	100159385		
(32)優先日	令和4年2月10日(2022.2.10)	(74)代理人	100163407		
(33)優先権主張国・地域又は機関	イタリア(IT)	(74)代理人	100166936		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100189429	最終頁に続く	
		最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 海洋環境中で容易に崩壊する多層フィルム

(57)【要約】
脂肪族ポリエステル、脂肪族-芳香族ポリエステル、1以上の乳酸ポリエステル及び任意選択的に無機充填剤、架橋剤及び/又は鎖延長剤を含み、海洋環境において高度に生分解性であり、家庭内堆肥化において高度に崩壊可能である多層フィルム。
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つの層A及び1つの層B及び/又は1つの層Cを少なくとも備える多層フィルムであって、好ましくは、A/B、A/C/B及びA/C/Aから選択される配置によって特徴づけられ、

層Aは下記：

i) 成分i~vの合計に対して10~49重量%、好ましくは14~45重量%、より好ましくは24~40重量%、更に好ましくは35~40重量%の、少なくとも1つの脂肪族ポリエステルiであって：

a) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

a1) 60~95モル%、好ましくは70~85モル%の、コハク酸に由来する単位；

a2) 5~40モル%、好ましくは15~30モル%の、少なくとも1つの、4より高い炭素原子数を有する飽和ジカルボン酸に由来する単位；

を含むジカルボン酸成分；

b) 総ジオール成分に対して、下記：

b1) 95~100モル%の、1,4-ブタンジオールに由来する単位；

b2) 0~5モル%の、少なくとも1つの、1,4-ブタンジオール以外の飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族ポリエステルi；

ii) 成分i~vの合計に対して0~15重量%、好ましくは1~5重量%の、少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルiiであって：

c) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

c1) 42~60モル%、好ましくは45~49.5モル%の、少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸に由来する単位；

c2) 58~40モル%、好ましくは50.5~55モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；

を含むジカルボン酸成分；

d) 総ジオール成分に対して、下記：

d1) 95~100モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

d2) 0~5モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族-芳香族ポリエステルii；

iii) 成分i~vの合計に対して51~90重量%、好ましくは55~86重量%、より好ましくは60~76重量%、更に好ましくは60~65重量%の、少なくとも1つ以上の乳酸ポリエステル；

iv) 成分i~vの合計に対して0~1.5重量%、好ましくは0.1~0.2重量%、より好ましくは0.2~0.5重量%の、少なくとも1つの無機充填剤；

v) 成分i~vの合計に対して0~2.5重量%、好ましくは0.02~1.5重量%の、イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの混合物から選択される基を含む二官能基及び/又は多官能基を有する少なくとも1つの化合物を含む、少なくとも1つの架橋剤及び/又は鎖延長剤；

を含むポリマー性組成物によって構成され、

層Bは下記：

vi) 成分vi~ixの合計に対して40~70重量%、好ましくは55~65重量%の、少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルであって、

e) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

e1) 42~60モル%の、芳香族ジカルボン酸に由来する単位；

e2) 40~58モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；

10

20

30

40

50

e3) 0～5モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；
を含むジカルボン酸成分；

f) 総ジオール成分に対して、下記：

f1) 95～100モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

f2) 0～5モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族-芳香族ポリエステル；

vii) 成分vi～ixの合計に対して30～60重量%、好ましくは35～45重量%の、少なくとも1つの脂肪族ポリエステルであって、

g) 下記：

g1) 55～85モル%の、コハク酸に由来する単位；

g2) 15～45モル%の、4より高い炭素原子数を有する飽和ジカルボン酸に由来する単位

を含む飽和ジカルボン酸成分；

h) 総ジオール成分に対して、下記：

h1) 95～100モル%の、1,4-ブタンジオールに由来する単位；

h2) 0～5モル%の、少なくとも1つの、1,4-ブタンジオール以外の飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族ポリエステル；

viii) 成分vi～ixの合計に対して0～20重量%の、少なくとも1つのポリヒドロキシアルカノエート；

ix) 成分vi～ixの合計に対して0～2.5重量%、好ましくは0.02～1.5重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%の、イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの混合物から選択される基を有する少なくとも1つの二官能性及び/又は多官能性化合物を含む、少なくとも1つの架橋剤及び/又は鎖延長剤

を含む、少なくとも1つの脂肪族ポリエステル及び少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルを含み、

層Cは、脂肪族ポリエステル(成分x)若しくは脂肪族-芳香族ポリエステル(成分xi)又はそれらの混合物であってもよい少なくとも1つのポリエステルを含む、
多層フィルム。

【請求項2】

層Aの、4より高い炭素原子数を有する飽和脂肪族ジカルボン酸(成分a2)は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載の多層フィルム。

【請求項3】

4より高い炭素原子数を有する飽和脂肪族ジカルボン酸はアゼライン酸である、請求項2に記載の多層フィルム。

【請求項4】

脂肪族ポリエステルiは、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン-アジペート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン-アゼレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン セバケート)からなる群より選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層フィルム。

【請求項5】

脂肪族-芳香族ポリエステル(成分ii)は、好ましくは、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アゼレート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン ブラシレート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-

10

20

30

40

50

1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アゼレート-co-1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン-アゼレート-co-1,4-ブチレン-テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アゼレート-co-1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)から構成される群より選択される、請求項1～4のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

【請求項6】

乳酸ポリエステル(成分iii)は、少なくとも95重量%の、L-乳酸若しくはD-乳酸又はそれらの組合せに由来する反復単位を含み50000以上の分子量Mw及び50～250 Pa*sの間、好ましくは80～200 Pa*sの間の剪断粘度(ASTM規格D3835に従い、T = 190℃、剪断速度=1000 s⁻¹、D = 1 mm、L/D = 10にて測定)を有する、請求項1～5のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

10

【請求項7】

乳酸ポリエステルは、少なくとも96重量%のL-乳酸に由来する単位、≤4重量%のD-乳酸に由来する単位を含み、160～180℃の範囲内の融点、55～65℃の範囲内のガラス転移温度(Tg)及び10～50g/10分のMFR(ASTM-D1238規格に従い、190℃及び2.16kgにて乾燥ポリマー(400ppm以下の水分含量)について測定)を有する、請求項1に記載の多層フィルム。

20

【請求項8】

無機充填剤(成分iv)は、カオリン、バライト、クレー、タルク、炭酸カルシウム及びマグネシウム、炭酸鉄及び鉛、水酸化アルミニウム、珪藻土、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、マイカ、二酸化チタン及びウォラストナイト(珪灰石)から構成される群より選択される、請求項1～7のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

【請求項9】

無機充填剤(成分iv)は、マイカ、炭酸カルシウム、シリカ及びそれらの混合物から選択され、粒子の主軸に関して測定した10μm以下の算術平均直径(ASTM 13320に従って測定)、より好ましくは2μm以下の算術平均直径を有する粒子の形態で存在する、請求項1～8のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

30

【請求項10】

架橋剤及び/又は鎖延長剤(成分v)は、イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの組合せから選択される二官能基及び/又は多官能基から選択される、請求項1～9のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

【請求項11】

層Bの脂肪族ポリエステルviは、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン-アジペート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン-アゼレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン セバケート)からなる群より選択される、請求項1に記載の多層フィルム。

40

【請求項12】

層Bの脂肪族-芳香族ポリエステル(成分vi)は、好ましくは、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アゼレート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン ブラシレート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アゼレート-co-1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン アジペート-co-1,4-ブチレン-アゼレート-co-1,4-ブチレン-テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン セバケート-co-1,4-ブチレン テ

50

レフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアゼレート-co-1,4-ブチレン スクシネート-co-1,4-ブチレン テレフタレート)から構成される群より選択される、請求項1に記載の多層フィルム。

【請求項13】

UNI 11355付属書A(試験方法)に従って、180日以内に90%以上の崩壊性及びISO 19679に従って測定して、400日以内に60%以上の海洋環境での生分解性であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1以上の項に記載の多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、海洋環境中で高度に生分解性であり、家庭堆肥化において高度に崩壊性であるフィルムの製造における使用に特に適したポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、海洋環境における生分解の課題は、非常に重要である。

自然界に放出されるあらゆる物質、材料又は製品が潜在的な生態学的リスクを生むことは周知であり、これは海洋環境中であれば更に深刻である。

生分解性の有無にかかわらず、プラスチック製品の海洋環境への無秩序な放出は、甚大な被害をもたらし、したがって、堆肥化可能な製品の終末は、それらが設計された目的、すなわち、生ゴミや庭ゴミの区別された収集及び回収を通じた産業用堆肥化であり続けなければならない、堆肥は、炭素がますます乏しくなり、その結果ますます不耕作になる土壌劣化の課題を解決するための不可欠なツールとなる。

20

【0003】

しかしながら、残念なことにあらゆる包装材料(ガラス、アルミニウム、紙など)で起きているように、プラスチック製品が自然界に廃棄される場合、環境被害を回避するためにできるだけ迅速に生分解することが望ましい。

この理由から、生分解性であり、堆肥化可能であり、海洋環境中で迅速に生分解することができるフィルムに使用することができるポリマー組成物が特に必要とされている。

28℃の温度で堆肥化可能な好気性環境中で崩壊することができ、その結果、使用後に家庭堆肥化で処理することができ、また、海水中で生分解性であり、その結果、水中の微生物の作用によって海中で処分してもよいポリマー組成物が特に望ましい。

30

【0004】

これら特性のみが必須ではない：これら組成物から得られるフィルムは、適切な商業的使用のために、剛性及び引張強度などの優れた機械的特性、並びに透明性などの最適な光学的特性を有していなければならない。

