

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3729794号

(P3729794)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月14日(2005.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

Z B P

C O 8 J 5/18

C O 8 J 5/18

C E P

C O 8 K 3/04

C O 8 J 5/18

C E R

C O 8 K 3/22

C O 8 J 5/18

C E Z

C O 8 K 3/36

C O 8 K 3/04

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-220178 (P2002-220178)

(22) 出願日 平成14年7月29日(2002.7.29)

(62) 分割の表示 特願平5-332493の分割

原出願日 平成5年12月27日(1993.12.27)

(65) 公開番号 特開2003-138148 (P2003-138148A)

(43) 公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

審査請求日 平成14年8月28日(2002.8.28)

(31) 優先権主張番号 特願平5-229265

(32) 優先日 平成5年9月14日(1993.9.14)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100086276

弁理士 吉田 維夫

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(74) 代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性プラスチック成形物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性プラスチック素材と、高度好熱菌もしくは超高度好熱菌とを混練することにより、または溶融し、混合することにより得られた混練物を用いて成形された生分解性プラスチック成形物。

【請求項2】

前記混練物は、自然界に存在する物質からなる添加剤である、炭素、酸化珪素および二酸化珪素のうちの少なくとも1種からなる繊維または微粒子状物質を含む請求項1記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項3】

前記混練物は、自然界に存在する物質からなる添加剤である、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む請求項1記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項4】

前記生分解性プラスチック素材は、微生物の生産するポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、変性澱粉、天然高分子およびポリイソシアネートのうちの少なくとも1種である請求項1記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項5】

前記生分解性プラスチック素材は、ヒドロキシバレエートとヒドロキシブチレートとの

10

20

共重合比が5：95のコポリマーである請求項1記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項6】

前記混練物をフィルム成形することにより、押出成形することにより又は射出成形することにより成形された請求項1～5のいずれかに記載の生分解性プラスチック成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性プラスチック成形物および資源の回収方法に関し、より詳しくは、耐久材用途として実用性のある生分解性プラスチック成形物および資源の回収方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

現在、地球環境への関心の高まりとともに、土壤中で微生物によって完全に分解され、消化される生分解性プラスチックが注目を集めている。

【0003】

このようなプラスチックを用いた成形物に関しては、既にいくつかの特許出願がなされている（特開平3-290461号公報、特開平4-146952号公報、特開平4-325526号公報等）。これらの成形物は、特に、フィルムや包装材料として用いられており、耐久性は要求されていない。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、近い将来、電気製品やコンピュータ等の耐久材用途の製品の回収も義務づけられると予想され、筐体等に用いられる分解処理可能な材料の研究開発がなされている。そのような材料として、回収された成形物の分解処理をコストをかけずに行えることから、生分解性プラスチックが有利と考えられる。さらに、耐久材として用いるためには、強度および耐久性を有することが必要となる。現在、分解性と強度および耐久性とを兼ね備えた耐久材用途の生分解性プラスチックは世の中に知られていない。

【0005】

また、電子機器に用いられる電気回路基板では、無機材料、例えば、セラミックス等を除けば、ほとんどの場合、熱硬化性樹脂が用いられ、かつ基板表面には配線が形成されている。熱硬化性樹脂は、融解、溶解等が極めて困難であり、配線金属を分別回収するには、煩雑な工程が必要である。さらに、電気回路基板の熱硬化性樹脂は、分解性を有しないので、埋設処分された場所に半永久的に残留する。

30

【0006】

さらに、省資源という観点から、単に分解するだけでなく、素材を回収することも望まれている。

【0007】

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、強度および耐久性を有する生分解性プラスチック成形物および資源の回収方法を提供することを目的とする。

【0008】

40

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するため、生分解性プラスチック素材と、生分解性を有する添加剤および自然界に存在する物質からなる添加剤のうち少なくとも一方とを混練することにより、または溶融し、混合することにより得られた混練物を用いて成形された生分解性プラスチック成形物を提供する。

【0009】

特に、上記混練物は、生分解性を有する添加剤である生体高分子を含むのが好ましい。この生体高分子は、植物油、コラーゲンまたは高度好熱菌もしくは超高度好熱菌であってよい。

【0010】

50

また、上記混練物は、自然界に存在する物質からなる添加剤として、炭素、酸化珪素および二酸化珪素のうちの少なくとも1種からなる繊維または微粒子状物質を含むのが好ましい。あるいは、上記混練物は、自然界に存在する物質からなる添加剤として、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムのうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0011】

生分解性プラスチック素材は、微生物の生産するポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、変性澱粉、天然高分子およびポリイソシアネートのうちの少なくとも1種であるのが好ましい。

【0012】

上記の生分解性プラスチック成形物は、上記混練物をフィルムに成形することにより、押出成形することによりまたは射出成形することにより成形することができる。この生分解性プラスチック成形物は、例えば、表面に配線が形成される平板状の電気回路基板であってよい。

10

【0013】

上記した如き生分解性プラスチック成形物を微生物により分解するとともに、微生物に蓄積された生分解性プラスチック素材を回収することができる。

【0014】

【作用】

本発明者らは、各種生分解性プラスチック素材と生分解性を有する添加剤とを混合し、強度および耐久性を向上せしめた耐久材用途に適用できる生分解性プラスチックを見出したものである。また、各種生分解性プラスチック素材と、自然界に多量に存在する物質、例えば、炭素、酸化珪素および二酸化珪素のうちの少なくとも1種からなる添加剤とを混合し、強度および耐久性を向上せしめた耐久材用途に適用できる生分解性プラスチックを見出した。

