

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 3 部門第 3 区分
【発行日】平成 17 年 10 月 27 日 (2005.10.27)

【公開番号】特開 2000-95898 (P2000-95898A)
【公開日】平成 12 年 4 月 4 日 (2000.4.4)
【出願番号】特願 平 10-269493
【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 L 1/00
C 0 8 L 3/00
C 0 8 L 63/00
C 0 8 L 67/00

【F I】

C 0 8 L 1/00
C 0 8 L 3/00
C 0 8 L 63/00 C
C 0 8 L 67/00

【手続補正書】
【提出日】平成 17 年 7 月 20 日 (2005.7.20)
【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項 1】

エポキシ化ポリイソブレンからなる生分解性材料の改質剤。

【請求項 2】

上記エポキシ化ポリイソブレンが、エポキシ化シス - 1 , 4 - ポリイソブレンである請求項 1 に記載の生分解性材料の改質剤。

【請求項 3】

生分解性材料、および、請求項 1 又は 2 に記載の生分解性材料の改質剤を混合して得られる生分解性材料組成物。

【請求項 4】

上記生分解性材料と上記エポキシ化ポリイソブレンとの結合が強くなるように機能する化合物として定義される架橋剤を含む請求項 3 に記載の生分解性材料組成物。

【請求項 5】

上記架橋剤の配合量が、上記エポキシ化ポリイソブレン 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量部である請求項 4 に記載の生分解性材料組成物。

【請求項 6】

上記生分解性材料が、熱可塑性を示すものであり、かつ、上記エポキシ化ポリイソブレンの配合量が、上記生分解性材料 1 0 0 重量部に対して、3 ~ 3 0 重量部である請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の生分解性材料組成物。

【請求項 7】

上記生分解性材料が、熱可塑性を示さないもの、または、成形温度と熱分解温度とが近接しており、熱可塑性ポリマーとして加工困難なものであり、かつ、上記エポキシ化ポリイソブレンの配合量が、上記生分解性材料 1 0 0 重量部に対して、1 0 ~ 2 0 0 重量部である請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の生分解性材料組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ化ポリイソブレンからなる生分解性材料の改質剤、および該エポキシ化ポリイソブレンを生分解性材料の改質剤として用いた生分解性材料組成物に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)～(7)を構成とする発明であり、これらの発明により上記目的が達成される。

(1) エポキシ化ポリイソブレンからなる生分解性材料の改質剤。

(2) 上記エポキシ化ポリイソブレンが、エポキシ化シス-1,4-ポリイソブレンである上記(1)に記載の生分解性材料の改質剤。

(3) 生分解性材料、および、上記(1)又は(2)に記載の生分解性材料の改質剤を混合して得られる生分解性材料組成物。

(4) 上記生分解性材料と上記エポキシ化ポリイソブレンとの結合が強くなるように機能する化合物として定義される架橋剤を含む上記(3)に記載の生分解性材料組成物。

(5) 上記架橋剤の配合量が、上記エポキシ化ポリイソブレン100重量部に対して、0.1～10重量部である上記(4)に記載の生分解性材料組成物。

(6) 上記生分解性材料が、熱可塑性を示すものであり、かつ、上記エポキシ化ポリイソブレンの配合量が、上記生分解性材料100重量部に対して、3～30重量部である上記(3)～(5)のいずれかに記載の生分解性材料組成物。

(7) 上記生分解性材料が、熱可塑性を示さないもの、または、成形温度と熱分解温度とが近接しており、熱可塑性ポリマーとして加工困難なものであり、かつ、上記エポキシ化ポリイソブレンの配合量が、上記生分解性材料100重量部に対して、10～200重量部である上記(3)～(5)のいずれかに記載の生分解性材料組成物。

以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の別の目的、利点、および効果が明らかになるであろう。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【発明の実施の形態】

上記本発明の生分解性材料に配合される改質剤は、エポキシ化ポリイソブレンからなる。エポキシ化ポリイソブレンのうち、エポキシ化トランス-1,4-ポリイソブレン、エポキシ化シス-1,4-ポリイソブレンが好ましく、エポキシ化シス-1,4-ポリイソブレンが特に好ましい。エポキシ化シス-1,4-ポリイソブレンを用いると本発明の目的が一段と優れて達成され、優れた効果が奏される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

