

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5598673号  
(P5598673)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014. 10. 1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014. 8. 22)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 L 67/04 (2006. 01)</b>	C O 8 L 67/04 Z B P
<b>C O 8 L 101/16 (2006. 01)</b>	C O 8 L 101/16

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-543529 (P2010-543529)	(73) 特許権者	510200554
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008. 1. 25)		アラ, パトリジア マリーナ
(65) 公表番号	特表2011-510148 (P2011-510148A)		スペイン国 08003 バルセロナ, 2
(43) 公表日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)		° 3エー, シー/ポータル ノウ 46
(86) 国際出願番号	PCT/ES2008/000038	(73) 特許権者	510200543
(87) 国際公開番号	W02009/092825		アラ, マルコ パオロ
(87) 国際公開日	平成21年7月30日 (2009. 7. 30)		スペイン国 08029 バルセロナ, 1
審査請求日	平成23年1月25日 (2011. 1. 25)		0° 2エー, イーエスシー, エー, シー
審判番号	不服2013-9386 (P2013-9386/J1)		/ヌマンシア 109
審判請求日	平成25年5月22日 (2013. 5. 22)	(74) 代理人	100091683
			弁理士 ▲吉▼川 俊雄
		(72) 発明者	アラ, パオロ
			スペイン国 イー-08036 バルセ
			ナ, マンタナー 180 1° 2エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸ポリマーの可塑化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程：

- a) 乳酸ポリマーを粉砕する工程；
- b) 粉砕された、前記乳酸ポリマーを、固体の状態で、乳酸オリゴマーの混合物と混合する工程；
- c) 乳酸オリゴマー及び乳酸ポリマーの接触の開始から30分未満で混合物を形成する工程；
- d) 前記混合物を、150 ～ 200 の温度及び1.4～4バールの圧力に供する工程からなり、

前記オリゴマーと前記ポリマーとの間の反応の可能性が非常に小さくて、遊離の官能基を有するOLAが、PLA鎖中に、それらの一部を形成するまでに感知し得るほどに取り込まれることがないことを特徴とする、可塑化乳酸ポリマーの製造方法。

【請求項 2】

工程b)の混合工程において、遊離型の及びエステル型の、ヒドロキシル及びカルボキシル末端官能基のうちの少なくとも1つを有する乳酸オリゴマーが用いられることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

工程b)の混合を実施する前に、前記混合物中に用いられる乳酸オリゴマーのカルボキシル末端基と、モノアルコールもしくはポリアルコールとのエステル化が行われることを特

徴とする、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

乳酸オリゴマーのカルボキシル末端基のエステル化において用いられるモノアルコール又はポリアルコールが、2～18個の炭素原子数を有することを特徴とする、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

工程 b) の混合を実施する前に、前記混合物中に用いられる乳酸オリゴマーのヒドロキシル末端基と、酸とのエステル化が行われることを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

乳酸オリゴマーのヒドロキシル末端基のエステル化において用いられる酸が、2～18個の炭素原子数を有することを特徴とする、請求項 5 記載の方法。

10

【請求項 7】

可塑化に用いられる乳酸オリゴマーの平均分子量が 200～2,000であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

混合物の全重量に対する乳酸オリゴマーの重量比が 45% 以下であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

混合物の形成が、当該技術分野で提供される、射出、押し出し、カレンダー処理、鋳造又はその他の、機械的技術により、実施されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

乳酸オリゴマーの混合物を用いた、可塑化乳酸ポリマーの製造方法。

【背景技術】

【0002】

再生可能資源から得られる、いわゆるバイオポリマーは新規なポリマーを生成し、2つの主要な特徴は、a) 石油派生物がその構成の一部ではないこと、及び b) 前記石油派生物から製造されたプラスチックのように環境影響を引き起こさないことである。理想的なバイオポリマーは、自然界で容易に分解し、その後、その成分は地球の食物連鎖中に再度組み込まれるであろう。

30

【0003】

当該技術分野の現在の状態は、特定の商業的に使用可能なバイオポリマーを工業的に製造することができるが、これらのタイプの材料において必要な特徴のため、他の商業的応用は、まだ石油派生物を使用しなければならない。