20

【0015】

このような生分解性プラスチック素材としての例としては、微生物の生産するポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、変性澱粉、天然高分子またはポリイソシアネートがある。一方、添加剤は、物質の種類により可塑剤、充填剤または難燃化剤等の機能を有するものであり、添加剤の一つとして生分解性を有する生体高分子が用いられる。そのような生体高分子には、植物油、コラーゲンまたは高度好熱菌もしくは超高度好熱菌がある。これらは微生物により分解が可能である。

30

【0016】

さらに、他の添加剤として自然界に存在する物質からなるもの、例えば、炭素、酸化珪素または二酸化珪素からなり、繊維状または微粒状に加工したものをを用いてもよい。特に、温度が高くなる電気回路基板に用いられるプラスチックには、無機系難燃化剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムを混合することが好ましい。なお、添加剤として混合される自然界に存在する物質は、生分解しないが、プラスチックが分解した後には天然に存在する成分のみが残留するために自然環境に対する悪影響を最小限にとどめることができる。

40

【0017】

上記の生分解性プラスチック素材と添加剤とを混合した生分解性プラスチック混練物を、例えば、押出成形または射出成形により成形した成形物の強度を試験した結果、ポリプロピレンやABS樹脂と同等もしくはそれ以上の引っ張り強さおよびアイゾット衝撃値が得られた。また、ポリプロピレンやABS樹脂と異なり、土壤中に埋設することにより、1年前後で分解された。

【0018】

このように、本発明の生分解性プラスチック成形物は、生分解性を有するとともに、電気製品やコンピュータの筐体等耐久材用途に必要とされるに十分な強度および耐久性を有する。

50

【0019】

また、上記の生分解性を有するプラスチックは、微生物を含む培養液中または土壌中において分解し、消失する。これにより、廃棄物の減容化とともに、電気回路基板の配線金属の回収が可能である。また、微生物に蓄積されたプラスチック素材を抽出することによりリサイクルが可能である。

【0020】

次に、本発明に関連して、微生物分解性樹脂と抗菌性を有する物質とを含む微生物分解性樹脂の射出成形物について述べる。

【0021】

近年、地球環境問題への関心の高まりの中で、生分解性樹脂の応用が進んでいる。生分解性樹脂は、ある種の微生物がこれを資化し分解する性質を持つ樹脂であり、通常の汎用樹脂と異なり、自然界に放置することにより分解されて消失し、自然環境に悪影響を残さないため、射出成形用樹脂として現在大変注目されている。しかしながら、この樹脂には、その生分解性の故に、自然環境またはそれに類似した環境での長期耐久性が劣るという問題点があったのであり、上記の射出成形物によれば、かかる問題点を解決することができるのである。

【0022】

有用な抗菌剤としては、その微生物への作用によって多くの種類があるが、大別すると以下の6種類を挙げることができる。

【0023】

- (1) 細胞壁のペプチドグルカンの生合成を阻害するもの
ペニシリン、セファロスポリンなどのβ-ラクタム系の化合物
 - (2) 微生物の蛋白質の生合成を阻害するもの
ピュロマイシン、テトラサイクリン、クロラムフェニコール、エリスロマイシン、ストレプトマイシンなど
 - (3) 核酸の生合成を阻害するもの
アゼセリン、アクリジン、アクチノマイシンD、バトマイシン、リファマイシンなど
 - (4) 細胞膜のイオン透過性を変化させるもの
パリノマイシン、グラミシジンA、ノナクチン、モネンシンなどのイオノフェア
 - (5) 細胞膜を破壊するもの
クロロクレゾール、キシロールなどのフェノール類、塩化ベンザルコニウムなどの4級アンモニウム塩、クロルヘキシジンなどのビグアニド化合物、チロシジン、グラミシジンS、ポリミキシンなどの環状ペプチドなど
 - (6) 金属イオン類
銀イオンおよびその錯体化合物
- これらの1種またはそれ以上の物質を、樹脂に比較的少量配合することで、その物質が科学的に分解し、不活性化するかまたは環境に存在する水分等により流出してしまうまで、一定期間生分解性を抑えることができる。また、これらのいずれかの物質を高分子鎖に化学的に結合した物質を混入することによっても同等の効果が得られる。

【0024】

なお、それぞれの物質には、抗菌性、化学的安定性および水分への溶解性等の性質に違いがあるため、樹脂への混入量を十分考慮することが技術的に重要である。同時に経済的効果をも考慮すると、上記(1)、(2)、(3)および(4)の抗菌性物質は0.01~100ppmの量で、また(5)および(6)の物質は樹脂に対して0.01~5重量%の量で用いられるのが特に好適である。

【0025】

配合は、樹脂に他の添加剤やフィラー等を混合するのと同様に樹脂の混練時に加えることにより行うのが一般的である。しかし、抗菌性物質の分解を抑えるため、混練はできるだけ低温で、短時間でを行うのが望ましい。このような条件では均一に混合しにくい場合があるが、予めマスターバッチを作製する方法をとるのが特に微量混合する場合には有効であ

10

20

30

40

50

る。また、上記（６）の銀イオンは、紫外線で分解し易く、水道水等に含まれる塩素イオンと反応して塩化銀となり、不活性化し易いという欠点があるため、シリカゲルの担体の微粉末に吸収させた物を使用するという方法もある。

【００２６】

さらに、本発明に関連して、高分子主鎖にエステル結合を有する高分子材料に含まれる酸またはアルカリ性成分を中和するのに有効な量のアルカリまたは酸成分を加えて混合することにより、樹脂を実質的に中性に保持することを含む樹脂の改質方法について述べる。