エポキシ化ポリイソブレンのうち、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンは、天然ゴム、またはイソブレンを重合して得られるシス - 1,4 結合を 90% 以上、好ましくは 95% 以上含むポリイソブレンを原料として用い、天然ゴムまたは重合ポリイソブレンの炭素 - 炭素二重結合をエポキシ化したものである。上記原料天然ゴムとして、天然ゴム樹木から得られる天然ゴムラテックスの安定化のために界面活性剤、アンモニアなどを配合した市販の天然ゴムラテックス、あるいは天然ゴムラテックスを凝固した天然ゴムを用いることができる。また溶液重合などで得られたシス - 1,4 - ポリイソブレンを有機溶剤中で過酸化水素と相関移動触媒、過酸化水素と有機酸、あるいは有機過酸化物により酸化してエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンを得ることもできる。また上記重合ポリイソブレンを溶剤に溶解した後、再分散して再乳化し、さらに溶剤を水置換したポリイソブレンラテックスを使用して、酸化することによりエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンをラテックスとして得ることもできる。また原料シス - 1,4 - ポリイソブレンとしては、その重量平均分子量がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されたポリスチレン換算値で、5,000 ~ 3,000,000、特に 20,000 ~ 3,000,000 のものを使用することが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

このように、上記の原料を酸化剤を用いてエポキシ酸化することによりエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンを得ることができ、所望によりラテックスとして得ることもできる。酸化剤の種類、量、その他酸化条件などの酸化方法はそれ自体公知の方法を使用することができる。エポキシ化度は 5 ~ 75 モル% であることが好ましいが、より好ましくは 15 ~ 50 モル% である。このようなエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンは市販されており、安価に入手することができる。ここで、エポキシ化度は原料の天然ゴムまたは重合ポリイソブレンに含有される炭素 - 炭素二重結合量を基準とした値である。以上、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンについて述べたが、シス - 1,4 - ポリイソブレン以外のポリイソブレンから同様な方法でエポキシ化が可能であり、この場合も上記した分子量範囲が好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

以下の説明においては、改質剤としてエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンを用いた場合を例にとり、説明する。

本発明の生分解性材料組成物は、生分解性材料と改質剤であるエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンとを混合することにより得られる。生分解性材料は、特に制限されないが、天然高分子および合成高分子が好ましい。具体的に、セルロース、部分アセチル化セルロース、部分スルホン化セルロース、部分リン酸化セルロース、部分カチオン化セルロース、部分アルキル化セルロース、部分ヒドロキシル化セルロース、部分カルボキシ化セルロース、デンプン、部分アセチル化デンプン、部分スルホン化デンプン、部分リン酸化デンプン、部分ヒドロキシル化デンプン、部分カルボキシメチル化デンプン、部分アルキル化デンプン、部分ベンジル化デンプン、部分シアノエチル化デンプン、部分カチオン

化デンプン、キチン、部分シアノエステル化キチン、キトサン、ポリアミノ酸、アルギン酸、脂肪族ポリエステルなどを挙げることができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

上記セルロースとして、例えば市販のパルプ(セルロース繊維)、古紙、サトウキビ滓(バガス)、木粉、綿実セルロース、バクテリアセルロース、樹木、草木竹粉碎物などあるいはこれらセルロースを原料として無機填料や各種薬品を添加した紙、更にそれらを回収した古紙を挙げることができるが、これらに制限されない。特に好ましいものは、セルロースと無機填料が分散している紙である。そしてこれに5～15%の水分を含有させた紙のファイバーとエポキシ化シス-1,4-ポリイソプレンとの混合物は、セルロース単独とエポキシ化シス-1,4-ポリイソプレンとの混合物よりもより強度の高い混合物を得ることが出来る。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

