

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4955797号  
(P4955797)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/04 (2006. 01)

C O 8 L 67/04 Z B P

C O 8 L 91/00 (2006. 01)

C O 8 L 91/00

C O 8 L 53/00 (2006. 01)

C O 8 L 53/00

C O 8 L 101/16 (2006. 01)

C O 8 L 101/16

請求項の数 13 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-120601 (P2010-120601)  
 (22) 出願日 平成22年5月26日 (2010. 5. 26)  
 (65) 公開番号 特開2010-275553 (P2010-275553A)  
 (43) 公開日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)  
 審査請求日 平成23年4月20日 (2011. 4. 20)  
 (31) 優先権主張番号 12/471, 755  
 (32) 優先日 平成21年5月26日 (2009. 5. 26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 507342261  
 トヨタ モーター エンジニアリング ア  
 ンド マニュファクチャリング ノース  
 アメリカ, インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101  
 8, アーランガー, アトランティック ア  
 ベニュー 25  
 (73) 特許権者 305023366  
 リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ  
 オブ ミネソタ  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55114  
 -8658, セント ポール, ウェストゲ  
 ート ドライブ 1000, スイート 1  
 60

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリラクチド複合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

80wt% ~ 95wt% のポリラクチドと、

該ポリラクチドの内部に分散した5wt% ~ 15wt% の重合した天然油であって、該  
 重合した天然油が0.40 ~ 0.55の間のゲル部分を有する、天然油と、

少なくとも70体積%のポリラクチドを含むブロックコポリマーであって、該ブロック  
 コポリマーが該ポリラクチド内部での該重合した天然油の分散を助けるように構成されて  
 いる、ブロックコポリマーと、  
 を含んで成る、ポリラクチド複合物。

【請求項 2】

該重合した油が、0.2 μm ~ 5 μmの平均粒径を規定する、請求項 1 に記載のポリラ  
 クチド複合物。

【請求項 3】

該ポリラクチドが、ポリ(L-ラクチド)、その立体異性体、またはそれらの組み合わ  
 せを含む、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

【請求項 4】

該重合した天然油が、重合した大豆油を含む、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

【請求項 5】

該重合した天然油が、改質された重合した天然油である、請求項 1 に記載のポリラクチ  
 ド複合物。

**【請求項 6】**

該重合した油が、 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 2.3\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を規定する、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

**【請求項 7】**

該ポリラクチド複合物が、 $2\text{ MPa} \sim 9\text{ MPa}$ の引張靱性を規定する、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

**【請求項 8】**

該ポリラクチド複合物が、 $6\text{ MPa} \sim 9\text{ MPa}$ の引張靱性を規定する、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

**【請求項 9】**

該ブロックコポリマーが、ポリ（イソプレン - b - ラクチド）を含む、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

**【請求項 10】**

該ポリラクチド複合物が、 $0.1\text{ wt}\% \sim 10\text{ wt}\%$ の該ブロックコポリマーを含む、請求項 1 に記載のポリラクチド複合物。

**【請求項 11】**

天然油を用意する工程と、

該天然油を重合させる工程と、

該重合した天然油と該ポリラクチドとを該ブロックコポリマーの存在下で熔融ブレンドさせて、該ポリラクチドの内部に該重合した油を分散させることにより、該ポリラクチド複合物を生成させる工程と、  
を含んで成る請求項 1 に記載の該ポリラクチド複合物の生成方法。

**【請求項 12】**

重合の前に該天然油を改質する工程をさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

該重合が、架橋剤を使用したフリーラジカル重合を介してまたは熱重合を介して起こる、請求項 11 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、概してポリラクチド複合物、およびポリラクチド複合物を生成させる方法に関し、そして特に重合した天然油とポリラクチドとを混合することによるポリラクチドの強靱性を改善させることに関する。

**【背景技術】****【0002】**

現在の環境への関心は、ポリラクチド等のバイオ再生可能（biorenewable）材料を利用する工業用途の望ましさを高めてきた。ポリラクチドは、種々の産業、例えば、床業界および包装業界等のプラスチック産業において有用な生分解性ポリマー樹脂である。ポリラクチドは、プラスチック、特に、射出成形プラスチックを利用する任意の産業において提供できる。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