例えば、WO/2018/181500及びWO/2017/087658は、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)と脂肪族芳香族ポリエステル又はポリブチレンスクシネートとが組み合わされた組成物のフィルムを製造するための使用を記載している。しかし、この場合、それらは室温での生分解性が低く、海洋環境中での生分解性も低い。

40

【0005】

JP2021055084Aには、脂肪族ジオールに由来する繰り返し単位及び脂肪族ジカルボン酸に由来する繰り返し単位を主な構成単位として含有する脂肪族ポリエステル樹脂(A)と、ポリヒドロキシアルカノエート(B)と、無機充填剤(C)とを含む脂肪族ポリエステル組成物を含む海洋生分解性ポリエステルから作製されたフィルムが記載されており、ここで、ポリヒドロキシアルカノエート(B)は、3-ヒドロキシブチレート単位及び3-ヒドロキシヘキサノエート単位を主な構成単位として含有し、脂肪族ポリエステル組成物(A)とポリヒドロキシアルカノエート(B)との質量比は95/5～70/30である。このフィルムは、透明性が比較的低い。

さらに、JP2021055084Aに記載される組成物において、ポリヒドロキシアルカノエ

50

ートの量は、この材料が高い生分解性を可能にしないことが知られていることから、30%以下である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の根底にある課題は、家庭内堆肥化条件下で低温にて容易に崩壊し、海洋環境中で容易に生分解することができ、最適な機械的及び光学的特性を有することを特徴とするフィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

驚くべきことに、脂肪族ポリエステルから作製されたポリマー組成物によってこの課題を解決することが可能であり、これは、光学的特性及び機械的特性を改善しないとしても維持しながら、そのような組成物から得られたフィルムの低温崩壊の増加をもたらすことが見出された。

さらに、そのような組成物は、既存設備の変更を必要とせずに、ブローフィルムプロセスにおいて容易に使用することができる。

本発明の1つの目的は、単層又は多層であってもよいフィルムを製造するためのポリマー組成物を提供することである。

【0008】

本発明は、特に、組成物の合計に対して、

i) 成分i~vの合計に対して10~49重量%、好ましくは14~45重量%、より好ましくは24~40重量%、更に好ましくは35~40重量%の、少なくとも1つの脂肪族ポリエステルiであって：

a) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

a1) 60~95モル%、好ましくは70~85モル%の、コハク酸に由来する単位；

a2) 5~40モル%、好ましくは15~30モル%の、少なくとも1つの、4より高い炭素原子数を有する飽和ジカルボン酸に由来する単位；

を含むジカルボン酸成分；

b) 総ジオール成分に対して、下記：

b1) 95~100モル%の、1,4-ブタンジオールに由来する単位；

b2) 0~5モル%の、少なくとも1つの、1,4-ブタンジオール以外の飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族ポリエステルi；

ii) 0~15重量%、好ましくは1~5重量%の、少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルiiであって：

c) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

c1) 42~60モル%、好ましくは45~49.5モル%の、少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸に由来する単位；

c2) 58~40モル%、好ましくは55~50.5モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；

を含むジカルボン酸成分；

d) 総ジオール成分に対して、下記：

d1) 95~100モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

d2) 0~5モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族-芳香族ポリエステルii；

iii) 成分i~vの合計に対して51~90重量%、好ましくは55~86重量%、より好ましくは60~76重量%、更に好ましくは60~65重量%の、少なくとも1つ以上の乳酸ポリエステル；iv) 成分i~vの合計に対して0~1.5重量%、好ましくは0.1~1.2重量%、より

10

20

30

40

50

好ましくは0.2～0.5重量%の、少なくとも1つの無機充填剤；

v)成分i～vの合計に対して0～2.5重量%、好ましくは0.02～1.5重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%の、イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの混合物から選択される基を有する少なくとも1つの二官能性及び/又は多官能性化合物を含む、少なくとも1つの架橋剤及び/又は鎖延長剤を含むポリマー組成物に関する。

【0009】

上記のポリマー組成物を用いて、単層フィルム又は多層フィルムを製造してもよい。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステルは、総ポリマー組成物i～vの10～49重量%、好ましくは14～45重量%、更により好ましくは24～40重量%、又は更により好ましくは35～40重量%の間で存在する。

【0011】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステルiは、総ジカルボン酸成分に対して、60～95モル%、好ましくは70～85モル%のコハク酸に由来する単位(成分a1)、及び5～40モル%、好ましくは15～30モル%の、4より大きい炭素原子数を有する少なくとも1つの飽和ジカルボン酸に由来する単位(成分a2)を含むジカルボン酸成分を含む。

【0012】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステルiのコハク酸(成分a2)以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、好ましくはC₅～C₂₄、より好ましくはC₅～C₁₃、より好ましくはC₅～C₁₁の飽和ジカルボン酸、それらのC₁～C₂₄、より好ましくはC₁～C₄のアルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物から選択される。好ましくは、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、2-エチルコハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸及びそれらのC₁～C₂₄アルキルエステルから選択される。本発明の1つの好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びそれらの混合物からなる群より選択される。本発明の1つの更により好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸はアゼライン酸である。

【0013】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステルiのジカルボン酸成分は、不飽和脂肪族ジカルボン酸を5%まで含んでもよく、これは、好ましくはイタコン酸、フマル酸、4-メチレン-ピメリン酸、3,4-ビス(メチレン)ノナン二酸、5-メチレン-ノナン二酸、それらのC₁～C₂₄、好ましくはC₁～C₄のアルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物からなる群より選択される。本発明の1つの好ましい実施形態において、不飽和脂肪族ジカルボン酸は、少なくとも50モル%、好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上のイタコン酸及びそのC₁-C₂₄、好ましくはC₁-C₄のエステルを含む混合物を含む。より好ましくは、前記不飽和脂肪族ジカルボン酸はイタコン酸からなる。

【0014】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステルiのジオール成分は、不飽和脂肪族ジオールを5%まで含んでもよく、これは、好ましくはシス2-ブテン-1,4-ジオール、トランス2-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、シス2-ペンテン-1,5-ジオール、トランス2-ペンテン-1,5-ジオール、2-ペンチン-1,5-ジオール、シス2-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス2-ヘキセン-1,6-ジオール、2-ヘキシン-1,6-ジオール、シス3-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス3-ヘキセン-1,6-ジオール、3-ヘキセン-1,6-ジオールからなる群より選択される。

【0015】

1つの特に好ましい実施形態において、本発明による組成物の脂肪族ポリエステルiは

10

20

30

40

50

、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-アジペート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンセバケート)からなる群より選択される。

1つの更により好ましい実施形態において、脂肪族ポリエステル i は、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)である。

【0016】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステル i は、有利には、少なくとも1つのヒドロキシ酸に由来する反復単位を、ジカルボン酸成分の総モルに対して0~49モル%の間、好ましくは0~30モル%の間の量で更に含んでもよい。ヒドロキシ酸の適切な例は、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ吉草酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、8-ヒドロキシカプロン酸、9-ヒドロキシノナン酸、乳酸又はラクチドである。ヒドロキシ酸は、そのまま鎖中に挿入されてもよく、又は予めジカルボン酸又はジオールと反応させてもよい。

10

【0017】

非末端官能基を有する長い二官能性分子もまた、ジカルボン酸成分の総モルに対して10モル%以下の量で添加してもよい。例は、二量体酸、リシノール酸及びエポキシ官能基を有する酸、並びに200~10000の間の分子量を有するポリオキシエチレンである。

ジアミン、アミノ酸、及びアミノアルコールはまた、ジカルボン酸成分の総モルに対して30モル%までの割合で存在してもよい。

20

【0018】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステル i を製造するプロセスにおいて、分岐生成物を得るために、有利には、1以上の多官能性分子を、ジカルボン酸成分(存在する場合、ヒドロキシ酸と)の総モルに対して0.1~3.0モルの間の量で添加してもよい。これらの分子の例は、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、クエン酸、ジペンタエリスリトール、モノアンヒドロソルビトール、モノヒドロマンニトール、酸トリグリセリド、及びポリグリセロールである。

【0019】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステル i の分子量 M_n は、好ましくは ≥ 20000 、より好ましくは ≥ 40000 である。分子量の多分散性指数 M_w/M_n は、好ましくは1.5~10の間、より好ましくは1.6~5の間、更により好ましくは1.8~3.5の間である。

30

分子量 M_n 及び M_w はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定してもよい。測定は、40℃に維持したクロマトグラフィーシステムで、直列の2つのカラムのセット(粒径5 μm 及び3 μm の混合ポロシティ)、屈折率検出器、溶離液としてクロロホルム(流量0.5ml/分)を用い、参照標準としてポリスチレンを用いて行ってもよい。

【0020】

脂肪族ポリエステル i のメルトフローレート(MFR)は、好ましくは500~1g/10分の間、より好ましくは100~3g/10分の間、更により好ましくは15~4g/10分の間である(測定は、ISO1133-1「Plastics-determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics-Part 1: Standard method」に従って190℃/2.16kgで行われる)。

40

【0021】

本発明による組成物の脂肪族ポリエステル i の末端酸基含有量は、好ましくは15~160 meq/kgの間、より好ましくは30~100 meq/kgの間、更により好ましくは40~60 meq/kgの間である。