【００２７】

また、本発明に関連して、高分子主鎖にエステル結合を有する高分子材料と、前記高分子材料に含まれる酸またはアルカリ性成分を中和するのに有効な量のアルカリまたは酸成分とを含む樹脂組成物およびそのような樹脂組成物からなる樹脂成形物について述べる。

10

【００２８】

近年、エステル結合を有する高分子材料（いわゆるポリエステル樹脂）の応用が進んでいる。ポリエステル樹脂は、大別すると、熱硬化性樹脂と熱可塑性との２種類に分けられる。上記の樹脂改質方法や樹脂組成物および樹脂成形物は、これらのいずれにも有効であるが、特に後者に有効である。熱可塑性ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のように分子鎖にベンゼン環を含む、いわゆる芳香族系のものと、全て脂肪族の炭化水素からなるものがあり、後者には微生物により分解する性質のものすなわち生分解性樹脂、例えば、ポリ３－ヒドロキシブチレート、ポリ３－ヒドロキシバレエート等が含まれる。

20

【００２９】

いずれの樹脂もエステル結合を有するため、合成が比較的容易である。化学的には、通常ジカルボン酸とグリコールの重縮合により合成されるため、これらの物質の選択と組み合わせにより、種々の樹脂を類似の合成条件で、比較的容易に合成することができるためである。

【００３０】

一方、この点が逆にこの種類の樹脂の欠点でもある。すなわち、この種類の樹脂を長期間にわたって、または化学的に過酷な条件下で使用する場合、このエステル結合のごく一部が加水分解して高分子鎖が切れ、これが材料物性の低下を招くという問題があった。別の研究により、切断されるのが主鎖である場合、切断箇所のごく一部でも強度等の材料物性の低下に大きく影響することが知られているため、この反応を制御することが重要である。

30

【００３１】

本発明者らは、かかる問題点を軽減するために、加水分解のメカニズムについて検討した結果、以下のことを見出した。樹脂の合成時に原料に含まれる不純物または合成時のpH環境等によって、樹脂に酸性または塩基性（アルカリ性）の物質が微量含まれることがしばしばある。一般的に、加水分解は酸または塩基（アルカリ）によって大きく促進される。このため、特に材料が湿潤な環境に置かれた場合、樹脂に含まれるこれらの成分が樹脂の高分子鎖の切断（エステル交換）の反応を促進することが明らかになった。本発明者は、この反応を抑制するために、樹脂に含まれるこれらの成分の定量を行い、これらの酸またはアルカリ含有量を中和反応により低減させることにより、樹脂の耐久性を向上させ得ることを見出し、上記本発明に到達したものである。この際、加えるアルカリまたは酸は予め微粉末としておき、十分に混練することが望ましい。

40

【００３２】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【００３３】

実施例１ 生分解性プラスチック成形物

土壤中で微生物により分解される生分解性プラスチック素材として、ヒドロキシバレエート（HV）とヒドロキシブチレート（HB）からなるポリエステル系のコポリマー（PH

50

B V) であって、共重合比が 5 : 95 のものを用いる。この粉末に、可塑剤として脂肪酸エステルを、成形物の強度を増大する充填剤（フィラー）として断面の直径が 0.3 ~ 1 μm 、長さ 0.1 ~ 20 mm の炭素繊維またはガラス繊維とともに混合したものをプラスチック混練物として用いる。強度および分解活性の比較のため、可塑剤および充填剤の混合割合を変化させたものを 3 種類作成した。

【0034】

表 1 に、炭素繊維を用いた各プラスチック組成物の組成比を示す。

【0035】

【表 1】

実 験	PHBV (%)	可塑剤 (%)	フィラー*1 (%)	引っ張り強さ (MPa)
1	80	1	19	30
2	70	1	29	42
3	60	2	38	53
比較例 ポリプロピレン				20~30
ABS樹脂				30~40

*1 フィラー：炭素繊維

【0036】

表 2 に、ガラス繊維を用いた各プラスチック組成物の組成比を示す。

【0037】

【表 2】

実 験	PHBV (%)	可塑剤 (%)	フィラー*2 (%)	引っ張り強さ (MPa)
1	80	1	19	35
2	70	1	29	46
3	60	2	38	70
比較例 ポリプロピレン				20~30
ABS樹脂				30~40

*2 フィラー：ガラス繊維

【0038】

次いで、上記各プラスチック組成物を射出成形機内で温度 165 $^{\circ}\text{C}$ に保持して熔融混練した後、平板金型に射出し、標準的な引っ張り試験片（JIS K7113 ダンベル型）の形状を有する 3 種類のプラスチック成形物を作成する。

【0039】

次に、それぞれのプラスチック成形物について、J I S K 7 1 1 3に基づく引っ張り試験を行った。比較のため、ポリプロピレンやA B S樹脂についても同様な試験を行った。

【0040】

その結果を、表1および表2に併せて示す。引っ張り強さは、試験片が破断する際の応力（単位：メガパスカル（MPa））で示される。

【0041】

それによれば、炭素繊維またはガラス繊維を添加したものは、ともに炭素繊維またはガラス繊維の添加割合に比例して、引っ張り強さも増大する。また、炭素繊維またはガラス繊維の添加割合が同じ場合、炭素繊維と比べてガラス繊維の方が引っ張り強さが大きい。さらに、上記の生分解性プラスチックはともにポリプロピレンやA B S樹脂に比べて引っ張り強さが大きくなる。