【0004】

バイオポリマーの例は、工業的製糖所の糖蜜排液内に残存するグルコースに由来するような、特定の産業廃棄物からのバチルス・サーモアミロボランスに由来する発酵により工業的に得られる 2-ヒドロキシプロパン酸(乳酸)モノマーの重合により得られるものである。乳酸は、例えば、触媒としての硫酸の存在下に工業的に重合可能な、最も経済的な工業的バイオモノマーである。

40

【0005】

以下においてポリ乳酸と呼ばれ、頭字語 PLA で表わされる、乳酸ポリマーの自然の分解速度は、通常の植物材料と同程度であり、非常に速い場合がある。この過程において、自然に存在する、湿度のような要因又は特定の細菌が役割を果たしている。一方、PLA の機械的特徴は、例えばポリエチレン又はポリ(塩化ビニル)のような、油から製造される特定の熱可塑性物質のものと同程度である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

純粋な P L A は、通常は相対的に高い結晶化度を有し、それにより、P L A は高い脆弱性を付与される。従って、P L A の柔軟な薄膜の製造には可塑剤を必要とする。しかし、ポリエチレン又はポリ（塩化ビニル）の薄膜の製造に用いられる、ポリアジピン酸アクリル又は特定のポリエチレングリコールのジエステルのタイプのような、最新の可塑剤は、P L A との親和性に限界を有しており、ポリマーが P L A の場合に、その遅い環境分解性は不利である。これらの環境の組み合わせは、プラスチック産業が現在、食品産業に、P L A の柔軟な薄膜を提供できないことを意味する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の目的は、容易に生態学的に分解可能な柔軟な P L A フィルムの製造における現在の課題を、以下の工程又は段階により、解決することである：

- a) 乳酸ポリマーを粉砕する工程；
- b) 粉砕された、前記乳酸ポリマーを、固体の状態で、乳酸オリゴマーの混合物と混合する工程、
- c) 前記混合物を、150 ~ 200 の温度及び 1 . 4 ~ 4 バールの圧力に供する工程；
- d) 乳酸オリゴマー及び乳酸ポリマーの接触の開始から 30 分未満で混合物を形成する工程。

【0008】

工程 a) の乳酸ポリマーの粉砕は、0 . 25 mm 未満、とくに 5  $\mu$  m 未満の粒径が得られるまで実施するのが好ましい。

以下、O L A と呼ばれる、オリゴマー混合物は、最終的な遊離のカルボキシル基もしくはヒドロキシル基の何れかがエステル化されているか若しくは双方がエステル化されてブロックされている。

【0009】

最終ポリマーの鎖と混合される低分子量の鎖を備える可塑剤の官能基は、最終生成物の高剛性をもたらす高分子の架橋を防止するであろう。本発明においては、最終生成物の柔軟性のような、P L A の機械的特性は、分子量分布又は O L A の最終的な官能基の可能なエステル化剤のような、物理化学的特徴と同様に、加えられるオリゴマーの量に依存するであろう。

【0010】

その混合物もしくはそれに続く固体状態の間におけるオリゴマーとポリマーとの間の反応の可能性が非常に小さいため、その反応は O L A で可塑化された P L A の耐用年数の間には現れないので、遊離の官能基を有する O L A が、P L A 鎖中に、それらの一部を形成するまでに感知し得るほどに取り込まれることはない。

【0011】

種々の O L A で可塑化された種々の P L A についてのトルク曲線（生成物の可塑化力を表す曲線）は、ポリアジピン酸又はジ - 2 - エチルヘキシルのアジペートのような、他の可塑剤を用いた P L A の場合に得られるものと非常に似ている。

【0012】

示差熱量測定曲線による、この研究に対する、これらの P L A + O L A フィルムの反応を以下に示す：

1 . フィルムの透明性及び高レベルの均一性は、P L A 及び O L A の間の正しい相互作用を意味する。

2 . 「固体」から「粘性流体」への状態の変化を示す、非晶質又は半結晶性ポリマーにおける、ガラス転移温度  $T_g$  は、O L A の量が多い場合に、より低く、それは正常に含まれ、それ故、可塑剤の増加は、常に前記  $T_g$  に入ることを意味する。この実験結果は、O L A が P L A 内に取り込まれていないことを確認する。