末端酸基含有量は、以下のように測定してもよい。1.5~3gのポリエステルを60mlのクロロホルムと共に100mlのコニカルフラスコに入れる。ポリエステルが完全に溶解した後、25mlの2-プロパノールを加え、分析の直前に1mlの脱イオン水を加える。得られた溶液を、予め標準化したNaOHのエタノール溶液で滴定する。適切な指標、例えば、非水性溶媒中での酸-塩基滴定用のガラス電極を用いて、滴定の当量点を決定する。末端酸基含有量は、以下の式に従ってNaOHエタノール溶液の消費量に基づいて計算される：

50

【数 1】

$$\text{末端酸基含量 (meq/kg ポリマー)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

(式中

 V_{eq} = 試料滴定の当量点での NaOH エタノール溶液の容量 (ml) ; V_b = ブランク滴定中に pH = 9.5 に到達するのに必要な NaOH エタノール溶液の容量 (ml) ; T = NaOH エタノール溶液の濃度 (モル / リットル) ; P = 試料の重量 (グラム))

10

【0022】

好ましくは、本発明による組成物の脂肪族ポリエステル i は、0.3 dl/g より大きい、好ましくは 0.3 ~ 2 dl/g の間、より好ましくは 0.4 ~ 1.3 dl/g の間の固有粘度 (25℃で濃度 0.2 g/dl の CHCl₃ 中の溶液に対して Ubbelohde 粘度計で測定) を有する。

【0023】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステル ii は、総ポリマー組成物 i ~ v の 0 ~ 15% の間、好ましくは 1% ~ 5% の間で存在する。

脂肪族-芳香族ポリエステル ii は、総ジカルボン酸成分に対して、42 ~ 60 モル%、好ましくは 45 ~ 49.5 モル% の少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸に由来する単位 (成分 c1)、及び 58 ~ 40 モル%、好ましくは 55 ~ 50.5 モル% の少なくとも 1 つの飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位 (成分 c2) を含むジカルボン酸成分を含む。

20

【0024】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステル ii の芳香族ジカルボン酸 (成分 c1) は、好ましくは、フタル酸型の芳香族ジカルボン酸、好ましくはテレフタル酸又はイソフタル酸、より好ましくはテレフタル酸、及び、複素環式芳香族ジカルボン酸化合物、好ましくは 2,5-フランジカルボン酸、2,4-フランジカルボン酸、2,3-フランジカルボン酸、3,4-フランジカルボン酸、それらのエステル、塩並びにそれらの混合物から選択される。

【0025】

脂肪族-芳香族ポリエステル ii の飽和脂肪族ジカルボン酸 (成分 c2) は、好ましくは、C₂ ~ C₂₄、より好ましくは C₄ ~ C₁₃、より好ましくは C₄ ~ C₁₁ の飽和ジカルボン酸、それらの C₁ ~ C₂₄、より好ましくは C₁ ~ C₄ のアルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物から選択される。好ましくは、飽和脂肪族ジカルボン酸は、コハク酸、2-エチルコハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸及びそれらの C₁ ~ C₂₄ アルキルエステルから選択される。好ましくは、前記飽和ジカルボン酸は、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸及びそれらの混合物からなる群より選択される。

30

【0026】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステル ii のジカルボン酸成分は、不飽和脂肪族ジカルボン酸を 5% まで含んでもよく、これは、好ましくはイタコン酸、フマル酸、4-メチレン-ピメリン酸、3,4-ビス(メチレン)ノナン二酸、5-メチレン-ノナン二酸、それらの C₁ ~ C₂₄、好ましくは C₁ ~ C₄ のアルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物から選択される。

40

【0027】

本発明の 1 つの好ましい実施形態において、不飽和脂肪族ジカルボン酸は、少なくとも 50 モル%、好ましくは 60 モル% 以上の、より好ましくは 65 モル% 以上のイタコン酸、その C₁ ~ C₂₄、より好ましくは C₁ ~ C₄ のエステルを含む混合物を含む。より好ましくは、不飽和脂肪族ジカルボン酸はイタコン酸からなる。

【0028】

50

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiのジオール成分は、総ジオール成分に対して、95～100モル%、好ましくは97～100モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位(成分d1)、及び総ジオール成分に対して、0～5モル%、好ましくは0～3モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジオールに由来する単位(成分d2)を含む。

【0029】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiの飽和脂肪族ジオール(成分d1)は、好ましくは、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,1-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジアンヒドロソルビトール、ジアンヒドロマンニトール、ジアンヒドロイジトール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンメタンジオール、100～4000の分子量を有するジアルキレングリコール及びポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにそれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、ジオール成分の少なくとも50モル%は、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールから選択される1以上のジオールを含む。本発明の1つの好ましい実施形態において、飽和脂肪族ジオールは1,4-ブタンジオールに由来する。

【0030】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiの不飽和脂肪族ジオール(成分d2)は、好ましくは、シス2-ブテン-1,4-ジオール、トランス2-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、シス2-ペンテン-1,5-ジオール、トランス2-ペンテン-1,5-ジオール、2-ペンチン-1,5-ジオール、シス2-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス2-ヘキセン-1,6-ジオール、2-ヘキシン-1,6-ジオール、シス3-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス3-ヘキセン-1,6-ジオール、3-ヘキセン-1,6-ジオールからなる群より選択される。

【0031】

1つの好ましい実施形態において、脂肪族-芳香族ポリエステルiiは、好ましくは、ポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンセバケート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアゼレート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンブラシレート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンセバケート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアゼレート-co-1,4-ブチレンセバケート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンアゼレート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンセバケート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンアゼレート-co-1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)からなる群より選択される。

【0032】

脂肪族-芳香族ポリエステルiiはまた、有利には、ジカルボン酸成分の総モルに対して0～49モル%、好ましくは0～30モル%の量で、少なくとも1つのヒドロキシ酸に由来する反復単位を含んでいてもよい。ヒドロキシ酸の適切な例は、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ吉草酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、8-ヒドロキシカプロン酸、9-ヒドロキシノナン酸、乳酸又はラクチドである。ヒドロキシ酸は、そのまま鎖中に挿入されてもよく、又は予めジカルボン酸又はジオールと反応させてもよい。

【0033】

非末端官能基を有する長い二官能性分子もまた、ジカルボン酸成分の総モルに対して10モル%以下の量で添加してもよい。例は、二量体酸、リシノール酸及びエポキシ官能基

を有する酸、並びに200~10000の間の分子量を有するポリオキシエチレンである。

ジアミン、アミノ酸、及びアミノアルコールはまた、ジカルボン酸成分の総モルに対して30モル%までの割合で存在してもよい。

【0034】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiを製造するプロセスにおいて、分岐生成物を得るために、有利には、1以上の多官能性分子を、ジカルボン酸成分(並びに任意のヒドロキシ酸)の総モルに対して0.05~3モル%の間の量で添加してもよい。これらの分子の例は、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、クエン酸、ジペンタエリスリトール、モノアンヒドロソルビトール、モノヒドロマンニトール、酸トリグリセリド、及びポリグリセロールなどである。

10

【0035】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiの分子量 M_n は、好ましくは ≥ 20000 、より好ましくは ≥ 40000 である。分子量の多分散性指数 M_w/M_n は、好ましくは1.5~10の間、より好ましくは1.6~5の間、更により好ましくは1.8~2.7の間である。

分子量 M_n 及び M_w は、脂肪族ポリエステルiについて記載した方法を用いて測定してもよい。

【0036】

脂肪族-芳香族ポリエステルiiのメルトフローレート(MFR)は、好ましくは500~1g/10分の間、より好ましくは100~3g/10分の間、更により好ましくは15~3g/10分の間である(測定は、ISO1133-1「Plastics-determination of the melt mass-flow rate(MFR)and melt volume flow rate(MVR)of thermoplastics-Part 1:Standard method」に従って190°C/2.16kgで行われる)。

20

【0037】

本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiの末端酸基含有量は、好ましくは100meq/kg以下、好ましくは60meq/kg以下、更により好ましくは40meq/kg以下である。

末端酸基含有量は、脂肪族ポリエステルiについて記載した方法に従って測定することができる。

【0038】

好ましくは、本発明による組成物の脂肪族-芳香族ポリエステルiiは、0.3dl/gより大きい、好ましくは0.3~2.0dl/gの間、より好ましくは0.4~1.1dl/gの間の固有粘度(25°Cで濃度0.2g/dlの CHCl_3 中の溶液に対してUbbelohde粘度計で測定)を有する。

30

【0039】

本発明による組成物のポリエステルi及びiiは、当技術分野において公知のプロセスのいずれかに従って合成してもよい。具体的には、ポリエステルi及びiiは、有利には、重縮合反応により得てもよい。

有利には、合成プロセスは、適切な触媒の存在下で行い得る。適切な触媒としては、有機金属スズ化合物、例えば、スタニン酸誘導体、チタン化合物、例えば、オルト-ブチルチタネート、アルミニウム化合物、例えば、Al-トリイソプロピル、アンチモン及び亜鉛及びジルコニウム化合物、並びにそれらの混合物が挙げられる。

40

有利にはポリエステルの製造に用いてもよい合成プロセスの例は、国際特許出願PCT2016050963に記載されている。

【0040】

成分i及びiiに加えて、本発明による組成物は、i~vの合計に対して、51~90重量%、好ましくは55~86重量%、更により好ましくは60~76重量%、又は更により好ましくは60~65重量%の、少なくとも1つ以上の乳酸ポリエステル(成分iii)を含む。

乳酸ポリエステルは、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD-L乳酸複合ステレオコンプレックス、50モル%超の前記乳酸ポリエステルを含むコポリマー、及びそれらの混合物からなる群より選択される。

