

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977418号  
(P4977418)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8J 7/00 (2006.01)** CO8J 7/00 305  
**CO8L 101/16 (2006.01)** CO8J 7/00 CFD  
 CO8L 101/16

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-213951 (P2006-213951)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(22) 出願日	平成18年8月4日(2006.8.4)	(74) 代理人	100072660 弁理士 大和田 和美
(65) 公開番号	特開2007-92031 (P2007-92031A)	(72) 発明者	金澤 進一 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
(43) 公開日	平成19年4月12日(2007.4.12)	(72) 発明者	川野 清 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
審査請求日	平成20年12月9日(2008.12.9)	(72) 発明者	玉田 正男 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2005-249361 (P2005-249361)		
(32) 優先日	平成17年8月30日(2005.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸製架橋材の製造方法およびポリ乳酸製架橋材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸と、ジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体を含む可塑剤と、架橋性モノマーを配合して、混練し、ポリ乳酸組成物を作製する工程と、

前記工程で得られたポリ乳酸組成物を所望の形状に成形する工程と、

前記工程で得られたポリ乳酸成形物に電離性放射線を 10 kGy 以上 200 kGy 以下の照射量 で照射して架橋する工程とを含むことを特徴とするポリ乳酸製架橋材の製造方法

【請求項2】

請求項1に記載の方法で製造されたポリ乳酸製架橋材。

10

【請求項3】

ポリ乳酸とグリセリン誘導体が一体架橋されている請求項2に記載のポリ乳酸製架橋材

【請求項4】

前記ジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体を含む可塑剤がポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下の割合で添加される請求項2または請求項3に記載のポリ乳酸製架橋材。

【請求項5】

前記架橋性モノマーとしてアリル基を持つモノマーが、ポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下の割合で添加される請求項2乃至請求項4のいずれか1

20

項に記載のポリ乳酸製架橋材。

【請求項 6】

示差走査熱量計による 40 から 200 までの熱量解析において、前記ポリ乳酸のガラス転移温度における熱吸収が無いと共に、融点付近の結晶融解に伴う熱吸収がない請求項 2 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸製架橋材。

【請求項 7】

ゲル分率が 80% 以上 100% 以下である請求項 5 または請求項 6 に記載のポリ乳酸製架橋材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、生分解性を有するポリ乳酸製架橋材の製造方法および該方法で製造された耐ポリ乳酸製架橋材に関し、該ポリ乳酸性架橋材は、フィルム、容器または筐体などの構造物や部品などのプラスチック製品が利用される分野において、特に使用後の廃棄処理問題の解決を図るために有用な生分解性製品または部品として利用されるものである。

【背景技術】

【0002】

現在、多くのフィルムや容器に利用されている石油合成高分子材料は、加熱廃棄処理に伴う熱および排気ガスによる地球温暖化、さらに燃焼ガスおよび燃焼後の残留物中の毒物質による食物や健康への悪影響、廃棄埋設処理地の確保など、その廃棄処理過程についてだけでも様々な社会問題が懸念されている。

20

このような石油合成高分子材料の廃棄処理の問題点を解決する材料として、デンプンやポリ乳酸に代表される生分解性高分子材料が注目されてきている。生分解性高分子材料は、石油合成高分子材料に比べて、燃焼に伴う熱量が少なく、かつ自然環境での分解・再合成のサイクルが保たれる等、生態系を含む地球環境に悪影響を与えない。生分解性高分子材料のなかでも、脂肪族ポリエステル系樹脂は強度や加工性の点で石油合成高分子材料に匹敵する特性を有し、近年特に注目を浴びている素材である。

脂肪族ポリエステル系樹脂のなかでも、特にポリ乳酸は植物から供給されるデンプンから作られ、近年の大量生産によるコストダウンで他の生分解性高分子材料に比べて非常に安価になりつつある点から、現在その応用について多くの検討がなされている。

30

【0003】

しかし、ポリ乳酸はガラス転移温度の 60 未満では非常に硬く、実質的に柔軟性および粘着性が殆ど無いのに対して、ガラス転移温度以上の 60 以上では形状が維持できないくらい軟らかくなるため実用化の妨げとなっている。

60 という温度は自然界における気温や水温としては容易に達しない温度であるが、例えば真夏の締め切った自動車の車内や窓材などでは達し得る温度である。ゆえに、60 以上になると軟弱になって形成された形状を維持できないという特性の著しい変化は致命的な欠陥である。