10

【0042】

次いで、上記試験片を家庭から出る生ゴミを堆肥化した土壌（コンポスト）に埋設し、6カ月間にわたって分解活性を測定した。その結果を図1に示す。横軸は経過時間（月単位）を表し、縦軸は残存量（％）を表す。なお、図中、試料の種類を示す記号、例えば、P H B V 8 0 / C 1 9は、コポリマー（P H B V）80％と炭素（C）繊維19％との混練物から成形された成形物を表す。他の記号も同様な意味を表す。但し、記号Gはガラス繊維を表す。

【0043】

その結果によれば、炭素繊維を混合したものは、炭素繊維の混合割合が少ないほど早く分解し、混合割合19％のものは6カ月後に60％の残存量を示し、混合割合38％のものは6カ月後に80％の残存量を示した。また、ガラス繊維を混合したものも、炭素繊維を混合したものと同様に、ガラス繊維の混合割合が少ないほど早く分解し、混合割合19％のものが6カ月後に65％の残存量を示し、混合割合38％のものが6カ月後に85％の残存量を示した。いずれも時間の経過とともに着実に分解されることを示している。

20

【0044】

生分解性は充填剤を添加しないものと同程度であり、分解後も炭素繊維が土中に残るのみで生態系に害を与えることはない。

【0045】

実施例2 生分解性プラスチック成形物

30

生分解性プラスチック素材として、ヒドロキシバレエート（H V）とヒドロキシブチレート（H B）との共重合比が5：95のコポリマー（P H B V）を用いる。この粉末に、充填剤（フィラー）として死滅した高度好熱菌（*Thermus thermophilis* H B 8）を添加したものをプラスチック混練物として用いた。強度および分解活性の比較のため、高度好熱菌の混合割合を変化させたものを3種類作成した。

【0046】

表3に、各プラスチック組成物の組成比を示す。

【0047】

【表3】

実 験	PHBV (%)	高度好熱菌 菌体量 (%)	引っ張り強さ (MPa)	アイゾット 衝撃値 (Jm ⁻¹)
1	90	10	35	400
2	80	20	28	350
3	70	30	25	250
比較例 ポリプロピレン			20～30	60～1000
ABS樹脂			30～40	300～450

10

【0048】

次いで、上記各プラスチック組成物を射出成形機内で温度165℃に保持して溶融混練した後、平板金型に射出し、8×100×100mmの平板形状を有する3種類のプラスチック成形物を作成する。

20

【0049】

次に、各プラスチック成形物について、JIS K7113に基づく引っ張り試験およびJIS K7110に基づくアイゾット衝撃試験を行った。

【0050】

その結果を表3に併せて示す。ここで、引っ張り強さは、試験片が破断する際の応力（単位：メガパスカル（MPa））で示される。また、アイゾット衝撃値は破壊のときに試験片が吸収するエネルギー（J/m）の大きさで示され、試験片を槌で衝撃して破壊し、槌が跳ね返る高さにより測定する。

【0051】

その結果によれば、高度好熱菌の添加割合が少ないほど、引っ張り強さおよびアイゾット衝撃値は大きい。ポリプロピレンやABS樹脂とほぼ同程度の値になっており、耐久材用途に必要な強度を有している。

30

【0052】

次いで、上記試験片を家庭から出る生ゴミを堆肥化した土壤に埋設し、6カ月間にわたって分解活性を測定した。結果を図2に示す。図2において、横軸は経過時間（月単位）を表し、縦軸は残存量（％）を表す。なお、図中、試料の種類を示す記号、例えば、PHBV90/t10は、コポリマー（PHBV）90％と高度好熱菌（t）10％との混練物から成形された成形物を表す。他の記号も同様な意味を表す。

【0053】

その結果によれば、高度好熱菌の混合割合が多いほど早く分解し、混合割合30％のものが6か月後に30％の残存量を示し、混合割合10％のものが6か月後に35％の残存量を示した。外挿すると、全ての試験片はともに埋設後ほぼ10カ月前後で完全に分解すると予想される。また、高度好熱菌を混合しないプラスチックに比べてかなり分解速度が速かった。

40

【0054】

実施例3 電気回路基板

次に、生分解性プラスチックの成形物からなる電気回路基板の作成方法について説明する。

【0055】

生分解性プラスチック素材として、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクトン

50

、変性澱粉、キチン・キトサン等の天然高分子、ポリイソシアネート等を用いる。

【0056】

また、電気回路基板という性質上、回路の発熱に対処するため、難燃化剤を添加する。この際、生分解性に影響を与えず、自然環境中で生物に悪影響を及ぼさないような材料として、無毒性の水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の無機系難燃化剤を用いる。これらの添加量が多いと加工性が悪くなるため、添加量は10～20重量%が好ましい。

【0057】

さらに、上記生分解性プラスチック素材は、一般に軟化点が低いため、加熱時に寸法特性が優れないという欠点を有するが、強化剤として30～60重量%の繊維状物質を添加することによりその欠点が補われる。そのような強化剤としてガラス繊維、炭素繊維、セル
10
ローズ繊維、フィブロイン繊維等が挙げられる。これらは、ともに、自然界に多量に存在し、または生体高分子であるため、微生物に与える影響を最小限に止めることができる。なお、廃棄物の減容化という面から考えると、セルローズ繊維、フィブロイン繊維等が好ましい。

【0058】

上記の生分解性プラスチック素材、難燃化剤および強化剤を混合して、生分解性プラスチック混練物を作成する。この生分解性プラスチック混練物を、押出成形、射出成形またはフィルム成形により成形し、平板状の基板を作成する。