【0041】

50

特に好ましいのは、L-乳酸若しくはD-乳酸又はそれらの組合せに由来する反復単位を少なくとも95重量%含む、分子量Mwが50000以上であり、剪断粘度が50~250Pa.sの間、好ましくは80~200Pa.sの間(ASTM規格D3835に従い、T=190℃、剪断速度=1000s⁻¹、D=1mm、L/D=10にて乾燥ポリマー(400ppm以下の水分含量)について測定)である乳酸ポリエステルである。

【0042】

本発明の1つの特に好ましい実施形態では、乳酸ポリエステルは、少なくとも96重量%のL-乳酸由来単位、≤4重量%のD-乳酸由来反復単位を含み、160~180℃の範囲内の融解温度、55~65℃の範囲内のガラス転移温度(Tg)、10~50g/10分の範囲内のMFR(190℃及び2.16kgのISO1133-1に従って測定)を有する。このような特性を有する乳酸ポリエステルの市販品の例としては、IngeoTMブランド製品Biopolymer3251D及びLuminy(登録商標)L105が挙げられる。

【0043】

本発明による組成物は、好ましくは、成分i~vの合計の0~1.5重量%、好ましくは0.1~1.2重量%の間、更により好ましくは0.2~0.5重量%の間の、少なくとも1つの無機充填剤(成分iv)を含み、この無機充填剤は、好ましくは、カオリン、バライト、クレー、タルク、炭酸カルシウム及びマグネシウム、炭酸鉄及び鉛、水酸化アルミニウム、珪藻土、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、マイカ、二酸化チタン及びウォラストナイト(珪灰石)からなる群より選択される。

【0044】

本発明の1つの好ましい実施形態において、無機充填剤は、粒子の主軸に関して測定した(ASTM13320に従って測定した)10μm以下の算術平均径、より好ましくは2μm以下の算術平均径を有する粒子の形態で存在する、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、シリカ又はそれらの混合物の1つ以上を含む。本発明の好ましい態様では、無機充填剤はシリカである。

【0045】

本発明による組成物は、好ましくは、成分i~vの合計の0~2.5重量%、より好ましくは0.02~1.5重量%、更により好ましくは0.1~1.0重量%の少なくとも1つの架橋剤及び/又は鎖延長剤(成分v)を含む。前記成分vは、加水分解に対する安定性を改善し、以下：

イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの混合物の1つ以上から選択される基を有する二官能性及び/又は多官能性化合物から選択される。好ましくは、架橋剤及び/又は鎖延長剤は、エポキシド又はカルボジイミド基を有する、少なくとも1つの二官能性化合物及び/又は多官能性化合物を含む。

【0046】

好ましくは、架橋剤及び/又は鎖延長剤は、イソシアネート基を有する少なくとも1つの二官能性化合物及び/又は多官能性化合物を含む。より好ましくは、架橋剤及び/又は鎖延長剤は、イソシアネート基を有する1つ又は複数の二官能性及び/又は多官能性化合物を少なくとも25重量%含む。特に好ましいのは、イソシアネート基を有する二官能性及び/又は多官能性化合物と、エポキシド基を有する二官能性及び/又は多官能性化合物との混合物であり、これは、更により好ましくは、イソシアネート基を有する二官能性及び/又は多官能性化合物を少なくとも75重量%含んでいる。

【0047】

好ましくは、イソシアネート基を有する二官能性及び多官能性化合物は、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエ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、1,3-フェニレン-4-クロロジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3-メチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,4-シクロヘキサレンジイソシア

ネート、2,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル2,4-シクロヘキシルジイソシアネート、1-メチル-2,6-シクロヘキシルジイソシアネート、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、2,4,6-トルエントリイソシアネート、2,4,4-ジフェニルエーテルトリイソシアネート、ポリメチレン-ポリフェニル-ポリイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、3,3'-ジチオリレン(dithiolylene)-4,4-ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(2-メチルフェニルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,2-シクロヘキシレンジイソシアネート及びこれらの混合物からなる群より選択される。好ましい実施形態において、イソシアネート基を有する化合物は、4,4-ジフェニルメタン-ジイソシアネートである。

10

【0048】

パーオキシド基を有する二官能性及び多官能性化合物は、好ましくは、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソノナノイルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α, α' -ジ(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3-イン、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシカーボネート、ジミリスチルパーオキシカーボネート、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシソナン、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシカーボネート及びそれらの混合物からなる群より選択される。

20

【0049】

本発明による組成物中で有利に使用されるカルボジイミド基を有する二官能性及び多官能性化合物は、ポリ(シクロオクチレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-ジメチレンシクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(エチレンカルボジイミド)、ポリ(ブチレンカルボジイミド)、ポリ(イソブチレンカルボジイミド)、ポリ(ノニレンカルボジイミド)、ポリ(ドデシレンカルボジイミド)、ポリ(ネオペンチレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-ジメチレンフェニレンカルボジイミド)、ポリ(2,2',6,6'-テトライソプロピルジフェニレンカルボジイミド)(Stabaxol(登録商標)D)、ポリ(2,4,6-トリイソプロピル-1,3-フェニレンカルボジイミド)(Stabaxol(登録商標)P-100)、ポリ(2,6-ジイソプロピル-1,3-フェニレンカルボジイミド)(Stabaxol(登録商標)P)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(イソホロンカルボジイミド)、ポリ(クメンカルボジイミド)、p-フェニレンビス(エチルカルボジイミド)、1,6-ヘキサメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,8-オクタメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,10-デカメチレンビス(エチルカルボジイミド)、1,12-ドデカメチレンビス(エチルカルボジイミド)及びそれらの混合物からなる群より選択される。

30

【0050】

本発明による組成物中で有利に使用されてもよいエポキシド基を有する二官能性及び多官能性化合物の例は、エポキシ化油及び/又はスチレン-グリシジルエーテル-メチルメタクリレート、グリシジルエーテル-メチルメタクリレートからの、分子量が1000~10000の範囲内であり、一分子当たりのエポキシドの数が1~30、好ましくは5~25の範囲内である全てのポリエポキシド、並びにジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、1,2-エポキシブタン、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、イソプレンジエポキシド、及びシクロ脂肪族ジエポキシド、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、グリシジル2-メチルフェニルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、メタ-キシレンジアミンの

40

50

テトラグリシジルエーテル及びビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル、及びそれらの混合物を含む群から選択されるエポキシドである。

【0051】

本発明の1つの特に好ましい実施形態において、組成物の架橋剤及び/又は鎖延長剤は、イソシアネート基を有する化合物、好ましくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及び/又はカルボジイミド基を有する化合物、及び/又はエポキシド基を有する化合物、好ましくはスチレン-グリシジルエーテル-メチルメタクリレートタイプの化合物を含む。

本発明の1つの特に好ましい実施形態において、架橋剤及び/又は鎖延長剤は、スチレン-グリシジルエーテル-メチルメタクリレートタイプのエポキシド基を有する化合物を含む。

10

【0052】

本発明による組成物のイソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル基を有する二官能性及び多官能性化合物と共に、触媒を用いて反応性基の反応性を高めてもよい。ポリエポキシドの場合、好ましくは脂肪酸塩が使用され、更により好ましくはステアリン酸カルシウム及びステアリン酸亜鉛が使用される。

【0053】

無機充填剤(成分iv)並びに架橋剤及び/又は鎖延長剤(成分v)は、所望の最終濃度で直接、又は「マスターバッチ」としてホッパー中で、押出プロセス中に添加してもよい。本発明における「マスターバッチ」とは、高濃度の架橋剤及び/又は鎖延長剤又は無機充填剤を含む、脂肪族-芳香族ポリエステル(成分ii)をベースにするか、又は乳酸ポリエステル(成分iii)をベースにするペレットを意味する。マスターバッチ中の添加物の濃度は、通常10%~15%の間である。例えば、10重量%のスチレン-グリシジルエーテル-メチルメタクリレートコポリマー(成分v)及び90重量%の乳酸ポリエステル(成分iii)を含むJ oncryl ADR4368CSをマスターバッチモードで用いる。

20

【0054】

本発明による組成物は、多官能性アルコールのエステルから、好ましくは多官能性アルコールと脂肪酸との縮合生成物から選択される防曇剤を含有してもよく、前記防曇剤は、組成物の総重量に対して0.2~5重量%の間、好ましくは1~3重量%の間の量で存在する。防曇剤は、好ましくは8~18個の炭素原子、より好ましくは12~16個の炭素原子を有する脂肪酸のエステルから選択される。防曇剤として用いてもよい適切な化合物は、ポリグリセリルラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート及びグリセリンモノパルミテートである。

30

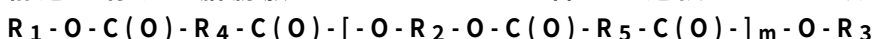
【0055】

本発明による組成物は、好ましくは、可塑剤、UV安定化剤、滑剤、造核剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料、難燃剤、相溶化剤、リグニン、有機酸、酸化防止剤、防黴剤、ワックス、加工助剤及びポリマー成分(好ましくは、ビニルポリマー、ポリエステルi及びiiではない二酸ジオールポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートからなる群より選択されるポリマー成分)からなる群より選択される少なくとも1つの他の成分も含有する。

40

【0056】

可塑剤に関して、本発明による組成物は、好ましくは、フタレート、例えば、ジイソニルフタレート、トリメリテート、例えば、n-オクタノール及びn-デカノールからなる群より選択されるC₄~C₂₀モノアルコールとのトリメリット酸エステル、並びに以下の構造を有する脂肪族エステルからなる群より選択される1以上の可塑剤を含む：



式中

R₁は、H、C₁~C₂₄型の直鎖状及び分枝状の飽和及び不飽和アルキル残基、C₁~C₂₄モノカルボン酸でエステル化されたポリオール残基によって構成される基の1以上から選択

