

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月11日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114459 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057515
- (22) 国際出願日: 2007年3月28日 (28.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-096900 2006年3月31日 (31.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP). 株式会社武蔵野化学研究所 (MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋1丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 啓高 (SUZUKI, Hirotaka) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 豊原 清綱 (TOYOHARA, Kiyotsuna) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 駒沢 友香 (KOMAZAWA, Yuka) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋1丁目1番1号 株式会社武蔵野化学研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYLACTIC ACID COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリ乳酸組成物

(57) Abstract: Disclosed is a composition which contains a polylactic acid and is excellent in thermal stability, mechanical strength and hue. Specifically disclosed is a composition containing 0.001-0.1 part by weight of a metal catalyst and 0.001-0.5 part by weight of a phosphonofatty acid ester per 100 parts by weight of a polylactic acid.

(57) 要約: 本発明は、ポリ乳酸を含有し、熱安定性、機械強度および色相に優れた組成物を提供することを目的とする。本発明は、100重量部のポリ乳酸に対して、0.001~0.1重量部の金属触媒および0.001~0.5重量部のホスホノ脂肪酸エステルを含有する組成物である。

WO 2007/114459 A1

明 細 書

ポリ乳酸組成物

5 技術分野

本発明は、ポリ乳酸を含有する組成物に関する。さらに詳しくは、ポリ乳酸を含有し、熱安定性、機械強度、色相に優れ、長期保存が可能な組成物に関する。

背景技術

- 10 プラスチックの多くは軽く強靱であり耐久性に優れ、容易かつ任意に成形することが可能であるので、量産されて我々の生活を多岐にわたって支えてきた。しかし、プラスチックは、環境中に廃棄された場合、容易に分解されずに蓄積する。また、焼却の際には大量の二酸化炭素を放出し、地球温暖化に拍車を掛けている。

- 15 かかる現状に鑑み、脱石油原料から成る樹脂、或いは微生物によって分解される生分解性プラスチックが盛んに研究されるようになってきた。生分解プラスチックは、脂肪族カルボン酸エステル単位を有し微生物により分解され易い。その反面、熱安定性に乏しく、熔融紡糸、射出成形、熔融製膜などの高温に晒される工程における分子量低下、或いは色相悪化が深刻である。

- 20 ポリ乳酸は生分解性プラスチックの中にあっては耐熱性に優れ、色相、機械強度のバランスが取れたプラスチックであるが、ポリエチレンテレフタレートやポリアミドに代表される石油系樹脂と比較すると、熱安定性に関しては未だ雲泥の差が見られる。このような現状を打開すべく、ポリ乳酸の熱安定性向上について種々検討がなされてきた。例えば、特許文献1には、分子量が5万以上に達した時点で、ポリ乳酸に触媒失活剤としてリン酸系化合物、或いは亜リン酸系化合物
25 を添加することが提案されている。また特許文献2および3には、触媒失活剤として酸性リン酸エステル類またはキレート剤を添加し、ポリ乳酸の熱安定性を向上することが教示されている。しかしながら、特許文献1の如く低分子量のポリ乳酸に、触媒失活剤を添加することは、その後の重合反応が阻害され、高分子量

体が得られないことを意味する。一方、特許文献2および3に記載の酸性リン酸エステルは、その酸性度のために製造設備の腐食、或いは樹脂の耐加水分解性を低下させる原因となる。また例示されているキレート剤は概ね耐熱性に乏しく、金属触媒を補足する以前に焦成し、重大な着色や悪臭の原因となる。

- 5 上記の如く、残留重合触媒による開重合と、主鎖切断による分子量低下の双方を抑制した、熱安定性に優れるポリ乳酸組成物は提案されていない。

(特許文献1) 特許第2862071号公報

(特許文献2) 特許第3487388号公報

(特許文献3) 特開平10-36651号公報

10

発明の開示

本発明は、ポリ乳酸を含有し、熱安定性および色相に優れた組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、ステレオコンプレックス結晶の含有率が高く、耐熱性に優れた組成物を提供することを目的とする。

- 15 本発明者らは、ポリ乳酸にホスホノ脂肪酸エステルを含有させることにより、ポリ乳酸中の残留触媒を効果的に失活でき、ポリ乳酸の熱安定性および色相を改良できることを見出し、本発明を完成した。

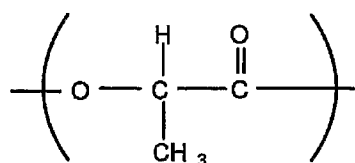
- 即ち本発明は、100重量部のポリ乳酸に対して、0.001～0.1重量部の金属触媒および0.001～0.5重量部のホスホノ脂肪酸エステルを含有する組成物である。また本発明は該組成物からなる成形体である。さらに本発明は、
20 ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を混合することからなるステレオコンプレックス結晶を含有する組成物の製造方法であって、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の少なくとも一方が金属触媒を含有し、かつ、該混合を、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の合計100重量部に対して、0.001～0.5重量
25 部のホスホノ脂肪酸エステルの存在下で行う組成物の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

