

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4601111号  
(P4601111)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8B** 31/04 (2006.01) CO8B 31/04  
**CO8L** 3/06 (2006.01) CO8L 3/06  
**B44C** 3/06 (2006.01) B44C 3/06

請求項の数 7 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-31207 (P2000-31207)                  (22) 出願日 平成12年1月2日 (2000.1.2)                  (65) 公開番号 特開2001-192401 (P2001-192401A)                  (43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)                  審査請求日 平成18年9月11日 (2006.9.11)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 391026210                  日本コーンスターチ株式会社                  東京都港区赤坂一丁目11番44号                  (74) 代理人 100076473                  弁理士 飯田 昭夫                  (74) 代理人 100112900                  弁理士 江間 路子                  (72) 発明者 宮地 信男                  愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン                  スターチ株式会社 開発研究所内</p> <p>審査官 福井 悟</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性のモデルの製作方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性のモデル用ブロック材から手工具または工作機械により切削加工して生分解性モデルを製作する方法であって、

前記モデル用ブロック材が、生分解性ポリマーをベースポリマーとする生分解性プラスチック材料を、プレス成型型に充填し、加熱溶融後、加圧圧縮することにより成形されるものであり、

前記生分解性ポリマーが、

(a) 置換度(以下「DS」と略す。)0.4以上のエステル化澱粉、及び(b) DS 0.4以上のエステル化セルロースの(a)/(b)(重量比) = 10/0 ~ 4/6の混合物からなるものとするとともに、

前記DS 0.4以上のエステル化澱粉が、

1) ビニルエステルをエステル化試薬として用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒とともにアミロース含量が50wt%以上のハイアミローススターチと反応させて得られるビニルエステル化澱粉、

2) ポリエステルのグラフト化がなされているエステル化ポリエステルグラフト澱粉、及び、

3) 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、炭素数2~4のアシル基(以下「短鎖アシル基」という。)及び炭素数6~18のアシル基(以下「長鎖アシル基」という。)で置換されている短鎖/長鎖混合置換エステル化澱粉、

10

20

の少なくともいずれか1種以上から選択されるか、又は、

4)前記生分解性ポリマーが、アミロース含量が50%以上のハイアミローススターチを無水の非プロトン溶媒下でアシル化剤と塩基触媒を用いて反応させることにより製造したDS1.0~2.8のものから選択される、

ことを特徴とする生分解性のモデルの製作方法。

【請求項2】

前記生分解性プラスチック材料が前記生分解性ポリマーとともに生分解性ポリエステルを配合したものであることを特徴とする請求項1記載の生分解性のモデルの製作方法。

【請求項3】

前記生分解性プラスチック材料が、副資材としてエステル型可塑剤を35wt%以下含有して、ガラス転移温度が65~120の範囲に調整されてなることを特徴とする請求項1記載の生分解性のモデルの製作方法。

10

【請求項4】

前記生分解性プラスチック材料が、有機または無機のフィラーを50wt%以下含有して、所要の寸法安定性・耐熱性・強度を有するように調整されていることを特徴とする請求項1記載の生分解性のモデルの製作方法。

【請求項5】

前記有機のフィラーがセルロースファイバーであることを特徴とする請求項4記載の生分解性のモデルの製作方法。

【請求項6】

前記セルロースファイバーが、平均長(L):20~750μm、平均直径(D):5~80μm、L/D=3~60の要件を満たすセルロースマイクロファイバーであることを特徴とする請求項5記載の生分解性のモデルの製作方法。

20

【請求項7】

前記生分解性ポリマーをペレット・粉末状の生分解性プラスチック材料とし、又は、前記生分解性ポリマーに35wt%以下のエステル型可塑剤及び50wt%以下の充填剤その他の副資材を添加してペレット・粉末状の生分解性プラスチック材料とし、該生分解性プラスチック材料をプレス成型型に充填し、加熱溶融後、加圧圧縮して前記モデル用ブロック材を製造することを特徴とする請求項1~6のいずれか一記載の生分解性のモデルの製作方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性の、特に澱粉エステルまたは澱粉エステル/セルロースエステル混合物をベースポリマーとする生分解性プラスチック材料から成形されてなる新規なモデル用ブロック材に関する。

【0002】

ここでモデルとは、試作モデル、マスターモデル、スタイリングモデル、デザインモデル、鋳造用モデル、工芸用モデル、倣いモデル、NC工作機械のテープ確認用モデル等を含む最終の製品を作るのに使用されるもの、いわゆる模型を意味する。