50

され；

R₂は、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-及びアルキレンC₂~C₈基を含み、少なくとも50モル%の前記-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-基からなり；

R₃は、H、C₁~C₂₄型の直鎖状及び分枝状の飽和及び不飽和アルキル残基、C₁~C₂₄モノカルボン酸でエステル化されたポリオール残基によって構成される基の1以上から選択され；

R₄及びR₅は、同一であるか又は異なり、C₂-C₂₂、好ましくはC₂-C₁₁、より好ましくはC₄-C₉アルキレンの1以上を含み、少なくとも50モル%のC₇アルキレンからなり；

mは、1~20、好ましくは2~10、より好ましくは3~7の間の数である。好ましくは、前記エステルにおいて、R₁及び/又はR₃基の少なくとも1つは、ステアリン酸、パルミチン酸、9-ケトステアリン酸、10-ケトステアリン酸及びそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1つのC₁~C₂₄モノカルボン酸でエステル化されたポリオール残基を、R₁及び/又はR₃基の総量に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更により好ましくは25モル%以上の量で含む。このような脂肪族エステルの例は、イタリア特許出願MI2014A000030及びPCT出願PCT/EP2015/050336、PCT/EP2015/050338に記載されている。

10

【0057】

存在する場合、選択された可塑剤は、好ましくは、組成物の総重量に対して5重量%まで存在する。

【0058】

好ましくは、滑剤は、脂肪酸のエステル及び金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム及びステアリン酸アセチルから選択される。好ましくは、本発明による組成物は、組成物の総質量に対して、1質量%までの、より好ましくは0.5質量%までの潤滑剤を含む。

20

【0059】

核形成剤の例としては、サッカリンナトリウム塩、ケイ酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、チタン酸カルシウム、窒化ホウ素、アイソタクチックポリプロピレン、低分子量PLAが挙げられる。これら添加物は、好ましくは、組成物の総重量に対して10重量%まで、より好ましくは5重量%の量で添加される。

【0060】

必要であれば、顔料、例えば、二酸化チタン、クレー、フタロシアニン銅、ケイ酸塩、酸化鉄及び水酸化鉄、カーボンブラック、並びに酸化マグネシウムを添加してもよい。好ましいビニルポリマーには、ポリエチレン、ポリプロピレン、それらのコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエチルエチルビニルアセテート及びポリエチレンビニルアルコール、ポリスチレン、塩化ビニルポリマー、ポリアクリレートが含まれる。

30

【0061】

本発明による組成物のポリアミドは、好ましくは、ポリアミド6及び6,6、ポリアミド9及び9,9、ポリアミド10及び10,10、ポリアミド11及び11,11、ポリアミド12及び12,12、並びにタイプ6/9、6/10、6/11、6/12のそれらの組合せ、それらの混合物、並びにランダム及びブロックの両方のコポリマーからなる群より選択される。

40

【0062】

好ましくは、本発明による組成物のポリカーボネートは、ポリアルキレンカーボネート、より好ましくはポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、それらの混合物、並びにランダムコポリマー及びブロックコポリマーの両方からなる群より選択される。

【0063】

ポリエーテルの中で、好ましいものは、分子量が2000~100000、好ましくは5000~50000である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、それらのコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選択される。

50

【0064】

本発明による組成物は、フィルム、好ましくはブローフィルム、また多層フィルムなどの製品を製造するための多数の実用的用途での使用に極めて適している。また、本発明による組成物は、種々の包装材、特に、前記多層フィルムを物品輸送用バッグ並びに青果用バッグなどの食品包装用バッグを製造するのに適している。

本発明による組成物は、有利には、キャスト押出プロセスにおいて用いてもよい。本発明による組成物で作製されたフィルムは、有利には、12~50 μm の間、好ましくは40 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下の厚さを有する。

【0065】

単層フィルムは、30 μm 厚のフィルムでASTM D1003規格に従って測定して、光学的ヘイズ特性が20%以下、好ましくは15%以下であり、且つクラリティが90%以上、好ましくは95%以上である。

【0066】

本発明の更なる目的である多層フィルムは、少なくとも1つの層A、1つの層B及び/又は1つの層Cを含み、好ましくはA/B、A/C/B及びA/C/Aから選択される配置を特徴とする。

多層フィルムは、40ミクロン厚のフィルムでASTM D1003に従って測定して、光学的ヘイズ特性が35%以下、好ましくは25%以下であり、且つクラリティが70%以上、好ましくは90%以上である。

【0067】

機械的特性に関する限り、本発明の意味の範囲内で、それらは、フィルム形成方向に対して長手方向にASTM D882(23℃及び55%相対湿度及び $v_0=50\text{mm/分}$ での引張強度)に従って決定される。フィルムは、単層であれ多層であれ、600Mpa以上、好ましくは800Mpa以上、更により好ましくは1100Mpa以上、且つ4000Mpa以下、好ましくは3500Mpa以下、更により好ましくは3200Mpa以下のヤング率を特徴とする。

本発明に従って得られる単層フィルム及び多層フィルムの両方は、有利には、30 μm 厚のフィルムで、23℃、85%RHにてASTM F1249に従って測定して、200g/m²/日以下、好ましくは150g/m²/日以下のWVTR(水蒸気透過率)値を示す。

【0068】

本発明による多層フィルムは、以下の構造及び組成を有する：

層A

層Aは、上記の成分i~vからなる。

【0069】

層B

層Bは、下記の少なくとも1つの脂肪族ポリエステル及び少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルを含む：

vi) 成分vi~ixの合計重量に対して40~70重量%、好ましくは55~65重量%の、少なくとも1つの脂肪族-芳香族ポリエステルであって：

e) 総ジカルボン酸成分に対して、下記：

e1) 42~60モル%、好ましくは45~49.5モル%の、少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸に由来する単位；

e2) 58~40モル%、好ましくは55~50.5モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；

を含むジカルボン酸成分；

f) 総ジオール成分に対して、下記：

f1) 95~100モル%の、少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

f2) 0~5モル%の、少なくとも1つの不飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族-芳香族ポリエステル；

vii) 成分vi~ixの合計重量に対して30~60重量%、好ましくは35~45重量%の、少

10

20

30

40

50

なくとも1つの脂肪族ポリエステルであって：

g)

g1) 55～85モル%の、コハク酸に由来する単位；

g2) 15～45モル%の、4より大きい炭素原子数を有する少なくとも1つの飽和ジカルボン酸に由来する単位

を含む飽和ジカルボン酸成分；

h) 総ジオール成分に対して、下記：

h1) 95～100モル%の、1,4-ブタンジオールに由来する単位；

h2) 0～5モル%の、少なくとも1つの、1,4-ブタンジオール以外の飽和脂肪族ジオールに由来する単位；

を含むジオール成分

を含む脂肪族ポリエステル；

viii) 0～20重量%の少なくとも1つのポリヒドロキシアлкаノエート；

ix) 成分vi～ixの合計に対して0～2.5重量%、好ましくは0.02～1.5重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%の、イソシアネート、パーオキシド、カルボジイミド、イソシアヌレート、オキサゾリン、エポキシド、アンヒドリド、ジビニルエーテル及びそれらの混合物から選択される基を有する少なくとも1つの二官能性及び/又は多官能性化合物を含む、少なくとも1つの架橋剤及び/又は鎖延長剤。

【0070】

脂肪族-芳香族ポリエステルviに関する限り、それらは脂肪族-芳香族ポリエステルiiと同様に定義される。

【0071】

脂肪族ポリエステルviiは、vi～ixの合計に対して30～60重量%、好ましくは35～45重量%の間で存在する。前記脂肪族ポリエステルviiは、総ジカルボン酸成分に対して、55～85重量%、好ましくは60～75重量%のコハク酸に由来する単位(成分g1)、及び15～45重量%、好ましくは25～40重量%の、4より大きい炭素原子数を有する少なくとも1つの飽和ジカルボン酸に由来する単位(成分g2)を含むジカルボン酸成分を含む。

【0072】

好ましくは、脂肪族ポリエステルviiのコハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、好ましくは、 $C_5 \sim C_{13}$ 、好ましくは $C_5 \sim C_{11}$ 飽和ジカルボン酸、それらの $C_1 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物から選択される。好ましくは、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸及びそれらの $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステルからなる群より選択される。本発明の1つの好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸又はそれらの混合物からなる群より選択される。本発明の1つの更により好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸はアゼライン酸である。

【0073】

脂肪族ポリエステルviiのジカルボン酸成分は、不飽和脂肪族ジカルボン酸を5%まで含んでいてもよく、これは、好ましくはイタコン酸、フマル酸、4-メチレン-ピメリン酸、3,4-ビス(メチレン)ノナン二酸、5-メチレン-ノナン二酸、それらの $C_1 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物からなる群より選択される。本発明の1つの好ましい実施形態において、不飽和脂肪族ジカルボン酸は、少なくとも50モル%、好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上のイタコン酸又はその $C_1 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ エステルを含む混合物を含む。より好ましくは、前記不飽和脂肪族ジカルボン酸はイタコン酸からなる。

【0074】

脂肪族-芳香族ポリエステルviiのジオール成分は、総ジオール成分に対して、95～100モル%、好ましくは97～100モル%の、1,4-ブタンジオールに由来する単位(成分h1)

10

20

30

40

50

、及び総ジオール成分に対して、0～5モル%、好ましくは0～3モル%の、1,4-ブタンジオール以外の少なくとも1つの飽和脂肪族ジオールに由来する単位(成分h2)を含む。

