

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4870839号
(P4870839)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04	Z B P
CO8L 101/16	(2006.01)	CO8L 101/16	
B01J 13/00	(2006.01)	B01J 13/00	A
CO8L 91/00	(2006.01)	CO8L 91/00	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	

請求項の数 18 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-539634 (P2010-539634)
(86) (22) 出願日	平成20年12月11日 (2008.12.11)
(65) 公表番号	特表2011-506752 (P2011-506752A)
(43) 公表日	平成23年3月3日 (2011.3.3)
(86) 國際出願番号	PCT/US2008/086320
(87) 國際公開番号	W02009/079313
(87) 國際公開日	平成21年6月25日 (2009.6.25)
審査請求日	平成23年5月12日 (2011.5.12)
(31) 優先権主張番号	11/957,559
(32) 優先日	平成19年12月17日 (2007.12.17)
(33) 優先権主張國	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	510168014 ユニバーシティ オブ ミネソタ アメリカ合衆国, ミネソタ 55114, セント ポール, ウエストゲート ドライ ブ 1000
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマー修飾型の植物油とポリマーの混合物、ならびにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーと植物油に基づく組成物であつて：

ポリラクチド・ホモポリマー；

上記ポリラクチド・ホモポリマー内に分散された植物油；及び

上記ポリラクチド・ホモポリマー内の植物油の分散を補助するために構成されたブロックコポリマーを含んでなり、ここで該ブロックコポリマーが 70 体積 % 以下のポリラクチドを含んでなるポリイソブレン-ポリラクチド・ブロックコポリマーである、組成物。

【請求項 2】

前記ポリラクチド・ホモポリマーが、ポリ(L-ラクチド)、その立体異性体、又はこれら組み合わせを含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記植物油が、大豆油を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ブロックコポリマーが、ポリ(イソブレン-b-ラクチド)を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ブロックコポリマーが、対称な界面活性剤である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ブロックコポリマーが、前記組成物の 0.1 重量 % ~ 5 重量 % を含んでなる、請求

20

項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記植物油が、前記組成物の 5 重量 % ~ 2 0 重量 % を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ポリラクチドが、前記組成物の 7 0 重量 % ~ 9 0 重量 % を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記植物油が、ポリラクチドマトリックス中に液滴として分散されている、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記ポリラクチド・ホモポリマーがポリ (L-ラクチド) を含んでなり、前記植物油が大豆油を含んでなり、そして前記ブロックコポリマーがポリ (イソブレン - b - ラクチド) を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

ポリマーと植物油に基づく組成物であって：

植物油；

ポリラクチド・ホモポリマーであって、ここで該ポリラクチドの少なくとも一部が、上記植物油内に分散されている、ポリラクチド・ホモポリマー；及び

7 0 体積 % 以下のポリラクチドを含むポリイソブレン - ポリラクチド・ブロックコポリマーであって、ここで該ブロックコポリマーは上記植物油内の分散を安定化するために構成されている、ブロックコポリマー、

を含んでなる、組成物。

【請求項 12】

前記ポリラクチド・ホモポリマーが、ポリ (L-ラクチド)、その立体異性体、又はこれらの組み合わせを含んでなる、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記植物油が、大豆油を含んでなる、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記ブロックコポリマーが、ポリ (イソブレン - b - ラクチド) を含んでなる、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

ポリマーと植物油に基づくエマルションにおける相を反転するための方法であって：

混合容器中に、ポリラクチド・ホモポリマー組成物、植物油組成物、及びブロックコポリマーを提供する工程；

ポリラクチド・ホモポリマー、植物油、及びポリイソブレン - ポリラクチド・ブロックコポリマーを混合し、該ポリラクチド・ホモポリマー内に分散される植物油を含む第 1 エマルションを產生する工程；及び

上記ポリイソブレン - ポリラクチド・ブロックコポリマー内のポリラクチドの体積分率を 7 0 % 以下に低下させ、第 2 エマルションを產生する工程、

を含んでなり、ここで上記ポリラクチド・ホモポリマーが植物油内に分散されることを特徴とする、方法。

【請求項 16】

前記ポリラクチド・ホモポリマーが、ポリ (L-ラクチド)、その立体異性体、又はこれらの組み合わせを含んでなる、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 17】