3 . 20 % の O L A を有するフィルムは、依然としてその商業用途に適している  $T_g$  値を有している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

OLAで可塑化されたPLAフィルムの柔軟性を、GlyPLAt 206/3 (以下G206/3)の名称で市販されている、公知のポリアジピン酸で可塑化されたPLAフィルムの柔軟性と比較した。この比較は、けん引に対する耐性、及び破壊前の伸長割合を測定することにより実施した。これを実施するため、インストロン試験機を用い、UNE-53100-85 (ISO 1628-2:1999)標準を実施した。これらの比較分析のために、997の平均分子量を有するOLAを用いた。

## 【 0 0 1 4 】

OLAで可塑化されたPLAフィルムの引張抵抗力の値は、PLAフィルム内の同じG206/3の濃度間隔において得られるものと同様に変化する：

10

## 【 0 0 1 5 】

## 【表 1】

フィルム	MPaで表した、けん引に対する抵抗力
PLA+OLA 10%	34.9±1.3
PLA+OLA 20%	12.6±1.2
PLA+G206/3 10%	18.9±2.5
PLA+G206/3 20%	16.5±1.9

## 【 0 0 1 6 】

OLAによる可塑化において、破壊前のPLAの伸長能力は、同じ割合のG206/3で可塑化したPLAの能力よりも有利に優れている：

20

## 【 0 0 1 7 】

## 【表 2】

フィルム	破壊前の伸長%
PLA+OLA 20%	329.1±47
PLA+G206/3 20%	254.9±29.9

## 【 0 0 1 8 】

種々の割合のOLAを有する試料内の均質性の評価は、透明度に対する近似値と同様、共焦点レーザー顕微鏡及び電子走査型顕微鏡を用いた結論をもたらす。調査したどのフィルムにおいても、非常に高い透明度が示されないのと同時に、均質性の問題が認識される。両方の特徴は、目により簡単に認識することができる。

30

## 【 0 0 1 9 】

本発明のためのオリゴマーの最適な平均分子量は200を超える値であり、2000を超えない。通常の間隔の範囲内では、フィルム内で望まれる特徴は、可塑化において用いられるOLAの物理化学的性質を調節するであろうものである。

## 【 0 0 2 0 】

得られる、PLAの柔軟な薄膜は、食品産業における優れた利点を提供することに加え、ポリ(塩化ビニル)又はポリエチレンの薄膜の特徴と同様の機械的特徴を示すが、柔軟な植物組織のものに対して同じか又は速い速度で分解可能な生態学的利点を有する。

40

## 【 0 0 2 1 】

請求項を含む、本発明の、これら及び他の特徴は、実施例及び実施態様を考慮して容易に理解されるであろう。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 2 】

メタンスルホン酸又は硫酸のような触媒、ブタノール、1-ノナノール、又はエチレングリコールもしくは任意のポリエチレングリコールのような、炭素数2~18のアルコールの存在下に、乳酸の濃厚水溶液中の混合物を加熱することによって、乳酸オリゴマー混合物が得られ、そのカルボキシル末端基はブロックされており、本発明の目的の効果のた

50

めに良好な可塑化特性を有する。

#### 【0023】

乳酸オリゴマーを用いた可塑化ポリ乳酸の、柔軟なポリアセテート薄膜の製造は、ポリマーが、ポリ（塩化ビニル）又はポリエチレンのような他のものである場合、このような柔軟な薄膜の製造のための従来の工業工程のいずれかにより実施される。このような工程は、PLA及びOLAの混合物を、適切な圧力、温度及び機械加工、例えば、押し出し及び積層機械に供する。

#### 【0024】

実施例1． - ブロックされた乳酸オリゴマーの製造

窒素雰囲気下、以下を、2 kg 容量の反応器に投入する：

- ・ 85 % 乳酸水溶液 500 g、
- ・ 1 - オクタノール及び 1 - デカノールの約 1 : 1 の割合の市販の混合物 200 g、
- ・ 硫酸 2.0 g。