【0075】

脂肪族ポリエステルviiの飽和脂肪族ジオールは、好ましくは、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジアンヒドロソルビトール、ジアンヒドロマンニトール、ジアンヒドロイジトール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサメタンジオール、100～4000の分子量を有するジアルキレングリコール及びポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにそれらの混合物からなる群より選択される。

10

【0076】

脂肪族ポリエステルviiのジオール成分は、不飽和脂肪族ジオールを5%まで含んでもよく、これは、好ましくはシス2-ブテン-1,4-ジオール、トランス2-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、シス2-ペンテン-1,5-ジオール、トランス2-ペンテン-1,5-ジオール、2-ペンチン-1,5-ジオール、シス2-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス2-ヘキセン-1,6-ジオール、2-ヘキシン-1,6-ジオール、シス3-ヘキセン-1,6-ジオール、トランス3-ヘキセン-1,6-ジオール、3-ヘキセン-1,6-ジオールからなる群より選択される。

20

【0077】

1つの特に好ましい実施形態において、脂肪族ポリエステルviiは、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-アジペート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンセバケート)からなる群より選択される。1つの更により好ましい実施形態において、脂肪族ポリエステルviiは、ポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)である。

【0078】

脂肪族ポリエステルviiの製造プロセスにおいて、分岐生成物を得るために、有利には1以上の多官能性分子を、ジカルボン酸成分(並びに任意のヒドロキシ酸)の総モルに対して0.1～3モルの間の量で添加してもよい。これらの分子の例は、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、クエン酸、ジペンタエリスリトール、モノアンヒドロソルビトール、モノヒドロマンニトール、酸トリグリセリド、及びポリグリセロールなどである。

30

【0079】

脂肪族ポリエステルviiの分子量 M_n は、好ましくは20000以上、より好ましくは40000以上である。分子量の多分散性指数 M_w/M_n に関しては、これは、好ましくは1.5～1.0の間、より好ましくは1.6～5の間、更により好ましくは1.8～3.5の間である。

分子量 M_n 及び M_w はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定してもよい。測定は、40℃に維持したクロマトグラフィーシステムで、直列の2つのカラムのセット(粒径5 μm 及び3 μm の混合ポロシティ)、屈折率検出器、溶離液としてクロロホルム(流量0.5ml/分)を用い、参照標準としてポリスチレンを用いて実施してもよい。

40

【0080】

脂肪族ポリエステルviiのメルトフローレート(MFR)は、好ましくは500～1g/10分の間、より好ましくは100～3g/10分の間、更により好ましくは15～4g/10分の間である(測定は、ISO1133-1「Plastics-determination of the melt mass-flow rate(MFR)and melt volume flow rate(MVR)of thermoplastics-Part 1:Standard method」に従って190℃/2.16kgで行われる)。

【0081】

脂肪族ポリエステルviiの末端酸基含有量は、好ましくは15～160meq/kgの間、より

50

好ましくは30～100 meq/kgの間、更により好ましくは40～60 meq/kgの間である。

末端酸基含量は、以下のように測定してもよい。1.5～3gのポリエステルを60mlのクロロホルムと共に100mlのコニカルフラスコに入れる。ポリエステルが完全に溶解した後、25mlの2-プロパノールを加え、分析の直前に1mlの脱イオン水を加える。得られた溶液を、予め標準化したNaOHのエタノール溶液で滴定する。適切な指標、例えば、非水性溶媒中での酸-塩基滴定用のガラス電極を用いて、滴定の当量点を決定する。末端酸基含有量は、以下の式に従ってNaOHエタノール溶液の消費量に基づいて計算される：

【数2】

$$\text{末端酸基含量 (meq/kg ポリマー)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

10

(式中

V_{eq} = 試料滴定の当量点でのNaOHエタノール溶液のml；

V_b = ブランク滴定中にpH=9.5に到達するのに必要なNaOHエタノール溶液のml；

T = モル/リットルで表されるNaOHエタノール溶液の濃度；

P = 試料の重量(グラム)

【0082】

好ましくは、脂肪族ポリエステルviiは、0.3dl/gより大きい、好ましくは0.3～2dl/gの間、より好ましくは0.4～1.3dl/gの間の固有粘度(25℃で濃度0.2g/dlのCHCl₃中の溶液に対してUbbelohde粘度計で測定)を有する。

20

【0083】

ポリヒドロキシアルカノエートviiiは、好ましくは、乳酸ポリエステル、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレート-バレレート、ポリヒドロキシブチレート-プロパノエート、ポリヒドロキシブチレート-ヘキサノエート、ポリヒドロキシブチレート-デカノエート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレート、ポリ3-ヒドロキシブチレート-4-ヒドロキシブチレート及びそれらの混合物からなる群より選択される。前記ポリヒドロキシアルカノエートviiiは、成分vi～ixの合計の0～20重量%で存在する。

【0084】

1つの好ましい実施形態において、前記乳酸ポリエステルは、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD-L乳酸ステレオコンプレックス、50モル%以上の前記乳酸ポリエステルを含むコポリマー及びこれらの混合物からなる群より選択される。

【0085】

特に好ましいのは、L-乳酸若しくはD-乳酸又はそれらの組合せに由来する反復単位を少なくとも95重量%含有し、分子量Mwが50000以上であり、剪断粘度が50～700Pa.s、好ましくは80～500Pa.sの間(T=190℃、剪断速度=1000S⁻¹、D=1mm、L/D=10でASTM D3835規格に従って測定)である乳酸ポリエステルである。

【0086】

1つの特に好ましい実施形態では、乳酸ポリエステルは、少なくとも95重量%のL-乳酸由来単位、≤5重量%のD-乳酸由来反復単位を含み、135～175℃の範囲内の融解温度、55～65℃の範囲内のガラス転移温度(Tg)、1～50g/10分の範囲内のMFR(190℃及び2.16kgのISO規格1133-1に従って測定)を有する。このような特性を有する乳酸ポリエステルの市販品の例は、IngeoTM Biopolymer4043D及び3251Dである。

40

【0087】

架橋剤及び/又は鎖延長剤ixに関して、この成分は成分vと同様に定義される。

【0088】

層C

層Cについては、これは、脂肪族ポリエステル(成分x)若しくは脂肪族-芳香族ポリエステル(成分xi)又はそれらの混合物であってもよい少なくとも1つのポリエステルを含む。

50

脂肪族ポリエステルxについては、これらは、好ましくは、総ジカルボン酸成分に対して、60～100モル%、好ましくは90～95モル%のコハク酸に由来する単位、及び0～40モル%、好ましくは5～10モル%の、コハク酸以外の少なくとも1つの飽和ジカルボン酸に由来する単位を含むジカルボン酸成分を含む。

【0089】

好ましくは、本発明による組成物の脂肪族ポリエステルxのコハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、好ましくは、飽和C₅～C₁₃、好ましくはC₅～C₁₁のジカルボン酸、それらのC₁～C₂₄、好ましくはC₁～C₄のアルキルエステル、それらの塩及びそれらの混合物から選択される。好ましくは、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸及びそれらのC₁～C₂₄アルキルエステルから選択される。1つの好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸又はそれらの混合物からなる群より選択される。1つの更により好ましい実施形態において、コハク酸以外の飽和脂肪族ジカルボン酸はアゼライン酸である。

【0090】

脂肪族-芳香族ポリエステルxiに関する限り、好ましくは、それらは脂肪族-芳香族ポリエステルiiと同様に定義することができる。

好ましくは、層Cは脂肪族ポリエステル(成分x)を含む。

【0091】

家庭堆肥化条件下での易堆肥化性とは、UNI 11355付録A(試験方法)に従って180日以内に90%以上の崩壊を意味する。

海洋環境中の易生分解性とは、ISO 19679に従って測定して400日以内に60%以上の生分解を意味する。

特に驚くべきことは、海洋生分解がポリ乳酸の割合が高い状態で起こるのに対し、PLAはこれらの条件下では生分解を妨げることが知られていることである。

【0092】

多層フィルムは、低温であっても良好な溶接性を達成することができる。良好な溶接性は、ASTM F88(技術A、300mm/分、試験片幅25.4mm)に従って、1秒の溶接時間及び350Nの高い保持強度について、15cm²のテフロン被覆溶接ロッドを用いて85℃で作製されたB層間の溶接(内部/内部接触)において測定された12N以上の溶接強度として定義される。

【0093】

本発明による組成物はまた、押出コーティング技術を用いた、繊維、不織布、ホイル、成形品、熱成形品、ブロー成形品、発泡成形品及び積層品などの他のタイプの物品の製造にも応用できる。

【0094】

本発明は、本発明による組成物を含む物品にも関する。

本発明による組成物を含む製品の例は：

- 一方向及び二方向の両方のフィルム、並びに他のポリマー材料を含む多層フィルム；
- 農業繊維布として農業部門で使用するための布地；
- 単層及び多層の両形態の熱成形された食品包装、例えば、ミルク、ヨーグルト、肉、飲料用の容器；
- 押出コーティング技術を用いて得られるコーティング；
- 紙、プラスチック、アルミニウム、金属化フィルムの層を有する多層ラミネート；
- 一般に果物及び野菜用の容器；
- 繊維、マイクロファイバー、硬質ポリマー、例えば、PLA、PET、PTT等で作製されたコアと本発明による材料から作製された外部シェルとを有する複合繊維、ダブレンズの複合繊維(dablens composite fibres)、円形からマルチローブ(multilobed)までの異なった断面を有する繊維、ステープルファイバー(staple fiber)、健康、衛生