【0059】

そして、この基板の上に銅箔を形成した後、フォトリソグラフィーにより回路配線を形成す
20
ることにより、電気回路基板が作成される。

【0060】

具体例1

生分解性プラスチック素材として、ポリヒドロキシ酪酸（ヒドロキシブチレート；HB）ーポリヒドロキシ吉草酸（ヒドロキシバレエート；HV）からなるポリエステル系の共重合体を用いる。この場合、成形物の強度と加工性を考慮して、ポリヒドロキシ吉草酸を8～15重量%含有するものが好ましい。ポリヒドロキシ吉草酸の添加量を増加させれば、成形物の柔軟性も増大するが、特に加工性の観点からは9～10重量%であるのが好ましい。

【0061】

この素材に難燃化剤として10～20重量%の水酸化マグネシウム粉末を添加し、さらに強化剤として20～40重量%、好ましくは30～40重量%のセルローズ繊維を添加する。セルローズ繊維のアスペクト比（長さ／直径比）は50～100の範囲が適当である。余り長くなると、成形物の表面が荒くなるので好ましくない。特に、80～90の範囲が好ましい。

【0062】

この混練物を射出成形して基板を作成する。なお、射出成形条件はポリエチレンテレフタレート（PET）と同等の射出成形条件でよい。その後、基板上に回路配線を形成して電気回路基板を作成する。

【0063】

この電気回路基板の誘電率を表4に示す。測定はASTM D150に準拠した。

【0064】

【表4】

10

20

30

40

基本材料	誘電率
具体例 1	4. 5
具体例 2	5. 0
比較例エポキシ	4. 8
セラミック	4. 0
ポリスチレン	2. 5

10

ASTM D150に準拠して測定

【0065】

この結果によれば、エポキシやセラミックに比較してほぼ同等の値が得られることがわかる。

【0066】

20

具体例 2

生分解性プラスチック素材としてポリカプロラク톤を用い、充填剤としてキチン繊維（10～30重量％）を混合したものを用いる。キチン繊維は甲殻類に多く含まれる多糖類であり、自然界においては迅速に分解される。

【0067】

この混練物を射出成形して基板を作成した後、基板上に回路配線を形成して電気回路基板を作成する。

【0068】

この電気回路基板の誘電率を表4に併せて示す。この結果によれば、エポキシやセラミックに比較してほぼ同等の値が得られることがわかる。

30

【0069】

次に、具体例2の回路基板をコンポスト中に埋設したところ、図4に示すように、約4か月でプラスチックの残存量は約30％となり、初期重量の70％が消失していた。なお、この場合、配線に使用されている銅は酸化により回収不可能であった。

【0070】

実施例4 資源の回収方法

次に、生分解プラスチックの回収方法について説明する。ここでは、成形物の一例として実施例3の電気回路基板を用いる。

【0071】

上記電気回路基板の作成後、微生物、例えば、シュドモナス（*Pseudomonas* sp.）、アルカリゲネス（*Alcaligenes* sp.）、ロドスピリリウム（*Rhodospirillum* sp.）、ズーグロエ（*Zoogloea* sp.）等を有する培養液に浸漬する。これにより、基板のプラスチックを完全に分解することができる。

40

【0072】

この際、基板のプラスチックに含有されていた難燃化剤、強化剤等は培養液槽の底部に沈殿し、金属部品は分解されずに残留するので、ともに容易に回収することができる。

【0073】

さらに、分解処理終了後、培養液中の微生物を回収する。次いで、溶剤に溶かして、微生物中に蓄積されているプラスチックを抽出する。この抽出物より、再び新規のプラスチ

50

クを生成することができる。

【0074】

なお、万一廃棄物として自然環境に捨てられた場合でも、プラスチックが分解された後は、天然に存在する成分のみが残留するために自然環境に対する悪影響を最小限にとどめることができる。

【0075】

具体例3

表5に示す培養液を培養液槽に入れ、菌体であるアルカリゲネスフィーカリス (*Alcaligenes faecalis*) を培養するとともに、この培養液中に具体例1の電気回路基板を浸漬したまま放置した。

【0076】

【表5】

培養液の組成

NH_4Cl	0.10%
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.05%
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0005%
$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	66mM

*微生物：アルカリゲネス・フィーカリス

【0077】

図3に示すように、板厚3mmの場合、30℃、40日でほぼ全てのプラスチック成分が分解し、消失した。

【0078】

分解終了後、菌体（微生物）を遠心分離により回収し、溶剤に溶かし、菌体に蓄積されたポリヒドロキシ酪酸／ポリヒドロキシ吉草酸共重合体を抽出した。その回収率を求めたところ、約60%と良好であった。

【0079】

また、難燃化剤、強化剤等は培養液槽の底部に沈殿し、金属部品は分解されずに残留するので、ともに容易に回収することができた。

【0080】

実施例5

3-ヒドロキシブチレート (HB) と3-ヒドロキシバレエート (HV) とを共重合することにより、生分解性を維持したままでより機械的物性の良好な樹脂とすることができる。

【0081】

市販のHB／HVコポリマー（ゼネカ（株）の「バイオポールS30」；HV比率約5%、ペレット状）にヘキサメチレンピグアニド1.0重量%を配合したマスターバッチを予め作製し、これをさらに同じ樹脂に10重量%配合した樹脂組成物を作製した。混練はいずれのプロセスにおいてもなるべく短時間で行うよう注意した。