<組成物>

(ポリ乳酸)

ポリ乳酸は主として下記式で表される乳酸単位からなる重合体である。ポリ乳酸は、ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸またはこれらの混合物であることが好ましい。ポリ-L-乳酸とはL-乳酸単位を主として含む重合体であり、またポリ-D-乳酸とはD-乳酸単位を主として含む重合体である。



ポリ-L-乳酸は、好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは98～100モル%のL-乳酸単位を含有する。他の単位としては、D-乳酸単位、乳酸以外の単位が挙げられる。D-乳酸単位、乳酸以外の単位は、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%、さらに好ましくは0～2モル%である。

ポリ-D-乳酸は、好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは98～100モル%のD-乳酸単位を含有する。他の単位としては、L-乳酸単位、乳酸以外の単位が挙げられる。L-乳酸単位、乳酸以外の単位は、0～10モル%、好ましくは0～5モル%、さらに好ましくは0～2モル%である。

乳酸以外の単位として、2個以上のエステル結合形成可能な官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等由来の単位およびこれら種々の構成成分からなる各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等由来の単位が例示される。

ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコ

ール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール等あるいはビスフェ
ノールにエチレンオキドを付加させたものなどの芳香族多価アルコール等が挙
げられる。ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸等が挙
げられる。ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ
5 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -または γ -
ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の重量平均分子量 (Mw) は、好ましく
は5万~50万、より好ましくは15万~35万である。重量平均分子量は、
溶離液にクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー
10 (GPC) 測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量値である。

ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸は、公知の方法で製造することができる。例
えば、L-またはD-ラクチドを金属触媒の存在下、加熱し開環重合させ製造す
ることができる。また、金属触媒を含有する低分子量のポリ乳酸を結晶化させた
後、減圧下または不活性ガス気流下で加熱し固相重合させ製造することができ
15 さら、有機溶媒の存在／非存在下で、乳酸を脱水縮合させる直接重合法で製造
することができる。

重合反応は、従来公知の反応容器で実施可能であり、例えばヘリカルリボン翼
等、高粘度用攪拌翼を備えた縦型反応容器を単独、または並列して使用すること
ができる。重合開始剤としてアルコールを用いてもよい。かかるアルコールとし
20 ては、ポリ乳酸の重合を阻害せず不揮発性であることが好ましく、例えばデカノ
ール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、
エチレングリコール、トリエチレングリコール、ベンジルアルコールなどを好適
に用いることができる。

固相重合法では、前述した開環重合法や乳酸の直接重合法によって得られた、
25 比較的分子量の乳酸ポリエステルをプレポリマーとして使用する。プレポリマ
ーは、そのガラス転移温度 (T_g) 以上、融点 (T_m) 未満の温度範囲にて予め
結晶化させることが、融着防止の面から好ましい形態と言える。結晶化させたプ
レポリマーは固定された縦型反応容器、或いはタンブラーやキルンの様に容器自

身が回転する反応容器中に充填され、プレポリマーのガラス転移温度（ T_g ）以上、融点（ T_m ）未満の温度範囲に加熱される。重合温度は、重合の進行に伴い段階的に昇温させても何ら問題はない。また、固相重合中に生成する水を効率的に除去する目的で前記反応容器の内部を減圧することや、加熱された不活性ガス

5 気流を流通する方法も好適に併用される。

ポリ乳酸は、ステレオコンプレックス結晶を含有していることが好ましい。このステレオコンプレックス結晶を含有しているポリ乳酸を、ステレオコンプレックスポリ乳酸という。ステレオコンプレックスポリ乳酸は、融点が高く、耐熱性に優れる。ステレオコンプレックス結晶は、ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸を

10 混合することにより形成される。この場合、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸との重量比は、前者／後者が、好ましくは90／10～10／90、より好ましくは75／25～25／75、さらに好ましくは60／40～40／60である。

ステレオコンプレックスポリ乳酸の重量平均分子量は、好ましくは10万～

15 50万、より好ましくは10万～30万である。重量平均分子量は溶離液にクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量値である。

ステレオコンプレックス結晶の含有率は、好ましくは80～100%、より好ましくは95～100%である。本発明で言うステレオコンプレックスポリ乳酸は、示差走査熱量計（DSC）測定において、昇温過程における融解ピークのうち、195℃以上の融解ピークの割合が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。融点は、好ましくは195～250℃の範囲、より好ましくは200～220℃の範囲である。融解エンタルピーは、好ましくは20 J/g以上、より好ましくは30 J/g以上である。

25 具体的には、示差走査熱量計（DSC）測定において、昇温過程における融解ピークのうち、195℃以上の融解ピークの割合が90%以上であり、融点が195～250℃の範囲にあり、融解エンタルピーが20 J/g以上であることが好ましい。