このような著しい特性の変化はポリ乳酸の結晶構造に由来している。すなわち、熔融成形後の通常の冷却スピードでは、ポリ乳酸はほとんど結晶化せず、大部分は非結晶となる。ポリ乳酸は融点が 160 と高く、結晶部分は容易に融けないが、大部分を占める非結晶部分はガラス転移温度の 60 付近で拘束が解けて動き始める。そのため、ガラス転移温度の 60 付近で極端な特性変化を生じる。

40

【0004】

常温において柔軟性が要求されるフィルムや容器において、60 未満では非常に硬く柔軟性が殆どないポリ乳酸を改質して柔軟性を付与するものとして、例えば、特開 2004 - 277682 号公報（特許文献 1）が提案されている。

前記特許文献 1 では、ポリ乳酸を含む生分解性樹脂 100 重量部に対してロジン系化合物が 3 重量部から 80 重量部配合されている。

前記のようにロジン系化合物を配合することで、生分解樹脂は柔軟性や粘着性について

50

改質されたと記載されているが、ポリ乳酸のガラス転移温度以上とした場合に該ポリ乳酸からなる成形体の形状維持ができなくなる程に柔らかくなる問題に関しては全く検討がなされていない。

【0005】

【特許文献1】特開2004-277682号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ポリ乳酸のガラス転移温度である60前後での強度変化が少なく、該ガラス転移温度未満では汎用の樹脂製品の中でも特に柔軟性に優れている軟質塩化ビニルと同等の柔軟性を有し、かつ、ガラス転移温度の60以上の高温時では強度が低下しにくく形状を維持することができるポリ乳酸製架橋材およびその製造方法を提供することを課題としている。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上記課題を解決するため、第一の発明として、  
 ポリ乳酸と、ジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤と、架橋性モノマーを配合して、混練し、ポリ乳酸組成物を作製する工程と、  
 前記工程で得られたポリ乳酸組成物を所望の形状に成形する工程と、  
 前記工程で得られたポリ乳酸成形物に電離性放射線を10kGy以上200kGy以下の照射量で照射して架橋する工程とを含むことを特徴とするポリ乳酸製架橋材の製造方法を提供している。

20

【0008】

第二の発明として、第一の発明の製造方法で製造されたポリ乳酸製架橋材を提供している。

該ポリ乳酸製架橋材は、ポリ乳酸と、該ポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下の割合で含まるジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体と、ポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下の割合で添加される架橋性モノマーを含み、ゲル分率が80%以上100%以下である。

また、該ポリ乳酸製架橋材は、ポリ乳酸のガラス転移温度の60未満において90度曲げ試験後において広げた状態で僅かに折り目がつけられる程度の弾性復帰力を有するものである。さらに、該ポリ乳酸製架橋材は、示差走査熱量計による40から200までの熱量解析において、前記ポリ乳酸のガラス転移温度における熱吸収が無いと共に、融点付近の結晶融解に伴う熱吸収がない特性を有している。

30

【0009】

本発明者らは、鋭意研究により、ポリ乳酸のガラス転移温度である60未満で柔軟性を付与するには、誘導体を含む可塑剤を配合することが好ましい一方、ガラス転移温度の60以上の高温となった状態でも形状を維持させるには、ポリ乳酸同士の架橋を行えばよく、且つ、この架橋手段については電離性放射線による架橋が好ましいことを知見した。このように、誘導体を含む可塑剤を配合することでガラス転移温度未満の常温時における柔軟性を保持すると共に、電離性放射線による架橋でガラス転移温度以上の高温時に形状維持力を付与することができる。

40

【0010】

ポリ乳酸の可塑剤としては、グリセリン、エチレングリコール等の常温で液体の可塑剤、ポリグリコール酸、ポリビニルアルコール等の生分解性樹脂など常温で固体の可塑剤が挙げられる。

しかし、本発明では、前記したように、ポリ乳酸を電離性放射線で照射して架橋するため、可塑剤としては電離性放射線による架橋時に架橋阻害することがなく、かつ電離性放射線に対して耐性を有する可塑剤とする必要がある。

【0011】

50

本発明者らは、この観点から鋭意研究を重ねた結果、誘導体を含む可塑剤として、ジカルボン酸誘導体やグリセリン誘導体を含む可塑剤が、電離性放射線による架橋阻害が殆ど無い上に、ごく少量でもポリ乳酸に柔軟性を付与できることを知見した。