混合物を撹拌下で 150 °C まで加熱する。

1．最初の 2 時間に、エステル化の間に生成する水に加え、反応混合物中に最初に存在する水を、大気圧における蒸留により分離する。

2．反応の次の 7 時間に、600 ミリバールで開始し、80 ミリバールで終了するように徐々に圧力を上昇させて水の蒸留を実施する。

3．蒸留の次の 6 時間に、水ジェットを可能にする最大で真空を実施する。

#### 【0025】

全反応時間は 15 時間である。密度  $1.1 \text{ g/cm}^3$ 、生成物の酸性指数  $1.48 \text{ mg KOH/g}$ 、25 °C における動粘性率 279 センチストーク及び動的粘度 307 センチポイズを有する、480 g のオリゴマー混合物を得る。平均分子量 = 400。

#### 【0026】

実施例2． - ブロックされた乳酸オリゴマーの製造

窒素雰囲気下、以下の成分を 2 kg 容量の反応器に投入する：

- ・ 85 % 乳酸水溶液 650 g、
- ・ 1 - ヘプタノール及び 1 - ノナノールの約 1 : 1 の割合の市販の混合物 260 g、
- ・ 硫酸 2.7 g。

混合物を撹拌下で 150 °C まで加熱する。

1．最初の 1 時間半に、エステル化の間に生成する水に加え、反応混合物中に最初に存在する水を、大気圧における蒸留により分離する。水 160 g を集める。

2．反応の次の 9 時間に、600 ミリバールで開始し、40 ミリバールで終了するように徐々に圧力を上昇させて水の蒸留を実施する。

3．蒸留の次の 1 時間に、ウォーターポンプを可能にする最大で真空を実施する。

#### 【0027】

全反応時間は 11.5 時間である。密度  $1.05 \text{ g/cm}^3$ 、生成物の酸性指数  $1.9 \text{ mg KOH/g}$ 、25 °C における動粘性率 160 センチストーク及び動的粘度 170 センチポイズを有する、594 g のオリゴマー混合物を得る。平均分子量 = 293。

#### 【0028】

実施例3． - ブロックされた乳酸オリゴマーの製造

窒素雰囲気下、以下を、2 kg 容量の反応器に投入する：

- ・ 85 % 乳酸水溶液 650 g、
- ・ 1 - ヘプタノール及び 1 - ノナノールの約 1 : 1 の割合の市販の混合物 200 g、
- ・ 硫酸 2.6 g。

混合物を撹拌下で 150 °C まで加熱する。

1．最初の 3.5 時間に、エステル化の間に生成する水に加え、反応混合物中に最初に存在する水を、大気圧における蒸留により分離する。

2．反応の次の 8 時間に、600 ミリバールで開始し、40 ミリバールで終了するように徐々に圧力を上昇させて水の蒸留を実施する。

3. 蒸留の次の4時間に、ウォーターポンプを可能にする最大で真空を実施する。

全反応時間は15.5時間である。密度 $1.1 \text{ g/cm}^3$ 、生成物の酸性指数 $2.5 \text{ mg KOH/g}$ 、25における動粘性率 $1104 \text{ センチストーク}$ 及び動的粘度 $1214 \text{ センチポイズ}$ を有する、 $585 \text{ g}$ のオリゴマー混合物を得る。平均分子量 =  $400$ 。

【0029】

実施例4. - ブロックされた乳酸ホモオリゴマーの製造

窒素雰囲気下、以下を、 $2 \text{ kg}$ 容量の反応器に投入する：

- ・  $85\%$  乳酸水溶液  $1800 \text{ g}$ 、
- ・ 硫酸  $2.8 \text{ g}$ 。

混合物を、最初に攪拌下で $120$  まで加熱する。

10

1. エステル化の間に生成する水に加え、反応混合物中に最初に存在する水を、大気圧における蒸留により、2時間分離する。

2. 反応の次の4時間に、 $30$ ミリバールまで上昇する $600$ ミリバールの初期真空における水の蒸留と同時に温度を徐々に $130$  まで上昇させる。この段階で、反応混合物は、非常に狭い分子量分布のオリゴマー混合物から構成され、これは実用的な目的から「ホモポリマー」であろう。この混合物は取り扱いのためには非常に粘性である。4時間後、 $1$ -ブタノール $377 \text{ g}$ を加える。 $1$ -ブタノールは、ホモオリゴマー内のカルボキシル末端をブロックし、これは、反応混合物の粘性の急激な低下を引き起こすであろう。温度は $115$  まで低下するであろう。