【0082】

この方法で得られた樹脂組成物を用いて射出成形法により板状の試験片を作製し、湿った土中に埋めて12ヶ月間放置し（平均気温20℃）、定期的に試験片を取り出して機械的性質を測定したところ、機械的強度の変化に大きな違いが認められ、抗菌剤を混入したものは一定期間は劣化の度合いが低かったが、それ以後は劣化が進行した（図5）。

【0083】

実施例6

ポリビニルアルコール樹脂にデンプンを添加した組成物の成形物は自然環境において崩壊するため、広義の生分解性樹脂と位置づけることができる。

【0084】

この種類の樹脂である日本合成化学の「マタービー」にシリカゲルの微粉末（粒径0.1 mm程度）に硝酸銀を吸収させたものを添加した。ボールミルで粒径0.1 mm以下に破碎したシリカゲルに硝酸銀の水溶液（1.0%）を霧吹きで少しずつ吹きかけ（シリカゲル100 gに水溶液10 ml）、これを60℃の暗所で10時間乾燥した。このようにして作製した抗菌剤組成物を混練によりマタービーに1重量%配合した。この方法により作製した樹脂組成物を用いて射出成形法により板状の試験片を作製し、湿った土中に埋めて10カ月放置し（平均気温20℃）、定期的に試験片を取り出して重量変化を測定したところ、重量の減少の度合いに大きな違いが認められた（図6）。

10

【0085】

実施例7

ポリカプロラクトン（PCL）は、生分解性を有し、機械的物性の良好な射出成形物を作ることが可能な樹脂である。

【0086】

市販のPCL（ダイセル化学工業（株））の「プラクセルH-5」にトリメチルフェニルアンモニウム塩化物1.0重量%を配合したマスターバッチを予め作製し、これをさらに同じ樹脂に1重量%添加した樹脂組成物を作製した。混練は全てのプロセスにおいてなるべく短時間で言うよう注意した。特に、樹脂の溶融時の温度管理に注意し、比較的低温で処理することを心がけた。

20

【0087】

この方法で得られた樹脂組成物を用いて射出成形法により板状の試験片を作製し、湿った土中に埋めて12カ月間放置し（平均気温20℃）、定期的に試験片を取り出して機械的性質を測定したところ、機械的強度の変化に大きな違いが認められ、抗菌剤を混入したのは一定期間は劣化の度合いが低かったが、それ以後は劣化が進行した（図7）。

【0088】

実施例8

3-ヒドロキシブチレート（HB）と3-ヒドロキシバレエート（HV）とを共重合することにより、生分解性を維持したままでより機械的物性の良好な樹脂とすることができる。

30

【0089】

市販のHB/HVコポリマー（ゼネカ（株））の「バイオポールS30」；HV比率約5%より、射出成形法により板状の試験片を作製し、70℃湿度50%の環境下で2か月間放置したところ、機械的強度の低下が顕著に認められた（図8および9）。この成形物の水溶性成分（酸またはアルカリ成分）の量を分析した。

【0090】

分析法は以下の通りである。

40

【0091】

樹脂片を粒径0.5 mm以下にまで細かく破碎し、少量の温エタノールに浸漬して24時間程度振とうした後、濾過して溶液を単離する。この溶液を水-エーテル系で溶媒抽出して水溶性成分を水に溶かし込み、この水溶液を強酸または強アルカリで滴定して、樹脂中の酸またはアルカリ成分の量を測定する。

【0092】

この方法により、市販のバイオポールS30中には、樹脂100 g当たり酸成分が0.2 mmol含まれていることが認められた。

【0093】

次に、樹脂混練機を用いてこの樹脂を再溶融し、100 g当たり0.1 mmol（0.2 ミリ

50

モル等量)の炭酸ナトリウム微粉末(粒径0.05mm以下)を練り込み、十分に混合した。この樹脂を使用して射出成形により試験片を作製し、70℃湿度50%の環境下で2か月間放置したところ、機械的強度の低下は元の樹脂ほどには認められなかった(図8および9)。

【0094】

実施例9

PET樹脂は、飲料用ボトル等に汎用されている。この樹脂片をボールミル等で粒径0.5mm以下にまで細かく破碎し、実施例8と同様の方法で水溶性成分を抽出して樹脂中の酸またはアルカリ成分の量を測定した結果、樹脂100g当たり酸成分が0.026mmol含まれていることがわかった。

10

【0095】

次に、樹脂混練機を用いてこの樹脂を再溶融し、100g当たり0.026mmolの炭酸カリウム微粉末(粒径0.05mm以下)を練り込み、十分に混合した。この樹脂を使用して射出成形により試験片を作製し、70℃湿度50%の環境下で2か月間放置したところ、機械的強度は元の樹脂を同様に試験した後と比較して、より少ない低下にとどめられた(図10および11)。

【0096】

実施例10

熱硬化性ポリエステル樹脂は、ガラス繊維と複合化され、強化されて、バスタブ、ボート、スキー板等に広く利用されている。市販の樹脂片(35重量%のガラス繊維で強化)をボールミル等で粒径0.5mm以下にまで細かく破碎し、実施例1と同様の方法で水溶性成分を抽出して樹脂中の酸またはアルカリ成分の量を測定した結果、樹脂100g当たりアルカリ成分が0.055mmol含まれていることがわかった。

20

【0097】

次に、樹脂混練機を用いてこの樹脂を再溶融し、100g当たり0.0275mmol(0.055ミリモル等量)の硝酸アンモニウム微粉末(粒径0.05mm以下)を練り込み、十分に混合した。この樹脂を使用してハンドレイアップ法により試験片を作製し、100℃の沸騰水中に浸漬して10日間放置したところ、機械的強度は元の樹脂を同様に試験した後と比較して、より少ない低下にとどめられた。