しかし、ポリラクチドは、脆い材料であって、幾つかの工業用途において、その有効性を制限する。したがって、従来工程は、最終複合物の特性を調整するために、別の成分と混合することにより、ポリラクチドの強靱性を改善しようと試る。これらの従来工程は、ポリラクチドと、ゴム状の非再生可能ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリウレタン、およびアクリル衝撃改質剤）とをブレンドし、そして材料の衝撃強度および破断点伸びにおける大幅な改善を示した。他の従来工程は、ポリラクチドと、再生可能材料であるエポキシ化大豆油とをブレンドするが、しかし、生じるブレンドは、非再生可能な添加物を含

10

20

30

40

50

むブレンドの特性を達成しなかった。従って、再生可能な成分とブレンドすることにより、ポリラクチドの相対的な機械的特性（例えば、引張靱性、破断点伸び、および衝撃強度）を改善することへの継続的な要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本明細書中に記載する態様は、概して、重合した天然油とブレンドすることにより、ポリラクチドの（衝撃強度または引張靱性）によって規定されるような強靱性を改善することを対象にする。

【0005】

一態様では、ポリラクチド複合物が提供される。ポリラクチド複合物は、ポリラクチド、およびポリラクチド内部に分散した重合した天然油を含む。

10

【0006】

さらなる態様では、ポリラクチド複合物は、ポリラクチド内部での重合した天然油の分散を助けるように構成されたブロックコポリマーを含むことができる。

【0007】

別の態様では、ポリラクチド複合物を生成するための方法が提供される。この方法は、天然油を用意する工程、天然油を重合させる工程、および、重合した天然油とポリラクチドとをブレンドし、ポリラクチドの内部に重合した油を分散させることによって、ポリラクチド複合物を生成させる工程の各ステップを含む。

【0008】

20

態様によって提供されるこれらおよび追加の特徴は、図と共に以下の詳細な記載を考慮して十分に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

本明細書中に付随する図と共に読んだ場合に、具体的な実施形態の以下の詳細な記載をより良く理解できるであろう。

【0010】

【図1】図1は、1種または2種以上の態様により、ポリラクチド複合物を製造する例示的な方法として記載する図式的フローであり；

【0011】

30

【図2】図2は、1種または2種以上の態様により、ポリラクチド複合物を製造する例示的な方法を具体的に記載する別の図式的フローであり；

【0012】

【図3】図3は、1種または2種以上の態様により、天然油を改質する効果、特に改質された天然油のフリーラジカル重合に必要な架橋剤の量を低下させる効果を示す図式的な具体的説明であり；

【0013】

【図4】図4は、1種または2種以上の態様により、天然油を改質する効果、特に、改質された天然油の熱重合を行った場合に、重合時間を低下させる効果を示す図式的な具体的説明であり；

40

【0014】

【図5A】図5Aは、1種または2種以上の態様により、重合した大豆油の特徴を最適化することによって、生成された重合した大豆油を含むブレンドの高められた破断点伸びを示す図式的な具体的説明であり；そして、

【0015】

【図5B】図5Bは、1種または2種以上の態様により、重合した大豆油の特徴を最適化することによって、生成された重合した大豆油を含むブレンドの高められた引張靱性を示す図式的な具体的説明である。

【0016】

態様に記述されている図は、本来、具体的に説明するものであって、請求項によって規

50

定された発明の範囲を制限することを目的としない。さらに、図の個々の特徴は、詳細な記載を考慮してさらに充分に明らかになり、かつ理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0017】

態様は、ポリラクチド複合物、およびポリラクチド複合物を生成させる方法を対象にする。ポリラクチド複合物は、概して、ポリラクチド、およびポリラクチドの内部に分散している重合した天然油を含み、この重合した天然油は、ポリラクチド複合物の強靱性（例えば、破断点伸びまたは引張靱性）を高める。ポリラクチド複合物は、任意の分野において、本明細書中に記載されたように使用できる。一態様では、ポリラクチド複合物は、乗用車のドアの下部のスカッフ（scuff）板、乗用車の内部またはトランクの中のパネル等の自動車の部品と共に使用できる。