40

【0003】

置換度(DS: Degree of Substitution)とは、エステル化度を示し、グルコース残基1個あたりの、置換水酸基の平均値(最高DS=3)である。このDSは、下記文献に記載の方法に準じた測定法によるものを基準とする。

R. L. Whistler, Ed., Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. III - Cellulose, Academic Press, Inc., New York, p. 201 - 203, (1964)

【0004】

【従来の技術】

上記のようなモデルは、昨今、従来の木材等に代わって、材料方向性及び吸湿性等の問題

50

を考慮する必要のないプラスチック製のブロック材から製作されるようになって来ている。通常、このモデル製作は、ノミ、カンナ、鋸、やすり等の手工具や、NCマシンや施盤等の工作機械を用いて切削加工により行う。

【0005】

プラスチック製のモデル用ブロック材には、良好な切削加工性ととも、所要の機械的物性（寸法安定性、耐熱性、強度等）を備えていること等の特性が要求される。従来、これらの特性は熱硬化性プラスチックでないと満足させることは困難であるとされていた。そして、これらの特性を容易に満たす熱硬化性プラスチックとして、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が使用されていた。

【0006】

一方、昨今、省資源及び環境保護の見地から、プラスチック製品には、特に、産業廃棄系プラスチック製品には、リサイクルによる再利用性、ないし、投棄した場合に環境を汚染しない生分解性の要請が高まりつつある。

【0007】

一般には、このようなモデルに使用される熱硬化性プラスチックは、熱可塑性プラスチックと異なり加熱しても可塑化せず、熱分解するのみであり、回収して再利用するのは困難である。

【0008】

従って、使用された熱硬化性プラスチック製のモデルは、その使用済み後、産業廃棄物となり、昨今、焼却処理または埋め立て処理されているのが現状である。

【0009】

しかし、焼却をする場合は、モデルが熱硬化性プラスチック製であるため、燃焼熱が高く焼却炉を傷めたり、更には、煤煙が発生し易い。埋め立てる場合には、埋め立て地の不足ばかりでなく、それらが半永久的に分解せず、土中生物等に悪影響を与える。

【0010】

このようなプラスチック、特に、熱硬化性プラスチックの廃棄処理の問題を解決する材料として生分解性プラスチックが求められるようになってきた。生分解性プラスチックは、生ごみ処理機であるコンポスターで堆肥（コンポスト）化できる上、たとえ埋め立て処理された場合でも、土中で分解するために埋め立て地の土中生物等にほとんど悪影響を与えない。

【0011】

今日、商業的に入手することができる生分解性プラスチックとしては、微生物が作り出すポリエステル（ポリヒドロキシブチレートバレレート）、合成から得られる直鎖の脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、澱粉とポリビニルアルコールのアロイ等がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、現在入手できる生分解性プラスチックの多くは、モデル用ブロック材に使用するには物性が好ましくないとされている。手工具や工作機械による切削加工性が良好でないためである。即ち、生分解性プラスチックは、刃物に対する粘着性が強くて、手工具による切削加工をし難く、また、工作機械による場合は、切削面が部分溶融したりして、綺麗な切削面（仕上げ面）を得難い。

【0013】

このため、生分解性を維持しながらモデル用ブロック材用途に適合するような切削加工性及び機械的物性を備えた生分解性プラスチックの開発が希求されていた。

【0014】

本発明は、上記にかんがみて、生分解性を維持しながら、切削加工性に優れ、しかも、モデルに適合する機械的特性を備えた新規な生分解性のモデル用ブロック材を提供することを目的とする。

【0015】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意開発に努力する過程で、エステル化澱粉から製造した成形品がナイフ等の手工具で容易に削れることを知見した。当該知見に基づいて、更に、鋭意検討を重ねた結果、ある特定の置換基と置換度を有するエステル化澱粉またはエステル化澱粉とエステル化セルロースの混合物を配合して製造された生分解性で熱可塑性の組成物がモデル用ブロック材としての用途に合う切削加工性及び機械的物性（特に寸法安定性・耐熱性）を有することを見出し、下記構成の生分解性のモデル用ブロック材に想到した。