【0098】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の生分解性プラスチック成形物は、生分解性を有するとともに、電気製品やコンピュータの筐体等耐久材用途に必要とされるに十分な強度および耐久性を有する。なお、添加剤として混合された自然界に存在する物質は生分解されないが、プラスチックが分解した後には天然に存在する成分のみが残留するために自然環境に対する悪影響を最小限にとどめることができる。また、この生分解性プラスチック成形物は、微生物を含む培養液中または土壌中において分解し、消失する。これにより、廃棄物の減容化とともに、電気回路基板の配線金属の回収が可能である。また、微生物に蓄積されたプラスチック素材を抽出することによりリサイクルが可能である。

30

【0099】

また、本発明によれば、耐久性を有する生分解性樹脂の射出成形物やポリエステル樹脂の成形物を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る生分解性プラスチック成形物の土壌中における分解性を示す図である。

【図2】本発明の実施例に係る生分解性プラスチック成形物の土壌中における分解性を示す図である。

【図3】本発明の実施例に係る生分解性プラスチック成形物の培養液中における分解性を示す図である。

【図4】本発明の実施例に係る生分解性プラスチック成形物の土壌中における分解性を示

50

す図である。

【図 5】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の土壤中における分解性を示す図である。

【図 6】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の土壤中における分解性を示す図である。

【図 7】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の土壤中における分解性を示す図である。

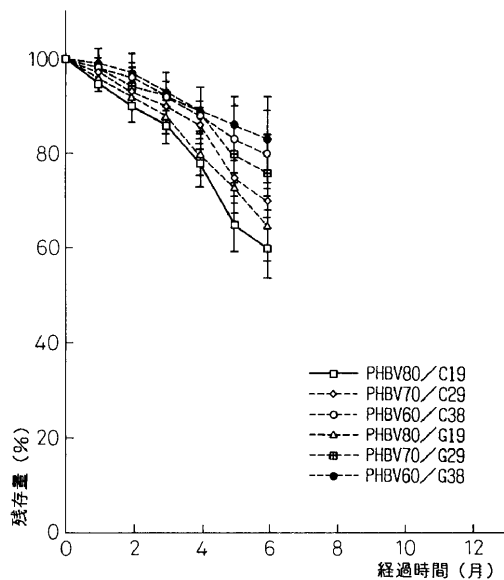
【図 8】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の高温高湿環境下における分解性を示す図である。

【図 9】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の高温高湿環境下における分解性を示す図である。 10

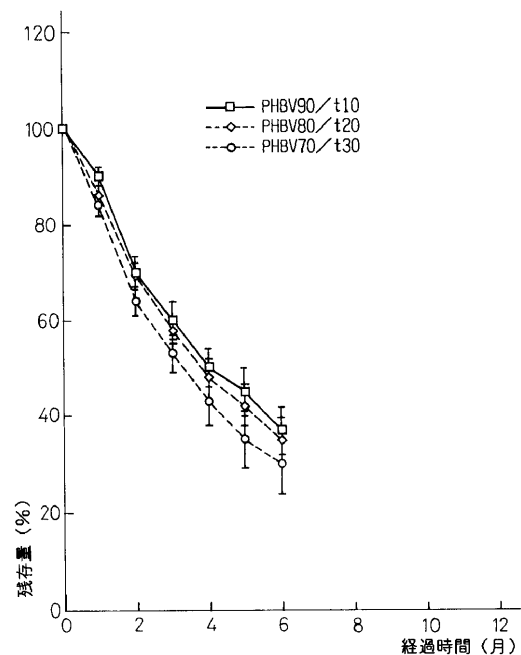
【図 10】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の高温高湿環境下における分解性を示す図である。