10

【0018】

ポリラクチド複合物の生成の例示的な方法を、図1に示す。さらに充分に本明細書中に記載されるように、ポリラクチドは、用意されることができ（ステップ8）、そして（改質されたかまたは改質されていない）天然油はまた、用意されることができ（ステップ10）。天然油は、直接重合を受けることができるか（ステップ30）、または重合（ステップ30）の前に改質されることができ（ステップ20）。天然油が重合した後で、重合した天然油は、ポリラクチドと溶融ブレンドされることができ（ステップ50）。この重合した天然油は、任意の好適なメカニズムを介して加えられることができ、例えば、重合した天然油は、一部ずつポリラクチドマトリックスに加えられることができる。ポリラクチド内部に重合した油を分散させるのに充分な任意の温度で、溶融ブレンドが起こることができる。溶融ブレンドは、約100～約250、または約150～約250、または約190の温度で起こることができ、そして、1時間まで、または約30分未満、約20分までの時間起こることができる。任意選択的に、ブレンドは、モルホロジーを維持するために、押し出され、そして液体窒素中で直ちに急冷されることができ。

20

【0019】

ポリラクチドは、バイオ再生可能ブレンド、例えば、ポリラクチドホモポリマーにおける使用に好適な任意のポリラクチドであることができる。一態様では、ポリラクチドは、ポリ（L-ラクチド）（PLLA）、その立体異性体、またはそれらの組み合わせを含むことができる。PLLAは、当業者によく知られた種々の方法、例えば、L-ラクチドの開環重合を通して生成できる。ポリラクチドは、ポリラクチド複合物の約50wt%～約99wt%、または約70wt%～約99wt%、または約80wt%～約95wt%の量でポリラクチド複合物中に存在できる。ポリラクチドはまた、混合されるまたはそこに配置された他の材料、例えば、ポリ（ビニルクロライド）、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（グリコリド）、ポリ（エチレンコ-ビニルアセテート）、ポリ（カーボネート）、ポリ（カプロラクトン）、ポリ（ヒドロキシアルカノエート）、または極性基で改質されたポリオレフィン、例えば、イオノマーを含むことができる。

30

【0020】

本明細書中に記載したように、「天然油」は、植物油または任意の他の好適なバイオ再生可能油を含むことができる。さらに本明細書中で使用される場合、植物油は、不飽和脂肪酸度を変えたトリグリセリドの混合物を意味する。例えば、そして制約としてではなく、天然油は、大豆油、ヒマシ油、やし油、コーン油、綿実油、亜麻油、大麻油、からし油、キャノーラ油、パーム油、ピーナッツ油、大根油、菜種油、ぬか油、ベニバナ油、ヒマワリ油、オリーブ油、およびそれらの組み合わせからなる群から選択できる。他のさらなる油は、本明細書中において考慮される。具体的な実施形態において、天然油は、大豆油を含むことができる。大豆油は、多くの利点、例えば、豊富さ、低コスト、食用性、生分解性、再生可能性、およびそれらの組み合わせを提供する。重合した天然油は、約5wt%～約30wt%または5wt%～約15wt%の量の重合した天然油で、ポリラクチド複合物中に存在できる。

40

50

## 【 0 0 2 1 】

さらに、天然油は、重合前に、改質されているか、または改質されていないことができる。「改質された」は、本明細書中で使用される場合、天然油が、別の反応性置換基と結合しているかまたは、別の反応性置換基によって官能化されていることを意味し、一方、「改質されていない」は、本明細書中で使用される場合、天然油が、何らかの反応性置換基と結合していないか、何らかの反応性置換基で官能化されていないことを意味する。天然油は、エポキシド化、エステル化、マレエート化 (maleinization)、またはアクリレート化 (acrylation) 等の工程を介して改質できる。1つの具体的な実施形態において、天然油は、金属触媒 (例えば、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II)) を使用して共役させることができる。種々の他の改質工程および改質を、本明細書中で考えることができる。

10

## 【 0 0 2 2 】

天然油を共役化させるか、または官能化させることによって、改質された天然油をさらに反応性にでき、これは下記の様に、フリーラジカル開始重合または熱的に誘導された重合のための重合反応の速度を大幅に増加させる。例えば、重合時間は、重合の前にこの油を改質することによって、約 1 ~ 約 10 時間低下できる。さらに、この油を改質すると、また、架橋剤に必要な効果的なフリーラジカル重合に必要な架橋剤の量を減らすか、またはラジカル開始剤の必要性を完全に除くことができる。例えば、改質された天然油では、架橋剤の量を約 2 ~ 約 10 wt % 減らすことができる。