ステレオコンプレックスポリ乳酸は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを所定の重量比で共存させ混合することにより製造することができる。混合は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸が溶解するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、フェノール、
5 テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ブチロラクトン、トリオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール等の単独あるいは2種以上混合したものが好ましい。また混合は、溶媒の非存在下で行うことができる。即ち、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混練
10 することにより行うことができる。具体的には、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを所定量混合した後に熔融混練する方法、いずれか一方を熔融させた後に残る一方を加えて混練する方法を採用することができる。

(金属触媒)

金属触媒は、アルカリ土類金属、希土類金属、第三周期の遷移金属、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、およびアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む化合物であることが好ましい。アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが挙げられる。希土類金属として、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウムなどが挙げられる。第三周期の遷移金属として、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛が挙げられる。

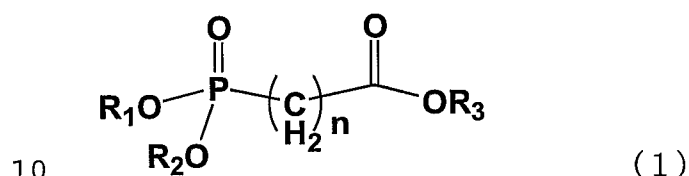
20 金属触媒は、例えばこれらの金属のカルボン酸塩、アルコキシド、アリアルコキシド、或いは β -ジケトンのエノラート等としてポリ乳酸に添加することができる。重合活性や色相を考慮した場合、オクチル酸スズ、チタンテトライソプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシドが特に好ましい。

金属触媒の含有量は、ポリ乳酸100重量部に対して、0.001~0.1重量部、好ましくは0.005~0.05重量部である。金属触媒の含有量が少なすぎると重合速度が著しく低化するため好ましくない。逆に多すぎると反応熱による着色、或いは開重合やエステル交換反応が加速されるため、得られる組成物の色相と熱安定性が悪化する。

金属触媒の含有量は、ポリ乳酸 100 重量部に対して、金属元素として $2 \times 10^{-4} \sim 0.05$ 重量部、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.03$ 重量部である。金属元素の量は ICP 発光分析で定量することができる。

(ホスホノ脂肪酸エステル)

- 5 本発明で使用されるホスホノ脂肪酸エステルは、ホスホン酸ジエステル部位とカルボン酸エステル部位が脂肪族炭化水素基を介して結合した化合物で、このようなホスホノ脂肪酸エステルは無色透明で耐熱性に優れる為、得られる組成物の色相は良好となる。特に、下記式 (1) の如き化学構造を有するホスホノ脂肪酸エステルは本発明の目的に良好な結果を与える。



式中 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基または炭素数 6～12 のアリール基である。アルキル基として、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、オクタデシル基などが挙げられる。アリール基として、フェニル基、ナフタレンーイル基が挙げられる。

- 15 アリール基は、ハロゲン原子、炭素数 1～8 のアルキル基等で置換されていてもよい。置換するハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。また置換するアルキル基として、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、これらが全て同一であっても、異なるものであっても構わない。また n は 1～3 の整数である。

- 20 式 (1) で表される化合物として、ジエチルホスホノ酢酸エチル、ジー n -プロピルホスホノ酢酸エチル、ジー n -ブチルホスホノ酢酸エチル、ジー n -ヘキシルホスホノ酢酸エチル、ジー n -オクチルホスホノ酢酸エチル、ジー n -デシルホスホノ酢酸エチル、ジー n -ドデシルホスホノ酢酸エチル、ジー n -オクタデシルホスホノ酢酸エチル、ジフェニルホスホノ酢酸エチル、ジエチルホスホノ酢酸デシル、ジエチルホスホノ酢酸ドデシル、ジエチルホスホノ酢酸オクタデシル、
25 ジエチルホスホノプロピオン酸エチル、ジー n -プロピルホスホノプロピオ

ン酸エチル、ジ- n -ブチルホスホノプロピオン酸エチル、ジ- n -ヘキシルホ
スホノプロピオン酸エチル、ジ- n -オクチルホスホノプロピオン酸エチル、ジ
- n -デシルホスホノプロピオン酸エチル、ジ- n -ドデシルホスホノプロピオ
ン酸エチル、ジ- n -オクタデシルホスホノプロピオン酸エチル、ジフェニルホ
5 スホノプロピオン酸エチル、ジエチルホスホノプロピオン酸デシル、ジエチルホ
スホノプロピオン酸ドデシル、ジエチルホスホノプロピオン酸オクタデシル、ジ
エチルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -プロピルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -ブ
チルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -ヘキシルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -オク
チルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -デシルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -ドデシ
10 ルホスホノ酪酸エチル、ジ- n -オクタデシルホスホノ酪酸エチル、ジフェニル
ホスホノ酪酸エチル、ジエチルホスホノ酪酸デシル、ジエチルホスホノ酪酸ドデ
シル、ジエチルホスホノ酪酸オクタデシルが挙げられる。

効能や取扱いの容易さ等を考慮すると、ジエチルホスホノ酢酸エチル、ジ- n -
-プロピルホスホノ酢酸エチル、ジ- n -ブチルホスホノ酢酸エチル、ジ- n -
15 ヘキシルホスホノ酢酸エチル、ジエチルホスホノ酢酸デシル、ジエチルホスホノ
酢酸オクタデシルが好ましい。