【0016】

生分解性ポリマーをベースポリマーとする生分解性プラスチック材料から成形されてなるモデル用ブロック材であって、  
前記生分解性ポリマーが、

(a) 置換度（以下「DS」と略す。）約0.4以上のエステル化澱粉、及び  
(b) DS約0.4以上のエステル化セルロース  
の(a)/(b)（重量比）=10/0～1/9の混合物からなるものであることを特徴とする。

【0017】

上記DS約0.4以上のエステル化澱粉としては、通常、

1 ビニルエステルをエステル化試薬として用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒とともに澱粉と反応させて得られるビニルエステル化澱粉、

2 ポリエステルのグラフト化がなされているエステル化ポリエステルグラフト澱粉、及び

3 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、炭素数2～4のアシル基（以下「短鎖アシル基」という。）及び炭素数6～18のアシル基（以下「長鎖アシル基」という。）で置換されている短鎖/長鎖混合置換エステル化澱粉

の少なくともいずれか1種以上を含むものとする。又は、

DS約0.4以上のエステル化澱粉が、少なくとも50%のアミロースを含む生成した澱粉を無水の非プロトン溶媒下でアシル化剤と塩基触媒を用いて反応させることにより製造したDS約1.0～2.8のものを含むものとする。

【0018】

なお、エステル化澱粉は過去の文献に報告されているが、切削加工性や寸法安定性が要求されるモデル用ブロック材のベースポリマーとして製品化された報告は、本発明者らが知る限りにおいては存在しない。

【0019】

一方、エステル化セルロースは酢酸セルロースや酢酸/プロピオン酸セルロースが成形品やフィルムを製造するためのプラスチック材料として多用されている。

【0020】

そして、エステル化澱粉及びエステル化澱粉とエステル化セルロースとの混合物は、いずれも生分解性プラスチック材料として用いることができることを、先の出願において我々は提案した（特表平8-507101号・特開平8-188601号・特開平8-143710号・特許第2742892号公報等参照）。

【0021】

しかし、上記刊行物では、容器、皿、コップ、ナイフ、フォーク、スプーンといった成形品や、園芸用や農業資材用としてフィルム、シート、ラミネート、発泡体等に成形することを想定しているものに過ぎず、上記のような切削加工性や寸法安定性が要求されるモデル用ブロック材への使用を想定はしていない。

【0022】

(2) 本発明の好ましい態様は、エステル化澱粉のDS：1.0～2.8であり、エステル化澱粉がアミロース含量50%以上のハイアミローススターチであり、そしてエステル基の炭素数が2から18である。

10

20

30

40

50

## 【0023】

更に好ましくは、エステル化澱粉が酢酸澱粉、プロピオン酸澱粉、酢酸ノプロピオン酸澱粉またはその混合物である。

## 【0024】

上記生分解性ポリマーには、ブロック材の成形・切削加工性等を改良する目的から可塑剤を添加することができる。エステル化澱粉およびエステル化セルロースとの相溶性のエステル型可塑剤が35wt%までの量で添加することができる。更にブロック材の機械的物性を改良する目的から無機または有機の補強性フィラーを50wt%までの量で添加することができる。

## 【0025】

本発明の生分解性のモデルブロック材は、生分解性ポリマーに、必要により、エステル型可塑剤及び補強性フィラーを添加して混練後、ペレット等の生分解性プラスチック材料とし、該プラスチック材料を型に充填し、加熱溶融させてプレス成形等により型成形して製造する。

10

## 【0026】

本発明の生分解性のモデルは、上記モデル用ブロック材から手工具または工作機械により切削加工して製作する。

## 【0027】

## 【発明の作用・効果】

本発明の生分解性のモデル用ブロック材は、上記構成により、後述の実施例で示す如く、良好な切削加工性と所要の機械的物性（特に寸法安定性及び耐熱性）を備えている。

20

## 【0028】

この結果は、後述の切削加工評価で示す如く切削加工性及び機械的物性に優れ、他の前述の生分解性プラスチックの場合、前述の熱硬化性プラスチックを使用した場合に比して劣った切削加工性及び機械的物性しか示さないことと比較して驚くべきことである。

## 【0029】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明（課題を解決するための手段）について、詳細に説明をする。

## 【0030】

A．本発明のモデル用ブロック材は、生分解性プラスチック材料のベースポリマーとなる生分解性ポリマーが、所定のエステル置換度を有するエステル化澱粉からなるまたは該エステル化澱粉とエステル化セルロースとの混合物からなることを上位概念的構成要件とする。