## 【 0 0 2 3 】

多くの重合方法論は、天然油の重合に適すると考えられる。一態様では、天然油の重合は、架橋剤を使用したフリーラジカル重合を介して起こることができる。架橋剤は、過酸化物架橋剤等の任意の好適なフリーラジカル開始剤を含むことができる。1つの例示的な態様において、過酸化物架橋剤は、過酸化ジクミルである。あるいは、天然油は、重合が酸素の存在下で熱を加えることを通して開始される熱重合を受けることができる。一態様では、熱重合は、約 150 ~ 約 200 の温度で生じる。熱重合と共に、改質された天然油および改質されていない天然油の両方が、ラジカル開始剤を加えることなく重合できる。架橋剤の必要性を除くか、または実質的に低下させる一方で、熱重合は、通常のフリーラジカル重合より遅い反応速度を有する傾向がある。さらなる態様では、熱重合および通常のフリーラジカル重合は、共に利用できると考えられる。

20

30

## 【 0 0 2 4 】

本重合した天然油において、生じる材料は、不溶性である材料の部分によって規定されるゲル部分を含むことができる。材料の可溶性部分は、重量平均および数平均分子量によって特徴付けることができる。本明細書中で使用される場合、「ゲル部分」は、不溶性である (重量による) 天然油の部分の意味する。例えば、1のゲル部分は、全ての重合した油が不溶性であることを意味する。1つまたは2つ以上の態様において、重合した天然油は、約 0 ~ 約 1、または約 0 ~ 約 0.70、または約 0 ~ 約 0.55、または約 0.30 ~ 約 0.55、または約 0.40 のゲル部分を含むことができる。

## 【 0 0 2 5 】

上に記載したように、本明細書中に記載された天然油は、重合の前に、改質されるか、または改質されていないことができる。図 3 および図 4 は、重合の前に、天然油 (すなわち、大豆油) を改質することの利益を定量的に示す図式的な具体的説明である。上記の様に、大豆油は、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) を使用して改質された。図 3 の図式的具体的説明に示すように、改質された大豆油は、改質されていない大豆油より、フリーラジカル重合の間に、より少ない過酸化ジクミル開始剤を必要とする。例えば、40 kg / モル超の重量平均分子量を達成するために、フリーラジカル重合で、改質された大豆油は、わずかに 8 % 超の過酸化ジクミルとし、一方改質されていない油は、16 % 近くもの過酸化ジクミルを必要とする。さらに、図 4 の図式的具体的説明に示すように、改質された大豆油は、改質されていない大豆油より速い熱重合速度を有する。例えば、約 40 kg / モルより少し上の分子量において、改質

40

50

された大豆油は、熱重合を約 250 分で受け、一方、改質されていない油の重合は、熱重合を約 550 分で受ける。しかし、先の例は、重合の前に、特別なタイプの天然油（すなわち、大豆油）を改質する利益を具体的に示すが、他の天然油は、同一または相違する改質により同じ利益を達成できると考えられることを理解することが好ましい。

#### 【0026】

天然油（例えば、改質されていない大豆油）は、ポリラクチドと非常に不混和性である。第 2 に、油とポリラクチドとの大きな粘度の違いがある。例えば、（190 での）改質されていない大豆油（SOY）の、PLLA（PLLA）に対する粘度の比  $\eta_{SOY} / \eta_{PLLA}$  は、単純な定常せん断で  $\sim 10^{-5}$  である。これらの因子の両方により、ポリラクチドマトリックス中に分散した相として 5 wt % より多い天然油を含むブレンドを調製することは挑戦である。本発明者らは、天然油とポリラクチドとの間の粘度の違いを小さくすることにより、（さらなる改質剤の存在なしで）ポリラクチドの内部に分散できる天然油の量を重合が増加させることを見いだした。重合は、天然油の粘度を高め、それによって天然油とポリラクチドとの間の粘度の違いを最小化する。0 のゲル部分を有し（そして重量平均分子量を変化させた）重合された油では、重合は、約 1 桁以上の大きさで粘度を高めることができる。適度の粘度の増加により、重合した油は、15 % もの、またはおそらくそれより高い高濃度でポリラクチド中に分散できる。0 超のゲル部分を有する重合した油では、材料は固体状の特徴を有し、そしてまた、ポリラクチド中に完全に取