上記ポリアミノ酸としては、グルタミン酸、アスパラギン酸、リジンなどのアミノ酸のホモポリマーあるいはコポリマーを使用することができる。

上記脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸；3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバリレート、4-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシアルカノエート、3-ヒドロキシカプロレート、3-ヒドロキシヘプタノエートなどの微生物を利用して生産し得る水酸基含有エステル化合物を重縮合して得られるホモポリエステルあるいはコポリエステル；ポリグリコール酸、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・アジペート、ポリカプロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリヒドロキシブチラート、ポリピバロラクトン、ポリグリコリドなどの微生物を利用しない合成反応により製造される単量体を重縮合して得られるホモポリエステルあるいはコポリエステルなどを挙げることができる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

脂肪族ポリエステルの場合は、エポキシ化シス-1,4-ポリイソプレンと極めて相溶性がよく、少量の混合で加工温度が低下し、成形品に柔軟性を与えることができる。しかも透明性を維持し、勿論生分解性である。またセルロース繊維あるいは破碎チップにエポキシ化シス-1,4-ポリイソプレン、好ましくはエポキシ化ポリイソプレンラテックス、および後述する架橋剤を混合したものは熱成形可能であり、かつ成形の後、さらに熱処理することで高い機械的強度を示し、かつ生分解性が損なわれない。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 5 】

このような生分解性材料に改質剤としてのエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンを混合することにより、生分解性材料に存在する官能基とエポキシ基が反応して共有結合を形成するか、あるいは官能基とエポキシ基の相互作用により弱い結合を形成するので、本来生分解性材料が加熱による成形加工性が困難であった処、加熱による成形加工性が著しく改良される。しかも成形加工性の改良と共に、生分解性材料の伸びおよび脆さなどの特性が改良される。そして得られる組成物は生分解性である。

【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 6 】

エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンは、生分解性材料 100 重量部に対して、脂肪族ポリエステル、アセチル化セルロース、アセチル化デンプンなどの熱可塑性を示すものについては 3 ~ 30 重量部、より好ましくは 5 ~ 20 重量部混合される。またセルロース、デンプン、キチン、キトサン、ポリアミノ酸など熱可塑性を示さないものあるいは成形温度と熱分解温度とが近接しており、熱可塑性ポリマーとして加工困難なものについては、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンは、生分解性材料 100 重量部に対して、10 ~ 200 重量部、より好ましくは 20 ~ 100 重量部混合される。

【 手 続 補 正 1 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 7 】

生分解性材料がエポキシ基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する場合、反応を促進するための化合物を好ましく用いることができる。また、エポキシ基と生分解性材料の官能基が直接反応して共有結合を形成することがなくても、化合物を混合することにより、該化合物が有する官能基と生分解性材料の官能基とが反応して共有結合が生成しかつ該化合物の官能基とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンのエポキシ基とが反応して共有結合が生成する場合、その化合物を介して生分解性材料とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンが強く結合するようになるので、そのような化合物を混合することは極めて好ましい。さらに、理由は明確でないが、化合物の混合により生分解性材料とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンとが強く結合するようになる化合物を混合することも好ましい。また共有結合を生じない場合も、生分解性材料とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンとの相溶性を利用してより相溶性、機械的強度の高い混合物が可能となる。

【 手 続 補 正 1 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 8 】

本発明では、化合物の混合により生じる実際の反応とは無関係に、その混合により生分解性材料とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンとの結合が強くなるように機能する化合物を架橋剤と称し、好ましく使用される。

【 手 続 補 正 1 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【補正の内容】

【0019】

上記架橋剤としては以下のものを挙げることができる。

アミン化合物：エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリアミノアミド、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、メタキシレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、グルタミン酸、アスパラギン酸、キチンキトサンなど。

酸無水物化合物：無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、リノレン酸と無水マレイン酸の付加体、リノール酸と無水マレイン酸の付加体、エレオステアリン酸とマレイン酸の付加体、無水ポリアゼライン酸、無水ポリドデカン酸、無水ポリアジピン酸、無水ポリアゼライン酸、無水ポリセバシン酸など。

有機金属化合物：テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネート、チタンアセチルアセテート、チタンテトラアセチルアセテート、ポリチタンアセチルアセテート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミン、チタンエチルアセトアセテート、ポリヒドロキシチタンステアレート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウム有機酸キレート、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなど。