式(1)において、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数が20以下であると、その融点がポリ
乳酸や組成物の製造温度よりも低くなり十分に融解混合し、効率的に金属触媒を
捕捉することができる。またホスホノ脂肪酸エステルはホスホン酸ジエステル部
20 位とカルボン酸エステル部位の間に脂肪族炭化水素基を有する。ポリ乳酸中の金
属触媒を効率的に捕捉するためには式(1)において、 n が1~3の整数である
ことが好ましい。

ホスホノ脂肪酸エステルの含有量は、ポリ乳酸100重量部に対して0.00
1~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部である。ホスホノ脂肪酸
25 エステルの含有量が、少なすぎると残留する金属触媒の失活効率が極めて悪く、
十分な効果が得られない。また、多すぎると成形加工時や紡糸時に使用する金型
や口金の汚染が著しくなる。

本発明においてホスホノ脂肪酸エステルをポリ乳酸と混合する方法としては、

- 希釈せずに添加する方法や、希釈して添加する方法のどちらでもかまわない。たとえば液体または融点が150℃未満の固体のホスホノ脂肪酸エステルを用いる場合は、開環重合法においては重合後期に反応容器内に直接添加混練することができる。また、チップ状に成形したマスターバッチとして、エクストルーダーや
- 5 ニーダーで混練することも可能である。ポリ乳酸内での均一分布を考慮するとエクストルーダーやニーダーの使用が好ましい。また、反応容器の吐出部をエクストルーダーに直結し、サイドフィーダーからホスホノ脂肪酸エステルを添加する方法も好ましい。一方、固相重合法においては、重合終了時に得られるポリ乳酸の固体とホスホノ脂肪酸エステルをエクストルーダーやニーダーで混練する方法、
- 10 ポリ乳酸の固体と、ホスホノ脂肪酸エステルを含むマスターバッチとをエクストルーダーやニーダーで混練する方法、チップのままホスホノ脂肪酸エステルの蒸気に接触させる方法、ホスホノ脂肪酸エステルの溶液に浸漬または噴霧する方法等が可能である。

<組成物の製造方法>

- 15 本発明は、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を混合することからなるステレオコンプレックス結晶を含有する組成物の製造方法であって、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の少なくとも一方が金属触媒を含有し、かつ、該混合を、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の合計100重量部に対して、0.001
- 20 の存在下で行う組成物の製造方法を包含する。ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸、金属触媒、ホスホノ脂肪酸エステルの製造方法については、組成物の項に記載の通りである。

- 混合は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸が溶解するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ク
- 25 ロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、フェノール、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ブチロラクトン、トリオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール等の単独あるいは2種以上混合したものが好ましい。また混合は、溶媒の非存在下で行うこと

ができる。即ち、ポリ－L－乳酸とポリ－D－乳酸とを熔融混練して行うことができる。具体的には、ポリ－L－乳酸とポリ－D－乳酸とを所定量混合した後に熔融混練する方法、いずれか一方を熔融させた後に残る一方を加えて混練する方法を採用することができる。

- 5 上記方法の態様として、以下のポリ－L－乳酸とポリ－D－乳酸を混合する態様を挙げることができる。但し、略号は以下のとおりである。

(L) 金属触媒を実質的に含有しないポリ－L－乳酸。

(L c) 金属触媒を含有するポリ－L－乳酸。

(L c p) 金属触媒およびホスホノ酢酸エステルを含有するポリ－L－乳酸。

- 10 (D) 金属触媒を実質的に含有しないポリ－D－乳酸。

(D c) 金属触媒を含有するポリ－D－乳酸。

(D c p) 金属触媒およびホスホノ酢酸エステルを含有するポリ－D－乳酸。

(P) ホスホノ脂肪酸エステル。

態様 1 : (L) および (D c p) を混合する。

- 15 態様 2 : (L)、(D c) および (P) を混合する。

態様 3 : (L c)、(D) および (P) を混合する。

態様 4 : (L c)、(D c) および (P) を混合する。

態様 5 : (L c) および (D c p) を混合する。

態様 6 : (L c p) および (D) を混合する。

- 20 態様 7 : (L c p) および (D c) を混合する。

態様 8 : (L c p) および (D c p) を混合する。

- また、該方法は、(i) 金属触媒の存在下で製造されたポリ－L－乳酸にホスホノ脂肪酸エステルを添加した組成物と、(i i) 金属触媒の存在下で製造されたポリ－D－乳酸にホスホノ脂肪酸エステルを添加した組成物とを混合すること
25 により製造することが好ましい。混合は溶媒の存在下で行うことができる。また溶媒の非存在下で熔融混練して行うことができる。