#### 【0027】

さらに、重合していない天然油がポリラクチドと熔融ブレンドされた場合に、粘度の大きな違いがポリラクチドマトリックスの内部への重合していない油の取り込みを非常に制約するので、油の損失は非常によく起こる。しかし、天然油を重合させて粘度を高め、そして粘度の違いを最小化することは、この油の損失を解消する。本質的に、油を重合することは、混合の間にポリラクチドマトリックスから重合した油が漏れることを解消する。

#### 【0028】

重合により生成された粘度の変化を具体的に示すために、表 1 を下に示す。表中に示されたように、改質された大豆油を重合すると、粘度を 0.002 から約 0.04 Pa · s に高め、それによって、ポリラクチドの内部への重合した油の % ( % ) 取り込みを 40 から 100 % に高めた。

#### 【0029】

表 1

【表 1】

粒子の相	粘度 (Pa · s) (190℃、100 ラジアン/秒)	大豆または重合した大豆 の % 取り込み
大豆油	0.002	40
重合した大豆油 ( $M_w = 19 \text{ kg/mol}$ 、 Gel 部分 = 0)	0.01	100
重合した大豆油 ( $M_w = 46 \text{ kg/mol}$ 、 Gel 部分 = 0)	0.04	100

#### 【0030】

重合によって天然油粒子の相の粘度を高めると、ポリラクチドマトリックスの内部で分散する粒径を最小化する。一態様では、重合した油は、約 0.4  $\mu\text{m}$  ~ 約 2.8  $\mu\text{m}$  の平均

粒径を規定する。対照的に、改質されていないかつ重合していない油の使用は、約  $10\ \mu\text{m}$  の平均粒径を達成した。ポリラクチドマトリックス内部の重合した天然油分散体のサイズを減少させることによって、ポリラクチド複合物の強靱性（例えば、下記に記載したような引張靱性および破断点伸び）が改善された。例示的な態様において、ポリラクチド複合物は、約  $2\ \text{MPa}$  ~ 約  $9\ \text{MPa}$  の引張靱性を含むことができる。

#### 【0031】

さらに、天然油を重合すると、ポリラクチドと、そこに分散した天然油相との相反転（*phase inversion*）が解消される。重合していない天然物がポリラクチドと熔融混合された場合に、ポリラクチドと天然油との大きな粘度の違いによって、相反転は非常によく起こることである。しかし、天然油を重合させて粘度を高め、そして粘度の違いを最小化すると、この相反転および油の損失は解消する。実際、本発明者らは、相反転を防ぐのに十分な粘度を改質するために、小さい度合いの重合のみ（例えば、0のゲル部分を有するサンプル重量平均分子量において  $19\ \text{kg/mol}$  への上昇）が必要であることを驚いたことに見いだした。

#### 【0032】

重合した油およびポリラクチドを含む二成分ブレンドが上記の様に改善された特性を有する一方で、ブロックコポリマーを加えることによってポリラクチド複合物の強靱性をさらに改善することが望ましいことができる。この複合物にブロックコポリマーを加えることによって、ポリラクチド内部の重合した天然油の粒径をさらに減少させることができ、そしてまた二相間の界面接着を高めることができる。ブロックコポリマーを用いて三成分のポリラクチド複合物を製造する例示的な方法を図2に示す。さらに十分に本明細書中に記載したように、ポリラクチドが用意され（ステップ8）、そして、その後にブロックコポリマーと共に混合できる（ステップ60）。（改質されたまたは改質されていない）天然油（ステップ10）は、重合を直接受ける（ステップ30）ことができるか、または重合（ステップ30）の前に改質される（ステップ20）ことができる。天然油が重合された後で、重合した天然油は、ポリラクチドとブロックコポリマーとの混合物と熔融ブレンドされる（ステップ70）ことができる。図2は、重合した天然油の添加の前の、ポリラクチドおよびブロックコポリマーの混合を記載する一方で、ポリラクチド複合物の反応物が、複合物の最終特性に影響することなく、種々の順序で加えられることができることが考えられる。