30

## 【0031】

(1) 上記エステル化澱粉としては、DS約0.4以上の、好ましくはDS約1.0~2.8、更に好ましくはDS約1.5~2.5の中置換または高置換のものを使用する。

## 【0032】

DS約0.4未満では、耐水性が得難くて、所要の寸法安定性、機械的強度、耐熱性等の機械特性を得難いととも、更には、切削加工性も良好でない。また、DS約2.8を越えると、上記特性は向上するが、生分解性が低下する。

40

## 【0033】

また、エステル基の炭素数が、通常、2~18、望ましくは、2~6となる下記例示のカルボン酸類（括弧内は炭素数を示す。）に対応する有機酸のモノエステル化澱粉又は混合基エステル化澱粉を使用する。ここで、混合基エステル化澱粉とは、2種以上の異なるエステル置換基を有するものを言う。

## 【0034】

1 飽和脂肪酸：酢酸（C2）、プロピオン酸（C3）、酪酸（C4）、カプロン酸（C6）、カプリル酸（C8）、ラウリン酸（C12）、パルミチン酸（C16）、ステアリン酸（C18）等

2 不飽和脂肪酸：アクリル酸（C3）、クロトン酸（C4）、イソクロトン酸（C4

50

)、オレイン酸(C18)等

3 脂肪族飽和・不飽和ジカルボン酸：マロン酸(C3)、コハク酸(C4)、アジピン酸(C6)、マレイン酸(C4)、フマル酸(C4)等、

4 芳香族カルボン酸：安息香酸、フタル酸等

特に、これらの内で、酢酸澱粉、プロピオン酸澱粉、及び混合エステル化澱粉である酢酸/プロピオン酸澱粉を、単独または併用して用いることが、機械的強度、耐熱性等をブロック材(モデル)に得易く望ましい。

【0035】

上記エステル化澱粉の調製は、各カルボン酸の酸無水物、酸塩化物またはその他のエステル化試薬を用いて汎用の方法で行なってもよいが、下記特許刊行物または先に本願出願人らが、提案した下記特許刊行物に記載されている方法により行なうことが、機械的強度、耐熱性等に優れたものが得易くて望ましい。

10

【0036】

1 特表平8-507101号公報に記載された無水条件下における反応を用いる方法(請求項27等参照)：

「修飾ステップが無水の非プロトン性溶媒中でデンプンをエステル化試薬に混合して、デンプンとエステル化試薬の間で反応させて、そしてC18エステルまでの疎水性の生分解性デンプンエステル生成物を形成する。」

特に、少なくとも50%のアミロースを含む生成した澱粉を無水の非プロトン溶媒下でアシル化剤と塩基触媒を用いて反応させることにより製造するDS約1.0~2.8のものが望ましい。

20

【0037】

2 特開平8-188601号公報に記載されたカルボン酸のビニルエステルを用いる方法：

「ビニルエステルをエステル化試薬として澱粉エステルを製造する方法であって、前記ビニルエステルとしてエステル基炭素数2~18のものを用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させることを特徴とする澱粉エステルの製造方法。」

【0038】

3 特許第2742892号に記載されたエステル化ポリエステルグラフト化澱粉：

「エステル化と共に、ポリエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、前記エステル化の対応酸が、炭素数2~18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、前記ポリエステルが、環員数4~12の1種または2種以上から選択されるラク톤の開環重合体であり、末端水酸基が略エステル封鎖されている、ことを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉。」

30

【0039】

4 特許第2939586号に記載された長鎖/短鎖アシル基置換エステル化澱粉：

「同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、炭素数2~4のアシル基(以下「短鎖アシル基」という。)及び炭素数6~18のアシル基(以下「長鎖アシル基」という。)で置換されてなり、長鎖アシル基置換度及び短鎖アシル基置換度が調整されて可塑剤レスでも熱可塑化して成形加工可能とされていることを特徴とする澱粉エステル。」

40

エステル化澱粉の原料となる澱粉としては、トウモロコシ(コーン)、馬鈴薯、甘藷、小麦、サゴ、キャッサバ、タピオカ、米、豆、葛、ワラビ、ハスから精製調製した生澱粉、更に、これらを、アルファー( )化等した物理的変性澱粉、酵素分解等の酵素変性澱粉、酸処理・次亜塩素酸処理、イオン化、ヒドロキシ(エーテル)化等した化学変性澱粉等を使用することができる。