特に、グリセリン誘導体を含む可塑剤は、ポリ乳酸に架橋性モノマーと共に配合することで、電離性放射線の照射時にポリ乳酸と架橋一体化し、可塑剤の最大の問題であるブリードを発生させない構造となることを知見した。

#### 【0012】

前記知見に基づいてなされた本発明のポリ乳酸製架橋材の製造方法では、前記のように、ポリ乳酸にジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤と、架橋性モノマーを配合してポリ乳酸組成物を作製し、得られたポリ乳酸組成物を所望の形状に成形した後に電離性放射線を照射して架橋している。

10

#### 【0013】

前記グリセリン誘導体としては、トリアセチルグリセリド、通称トリアセチンや理研ビタミン(株)製のリケマールPLに代表されるアセチル化モノグリセリドが挙げられる。

前記ジカルボン酸誘導体としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸が挙げられる。市販例としては、第八化学工業(株)製のDAIFFATY-101が挙げられる。

#### 【0014】

前記ジカルボン酸誘導体を含む可塑剤と、グリセリン誘導体を含む可塑剤は、いずれか一方でも良いし、両者を混合してもよし、これら以外の他の成分を含んでもよい。

20

いずれの場合も、本発明で用いる可塑剤は、ジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を主成分とし、これらの添加量は可塑剤100重量%に対して80重量%以上が好ましく、より好ましくは90重量%以上で、特に100重量%が好ましい。

#### 【0015】

また、前記ジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤は、ポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下の割合で添加されることが好ましい。このように、3重量%以上としているのは、3重量%未満であるとポリ乳酸の柔軟性を十分に改善できないからである。一方、30重量%以下としているのは、30重量%を越えると、成形後に可塑剤が析出して所謂ブリードが発生する恐れがあることに因る。

#### 【0016】

前記本発明で用いるポリ乳酸としては、L-乳酸からなるポリ乳酸、D-乳酸からなるポリ乳酸、L-乳酸とD-乳酸の混合物を重合することにより得られるポリ乳酸、またはこれら2種以上の混合物が挙げられる。なお、ポリ乳酸を構成するモノマーであるL-乳酸またはD-乳酸は化学修飾されていても良い。

30

本発明で用いるポリ乳酸としては前記のようなホモポリマーが好ましいが、乳酸モノマーまたはラクチドとそれらと共重合可能な他の成分とが共重合されたポリ乳酸コポリマーを用いても良い。コポリマーを形成する前記「他の成分」としては、例えばグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシ吉草酸もしくは6-ヒドロキシカプロン酸などに代表されるヒドロキシカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸もしくはイソフタル酸などに代表されるジカルボン酸；エチレングリコール、プロパンジオール、オクタジオール、ドデカンジオール、グリセリン、ソルビタンもしくはポリエチレングリコールなどに代表される多価アルコール；グリコリド、 $\epsilon$ -カプロラクトンもしくは $\epsilon$ -ブチロラクトンに代表されるラクトン類等が挙げられる。

40

#### 【0017】

本発明でポリ乳酸に配合する架橋性モノマーとしては、電離性放射線の照射により架橋できるモノマーであれば特に制限をうけないが、例えば、アクリル系もしくはメタクリル系統の架橋性モノマー、またはアリル系モノマーが挙げられる。

#### 【0018】

アクリル系もしくはメタクリル系の架橋性モノマーとしては、1,6-ヘキサジオール

50

ルジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

10

#### 【0019】

アリル基を含むアリル系架橋性モノマーとしては、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルシアヌレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアクリルクロレンテート、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルジプロピルイソシアヌレート、アリルオクチルオキサレート、アリルプロピルフタレート、ピチルアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルカーボネート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルフマレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルフタレート、ジアリルプロピルイソシアヌレート、ジアリルセバセート、ジアリルサクシネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルタトレート、ジメチルアリルフタレート、エチルアリルマレート、メチルアリルフマレート、メチルメタアリルマレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

20

#### 【0020】

本発明で用いる架橋性モノマーとしては、比較的低濃度で高い架橋度を得ることができることからアリル系架橋性モノマーが好ましい。なかでもトリアリルイソシアヌレート(以下、T A I Cという)はポリ乳酸に対する架橋効果が高く、また図1に示したようにP B A Tに対しても架橋効果を有するため特に好ましい。また、T A I Cと加熱によって相互に構造変換しうるトリアリルシアヌレートを用いても、実質的に効果は同じである。