#### 【0033】

ブロックコポリマーは、ポリラクチドマトリックス内部の重合した天然油の分散体において、補助するのに好適な任意のポリマー組成物を含むことができる（例えば、界面活性剤）。ブロックコポリマーは、本分散体のために最適化された種々の特性を含むことができる。一態様では、ブロックコポリマーは、ポリ（イソプレン-b-ラクチド）（*ILLA*）等のポリイソプレンポリラクチドブロックコポリマーを含む。実質的に対称な構成および約5、900~24、000ダルトンのポリイソプレンブロックの分子量を有するブロックコポリマーを使用できる。ポリイソプレンポリラクチドは、少なくとも約70体積%（ $f_{\text{PLLA}}$ ）のポリラクチドを含むと考えられる。例えば、この複合物は、約0.1 wt%~約10 wt%のブロックコポリマー、または約2 wt%~約6 wt%のブロックコポリマーを含むことができる。

#### 【0034】

ブロックコポリマーを加えることによって、約  $0.2\ \mu\text{m}$  ~ 約  $2.3\ \mu\text{m}$  の平均粒径を規定できるように、重合した油の粒径は減少する。粒径を減少させるために、ブロックコポリマーは、ポリラクチド複合物が改善された強靱性、例えば、重合した油およびブロックコポリマーなしで、ブレンドの引張靱性の約2倍以上およびニート（*neat*）*PLLA* の引張靱性の4倍の引張靱性を達成することを可能にできる。一態様では、ブロックコポリマーを有するポリラクチド複合物は、約  $2\ \text{MPa}$  ~ 約  $9\ \text{MPa}$ 、または約6~約9 MPaの引張靱性を含む。

#### 【0035】

10

20

30

40

50

図 5 A および 5 B の図式的具体的説明に示すように、天然油を重合し、そして任意選択的にブロックコポリマーの収率を上げると、引っ張り強度および伸長率等のポリラクチド複合物の機械的特性が改善する。図 5 A を参照すると、約 0.7 の  $f_{PLLA}$  (ブロックコポリマー中での PLLA の体積分率) を有する PLLA ブロックコポリマーを有し、そして 0.4 を少し超えたゲル部分を有する重合された大豆を含む複合物では、破断点伸びは、約 30 % である。これは、約 20 % の伸長を有する重合していない大豆油 (図 5 A 中の破線) および約 5 % の伸長を有するニート PLLA (図 5 A 中の点線) を含む PLLA ブレンドと比較される。図 5 B に同様に示すように、約 0.7 の  $f_{PLLA}$  を有する PLLA ブロックコポリマーを有し、そしてゲル部分約 0.4 を超えたゲル部分を有する重合された大豆を含む複合物では、引張靱性は、約 8 MPa である。これは、約 5 MPa の引張靱性を有する重合していない大豆油 (図 5 B 中の破線) および約 2 MPa の引張靱性を有するニート PLLA (図 5 B 中の点線) を含む PLLA ブレンドと比較される。

#### 【 0 0 3 6 】

さらに、「好ましくは」、「概して」、「概して」、「および「典型的には」のような語が本明細書中において、請求項の範囲を制約するか、または、請求項の範囲の構造または機能にある特徴が重大、必須、または重要でさえあることを意味するために利用されないことに留意する。むしろ、これらの語は、特定の態様で利用できるかまたは利用できない代替または追加の特徴を強調することを目的とするのみである

#### 【 0 0 3 7 】

本態様を記載し、そして規定する目的のために、さらに、「約」「実質的に」の用語またはその同類のものは、本明細書中において、任意の定量的な比較、値、測定、または他の表示による場合がある不確実性の固有の度合いを表わすために利用されることに留意する。「実質的に」の用語はまた、対象となっている主要事項の基本的な機能における変化を生じさせることなく、記載された参照から変化する可能性がある定量的な表示によって、度合いを表わすために利用される。

#### 【 0 0 3 8 】

それらの具体的な実施形態を詳細に記載し、そして参照したので、改質および変化が付属の性急の範囲を離れることなく可能であることが明らかであろう。さらに具体的に言うと、本明細書中に提供された幾つかの態様は、本明細書中において確認したが、本請求項は、これらの形態に必ずしも限定されないと考えられる。

#### ( 態 様 1 )

##### ポリラクチドと

該ポリラクチドの内部に分散した重合した天然油と、  
を含んで成る、ポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 2 )

該重合した油が、約 0.2  $\mu\text{m}$  ~ 約 5  $\mu\text{m}$  の平均粒径を規定する、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 3 )