ポリマー架橋剤：カルボキシル変性低分子量ポリイソブレン、スルホン酸変性低分子量ポリイソブレン、水酸基変性低分子ポリイソブレンなど。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

架橋剤は、生分解性材料の種類、架橋剤の種類により、混合量は適宜選択されるが、通常エポキシ化シス-1,4-ポリイソブレン100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部用いることができる。また上記架橋剤の他に、開始剤、反応促進剤、あるいは硬化促進剤として、水、パーオキサイド、第三級アミン、ホスフィン等を添加することができる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明の生分解性材料組成物には、生分解性材料、改質剤であるエポキシ化シス-1,4-ポリイソブレン、および架橋剤の他に各種の添加剤を混合することができる。例えばシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、酸化チタン、カーボンブラック、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどの充填剤、高級脂肪族系アルコール、脂肪族アミド、金属石鹸、脂肪酸エステルなどの滑剤など、を含有することができる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の生分解性材料組成物を得るための混合は、従来公知の方法、たとえば予めヘンシェルミキサーなどの混合機により常温付近の温度で混合した後、バンバリーミキサー、ニーダー、各種押出機などを用いて、例えば80～160の温度で混練することによって行なうことができる。また生分解性材料とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンのラテックスとを混合して本発明の生分解性材料組成物を調製することができる。特に繊維状生分解性材料が、例えばセルロースあるいは紙の場合、これらを破碎、あるいは解繊するために一般に用いられている破碎機、解繊機により、例えば古紙を破碎、解繊して得たチップあるいはファイバーにエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンのラテックスをふりかけスプレー噴霧し、残留破碎熱あるいは解繊熱により水分を蒸発、除去して混合することが可能である。この場合、各種添加剤は、あらかじめエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンに混合されていることが好ましい。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

かくして得られた本発明の生分解性材料組成物は、生分解性材料およびエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンを混合し、好ましくはさらに架橋剤を混合し、さらには所望により各種添加剤を混合することにより生成したものである。また、改質剤であるエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンに架橋剤を含有せしめた組成物を予め調製し、この組成物と生分解性材料、所望により各種添加剤を混合して生分解性材料組成物を得ることもできる。得られた本発明の生分解性材料組成物中において、原料として用いた生分解性材料およびエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンは、(イ)直接あるいは架橋剤残基等の第3成分を介して共有結合している、(ロ)相溶化した状態で混合している、(ハ)未反応のまま混合している、のいずれかの状態で存在しているか、あるいは3種の状態うち2種以上が混在した状態で存在している。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明の生分解性材料組成物は、プレス機、押出機、射出成型機、ブロー成形機、カレンダーロール成形機、Tダイ成型機、インフレーション成形機などの一般の熱可塑性樹脂を成形する装置を用いて、所望の成形品を製造することができるが、特に熱可塑性生分解性材料とシス - 1,4 - イソブレンとの混合物はTダイ成型機、インフレーション成形機、押出成形機、射出成形機、プレス成型機を用いて生分解性を利用したフィルム、シート、プレート、容器などを成形することができる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

また、本発明の生分解性材料組成物の内、セルロースとエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンとの生分解性材料組成物は、押出成形機やTダイ成型機、乾式ファイバー成形

機、プレス機などを利用してフィルム、プレート、容器、ハニカム構造体などに行うことができる。この場合、架橋して更に強度を出すことが望ましく、架橋方法は熱による方法が望ましく、通常の加熱架橋による方法以外に誘電加熱による方法が可能である。また誘電率と機械的強度を上げるために無機フィラーや水分の添加も可能である。また水分添加量と誘電加熱エネルギー量、型容量によって発泡倍率をコントロールされた発泡材料を得る事が出来る。

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

【実施例】

以下実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されることはない。各物性の測定は、下記の方法による。