【0040】

これらの内で、アミロース含量50wt%以上のハイアミロース澱粉が、ブロック材の機械的物性(寸法安定性、耐熱性、強度)に優れ、更には、切削加工性に優れたものが得易くて望ましい。

【0041】

50

(2) エステル化セルロースとしては、上記エステル化澱粉の場合と同様、DS約0.4以上の、好ましくはDS約1.0~2.8、更に好ましくはDS約1.5~2.5の中置換または高置換のものを使用する。DS約0.4未満では、ブロック材に、耐水性が得難くて、所要の機械的物性(寸法安定性、耐熱性、強度等)を得難い。また、DS約2.8を越えると、これらの特性は得易くなるが、生分解性が低下する。

【0042】

このエステル化セルロースとしては、上記エステル化澱粉の場合と同様、エステル基炭素数2~18のものを使用できる。これらの内で、やはり、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース等の低級脂肪酸セルロースを単独または併用して用いることが、所要の機械的物性をブロック材(モデル)に得易く望ましい。

10

【0043】

エステル化澱粉に対するこのエステル化セルロースの配合比は、重量比で前者/後者=10/0~1/9、望ましくは、10/0~4/6とする。

【0044】

エステル化澱粉の比率が低すぎると、良好な切削加工性が得難く、エステル化セルロースの比率が高いほど、所要の機械的特性を得易い。

【0045】

なお、上述のエステル化澱粉、エステル化セルロースの一部を、切削加工性に悪影響を与えない範囲で、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートバレレート等の生分解性ポリマーに置換してもよい。ただし、切削加工性の低下を招くのでベースポリマー中で重量比70%以下にすることが望ましい。

20

【0046】

(3) 本発明の生分解性プラスチック材料には、エステル型可塑剤を含ませることができる。

【0047】

エステル型可塑剤は、エステル化澱粉・セルロースとの官能基が共通して相溶性に優れ、機械的物性を低下させずに、モデル用ブロック材を成形する場合の流れ性(成形性)を改良する。

【0048】

添加される可塑剤の量はエステル化澱粉若しくはエステル化セルロースのエステル置換基と置換度に依存する。より炭素数の少ないエステル基、及び、より低い置換度のエステル化澱粉・セルロースに対しては、より多量の可塑剤の使用が望ましい。可塑剤の適当な使用量はエステル化澱粉若しくはエステル化セルロースのガラス転移温度( $T_g$ )により勘案して決定される。

30

【0049】

好ましくは可塑剤添加後の $T_g$ が約65~120の範囲になるように可塑剤の添加量が約35wt%以下、望ましくは、約30wt%以下の範囲で加減される。可塑剤の添加量が約35wt%を越えると、上記 $T_g$ の範囲にプラスチックを調整することが困難であるとともに、可塑剤のブリード等が発生し易くて、ブロック材の寸法安定性及び耐熱性等に問題点が発生し易い。

40

【0050】

上記エステル型可塑剤としては、下記例示のものを好適に使用できる。

【0051】

1 フタル酸エステル：フタル酸のジメチル・ジエチル・ジプロピル・ジブチル・ジヘキシル・ジヘプチル・ジオクチルエステル及びエチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、

2 脂肪族二塩基酸エステル：アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸のジエチル・ジブチル・ジオクチルエステル等、

3 脂肪酸エステル誘導体：オレイン酸、ステアリン酸、エルカ酸、リシノール酸、乳

50

酸、クエン酸等のメチル・エチル・ブチル・プロピルエステル等、

4 多価アルコールエステル：グリセロールトリアセテート（トリアセチン）、グリセロールモノ・ジアセテート、グリセロールモノ・ジ・トリプロピオネート、グリセロールトリブタノエート（トリブチリン）、グリセロールモノ・ジブタノエート、グリセロールモノ・ジ・トリスチアレート等、

5 ヒドロキシ酸エステル：アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル等、

6 リン酸エステル：リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等、

特に、これらの内で、トリアセチン、トリブチリン等の多価アルコールエステル類が、エステル化澱粉やエステル化セルロースに使用した場合、相溶性の見地から望ましい。

10

【0052】

(4) 本発明の生分解性プラスチック材料には、ブロック切削加工性に悪影響を与えず、下記生分解性を有する有機フィラーまたは土中生物等に悪影響を与えない無機フィラーを単独または複数種併用して約50wt%以下、望ましくは約30wt%以下含有させて、ブロックに所要の機械的強度、耐熱性、寸法安定性（収縮防止）を有するように調製することもできる。50wt%を越えると、ブロック材の切削加工性に悪影響を与えるおそれがある。