本発明の組成物は、色相と熱安定性に優れ、加熱加工時の分子量低下が劇的に抑制され、熔融紡糸、熔融製膜、射出成形などにも好適に用いることが可能であ

る。本発明の組成物は、繊維、フィルム、各種の成形体などに成形して良好に用いることができる。成形体は、通常の樹脂成形体に用いられる添加物を含有していてもよく、たとえば、酸化防止剤、耐候剤、耐光剤、耐加水分解剤、など各種劣化防止剤、難燃剤、核剤、滑剤、タルク、ガラス繊維、天然繊維、化学繊維、
5 カットファイバー、ウイスキーなどの成形補助剤、顔料、染料などを例示することができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は、以下
10 下の実施例によって何ら限定されるものではない。各物性は以下の方法で測定した。

[1] 熱安定性試験

組成物 10 g をコック付きパイレックス製試験管に入れ、内部を窒素置換したものを 260℃ で 10 分、および 60 分保持して熱安定性試験を実施した。熱安定性試験前後の組成物の重量平均分子量 (Mw) を GPC にて測定し、それらの
15 比較によって熱安定性を評価した。

[2] 重量平均分子量 (Mw)

重量平均分子量 (Mw) はショーデックス製 GPC-11 を使用し、組成物 50 mg を 5 ml のクロロホルムに溶解させ、40℃ のクロロホルムにて展開した。
20 重量平均分子量 (Mw) は、ポリスチレン換算値として算出した。

[3] 組成物中のラクチド含有量

組成物中のラクチド含有量は、重クロロホルム中、日本電子製核磁気共鳴装置 JNM-EX270 スペクトルメーターを使用し、ポリ乳酸由来の四重線ピーク面積比 (5.10 ~ 5.20 ppm) に対するラクチド由来の四重線ピーク面積
25 比 (4.98 ~ 5.05 ppm) として算出した。

[4] 組成物中のステレオコンプレックス結晶含有率

ステレオコンプレックス結晶含有率は、示差走査熱量計 (DSC) において 150℃ 以上 190℃ 未満に現れる結晶融点の融解エンタルピー ΔH_A と、19

0℃以上250℃未満に現れる結晶融点の融解エンタルピー ΔH_B から下記式(2)にて算出した。

$$\text{ステレオコンプレックス結晶含有率} = \{ \Delta H_B / (\Delta H_A + \Delta H_B) \} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

5 [5] 色相 (ΔYI 値)

色相は[1]記載の熱安定性試験を60分間実施した試料と、該試験を行う前の試料を1wt%のジクロロメタン溶液とし、その YI 値を島津製作所製紫外-可視分光計UV-2400PCにて測定した。 YI 値は三刺激値 X 、 Y 、および Z から下記式(3)にて算出した。また色相の指標である ΔYI 値は下記式(4)

10 にて算出した。

$$YI \text{ 値} = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y \quad (3)$$

$$\Delta YI \text{ 値} = YI \text{ (熱安定性試験後)} - YI \text{ (熱安定性試験前)} \quad (4)$$

参考例1 ジエチルホスホノ酢酸エチルの合成

15 亜リン酸トリエチル100重量部とブromo酢酸エチル100重量部とを留出管付き反応容器に入れ、内部を窒素置換した。つづいて反応容器を100℃に昇温して反応を開始させた。直ちに副生成物であるブromoエタンが留出し始めたので、これが収まるまで反応を維持した。ブromoエタンの留出が緩やかになった時点で、反応容器を150℃に昇温した後、3時間反応を続けた。反応混合物を180℃で常圧蒸留し、無色透明な液体を得た(収率95%、沸点177℃/760mm Hg)。

参考例2 ジブチルホスホノ酢酸エチルの合成

25 亜リン酸トリブチル100重量部とブromo酢酸エチル66重量部とを留出管付き反応容器に入れ、内部を窒素置換した。つづいて反応容器を120℃に昇温して反応を開始させた。直ちに副生成物であるブromoブタンが留出し始めたので、これが収まるまで反応を維持した。ブromoエタンの留出が緩やかになった時点で、反応容器を170℃に昇温した後、3時間反応を続けた。反応混合物を180℃で減圧蒸留し、無色透明な液体を得た(収率88%、沸点249℃/760mm Hg)。

参考例3 ジー n -ヘキシルホスホノ酢酸エチルの合成

重リン酸トリヘキシル100重量部とブromo酢酸エチル100重量部とを反応容器に入れ、内部を窒素置換した。つづいて反応容器を170℃に昇温して、加熱環流させながら3時間反応を実施した。反応混合物を80℃で過剰のブromo酢酸エチルを減圧留去した後、190℃で減圧蒸留を行い、無色透明な液体を得た
(収率84%、沸点146℃/0.5mmHg)。

参考例4 ジエチルホスホノ酢酸オクタデシルの合成

重リン酸トリエチル100重量部とブromo酢酸オクタデシル235重量部とを留出管付き反応容器に入れ、内部を窒素置換した。つづいて反応容器を100℃に昇温して反応を開始させた。直ちに副生成物であるブromoエタンが留出し始めるので、これが収まるまで反応を維持した。ブromoエタンの留出が緩やかになった時点で、反応容器を150℃に昇温した後、3時間反応を続けた。反応混合物を室温に冷却し、析出物を得た。ろ過によりこの析出物を集め、アセトンで再結晶し白色板状結晶を得た(収率98%、融点28~31℃)。