#### 【0021】

前記架橋性モノマーはポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下の割合で添加されていることが好ましい。架橋性モノマーの配合量を0.5重量%以上としているのは、架橋性モノマーの添加量が0.5重量%未満であると、架橋性モノマーによるポリ乳酸の架橋効果が十分に発揮されず、60以上の高温時において生分解性架橋体の強度が低下し、最悪の場合形状を維持できなくなる可能性があるからである。

30

なお、後述の比較例に記載しているように、ポリ乳酸に対する架橋性モノマーの添加量が1重量%未満ではほとんど架橋できなかったが、本発明者らは可塑剤の存在下では架橋性モノマーの添加量が0.5重量%でも架橋することを見いだしたものである。

一方、架橋性モノマーの添加量を15重量%以下としているのは、15重量%を超えると、実質的に架橋効果に顕著な差が出なくなるという理由からである。

#### 【0022】

40

前記第1工程において作製するポリ乳酸組成物には、ポリ乳酸、ジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤以外に、本発明の目的に反しない限り、他の成分を配合しても良い。

例えば、ポリ乳酸以外の生分解性樹脂を配合しても良い。ポリ乳酸以外の生分解性樹脂としては、ラクトン樹脂、脂肪族ポリエステルもしくはポリビニルアルコール等の合成生分解性樹脂、またはポリヒドロキシブチレート・バリレート等の天然直鎖状ポリエステル系樹脂等の天然生分解性樹脂を挙げることができる。

また、生分解性を有する合成高分子および/または天然高分子を、溶融特性を損なわない範囲で混合してもよい。生分解性を有する合成高分子としては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート、硝酸セルロース、硫酸セルロース、セル

50

ロースアセテートブチレートもしくは硝酸酢酸セルロース等のセルロースエステル、またはポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸もしくはポリロイシン等のポリペプチドが挙げられる。天然高分子としては、例えば澱粉として、トウモロコシ澱粉、コムギ澱粉もしくはコメ澱粉などの生澱粉、または酢酸エステル化澱粉、メチルエーテル化澱粉もしくはアミロース等の加工澱粉が挙げられる。

#### 【0023】

さらに、前記組成物には、生分解性樹脂以外の樹脂成分、硬化性オリゴマー、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、防カビ剤もしくは粘性付与剤等の添加剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉末、タルク、マイカもしくはシリカ等の無機・有機充填材、染料もしくは顔料等の着色剤等を加えることもできる。

10

#### 【0024】

上述したポリ乳酸組成物を作製する工程では、ポリ乳酸、ジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤、架橋性モノマーおよび所望により他の成分を、例えばバンパリーミキサー、ニーダー、オープンロールなど公知の方法で混ぜ合わせる。

具体的には、ポリ乳酸の融点以上の温度に加熱し軟化させ、そこにジカルボン酸誘導体あるいは/およびグリセリン誘導体を含む可塑剤および所望により他の成分を投入し混練している。

混練時間は可塑剤や架橋性モノマーの種類や混練時の温度によって適宜選択すればよい。また、混合順序も特に問わず、全ての成分を一度に混ぜ合わせても良いし、一部を予め混ぜ合わせ、得られた混練物に他の成分を混合しても良い。

20

#### 【0025】

ついで、上記工程で得られたポリ乳酸組成物を所望の形状に成形する。

成形方法は特に限定されず、公知の方法を用いて良い。例えば、押出成形機、圧縮成形機、真空成形機、ブロー成形機、Tダイ型成形機、射出成形機、インフレーション成形機等の公知の成形機が用いられる。

#### 【0026】

得られた成形物に電離性放射線を照射している。この電離性放射線の照射で、ポリ乳酸同士、可塑剤としてグリセリン誘導体を含む可塑剤を用いる場合には、ポリ乳酸と可塑剤を架橋一体化させることができ、これにより、本発明のポリ乳酸製架橋材を得ることができる。

30

#### 【0027】

前記電離性放射線としては  $\gamma$ 線、エックス線、 $\beta$ 線または電子線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による  $\gamma$ 線照射や、電子線加速器による電子線照射が好ましい。

電離性放射線の照射は空気を除いた不活性雰囲気下や真空下で行うのが好ましい。電離性放射線の照射によって生成した活性種が空気中の酸素と結合して失活すると架橋効率が低下するためである。