【0053】

1 有機フィラー：澱粉、セルロース繊維、セルロース粉、木粉、木材繊維、パルプ、ピカンファイバー、コットンリントナー、リグニン、穀物外皮、綿粉、パガ、等。

20

【0054】

2 無機フィラー：タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、クレー、砂、珪藻土、珪酸塩、雲母、ガラス（球・フレーク・繊維）、石英粉（フリント）

特に、これらのうちで、セルロースファイバー系のものが、切削加工性に悪影響を与えずにブロック材の機械的強度を改善することができて望ましく、更には、下記仕様のセルロースマイクロファイバーが、耐衝撃性の見地から望ましい。具体的には、林化成株式会社から「ソルカブロック」の商品名で上市されているものを使用できる。

【0055】

平均長（L）：20～750 $\mu$ m（望ましくは30～600 $\mu$ m）、

平均直径（D）：5～80 $\mu$ m（望ましくは10～70 $\mu$ m）、

L/D 3～60（望ましくは5～50）

他のセルロースファイバーとしては、コットンリントナー、オートファイバー、ペカンファイバー及びその他の天然系のものの他に、アセテートレーヨン等の半合成系のものも使用可能である。

30

【0056】

(5) 本発明の生分解性プラスチック材料には、上記可塑剤、フィラーの他に、着色材、安定剤、酸化防止剤、脱臭剤、難燃剤、滑剤、離型剤等の副資材を適宜配合することができる。

【0057】

これらの生分解性プラスチック材料は容易に加工でき耐水性を有し、良好な機械的物性を有している。最も重要なことは、これら生成物は完全に生分解性であり、使用済み後に、生ごみ処理機であるコンポスターにより堆肥（コンポスト）化をすることができる。

40

【0058】

このようにして得られる生分解性プラスチック材料はモデル用ブロック材に成形する前にエステル化澱粉またはエステル化澱粉とエステル化セルロースを必要に応じて可塑剤、さらにフィラーと混合した後その熔融温度以上で十分に均質化することが必須であることが分かった。

【0059】

このようなプラスチック材料は、従来の熱可塑性樹脂と同様にして、混練機やペレタイザーを用いて、粉末化やペレット化等して成形用材料とする。

50

## 【0060】

当該成形用材料からモデル用ブロック材は、下記のようにして成形する。

## 【0061】

成形用材料をプレス成形型内に充填し、該材料を型の中で均一に溶融するまで十分な時間加熱する。この際の加熱温度は、材料のガラス転移温度に依存するが、通常、110～210とする。

## 【0062】

加熱溶融された材料はプレスを用いて必要な寸法へと圧縮した後、即ち、プレス成形した後、室温まで冷却して板状のブロック材とする。このような板は適当な接着剤にて互いに接着され必要な寸法のモデル用ブロック材が得られる。このようにして得られたブロック材を、手工具あるいはNCマシンや旋盤のような工作機械で切削加工してモデルとする。

10

## 【0063】

## 【発明の作用・効果】

本発明の生分解性のモデル用ブロック材は、生分解性ポリマーが、DS約0.4以上のエステル化澱粉とDS約0.4以上のエステル化セルロースとの、重量比で前者/後者=10/0～1/9の混合物からなるものとすることにより、後述の実施例で支持される如く、生分解性を維持しながら、切削加工性に優れ、しかも、寸法安定性・耐熱性・強度等のモデルに適合する機械的物性を備えている。

## 【0064】

## 【実施例】

20

以下、本発明の効果を確認するために比較例とともに行った実施例について説明をするが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

## 【0065】

A. 生分解性プラスチック材料の調製

## (1) エステル化澱粉の調製

1 特表平8-507101号公報に記載の方法に従って下記の如く調製をした。

## 【0066】

高アミロースコーンスターチ(アミロース含量:70%)1000gをジメチルスルホキシド(DMSO)9000mlに懸濁後、80℃まで昇温させて均一な溶液とする。室温に冷却後、1600mlのDMSOに溶解したジメチルアミノピリジン58gを加え、さらに炭酸水素ナトリウム1500gを加えた後、40℃に冷却後、無水酢酸1700gを攪拌しながら徐々に加えて2時間反応させた。得られた反応液を10倍量の水に注入して生成した沈殿物を遠心濾過して回収した。該沈殿物を水30Lに懸濁させて脱水濾過を3回繰り返して洗浄後、オープンに入れ55℃で乾燥して、粉状のアセチル化澱粉を調製した。このアセチル化澱粉のDSは1.9であった。