、農業及び衣類分野のための織布及び不織布又はスパンボンドした (spun-bonded) 又は熱接着した布地である。

【0095】

本発明は、ここで、いくつかの実施形態の実施例を用いて説明されるが、実施例は本特許出願の保護の範囲を限定するのではなく例示的であることが意図される。

【実施例】

【0096】

成分i

i=以下の方法に従って調製したポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼライン酸)(「PBSAz-1」): 14830gのコハク酸、2625gのアゼライン酸、2650gの1,4-ブタンジオール、25.7gのグリセリン及び2.0gのジイソプロピルトリエタノールアミノチタネート(Tyzor TE、8.2重量%のチタンを含有する)の80重量%エタノール溶液を、1.07のジオール/ジカルボン酸モル比(MGR)で、機械攪拌システム、窒素入口、蒸留塔、高沸点蒸留物除去システム及び高真空システムへの接続部を備えた60リットルの幾何容量を有するスチール製反応器に装入した。塊の温度を120分かけて230℃まで徐々に上昇させた。理論水の95%が留去されたとき、21.25gのテトラn-ブチルチタネートを添加した(反応器に供給された全てのコハク酸及びアゼライン酸を変換することによって理論的に得ることができるポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)の量に対して119ppmの金属に相当する)。次いで、反応器の温度を235~240℃に上昇させ、圧力を60分かけて2mbar以下に徐々に低下させた。MFRが約7(g/10分、190℃及び2.16kgにて)であるポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)を得るのに必要な時間、反応を進行させ、次いで、材料をストランドとして水浴中に排出し、顆粒化した。

【0097】

成分ii

ii=以下の方法に従って調製したポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)(「PBAT」): 7453gのテレフタル酸、7388gのアジピン酸、12033gの1,4-ブタンジオール、4.4gのグリセロール及び3.4gのジイソプロピルトリエタノールアミノチタネート(Tyzor TE、8.2重量%のチタンを含有する)の80重量%エタノール溶液を、1.40のジオール対ジカルボン酸モル比(MGR)で、機械攪拌システム、窒素入口、蒸留塔、高沸点蒸留物除去システム及び高真空システムへの接続部を備えた60リットルの幾何容量を有するスチール製反応器に装入した。塊の温度を120分かけて230℃まで徐々に上昇させた。理論水の95%が留去されたとき、17.0gのテトラn-ブチルチタネートを添加した(反応器に供給された全てのアジピン酸及びテレフタル酸を変換することによって理論的に得ることができるポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)の量に対して119ppmの金属に相当する)。次いで、反応器の温度を235~240℃に上昇させ、圧力を60分かけて2mbar以下に徐々に低下させた。MFRが約6(g/10分、190℃及び2.16kgにて)であるポリ(1,4-ブチレンアジペート-co-1,4-ブチレンテレフタレート)を得るのに必要な時間、反応を進行させ、次いで、材料をストランドとして水浴中に排出し、顆粒化した。

【0098】

成分iii

iii-1=ポリ乳酸(「PLA」)Ingeo 3251D、MFR 36/10分(190℃、2.16Kgにて)及び剪断粘度145Pa.s(ASTM D3835、T=190℃、剪断速度=1000s⁻¹、D=1mm、L/D=10にて)

iii-2=ポリ乳酸(「PLA」)Ingeo 4043D、MFR 3/10分(190℃、2.16Kgにて)及び剪断粘度360Pa.s(ASTM D3835、T=190℃、剪断速度=1000s⁻¹、D=1mm、L/D=10にて)

【0099】

成分vi

10

20

30

40

50

vi=成分ii

【0100】

成分vii

vii=以下の方法に従って調製したポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼライン酸)(「PBSAz-2」): 9760gのコハク酸、8370gのアゼライン酸、12250gの1,4-ブタンジオール、23.4gのグリセリン及び2.0gのジイソプロピルトリエタノールアミノチタネート(Tyzor TE、8.2重量%のチタンを含有する)の80重量%エタノール溶液を、1.07のジオール/ジカルボン酸モル比(MGR)で、機械攪拌システム、窒素入口、蒸留塔、高沸点蒸留物除去システム及び高真空システムへの接続部を備えた60リットルの幾何容量を有するスチール製反応器に装入した。塊の温度を120分かけて230℃まで徐々に上昇させた。理論水の95%が留去されたとき、21.25gのテトラn-ブチルチタネートを添加した(反応器に供給された全てのコハク酸及びアゼライン酸を変換することによって理論的に得ることができるポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)の量に対して119ppmの金属に相当する)。次いで、反応器の温度を235~240℃に上昇させ、圧力を60分かけて2mbar以下に徐々に低下させた。MFRが約7.6(g/10分、190℃及び2.16kgにて)であるポリ(1,4-ブチレンスクシネート-co-1,4-ブチレンアゼレート)を得るのに必要な時間、反応を進行させ、次いで、材料をストランドとして水浴中に排出し、顆粒化した。

10

【0101】

成分x

20

x=成分i

【0102】

成分xi

xi=成分ii

【0103】

マスターバッチ

m-1=15重量%のシリカ(成分iv)及び85重量%の成分iiを含むマスターバッチ。

m-2=10重量%のJoncryl ADR4368CS(成分v)及び90重量%の成分iii-1を含むマスターバッチ。

m-3=10重量%のJoncryl ADR4368CS(成分ix)及び90重量%のポリ乳酸Ingeo 3251D(成分viii)を含むマスターバッチ。

30

【0104】

表1に示される組成物を、以下の条件下で稼働する共回転二軸スクリュウ押出機モデルOMC EBV60/36(L/D=36; 直径58mm)に供給した。

【0105】

-rpm: 140

-流量: 40kg/h

-熱プロフィール: 60-150-180-210x4-150x2 °C

-4ゾーンでの真空脱気

【0106】

40

実施例1~4及び比較例1~5の得られた化合物顆粒を、120-170-210×7℃の熱プロフィールで64rpmで稼働する、直径40mmのスクリュウ及びL/D30を有するGhioldiモデルブローフィルム機に、26kg/hの流量で供給した。エアギャップ0.9mm、L/D12のフィルム成形ヘッドを180℃に設定した。ブロー比3.2及び延伸比14.5でフィルム成形した。その結果、フィルム厚は30µmであった。

【0107】

光学特性は、ASTM規格D1003に従って決定した。表2を参照されたい。

【0108】

機械特性は、ASTMD882(23℃及び55%相対湿度及びvo=50mm/分での引張強度)に従って決定した。表3を参照されたい。

50

【表 1】

表1－ 例の組成

例	成分 (%)					
	I	II	iii-1	iii-2	m-1	m-2
実施例1	36.0	－	61.5	－	－	2.5
実施例2	24.5	－	73.0	－	－	2.5
実施例3	14.5	－	83.0	－	－	2.5
実施例4	35.5	－	61.0	－	1	2.5
比較例1	73.0	－	24.5	－	－	2.5
比較例2	－	－	100	－	－	－
比較例3	35.7	－	－	63.0	－	1.3
比較例4	18.0	18	61.5	－	－	2.5
比較例5	100	－	－	－	－	－

10

【0109】

実施例5-A/B配置の二層フィルム

実施例6(層B)の調製：58.5%の成分vi、39%の成分vii及び2.5%のマスターバッチm-3を含む組成物を、実施例1～4と同じ条件で稼働する共回転二軸スクリュウ押出機モデルOMC EBV60/36(L/D=36；直径58mm)に供給した。

【0110】

実施例1(表1)及び実施例6の化合物顆粒を同時に共押出機に供給し、A/B配置を有する二層ブローフィルムを形成した。実施例1の化合物顆粒(層A)を2つの押出機を通して供給した。第1の押出機は、18.0kg/hの流量で60-170-200×3の熱プロファイルで35rpmで稼働するL/D30を有するスクリュウ径40mmを特徴とし、第2の押出機は、6.0kg/hの流量で60-170-200×3の熱プロファイルで24rpmで稼働するL/D30を有するスクリュウ径35mmを特徴とした。

20

【0111】

並行して、実施例6の化合物顆粒(層B)を、スクリュウ径35mm及びL/D 30を有し、30rpmにて60-135-145×3の熱プロファイルで稼働する押出機に6.0kg/hで供給した。溶融した後、組成物を、エアギャップ0.9mm及びL/D 9を有し、200℃に設定した共押出ブローヘッド内で組み合わせ、多層構造体を、ブロー比3.2及び延伸比7で稼働するフィルム形成プロセスに供給した。

30

次いで、得られたフィルム(総厚40ミクロン、80%の層B)を光学的特性(表2)、機械的特性(表3)及び崩壊特性(表5)に関して特徴づけた。

【0112】

実施例7-A/C/B配置の三層フィルム

実施例1の化合物顆粒(表1、層A)、成分xi(層C)及び実施例6の化合物顆粒(層B)を同時に共押出機に供給し、A/C/B配置を有する三層ブローフィルムを形成した。

この目的のため、実施例1の化合物顆粒を、60-170-200×3の熱プロファイルで63rpmで稼働するL/D30を有するスクリュウ径35mmを有する第1の押出機に15.0kg/hの流量で供給し、成分xiを、60-135-160×3の熱プロファイルで32rpmで稼働するL/D30を有するスクリュウ径40mmを特徴とする第2の押出機に9.0kg/hの流量で供給し、実施例6の化合物顆粒を、60-135-145×3の熱プロファイルで25rpmで稼働するL/D30を有するスクリュウ径35mmを有する押出機に6.0kg/hの流量で供給した。

40

【0113】

溶融した後、組成物を、エアギャップ0.9mm及びL/D 9を有し、200℃に設定した共押出ブローヘッド内で組み合わせ、多層構造体を、ブロー比3.2及び延伸比7で稼働するフィルム形成プロセスに供給した。