3. 反応の次の2時間に、蒸留した $1$ -ブタノールを置換する。時間範囲がいったん終了すると、 $1$ -ブタノールは再利用されない。

20

4.  $1$ 時間以上経過後（9時間の全反応時間）、更に $40 \text{ g}$ の $1$ -ブタノールを加える。

5. 同じ条件下、更に4時間反応を継続した後（ $13$ 時間の全反応時間）、真空を解除し、反応温度を $130$  に上昇させる。

6.  $0.5$ 時間後、反応媒体に更に $40 \text{ g}$ の $1$ -ブタノールを加え、同じ $130$  の温度条件下に反応物を維持し、大気圧で更に $3.5$ 時間蒸留する。

【0030】

全反応時間は $17$ 時間である。密度 $1.06 \text{ g/cm}^3$ 、生成物の酸性指数 $5 \text{ mg KOH/g}$ 、25における動粘性率 $28 \text{ センチストーク}$ 及び動的粘度 $29 \text{ センチポイズ}$ を有する、 $1,500 \text{ g}$ のオリゴマー混合物を得る。平均分子量 =  $450$ 。

30

【0031】

注記：

反応媒体にアルコールを加える代わりに、有機酸又は無水酢酸のような有機酸の誘導体を加える場合、オリゴマーのヒドロキシル末端基はブロックされるであろう。

【0032】

無水酢酸のようなエステル化されたカルボキシル末端基のオリゴマーと同時に、適切な酸を反応媒体に加え、媒体を適切な条件下、例えば、生成する遊離の酢酸を蒸留しながら大気圧及び $130$  の温度に維持する場合、両方の末端基がエステル化されたOLAが得られるであろう。OLAに関連する、この選択肢によるラジカルカルボキシル基は、 $2 \sim 18$ 個の炭素原子を有し得る。

40

【0033】

実施例4におけるような反応媒体にアルコールを加えない場合、両方の末端基が遊離であるOLAが得られる。

【0034】

実施例5. - 乳酸オリゴマーを用いた、可塑化されたポリラクテートの柔軟なフィルムの製造

粒径が直径 $0.25 \text{ mm}$ 未満になるまでPLAを粉碎する。粉碎した材料を、 $50\%$ の湿度の雰囲気において $5$  に維持する。

【0035】

50

二軸スクリープ押出プレスを用いた、工業的「配合」装置内で、前記パラグラフに従い、85 kgの粉碎したPLA及び15 kgのOLAから、170 の開始温度で、50 rpm及び8分間で、ペーストの形態で均質な混合物を製造する。

【0036】

次いで、前記パラグラフにより製造した混合物80 kgを、工業タイプの押出及び積層機械に導入し、材料を、180 の温度及び2.5バールのローラ圧力に供する。0.1 mmの厚みの柔軟な均質なフィルム726 m<sup>2</sup> が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 フィオリ, ステファノ

スペイン国 イー - 0 8 3 0 4 マタロ パルセロナ, エステーヴ アルバート, 4 1 4 °  
1 エー

合議体

審判長 小野寺 務

審判官 大島 祥吾

審判官 須藤 康洋

(56)参考文献 特開平 6 - 5 0 4 7 9 9 ( J P , A )

特開平 4 - 5 0 4 7 3 1 ( J P , A )

特開平 6 - 3 0 6 2 6 4 ( J P , A )

特開平 8 - 5 0 1 5 8 4 ( J P , A )

特開平 8 - 1 9 9 0 5 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 67/00 - 67/08

C08L101/16