30

## 【0067】

2 前記特開平8-188601号公報に記載の方法に従って下記の如く調製をした。

## 【0068】

高アミロースコーンスターチ(アミロース含量:70%)1000gをジメチルスルホキシド(DMSO)8000gに懸濁後、80℃まで昇温させて均一な溶液とする。80℃に維持しながら、炭酸ナトリウム100g、ラウリン酸ビニル440gを順次加えて2時間反応させた。得られた反応液を水30Lに注入して生成した沈殿物を遠心濾過して回収した。該沈殿物を水30Lに懸濁させて脱水濾過を3回繰り返して洗浄後、オープンに入れ60℃で乾燥して、粉状のエステル化澱粉を調製した。このアセチル化澱粉のDSは約0.75であった。

40

## 【0069】

3 特許第2742892号に記載されたエステル化ポリエステルグラフト化澱粉:コーンスターチ1000gをDMSO8000gに懸濁し80℃に昇温し20分で糊化後、炭酸ナトリウム300g、ε-カプロラクトン6685g、プロピオン酸ビニルモノマー2208gを加えて80℃で5時間反応させた。水中で回収、脱水、洗浄、乾燥し粉末

50

のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉を調製した。このもののエステル化置換度は2.6であった。

【0070】

4 特許第2939586号に記載された長鎖及び短鎖アシル基置換エステル化澱粉：予備乾燥して水分1%以下にした市販コーンスターチ1000gとDMSO8000gを攪拌機付き容器に入れ、90℃に加熱し20分間保持して糊化させた。この溶液に臭化t-ブチル50g、ヘキサデシルケテンダイマー(C17)5320gを適下後、系内を減圧してDMSOを還流させながら90℃で5時間反応させた。その後大気圧まで戻し、無水酢酸1260g、重炭酸ナトリウム1040gを滴下し、還流温度で1時間反応させた。未反応物・副生物を流出させた後、水中で激しく攪拌しながら回収し、生成物を50Lの水で合計5回繰り返して洗浄して、澱粉エステルを調製した。このものの長鎖・短鎖アシル基置換度をケン化法(Genung & Mallet, 1941)、Smith(1967)の方法に準じて測定したところ、長鎖アシル基(C17)置換度0.23、短鎖アシル基(C2)置換度1.89であった。

10

【0071】

(2) 生分解性プラスチック材料の調製

<実施例1>

ヘンシェルミキサーに上記、1から4のエステル化澱粉の各々単独、1と4を1:1で混合したものの各々630g、セルロースファイバー「ソルカブロック」(林化成株式会社製)300gを入れて攪拌しながらトリアセチン70gを少量ずつ添加し均一化した。各々の均一化した粉末を、直径2.6cmのスクリー(L/D=25)および3つのダイを有する二軸エクストルーダーを用いて下記の各領域設定温度で処理し、ペレット化して各々のプラスチック材料を調製した。

20

領域1(供給部): 80℃、領域2: 130℃、領域3: 190℃、  
領域4: 190℃、領域5(ダイ部): 170℃

【0072】

<実施例2>

セルロースファイバー300gに代えてタルク300gを用いた以外は実施例1と同様にしてペレット化して各々のプラスチック材料を調製した。

【0073】

<実施例3>

ヘンシェルミキサーに上記、各々のエステル化澱粉320g、エステル化セルロース「アセテートフレーク」(帝人製、酢酸セルロース: DS2.5)の粉碎品480gを入れて攪拌しながらトリアセチン200gを少量ずつ添加して均一化した。得られた粉末を実施例1と同一の条件下で二軸エクストルーダーで処理してペレット化してプラスチック材料を調製した。