前記ブロックコポリマーが、植物油の添加の前に、粉末として混合容器に注入される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 18】

前記植物油が、液滴として添加される、請求項 1 5 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、一般に、低分子量の油と高分子量のポリマーの生分解性混合物(blend)に関し、そして具体的には脂肪族ポリエステルのマトリックス中に分散された植物油であって、該分散がブロックコポリマーにより補助される植物油に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、伝統的な非分解性の石油に基づくプラスチックに代わる代替物の要望の増加は、毎年再生可能な天然資源からポリマー材料を導き出すための動機付けとなっている。特に注目されかつ環境的に重要なものは、脂肪族ポリエステル、例えばポリラクチド材料であり、これはその剛性及び伸張性の強度のために魅力的なポリマー材料である。脂肪族ポリエステルは、使い捨て又は永続的な成形樹脂の適用のために使用することができる。

10

【0003】

慣習的な方法においては、ポリラクチドを強化するために、ポリラクチドは石油の非再生可能な材料又はゴム材料と混合される；しかしながら、形態及び分散の制御は困難であった。ポリラクチド組成物の生物再生可能性及び分解性を維持しながら、望ましい2相形態を達成するために、本発明者らは、植物油をポリラクチドと混合した。該混合の利点にもかかわらず、ポリラクチドと植物油は互いに高い非混合性を有し、混合することは困難である。その理由の1つは、2つの成分の大きな粘度の差に起因するものである。したがって、ポリラクチドと植物油の改善された混合物、ならびに該混合物を混合及び制御するための改善された方法が望まれる。

20

【0004】

1つの実施形態において、ポリマーと植物油に基づく組成物、例えばエマルション(すなわち、異なる相における1方の相の安定化された分散系)が提供される。該組成物は、ポリラクチド・ホモポリマー、該ポリラクチド・ホモポリマー内に分散される植物油、及び該ポリラクチド・ホモポリマー内の植物油の分散を補助するために構成されたブロックコポリマーを含んでなる。

【0005】

さらなる実施形態において、他のポリマーと植物油に基づく組成物が提供されるが、ポリラクチドと植物油が反転した相を有する。この反転された相の組成物は、植物油、ポリラクチド・ホモポリマー、及び約70体積%以下のポリラクチドを含有する、ポリイソブレン-ポリラクチド・ブロックコポリマーを含んでなる。

30

【0006】

さらに別の実施形態において、ポリマーと植物油に基づくエマルションにおける反転した相を達成するための方法が提供される。該方法は、ポリラクチド・ホモポリマー組成物、植物油組成物、及びブロックコポリマーを提供する工程、これらの成分を混合し、ポリラクチド・ホモポリマー内に分散される植物油を含む第1エマルションを产生する工程を含んでなる。該方法はさらに、ポリイソブレン-ポリラクチド・ブロックコポリマー内のポリラクチドの体積分率を、別々の混合物において約70%以下に低下させる工程を含んでなる。第1エマルションと異なり、第2エマルションは、植物油内に分散されるポリラクチド・ホモポリマーを含んでなる。

40

【0007】

本発明の実施形態によって提供されたこれらの特性及び更なる特性は、図面に関する以下の詳細な記載を参照することにより、さらに完全に理解されるものと思料する。

【0008】

本発明の具体的な実施形態における以下の詳細な説明は、添付の図面とともに参酌することにより、最も良く理解できる。

【図面の簡単な説明】**【0009】**

50

【図1】本発明の1又は複数の実施形態にしたがう本発明の混合物におけるポリイソブレン-ポリラクチド・ブロックコポリマー中のポリラクチドの体積分率の影響を示すグラフである。

【0010】

図面に示される実施例は例示にすぎず、特許請求の範囲により規定される発明を制限することを意図しない。さらに、図面の個々の特徴及び本発明は、詳細な記載を参照することによって、より完全に明確となり理解されるものと思料する。