(イ)降伏強さ、破断強さ、降伏伸び、および破断伸び：プレス成形した1mm厚の平板について、JIS K 7113に従って、室温で測定した。

(ロ)曲強さ、および曲弾性率：プレス成形した3mm厚の平板について、JIS K 7203に従って、室温で測定した。

(ハ)アイゾット衝撃強度：プレス成形した6mm厚の平板について、JIS K 7110に従って、室温で測定した。

また、使用したエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンは、特に断らない限り、Kumpulan Guthrie Berhad社製のEPOXYPRENE 50 (商品名)である。

【手続補正 23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

実施例 1

本実施例で用いた生分解性材料であるポリ乳酸は、島津製作所製のラクティール 9000 (商品名)である。上記ポリ乳酸を80℃で4時間乾燥後、所定の温度に昇温したミキシングロールを用いて、150℃で3分間溶融し、上記エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンを添加し110℃で20分混練りし、シート状に生分解性材料組成物を調製した。得られた該シートを170℃で、4分間プレス成形して、引っ張り試験用(1mm厚)、曲げ試験用(3mm厚)、およびアイゾット試験用(6mm厚)の平板を作成した。これらの平板について各物性を測定した。なお、ポリ乳酸とエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンの混合割合は、表1に示される重量割合とし、2種類の組成物((1)および(2))を調製し、各々について物性を測定した。結果を表1に示した。

【手続補正 24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

比較例 1

実施例1において、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソブレンの代わりに未変性のシス - 1,4 - ポリイソブレンを使用し、表1に示される4種類の重量割合とした以外は、実施例1と同様の操作でシート状に生分解性材料組成物を調製して試験用平板を作成し、物性の測定を行った。なお、本比較例では、表1に示されるように3種類の組成物((1)

～（３））を調製した。結果を表１に示した。

【手続補正２５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３１】

実施例２

本実施例では、生分解性材料である脂肪族ポリエステルとして、昭和高分子社製のピオノーレ１０２０（商品名）を用いた。上記脂肪族ポリエステルを８０℃で４時間乾燥後、所定の温度に昇温したミキシングロールを用いて１３０℃で３分溶融し、エポキシ化シス－１，４－ポリイソブレンを表２に示される重量割合となるように添加し、１１０℃で２０分間混練りしシート状に２種類の生分解性材料組成物（（１）および（２））を調製した。３種類のシートから、１５０℃で４分プレス成形して、試験用の平板を作成し、物性の測定を行った。結果を表２に示した。

【手続補正２６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３２】

比較例２

実施例２において、エポキシ化シス－１，４－ポリイソブレンを用いないか、あるいはその代わりに未変性のシス－１，４－ポリイソブレンを使用して、表２に示される重量割合とした以外は、実施例１と同様の操作でシート状に生分解性材料組成物を調製して試験用平板を作成し、物性の測定を行った。なお、本比較例では、表２に示されるように３種類の組成物（（１）～（３））を調製した。結果を表２に示した。

【手続補正２７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３４

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３４】

実施例３

本実施例では、生分解性材料であるセルロース粉末として、旭化成（株）製のアピセルＴＧ１０１（商品名）を用いた。上記セルロース粉末、および架橋剤であるチタンアセチルアセトナート（松本製薬株式会社製のオルガチックスＴＣ－１００（商品名））をイソプロパノール１００重量部で希釈し、スラリー化した。これを７０℃で４時間容器中で反応させた後、６０℃で、２４時間真空乾燥した。エポキシ化シス－１，４－ポリイソブレンとステアリン酸をミキシングロールで混練りし、さらに上記表面処理セルロース粉末と表面処理をしないセルロース粉末をそれぞれ混練りし、さらにこれらを１６０℃、１００ｋｇの圧力で３０分プレス成形し、引っ張り試験用１ｍｍ厚シートを作成し、降伏点強さ、および降伏点伸びを測定した。結果を表３に示した。なお、本実施例では、架橋剤を用いた組成物と用いない組成物の２種類（（１）および（２））を調製し、各成分の割合は表３に示されている。

【手続補正２８】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 5 】

比較例 3

実施例 3 の架橋剤を用いた組成物を調製する操作において、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンの代わりに未変性のシス - 1,4 - ポリイソプレンを使用した以外は、同様にを行い組成物を調製し、引っ張り試験用 1 mm 厚シートを作成し、降伏点強さ、および降伏点伸びを測定した。結果を表 3 に示した。