#### 【0028】

電離性放射線の照射量は、前記のように、10 kGy以上200 kGy以下である。

架橋性モノマーの量によっては電離性放射線の照射量が1 kGy以上10 kGy未満であってもポリ乳酸の架橋は認められるが、ポリ乳酸のガラス転移温度である60以上の温度における強度低下を防ぐことができる程度にポリ乳酸分子を架橋するには電離性放射線の照射量が10 kGy以上である。さらに、ほぼ100%のポリ乳酸を架橋するには電離性放射線の照射量が50 kGy以上であることがより好ましい。そして、架橋一体化を完全に行うためには、電離性放射線の照射量が80 kGy以上であることがより好ましい。

40

一方、電離性放射線の照射量が200 kGy以下であるのは、ポリ乳酸が樹脂単独では放射線で崩壊する性質を有するため、電離性放射線の照射量が200 kGyを超えると架橋とは逆に分解を進行させることになるからである。電離性放射線の照射量の上限値は150 kGyであることが好ましく、100 kGyであることがより好ましい。

50

## 【0029】

第二の発明は、前記第一の発明のポリ乳酸製架橋材の製造方法で製造されたポリ乳酸製架橋材を提供している。

該ポリ乳酸製架橋材は、前記ジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体を含む可塑剤がポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下の割合で含まれている。さらに、前記架橋性モノマーとしてアリル基を持つモノマーが、ポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下で添加される。

また、前記ポリ乳酸製架橋材は、ポリ乳酸とグリセリン誘導体が一体化されているものであることが好ましい。

## 【0030】

さらに、前記ポリ乳酸製架橋材は、示差走査熱量計による40 から200 までの熱量解析において、前記ポリ乳酸のガラス転移温度における熱吸収が無いと共に、融点付近の結晶融解に伴う熱吸収がない物性を有するものである。

前記のように、ポリ乳酸のガラス転移温度である60 における熱吸収及びポリ乳酸の融点の160 付近で結晶融解に伴う熱吸収を発生させていないことにより、ポリ乳酸のガラス転移温度および融点における物性の急激な変化を発生させず、常温で適度の柔軟性を保持すると共に高温雰囲気においても形状維持力を備え、安定した物性を付与することができる。

## 【0031】

さらに、前記ポリ乳酸製架橋材は、ポリ乳酸と、該ポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下の割合で添加されるジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体と、ポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下の割合で添加される架橋性モノマーを含み、

ゲル分率が80%以上100%以下で、ポリ乳酸のガラス転移温度の60 未満において90度曲げ試験後に折り目がつけられる程度の復帰力を有する。

## 【0032】

前記ポリ乳酸製架橋材はジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体を主成分とする可塑剤を含んでいるため、常温時において塩化ビニルと同程度の柔軟性を有すると共にゲル分率を80%以上としているため60 以上の高温状態においても形状維持力を備え、柔軟性と形状維持力を両立している。

また、前記ポリ乳酸製架橋材は、示差走査熱量計による40 から200 までの熱量解析において、前記ポリ乳酸のガラス転移温度における熱吸収が無いと共に、融点付近の結晶融解に伴う熱吸収がないことを特徴とし、温度変化に対して物性が安定している特性を有している。さらに、本発明のポリ乳酸製架橋材は前記配合とすることで透明性も有している。

## 【発明の効果】

## 【0033】

本発明のポリ乳酸製架橋材は、ポリ乳酸のガラス転移温度である60 を超える高温時においても、電離性放射線を照射して架橋しているため、架橋ネットワークにより確実に形状を維持することができる。ポリ乳酸のガラス転移温度以下の温度においては、ジカルボン酸誘導体あるいは／およびグリセリン誘導体を含む可塑剤をポリ乳酸に配合しているため、ポリ乳酸の架橋ネットワーク中に分散される可塑剤がポリ乳酸と架橋により一体化しているため、ポリ乳酸分子間の相互作用が阻止され、ポリ乳酸のガラス転移温度未満の温度においても汎用プラスチックに匹敵する柔軟性を有する。よって、現在プラスチックが利用されている一般的用途、特にゴム吸盤等の軟質塩化ビニルが利用されている用途へ用いることができる。

また、柔軟性と形状記憶性の両方が必要となる形状記憶製品として利用することも可能である。

さらに、電離性放射線の照射量によりポリ乳酸のガラス転移温度の制御も可能であるため、製品の硬さが変わる温度も任意に選ぶことが可能であり、玩具等の用途にも応用する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0034】