次いで、得られたフィルム(総厚40ミクロン、50%層A、30%層C、20%層B)を光学的特性(表2)、機械的特性(表3)及び崩壊特性(表5)に関して特徴づけた。

50

【0114】

実施例8-A/C/B配置の三層フィルム

実施例1の化合物顆粒(表1、層A)、成分x(層C)及び実施例6の化合物顆粒(層B)を同時に共押出機に供給し、A/C/B配置を有する三層ブローフィルムを形成した。この目的のため、実施例1の化合物顆粒を、60-170-200×3の熱プロフィールで58rpmで稼働するL/D30を有するスクリー径35mmを有する第1の押出機に15.0kg/hの流量で供給し、成分xを、60-135-160×3の熱プロフィールで26rpmで稼働するL/D30を有するスクリー径40mmを特徴とする第2の押出機に9.0kg/hの流量で供給し、実施例6の化合物顆粒を、60-135-145×3の熱プロフィールで25rpmで稼働するL/D30を有するスクリー径35mmを有する押出機に6.0kg/hの流量で供給した。熔融した後、組成物を、エアギャップ0.9mm及びL/D9を有し、200℃に設定した共押出ブローヘッド内で組み合わせ、多層構造体を、ブロー比3.2及び延伸比7で稼働するフィルム形成プロセスに供給した。

10

次いで、得られたフィルム(総厚40ミクロン、50%層A、30%層C、20%層B)を光学的特性(表2)、機械的特性(表3)及び崩壊特性(表5)に関して特徴づけた。

【0115】

実施例9-A/C/A配置の三層フィルム

実施例1の化合物顆粒(表1、層A)及び成分x(層C)を同時に共押出機に供給し、A/C/A配置を有する三層ブローフィルムを形成した。実施例1の化合物顆粒を2つの押出機を通して供給した。第1の押出機は、10.6kg/hの流量で60-170-200×3の熱プロフィールで42rpmで稼働するL/D30を有するスクリー径35mmを特徴とし、第2の押出機は、10.9kg/hの流量で60-170-200×3の熱プロフィールで40rpmで稼働するL/D30を有するスクリー径35mmを特徴とした。並行して、成分xを、スクリー径40mm及びL/D30を有し、24rpmにて60-135-170×3の熱プロフィールで稼働する押出機に8.8kg/hで供給した。熔融した後、組成物を、エアギャップ0.9mm及びL/D9を有し、200℃に設定した共押出ブローヘッド内で組み合わせ、多層構造体を、ブロー比3.2及び延伸比7で稼働するフィルム形成プロセスに供給した。

20

【0116】

次いで、得られたフィルム(総厚40ミクロン、35%層A、30%層C、35%層A)を光学的特性(表2)、機械的特性(表3)及び崩壊特性(表5)に関して特徴づけた。

30

【表2】

表2ー 光学的特性

例	ヘイズ [%]	クラリティ [%]
実施例1	9	97
実施例2	7	97
実施例3	9	97
実施例4	10	91
実施例5	12	97
実施例7	26	90
実施例8	21	97
実施例9	17	99
比較例1	34	58
比較例2	32	58
比較例3	32	47
比較例4	21	96
比較例5	33	98

40

【0117】

50

【表 3】

表3ー機械的特性は、ASTM D882(23℃及び 55%相対湿度並びに $v_o=50\text{mm/分}$ での引張強さ)に従って測定した

例	最高引張強さ	降伏強度	ヤング率
	σ_b (MPa)	σ_y (MPa)	E (MPa)
実施例1	37	51	2440
実施例2	42	55	2760
実施例3	49	65	3010
実施例5	31	42	1920
実施例7	24	25	1170
実施例8	24	21	1010
実施例9	28	34	1650
比較例1	29	24	1070
比較例5	45	13	260

10

【0118】

【表 4】

表4-ISO 19679 による海洋劣化

海洋生分解試験を、規格 ISO19679:2020「海水/堆積物界面における非浮遊プラスチック材料の好気性生分解の測定－発生した二酸化炭素の分析による方法」に従って実施した。重量約 20mg ディスク状に切断したフィルムを、いわゆる亜潮帯域から、すなわち水面下約 0.5/1m で採取した海洋堆積物上に置き、全てを合成海水に浸漬し、28℃の一定温度でインキュベートした。生成した CO₂ を KOH で吸収させ、HCl で滴定した。

20

例	絶対的生分解 (%)	日数
実施例1	76	420
比較例2	10	420

【0119】

【表 5】

表5ーフィルム崩壊プロセス

家庭堆肥化条件下での崩壊は、UNI 規格 11355App.A に従って実施した。

本発明による組成物を含むフィルムの崩壊度は、寸法 5×5cm のサンプルをスライドに挿入することによって測定した。このスライドを約 4cm の第1の堆肥層の上に置いた後、約 2cm の第2の堆肥層で覆った。スライドを定期的に観察し、写真撮影して、崩壊度を確認した。崩壊度は下記の経験的スケールに従って割り当てた：

- 崩壊度 dd=0 変化なしフィルム
- 崩壊度 dd=1 非常に少ない(1~2 の)穴や切れ目などを有するフィルム
- 崩壊度 dd=2 切れ目が散在しているが、構造は依然として完全であるフィルム
- 崩壊度 dd=3 劣化した領域と広範な破断を有し、構造を失ったフィルム
- 崩壊度 dd=4 残留物が非常に少なく回収が困難であるフィルム
- 崩壊度 dd=5 フィルムは完全に崩壊し、もはや視認できない

40

例	崩壊度 (dd)	日数
実施例1	5	180
実施例5	5	135
実施例7	5	121
実施例8	5	121
実施例9	5	149

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/053212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D167/02 C09D167/04 C08J5/18 B32B27/36
ADD.

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 C09D C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 883 199 A (MCCARTHY STEPHEN P [US] ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) figures 3-5,12 example 4	1-13
A	JUN XU ET AL: "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization", BIOTECHNOLOGY JOURNAL, vol. 5, no. 11, 1 November 2010 (2010-11-01), pages 1149-1163, XP055042428, ISSN: 1860-6768, DOI: 10.1002/biot.201000136 page 1157; table 7 page 1160	1-13

☒ 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 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

26 May 2023

Date of mailing of the international search report

12/06/2023

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

O'Sullivan, Timothy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/053212

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BUREEPUKDEE C ET AL: "A study on reactive blending of (poly lactic acid) and poly (butylene succinate co adipate)", IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 87, 16 July 2015 (2015-07-16), page 012070, XP055964916, DOI: 10.1088/1757-899X/87/1/012070 Retrieved from the Internet: URL: http://stacks.iop.org/1757-899X/87/i=1/a=012070?key=crossref.4df95d06e423ee3efbd8b5ed2422dc72 page 6; table 2 -----	1-13
A	PIVSA-ART WERAPORN ET AL: "Preparation of Polymer Blends between Poly(Lactic Acid) and Poly(Butylene adipate-co-terephthalate) and Biodegradable Polymers as Compatibilizers", ENERGY PROCEDIA, vol. 34, 1 January 2013 (2013-01-01), pages 549-554, XP055965418, NL ISSN: 1876-6102, DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.784 Retrieved from the Internet: URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213010278/pdf?md5=bccf981389ac1e8843322946bc41e027&pid=1-s2.0-S1876610213010278-main.pdf figure 1 -----	1-13
A	WO 2021/209369 A1 (NOVAMONT SPA [IT]) 21 October 2021 (2021-10-21) examples 1,2; table 1 claims 1,11,12 -----	1-13
A	CN 112 011 159 A (UNIV HAINAN; HAINAN SHINER IND CO LTD) 1 December 2020 (2020-12-01) figures 3-5; example 4 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/EP2023/053212	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5883199		A	16-03-1999		NONE

WO 2021209369		A1	21-10-2021		AU 2021256655 A1 03-11-2022
					BR 112022020891 A2 29-11-2022
					CA 3179713 A1 21-10-2021
					CN 115605541 A 13-01-2023
					EP 4136168 A1 22-02-2023
					IT 202000007963 A1 15-10-2021
					WO 2021209369 A1 21-10-2021

CN 112011159		A	01-12-2020		NONE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

弁理士 保田 英樹

(74)代理人 100213849

弁理士 澄川 広司

(72)発明者 イングイ', ピア シモーネ

イタリア、28100 ノヴァーラ、ヴィア アゴーニャ、25/シー

(72)発明者 ミリジア、ティジアナ

イタリア、28100 ノヴァーラ、ヴィア ジュゼッペ レガルディ 2/シー

(72)発明者 ルッソ、クラウディオ

イタリア、28100 ノヴァーラ、コルソ 23 マルゾー 374

Fターム(参考) 4F071 AA42 AA43 AA44 AA45 AB18 AB21 AB24 AB26 AC02 AC08

AC12 AC19 AE02 AF15 AF20 AF30 AF52Y AH04 BA01 BB09 BC01

4F100 AA00A AA07A AA08A AA19A AA20A AA21A AC03A AC05A AC10A AH02A

AH02B AH03A AH03B AK41A AK41B AK41C AK42A AK42B AK42C AK51A AK51B

AK53A AK53B AL05A AL05B BA02 BA03 CA02A CA02B CA23A JC00 YY00A

4J002 CF03W CF04X CF18Y DE136 DE146 DE236 DE246 DG046 DJ006 DJ016

DJ036 DJ046 DJ056 EK007 ER007 EU197 EU227 FD016 FD147 GF00

4J200 AA04 BA10 BA14 BA19 CA02 EA11