【 手続補正 2 9 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 7 】

実施例 4

本実施例では、生分解性材料として、新聞古紙破砕ファイバーを用いた。新聞古紙をあらかじめ市販シュレッダーで破断し、さらにこの裁断用紙を更に解繊機（ターボ工業株式会社製

ターボカッター C - 3 5 0 ）にて解繊し、古紙解繊ファイバーを得た。エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレン 3 0 重量部とステアリン酸 1 重量部をミキシングロールで混練り、さらに上記新聞古紙ファイバーをそれぞれ表 4 に示される量を加え、さらに新聞古紙に対し水を表 4 に示される量を加え混練した。これを 1 6 0 度で 1 0 0 k g の圧力で 3 0 分プレス成形し、引っ張り試験用シートを作成し、降伏点強さ、および降伏点伸びを測定した。なお、本実施例では、6 種類の組成物（（ 1 ）～（ 6 ））を調製し、各々について物性の測定を行った。結果を表 4 に示した。

【 手続補正 3 0 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 8 】

比較例 4

実施例 4 において、エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンの代わりに、未変性シス - 1,4 - ポリイソプレンを用いた以外は、実施例 4 と同様にを行い、組成物を調製し、物性を測定した。測定結果および各成分の重量割合は、表 4 に示されている。

【 手続補正 3 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 0 】

表 1 ～ 4 に示される結果から、本発明のエポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンを混合した組成物は、強度、伸び等の諸特性に改良が明らかに認められる。また、実施例 1 ～ 4 の各組成物は、容易にシート状に成形することができた。

【 手続補正 3 2 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 1 】

実施例 5

< エポキシ化シス - 1,4 - ポリイソプレンラテックスの製造 >

攪拌器を備えた反応容器に、天然ゴムラテックス（固形分含量 50 重量 %）200 ml、ギ酸 5 g、35 % 過酸化水素 71 g、および水 180 g を仕込んだ後、60 で 24 時間攪拌して、エポキシ化反応を行った。得られたエポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンラテックスのエポキシ化率は 48 モル % であった。

< 新聞古紙ファイバー、水、エポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンラテックスの混合 >

実施例 4 の新聞古紙ファイバー 100 g を 70 熱風オーブン中に舞い上がらせ、上記で合成したエポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンラテックス 100 cc（固形分 34 %）をこの中にスプレー噴霧し、落下した繊維を 100 x 100 x 25 mm の密封されていないポリエチレン製容器に入れた。この容器ごとマイクロ波加熱装置（マイクロ電子株式会社製 1.5 kw）に入れ、2 分間内部加熱した。これをポリエチレン容器より取り出し重量を測定したところ 38 g、密度 0.152 g / cm³ であった。更に静的圧縮試験を行い、JIS Z 0234 に従って、圧縮応力と圧縮変形率を測定した。その結果を図 1 に示す。

比較例 5

実施例 5 において、エポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンの代わりに、未変性シス - 1, 4 - ポリイソプレンを用いた以外は、実施例 5 と同様に行い、重量 36 g、密度 0.144 g / cm³ の組成物を得、物性を測定した。その結果を図 1 に示す。

【手続補正 33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

図 1 に示される結果から、本発明の改質剤であるエポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンを混合した組成物は圧縮応力に対する変形が少なく、改良が明らかに認められる。

【手続補正 34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、安価なエポキシ化シス - 1, 4 - ポリイソプレンからなる生分解性材料の成形加工性を改良し得る改質剤が提供され、さらに生分解性材料にこの改質剤を混合することにより成形加工性が改良された生分解性材料組成物が提供される。しかも、この生分解性材料組成物は、生分解性材料の伸びおよび脆さが改良されている。また成形加工性および物性が改良された上記生分解性材料組成物から、包装用緩衝材、壁紙、コンポストバッグ、断熱材、畳床、コンクリート型枠、家具用インシュレーションボード、床材、廃水処理用バクテリア担体、高吸水性樹脂が提供される。