該ポリラクチドが、ポリ ( L - ラクチド )、その立体異性体、またはそれらの組み合わせを含む、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 4 )

該ポリラクチド複合物が、約 80 wt % ~ 約 95 wt % のポリラクチドを含む、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 5 )

該重合した天然油が、大豆油を含む、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 6 )

該重合した油が、約 0 ~ 約 0.55 のゲル部分を規定する、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

#### ( 態 様 7 )

該重合した天然油が、改質された重合した天然油である、態様 1 に記載のポリラクチド複

10

20

30

40

50



合物。

( 態 様 8 )

該ポリラクチド複合物が、約 5 w t % ~ 約 1 5 w t % の重合した天然油を含む、態様 1 に記載のポリラクチド複合物。

( 態 様 9 )

ポリラクチドと、

該ポリラクチドの内部に分散した重合した天然油と、

ブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、該ポリラクチド内部での該重合した天然油の該分散を助けるように構成されている、ブロックコポリマーと、

を含んで成る、ポリラクチド複合物。

10

( 態 様 1 0 )

該重合した油が、約 0 . 2  $\mu$  m ~ 約 2 . 3  $\mu$  m の平均粒径を規定する、態様 9 に記載のポリラクチド複合物。

( 態 様 1 1 )

該ポリラクチド複合物が、約 2 M P a ~ 約 9 M P a の張力強靱性を規定する、態様 9 に記載のポリラクチド複合物。

( 態 様 1 2 )

該ポリラクチド複合物が、約 6 M P a ~ 約 9 M P a の張力強靱性を規定する、態様 9 に記載のポリラクチド複合物。

( 態 様 1 3 )

該ブロックコポリマーが、ポリ ( イソプレン - b - ラクチド ) を含む、態様 9 に記載のポリラクチド複合物。

20

( 態 様 1 4 )

該ポリラクチド複合物は、約 0 . 1 w t % ~ 約 1 0 w t % のブロックコポリマーを含む、態様 9 に記載のポリラクチド複合物。

( 態 様 1 5 )

天然油を用意する工程と、

該天然油を重合させる工程と、

該重合した天然油とポリラクチドとを溶融ブレンドさせて、該ポリラクチドの内部に該重合した油を分散させることにより、ポリラクチド複合物を生成させる工程と、

を含んで成るポリラクチド複合物の生成方法。

30

( 態 様 1 6 )

該重合した天然油とブレンドさせる前に、該ポリラクチドにブロックコポリマーを加える工程をさらに含む、態様 1 5 に記載の方法。

( 態 様 1 7 )

重合の前に該天然油を改質する工程をさらに含む、態様 1 5 に記載の方法。

( 態 様 1 8 )

架橋剤を使用したラジカル重合を介して起こる、態様 1 5 に記載の方法。

( 態 様 1 9 )

該架橋剤が、過酸化ジクミルである、態様 1 8 に記載の方法。

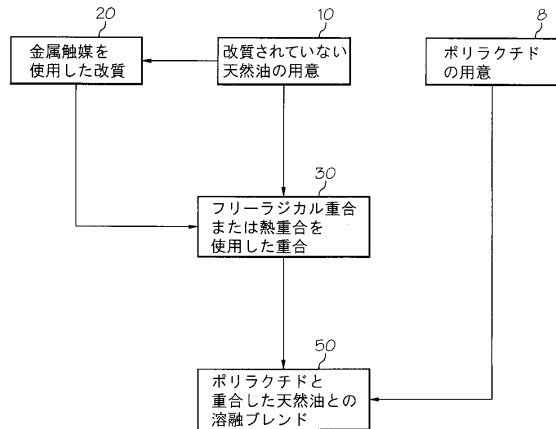
40

( 態 様 2 0 )