15 参考例5 ジエチルホスホノプロピオン酸エチルの合成

ブromo酢酸エチル100重量部の代わりに、ブromoプロピオン酸エチル108重量部を用いる以外は、参考例1と同じ操作を行い、ジエチルホスホノプロピオン酸エチルを合成した。

参考例6 ジー n -ヘキシルホスホノプロピオン酸エチルの合成

20 ブromo酢酸エチル100重量部の代わりに、ブromoプロピオン酸エチル108重量部を用いる以外は、参考例3と同じ操作を行い、ジー n -ヘキシルホスホノプロピオン酸エチルを合成した。

実施例1

冷却留出管を備えた重合反応容器の原料仕込み口から、窒素気流下でL-ラクチド100重量部およびステアリルアルコール0.15重量部を仕込んだ。続いて反応容器内を5回窒素置換し、L-ラクチドを190℃にて融解させた。L-ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から2-エチルヘキサン酸スズ0.005重量部のトルエン500μL溶液を添加し、190℃で1時間重合し

た。重合終了後、ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を原料仕込み口から添加し、15 分間混錬した。最後に余剰 L-ラクチドを脱揮して、反応容器内から組成物を吐出した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。

- 5 得られた組成物は、粉碎機を使用して 2~5 mm の粒状にし、その 10 g をコック付きのパイレックス製試験管に入れた。次にパイレックス製試験管内部を窒素置換し、260℃で、10 分間および 60 分間の熱安定性試験を実施した。該試験終了後、組成物を取り出し、Mw、ラクチド含有量および ΔYI 値を測定した。測定結果を表 1 に示す。

10 実施例 2

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジ-n-ブチルホスホノ酢酸エチル 0.069 重量部に換えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

15 実施例 3

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジ-n-ヘキシルホスホノ酢酸エチル 0.082 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

20 実施例 4

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジエチルホスホノ酢酸オクタデシル 0.111 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

25 実施例 5

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジエチルホスホノプロピオン酸エチル 0.059 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実

施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 6

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジ-n-ヘキシルホスホノ
プロピオン酸エチル 0.085 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で
5 組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。
次に、実施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、亜リン酸トリエチル 0.0
41 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得られ
10 た組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に熱
安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、亜リン酸トリフェニル 0.
077 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製した。得ら
15 れた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に
熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

比較例 3

ジエチルホスホノ酢酸エチルを添加しない事以外は、実施例 1 と同様の方法で
組成物を調製した。得られた組成物の Mw およびラクチド含有量を表 1 に示す。
20 次に、実施例 1 と同様に熱安定性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

表 1

	失活剤 種類	重量部	Mw(単位:10 ⁴)			ラクト含有量(重量%)			Δ YI
			熱安定性試験前	10 分 後	60 分 後	熱安定性試験前	10 分 後	60 分 後	
実施例 1	ジエチルホスホノ酢酸エチル	0.055	28.1	26.1	13.2	4.7	4.7	4.9	0.70
実施例 2	ジ-n-ブチルホスホノ酢酸エチル	0.069	25.7	23.7	12.9	4.4	4.3	4.9	0.67
実施例 3	ジ-n-ヘキシルホスホノ酢酸エチル	0.082	26.5	24.1	12.0	2.7	2.8	4.2	0.62
実施例 4	ジエチルホスホノ酢酸オクタデシル	0.111	22.9	19.8	12.8	5.1	5.2	7.0	0.68
実施例 5	ジエチルホスホノプロピオン酸エチル	0.059	26.6	23.2	11.5	6.4	6.6	6.9	0.74
実施例 6	ジ-n-ヘキシルホスホノプロピオン酸エチル	0.085	24.4	21.6	9.9	5.3	5.6	6.2	0.85
比較例 1	亜リン酸トリエチル	0.041	24.2	16.4	7.5	2.8	6.4	10.0	1.67
比較例 2	亜リン酸トリフェニル	0.077	25.8	19.4	5.0	4.1	5.2	12.2	1.69
比較例 3	—	0	21.7	17.2	4.4	3.3	4.6	13.5	1.98

実施例 7

(ポリ-L-乳酸組成物の製造)

冷却留出管を備えた重合反応容器の原料仕込み口から、窒素気流下でL-ラクチド100重量部およびステアリルアルコール0.15重量部を仕込んだ。続いて反応容器内を5回窒素置換し、L-ラクチドを190℃にて融解させた。L-ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から2-エチルヘキサン酸スズ0.05重量部をトルエン500 μ Lと共に添加し、190℃で1時間重合した。重合終了後、ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を触媒投入口から添加し、15分間混練した。最後に余剰L-ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状のポリ-L-乳酸組成物を吐出し、冷却しながらペレット状に裁断した。