30

【0074】

<比較例1>

ポリ乳酸: 「ラクティ」島津製作所社製商品名

<比較例2>

ポリブチレンサクシネート: 「ビオノーレ#3010」昭和高分子社製商品名

40

<比較例3>

ポリプロラクトン: 「TONE787」ユニオンカーバイド社製商品名

<比較例4>

ポリヒドロキシブチレートバレレート: 「バイオボール」ゼネカ社製商品名

<比較例5>

澱粉とポリビニルアルコールのアロイ: 「マタビーAF10H」ノバモント社製商品名

【0075】

B. モデル用ブロック材の調製

上記実施例1~3及び比較例1~5の各プラスチック材料を、プレス機械(「ヒートプレ

50

ス」テスター産業社製商品名)の型内に充填後、下記加熱条件で加熱溶融後、プレス成形(200kgf/cm<sup>2</sup>×5min)をして下記各切削加工試験用のブロック材を調製した。但し、比較例は手工具切削用のみである。

【0076】

<加熱条件>

実施例1~3:180 × 5min、

比較例1:190 × 5min、

比較例2:170 × 5min、

比較例3:150 × 5min、

比較例4:180 × 5min、

比較例5:180 × 5min、

<ブロック材の大きさ>

(1)手工具切削評価用:10×10×2cm

(2)エンドミル切削評価用:10×10×6cm

(3)バンドソー切削評価用:40×30×15cm

【0077】

C.ブロック材の切削加工評価:

(1)手工具切削評価:

ナイフ、ノミ等の手工具を用いて、本評価用ブロック材を切削してみた。その結果、各実施例は、いずれも手工具の通りがよく、良好な切削加工性を示した。シャープなエッジが得られた。切り跡も鮮明であり、切削面も滑らかであった。

【0078】

これに対して、各比較例は、いずれも手工具の通りが悪く切削加工性が良好でなかった。更に、比較例1(ポリ乳酸)と比較例3(ポリプロラクトン)は耐熱性に問題があり、比較例4(澱粉とポリビニルアルコールのアロイ)はその吸湿性のため寸法安定性に問題があった。

【0079】

(2)エンドミル切削加工評価:

NC旋盤のエンドミル(20mm)を上記本評価用ブロック材に径:5cm、深さ3cmの孔明けをした(エンドミル回転数:600rpm)。その結果、いずれの実施例も、切削端点の欠けがなく、孔内周壁は滑らかに仕上がっていた。エンドミル部分への切削屑の付着もなく、粉立ちもわずかであった。

【0080】

(3)バンドソー切削加工評価:

バンドソー(帯のこ盤)で、上記本評価用ブロック材を、15×10×5cmのブロックに切り分けた(のこ速度:4m/秒)。その結果、いずれの実施例も、切削端点の欠けがなく、切り口面も滑らかであった。

【0081】

D.生分解性プラスチック材料の機械的性質

上記実施例1~3で調製した各生分解性プラスチック材料を用いて、ASTMD 638に準じて、引張り強さ及び引張り弾性率を、ASTM D 790に準じて、曲げ強さ及び曲げ弾性率を、更には、JIS K 7121に基づいてガラス転移温度を測定した。

【0082】

それらの結果を表1に示すが、いずれもモデルに加工した場合、適合する十分な機械的強度を有することが分かる。

【0083】

【表1】

10

20

30

40

実施例	実施例 1						実施例 2	実施例 3
	①	②	③	④	① + ④	①		
エステル化澱粉								
引張り強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	410	380	350	340	360	310	420	
引張り弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	45,200	35,000	18,000	30,000	38,000	56,400	44,500	
曲げ強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	860	650	570	600	750	700	850	
曲げ弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	54,400	38,000	24,500	35,000	41,000	68,700	53,700	
ガラス転移温度 (°C)	97	105	123	100	95	101	96	
生分解性 重量減少率 (%)	87	消失 (100)	44	36	70	24	27	

## 【 0 0 8 4 】

## E . モデル用ブロック材の生分解性

上記Bで調製した、手工具切削評価用のモデル用ブロック材：10×10×20cmの実施例1～3のものそれぞれを屋外畑地土壌（愛知県碧南市）に、地上より5cmの深さに埋設し、6ヶ月後に掘り出し、水洗、乾燥、調湿した後、重量を測定して埋設前の重量と比較した重量減少率を算出し、生分解性の試験を行った。それらの結果を表1に示す。なお、比較として、それぞれのエステル化澱粉の代わりにポリエステルを用い、実施例1および2と同様にモデル用ブロック材を作成し、同様に評価した。重量減少率はそれぞれ7%および0.4%であった。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-188601(JP,A)  
特表平11-509565(JP,A)  
特表平08-507101(JP,A)  
国際公開第96/016116(WO,A1)  
特許第2939586(JP,B2)  
特許第2742892(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 1/00-37/18  
C08L 3/06