該重合が、熱重合を介して起こる、態様 1 5 に記載の方法。

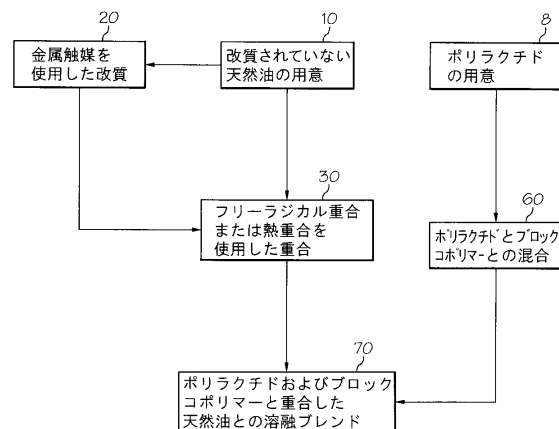
【図 1】

図1



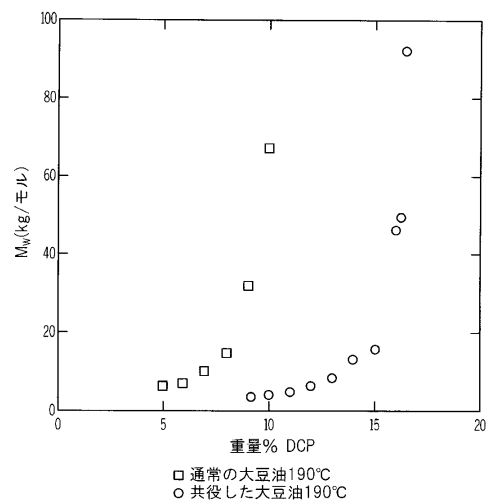
【図 2】

図2



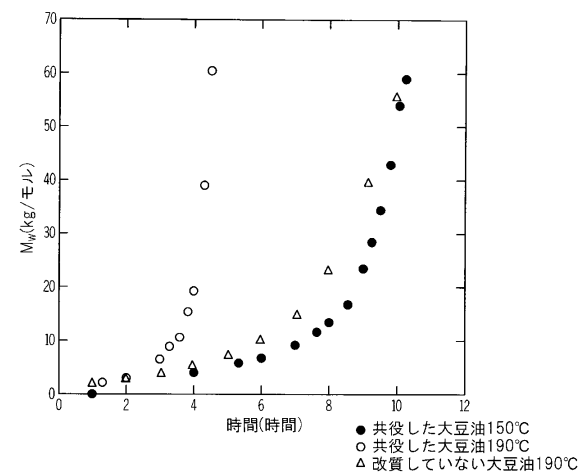
【図 3】

図3

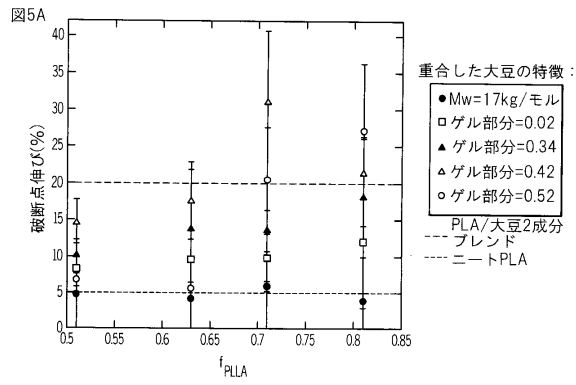


【図 4】

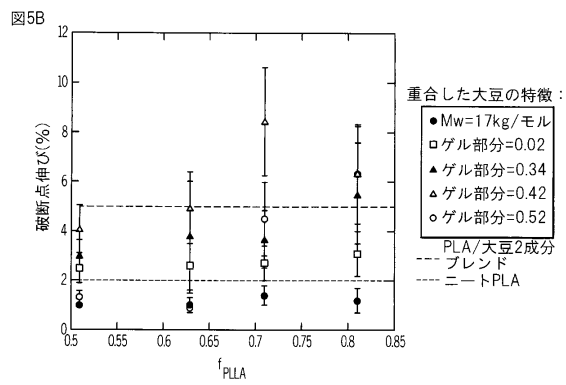
図4



【図 5 A】



【図 5 B】



## フロントページの続き

(74)代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 エリック ジョン コンネル

アメリカ合衆国, ミシガン 48108, アナーバー, プロメナーデ サークル 3138

(72)発明者 マルク アンドリュウ ヒルマイヤー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55406, ミネアポリス, ノウ アベニュー サウス 4916

(72)発明者 メガン リンド ロバートソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55406, ミネアポリス, シーベリー アベニュー 2336

審査官 橋本 憲一郎

(56)参考文献 特表2006-512421(JP, A)

特表2003-527451(JP, A)

特開2002-089567(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/04

C08L 53/00

C08L 91/00

C08L 101/16