(ポリ-D-乳酸組成物の製造)

次に、同様の操作にてポリ-D-乳酸組成物の調製を行った。即ち、D-ラクチド100重量部およびステアリルアルコール0.15重量部を仕込み、続いて反応容器内を5回窒素置換し、D-ラクチドを190℃にて融解させた。D-ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から2-エチルヘキサン酸スズ0.05重量部をトルエン500 μ Lと共に添加し、190℃で1時間重合した。重合終了後、ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を触媒投入口から添加し、15分間混練した。最後に余剰D-ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状のポリ-D-乳酸組成物を吐出し、冷却しながらペレット状に裁断した。

(ステレオコンプレックスの形成)

上記ポリ-L-乳酸組成物のペレット50重量部とポリ-D-乳酸樹脂組成物のペレット50重量部をよく混合させた後、東洋製機社製ニーダーラボプラスTM 50C150を使用し、窒素ガス気流下230℃で10分間混練した。得られた組成物のステレオコンプレックス結晶含有率は99.7%であった。得られた組成物のMwおよびラクチド含有量を表2に示す。

得られた組成物は、粉碎機を使用して2～5mmの粒状にし、その10gをコ

ック付きのパイレックス製試験管に入れた。次にパイレックス製試験管内部を窒素置換し、260℃、10分間の熱安定性試験を実施した。試験終了後、組成物を取り出し、Mw、ラクチド含有量および ΔYI 値を測定した。測定結果を表2に示す。

5 実施例8

ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を、ジ-n-ブチルホスホノ酢酸エチル0.069重量部に代えた以外は、実施例7と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物のMw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を表2に示す。組成物の熱安定性試験も実施例7と同様に実施した。

10 その結果を表2に示す。

実施例9

ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を、ジ-n-ヘキシルホスホノ酢酸エチル0.082重量部に代えた以外は、実施例7と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物のMw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を表1に示す。組成物の熱安定性試験も実施例7と同様に実施した。その結果を表2に示す。

15

実施例10

ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を、ジエチルホスホノ酢酸オクタデシル0.111重量部に代えた以外は、実施例7と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物のMw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を表2に示す。組成物の熱安定性試験も実施例7と同様に実施した。その結果を表2に示す。

20

実施例11

ジエチルホスホノ酢酸エチル0.055重量部を、ジエチルホスホノプロピオン酸エチル0.059重量部に代えた以外は、実施例7と同様の方法で組成物を調製した。得られた組成物のMw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を表2に示す。組成物の熱安定性試験も実施例7と同様に実施した。その結果を表2に示す。

25

実施例 1 2

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、ジ-n-ヘキシルホスホノ
プロピオン酸エチル 0.085 重量部に代えた以外は、実施例 7 と同様の方法で
組成物を調製した。得られた組成物の Mw、ステレオコンプレックス結晶含有率
5 およびラクチド含有量を表 2 に示す。組成物の熱安定性試験も実施例 7 と同様に
実施した。その結果を表 2 に示す。

比較例 4

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、垂リン酸トリエチル 0.0
4 1 重量部に代えた以外は、実施例 7 と同様の方法で組成物を調製した。得られ
10 た組成物の Mw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を表
2 に示す。組成物の熱安定性試験も実施例 7 と同様に実施した。その結果を表 2
に示す。

比較例 5

ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.055 重量部を、垂リン酸トリフェニル 0.
15 0 7 7 重量部に代えた以外は、実施例 7 と同様の方法で組成物を調製した。得ら
れた組成物の Mw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチド含有量を
表 2 に示す。組成物の熱安定性試験も実施例 7 と同様に実施した。その結果を表
2 に示す。

比較例 6

20 ホスホノ脂肪酸エステルを添加せずに、実施例 7 と同様の方法で組成物を調製
した。得られた組成物の Mw、ステレオコンプレックス結晶含有率およびラクチ
ド含有量を表 2 に示す。組成物の熱安定性試験も実施例 7 と同様に実施した。そ
の結果を表 2 に示す。

表 2

	失活剤 種類	重量部	ステレオコンプレックス 結晶含有率(%)	Mw(単位:10 ⁴)		ラクト含有量(重量%)		ΔYI
				熱安定性試験前	10分 後	熱安定性試験前	10分後	
実施例 7	ジエチルホスホノ酢酸エチル	0.055	99.7	12.8	11.8	3.9	3.9	0.90
実施例 8	ジ-n-ブチルホスホノ酢酸エチル	0.069	98.5	13.7	12.5	3.1	3.2	0.89
実施例 9	ジ-n-ヘキシルホスホノ酢酸エチル	0.082	98.8	13.1	12.4	4.1	4.4	0.75
実施例 10	ジエチルホスホノ酢酸オクタデシ ル	0.111	97.6	12.2	11.4	4.5	4.6	0.78
実施例 11	ジエチルホスホノプロピオン酸エチ ル	0.059	99.9	13.6	12.7	3.8	4.1	0.84
実施例 12	ジ-n-ヘキシルホスホノプロピオン 酸エチル	0.085	96.8	11.9	10.5	5.0	5.1	0.94
比較例 4	亜リン酸トリエチル	0.041	98.2	12.6	7.4	4.0	9.6	1.58
比較例 5	亜リン酸トリフェニル	0.077	99.1	12.7	8.2	3.3	7.8	1.62
比較例 6	—	0	97.3	12.6	7.4	3.4	8.2	2.04