【0011】

本発明の実施形態は、ポリマーと植物油に基づく組成物に関する。本発明において用いられる「組成物」は、多様な構造名、例えばミセル、エマルジョン、コロイド、ラメラ構造、混合物(ブレンド)、又はこれらの組み合わせを含み、またそのように記載されてもよい。該組成物は、ポリラクチド・ホモポリマー及び該ポリラクチド・ホモポリマー内に分散される植物油を含んでなる。前述した、ポリマー(例えばポリラクチド)と植物油における非混和性を解消するために、本発明者らは、ポリラクチド・ホモポリマー内の植物油の分散を補助するように構成されたブロックコポリマーを利用した。実施において、植物油は、ポリラクチド・ホモポリマーにより画定されたマトリックス内において液滴(droplet)として分散することができる。さらに、本発明のさらなる実施形態は、逆位型のポリマーと植物油に基づく組成物に関する。

10

【0012】

ポリラクチド・ホモポリマーは、生物再生可能な混合物における使用に適當な多くのポリマーを含んでよい(例えば、ポリ(L-ラクチド)(PLLA)、その立体異性体、又はこれらの組み合わせ)。PLLAは、当業者によく知られている多様な方法、例えばL-ラクチドの開環重合を介して產生することができる。

20

【0013】

植物油はまた、多數の適當な成分を含んでもよい。本発明において使用される場合、植物油は、種々の程度の不飽和脂肪酸を伴うトリグリセリドの混合物である。1つの実施形態において、植物油は、大豆油(SOY)を含むが、これは大豆が、多くの利点、例えば存在量、低コスト、食用性、分解性、再生可能性、及びこれらの組み合わせを提供できるためである。大豆油中の大部分(例えば、約84%)の脂肪酸は、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸であり、1分子あたり平均4.6の非共役結合を有する。この構造は、他の反応性有機モノマーによる共重合又は修飾、あるいは機能化又は修飾プロセス、例えばエポキシ化、マレイン化又はアクリル化によるポリマー材料の誘導が行われる場合に、多くの利点を生じる。本発明において、大豆油は、修飾形態又は非修飾形態において利用することができる。

30

【0014】

ブロックコポリマーは、上記の非混和性の問題を解消し、そしてポリラクチド・ホモポリマー・マトリックス内の植物油の分散を補助するために適當ないずれかのポリマー組成物(例えば、界面活性剤)を含んでよい。該ブロックコポリマーは、本発明の分散系のために最適化された多様な特性を含み、例えば、ブロックコポリマーは、実質的に対称な組成物、及び約5,900~24,000ダルトンのポリイソブレンブロックの分子量を伴う。1つの実施形態において、該ブロックコポリマーは、ポリイソブレン-ポリラクチド・ブロックコポリマー、例えばポリ(イソブレン-b-ラクチド)(ILL)を含む。高分子量のブロックコポリマーを用いることにより、PLLA/SOY/ILL混合物は、約10重量%のSOYの存在下において、約450MPaの引張係数、約30MPaの引張強度、及び約60%の最高伸張を有する。

40

【0015】

さらに、ブロックコポリマーを伴わないポリラクチドと植物油の混合物は、分散系中に組み込むことができる植物油の量に関して制限される(例えば、5重量%のSOY)が、ブロックコポリマー修飾混合物は、該分散系中により大きな割合の植物油を支持することができる。例えば、該組成物は、約0.1重量%~約5重量%のブロックコポリマー(例

50

えば、I L L A)、約5重量%～約20重量%の植物油組成物(例えば、大豆油)、及び約70重量%～約90重量%のポリラクチド(例えば、P L L A)を含むことができる。

【0016】

ポリラクチドマトリックス内で用いられる植物油の増加した分散を促進することに加えて、該ブロックコポリマーは、混合物の位相反転挙動を制御し、あるいは位相反転後の混合物を安定化することができる。S O Y / P L L A / I L L Aのために、P L L Aの体積分率又はS O Yの体積分率は、該大豆油の液滴がP L L Aマトリックス内に分散されることを保証するように制御されなければならない。S O Y / P L L A / I L L A混合物のために、I L L A内のポリラクチドの体積分率 $f_{P L L A}$ が制御されていない場合、該大豆油の液滴は該分散系からにじみ出て、連続相となり得る。