【図 11】本発明の実施例および比較例に係る射出成形物の高温高湿環境下における分解性を示す図である。

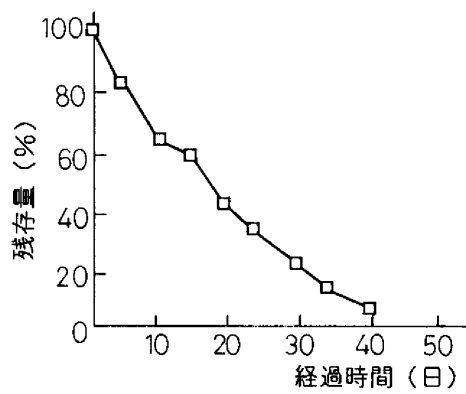
【図 1】



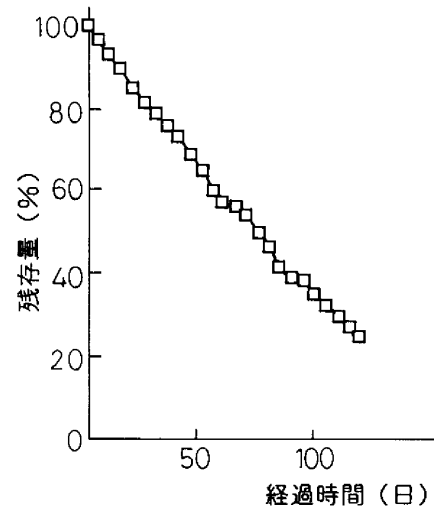
【図 2】



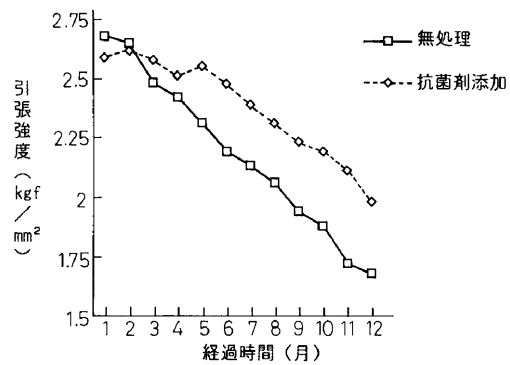
【図 3】



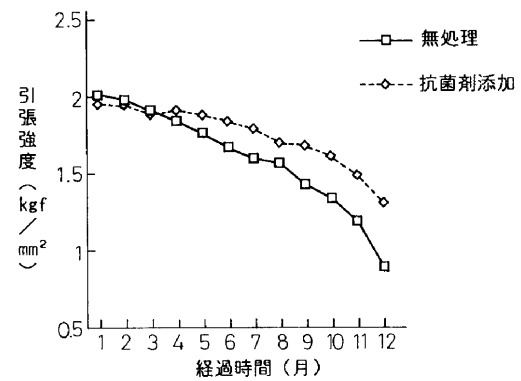
【図 4】



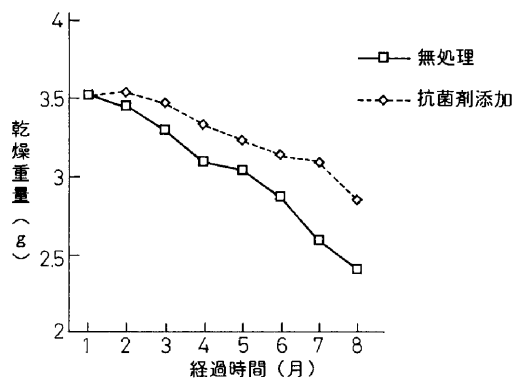
【図 5】



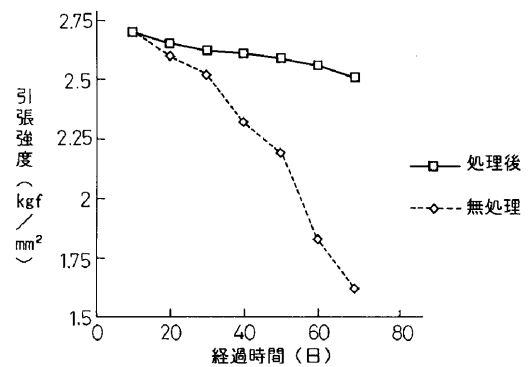
【図 7】



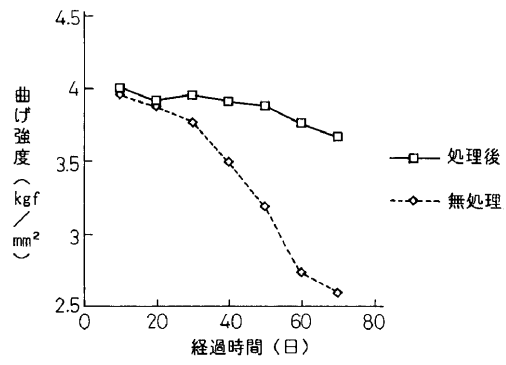
【図 6】



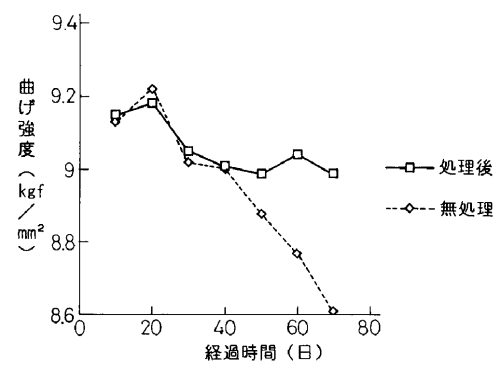
【図 8】



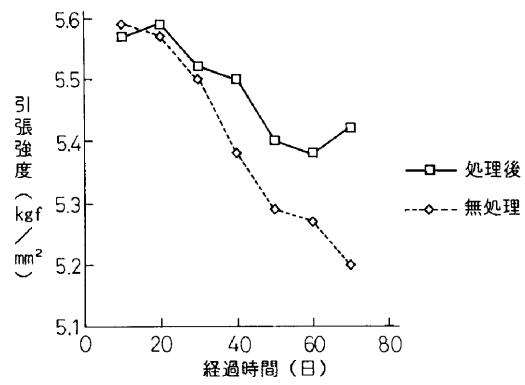
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I
// C 0 8 L 101/16	C 0 8 K 3/22
(C 0 8 L 101/00	C 0 8 K 3/36
C 0 8 L 91:00)	C 0 8 L 101/16
(C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 101/00
C 0 8 L 89:00)	C 0 8 L 91:00
	C 0 8 L 101/00
	C 0 8 L 89:00

(72)発明者 端谷 隆文
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

(72)発明者 藤田 省三
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

(72)発明者 飯島 誠
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

(72)発明者 浅野 高治
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平05-186556 (JP, A)
 特開平04-146952 (JP, A)
 特開平04-146953 (JP, A)
 特開平05-065359 (JP, A)
 特開平05-042239 (JP, A)
 特開平05-209073 (JP, A)
 特開平07-017571 (JP, A)
 特開平07-003138 (JP, A)
 特開平05-345836 (JP, A)
 牧 廣、島村昭治編, 「複合材料技術集」, (株)産業技術センター, 1976年 2月15日
 , p.374-375

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 C08L1/00 - 101/16
 C08J5/00 - 5/18
 C08K3/00 - 3/36