発明の効果

- 本発明の組成物は、熱安定性に優れ、加熱時に分子量が低下し難い。即ち、本発明の組成物は、溶融紡糸、溶融製膜、射出成形といった180℃以上の加熱を要する工程において、ラクチド、環状オリゴマー、鎖状低分子が生成し難く、分子
- 5 分子量低下が少ない。また本発明の組成物は、良好な色相を有する。さらにステレオコンプレックス結晶を含有する本発明の組成物は優れた耐熱性を有する。従って本発明の組成物は、糸、フィルム、或いは樹脂成形体の原料として好適である。

産業上の利用可能性

- 10 本発明の組成物は、熱安定性に優れるので、溶融成形して、糸、フィルム、各種成形体にすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 100重量部のポリ乳酸に対して、0.001～0.1重量部の金属触媒および0.001～0.5重量部のホスホノ脂肪酸エステルを含有する組成物。

5

2. ポリ乳酸が、ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸またはこれらの混合物である請求項1に記載の組成物。

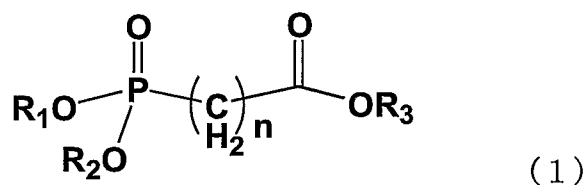
3. ポリ乳酸が、ステレオコンプレックス結晶を含有する請求項1に記載の組成物。

10

4. 金属触媒が、アルカリ土類金属、希土類金属、第三周期の遷移金属、アルミニウム、ゲルマニウム、スズおよびアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む化合物である請求項1に記載の組成物。

15

5. ホスホノ脂肪酸エステルが、下記式(1)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、 n は、1～3の整数である)

20 で表される請求項1に記載の組成物。

6. ポリ乳酸100重量部に対して、0.02～0.2重量部のホスホノ脂肪酸エステルを含有する請求項1に記載の組成物。

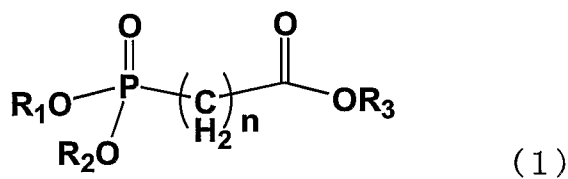
25 7. 請求項1に記載の組成物からなる成形体。

8. ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を混合することからなるステレオコンプレックス結晶を含有する組成物の製造方法であって、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の少なくとも一方が金属触媒を含有し、かつ、該混合をポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の合計100重量部に対して、0.001～0.5重量部のホスホノ脂肪酸エステルの存在下で行う組成物の製造方法。

9. 金属触媒が、アルカリ土類金属、希土類金属、第三周期の遷移金属、アルミニウム、ゲルマニウム、スズおよびアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む化合物である請求項8記載の方法。

10

10. ホスホノ脂肪酸エステルが、下記式(1)



(式中R₁～R₃は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、nは、1～3の整数である)

15 で表される請求項8記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/04(2006.01)i, C08K5/5333(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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)

C08L67/04, C08K5/5333, C08L101/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-277939 A (Teijin Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 49-125494 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 November, 1974 (30.11.74), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-248032 A (SAKAMOTO YAKUHHIN KOGYO CO., LTD.), 15 September, 2005 (15.09.05), Full text (Family: none)	1-10

☒ 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 June, 2007 (26.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-190025 A (Toray Industries, Inc.), 08 July, 2004 (08.07.04), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 11-021438 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text (Family: none)	1-10
A	US 5760118 A (Chronopol Inc.), 02 June, 1998 (02.06.98), Full text (Family: none)	1-10
A	EP 1593705 A1 (Metabolix Inc.), 11 September, 2005 (11.09.05), Full text & WO 99/023146 A1 & AU 99/12814 A & US 6127512 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/04(2006.01)i, C08K5/5333(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/04, C08K5/5333, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-277939 A（帝人株式会社）2004.10.07, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 49-125494 A（東洋紡績株式会社）1974.11.30, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-248032 A（坂本薬品工業株式会社）2005.09.15, 全文（ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.06.2007

国際調査報告の発送日

03.07.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-190025 A (東レ株式会社) 2004. 07. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-021438 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999. 01. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	US 5760118 A (Chronopol Inc) 1998. 06. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	EP 1593705 A1 (Metabolix Inc) 2005. 09. 11, 全文 & WO 99/023146 A1 & AU 99/12814 A & US 6127512 A	1-10