10

【0017】

図1に示される本発明の他の実施形態において、ポリマーと植物油に基づく組成物の相は、ブロックコポリマー中のポリラクチドの体積分率を低くすることにより、反転させることができる。これは、1つの実施形態において、該ポリラクチドがI L L Aブロックコポリマーにおいて約70%以下の体積分率 $f_{P L L A}$ となる場合に生じうる。この位相反転はまた、混合物の產生に関する処理条件を変えることにより、制御することができる。位相反転の間、該組成物の構造は顕著に変化し得る。例えば、 $f_{P L L A} = 0.66$ を有する対称性ブロックコポリマーのためにラメラ相が作られる。対照的に、 $f_{P L L A} = 0.7$ を有する非対称性ブロックコポリマーは、孤立した物体として分散される不規則な球状介在物となる傾向にあるが、他の大分域中で凝集できる。

20

【0018】

以下の実験手順及び結果は、上述の混合物を產生するための1つの実施形態を説明する。

【実施例】

【0019】

内部チャネルを介して材料が連続的に循環するテープ2軸スクリューで作動するD A C Aバッヂミキサー(4.0g)を用いて混合物(ブレンド)を調製した。ToyotaモーターによりP L L Aホモポリマーをペレットとして供給し($M_n = 54000\text{ g/mol}$ 、ポリスチレン標準に基づきP D I = 1.73)、そして実験前に真空オーブンにおいて80度で一晩乾燥させた。典型的な混合速度及び実験温度は、他に言及しない限り、それぞれ100rpm及び190とした。2成分混合物のために、ガラスピペットを用いてS O Yを滴下する前に、P L L Aペレットを窒素バージ下で3分間均質化した。3成分混合物の場合では、ブロックコポリマーにP L L Aを粉末として注入し、そして食料品店から得られたS O Yの添加前に5分間一緒に混合した。S O YとP L L A間の接触を最大にするために、異なる割合でガラスピペットを用いてS O Yを滴下させた。混合した材料を20～25分にわたり排出口を介して押し出し、そして液体窒素中で直ちに急冷した。合計1.0gの混合物を10wt%クロロホルム中に溶解し、そしてペトリ皿に3日間置いた。微量の溶媒を真空オーブン中で60度で1日間さらに乾燥させた。これらの混合物は、形態学的観察のために、190度で3時間ガラスアンプル中でアニールするか、あるいは動的機械分析のために、ホットプレスを用いて190において、直径25mm及びギャップ1.0mmを有するディスクに成形した。

30

【0020】

本発明は詳細にかつ具体的な実施形態を参照することにより記載されているため、添付の特許請求の範囲に規定される発明の範囲から離れることなく、改変及び変更が可能であることは明らかである。より具体的には、本発明のいくつかの態様が本明細書において特定されるが、本発明はこれらの発明の態様に必ずしも制限されるものではない。

40

【図1】

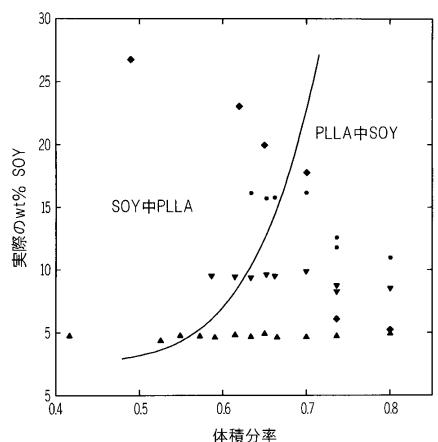


FIG. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/03 (2006.01) C 0 8 J 3/03 C F D

(74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74)代理人 100087871
弁理士 福本 積
(74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(72)発明者 コンネル, エリック ジョン
アメリカ合衆国, ミシガン 48108, アナーバー, プロムナード サークル 3138
(72)発明者 ヒルマイヤー, マーク アンドリュー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55419, ミネアポリス, ノックス アベニュー サウス 4916
(72)発明者 チャン, クアンホ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55113, ローズビル, ローズ ビスタ コート 1224, アパートメント 7

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 米国特許出願公開第2003/0216496(US, A1)
米国特許第05922832(US, A)
S. C. Schmidt and M. A. Hillmyer, Synthesis and Characterization of Model Polyisoprene-Poly(lactide Diblock Copolymers, Macromolecules, 米国, American Chemical Society, 1999年 7月 7日, Vol.32, 4794-4801

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00-67/04
91/00-91/08
101/00-101/16
B01J 13/00-13/02
C08J 3/00-3/28