また、本発明のポリ乳酸製架橋材は生分解性を有していることから、自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少なく、従来のプラスチックが有していた廃棄処理に関わる諸問題を解決できる。しかも、本発明のポリ乳酸製架橋材は透明性を有し、これは他の生分解性樹脂に見られない特性である。また、生体への影響がない点から、生体内外に利用される注射器やカテーテルなどの医療用器具への適用が可能な材料である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下に、本発明の実施形態を説明する。

まず、本発明のポリ乳酸製架橋材の製造方法を説明する。

製造工程は、ポリ乳酸に、ジカルボン酸誘導体あるいはノおよびグリセリン誘導体を含む可塑剤と、架橋性モノマーを配合して混練してポリ乳酸組成物を作製する工程と、

前記工程で得られたポリ乳酸組成物を所望の形状に成形する工程と、

前記工程で得られたポリ乳酸成形物に電離線放射線を 10 kGy 以上 200 kGy 以下 で照射して架橋する工程とからなる。

【0036】

ポリ乳酸組成物の作製工程では、ポリ乳酸のホモポリマーを用いている。本発明で用いるポリ乳酸はDSC法により測定される融点が150 以上であることが好ましく、160 以上であることがより好ましい。さらに、ASTM D-1238により測定される190 におけるMFRが1～5g/10分であることが好ましい。

前記ポリ乳酸は加熱により軟化させるか、クロロホルムやクレゾール等のポリ乳酸が溶解しえる溶液中にポリ乳酸を溶解または分散させる。

【0037】

ついで、ジカルボン酸誘導体あるいはノおよびグリセリン誘導体を主成分とする可塑剤を添加する。添加量はポリ乳酸100重量%に対して3重量%以上30重量%以下としている。添加後に、可塑剤がポリ乳酸に均一に分散されるように攪拌混合する。

【0038】

前記可塑剤の添加後に、架橋性モノマーを添加する。架橋性モノマーはTAICが特に好ましい。架橋性モノマーの添加量は、ポリ乳酸100重量%に対して0.5重量%以上15重量%以下が好ましい。添加後、架橋性モノマーが均一になるように攪拌混合する。

ついで、さらに溶媒を乾燥除去しても良い。

なお、架橋性モノマーは前記誘導体の添加前にポリ乳酸に添加して混合してもよい。

このようにして、ポリ乳酸と可塑剤と架橋性モノマーとを少なくとも含む組成物を調製する。

【0039】

前記組成物を再び加熱などにより軟化させて、シート、フィルム、繊維、トレイ、容器または袋等の所望の形状に成形する。この成形は、組成物を調製したあと、例えば溶媒に溶解した状態のまま続けて行っても良いし、一旦冷却または溶媒を乾燥除去した後に行っても良い。成形方法は特に限定されず、押出成形機、真空成形機、ブロー成形機、Tダイ型成形機、射出成形機、インフレーション成形機等の公知の成形機を用いて成形している。

【0040】

ついで、得られた成形物に電離性放射線を照射し、ポリ乳酸架橋材を得る。

電離性放射線は、電子線加速器による電子線照射が好ましい。

放射線照射量は10 kGy 以上 200 kGy 以下の範囲から架橋性モノマーの配合量等に応じて適宜選択する。特に、電離性放射線の照射後に得られるポリ乳酸製架橋材のゲル分率が実質的に100%となることを目安として照射することが好ましい。

この架橋によりポリ乳酸同士が架橋されると共に、可塑剤に含まれるグリセリン誘導体もポリ乳酸と架橋される。

10

20

30

40

50



## 【0041】

このように、本発明のポリ乳酸架橋材においては、そこに含まれるポリ乳酸とグリセリン誘導体を実質的に全てが架橋されていることが好ましい。

即ち、ポリ乳酸とグリセリン誘導体と架橋性モノマーのみが含まれている場合は、ゲル分率が実質的に100%となることが好ましい。

一方、ポリ乳酸とグリセリン誘導体と架橋性モノマー以外の他の成分が含まれている場合は、当該他の成分がゲル分率を測定するときの溶媒であるクロロホルムに可溶か否かを判断して、下記式に基づき生分解性架橋体のゲル分率の値を補正し、ポリ乳酸とグリセリン誘導体の架橋度合いを示す補正ゲル分率が実質的に100%となることが好ましい。

補正ゲル分率(%)

$$= \{ (\text{ゲル分乾燥質量} - \quad) / (\text{ポリ乳酸製架橋材の乾燥質量} - \quad) \} \times 100$$

；ポリ乳酸とグリセリン誘導体と架橋性モノマー以外の他の成分であって、

クロロホルムに不溶または難溶である成分の質量の総和

；ポリ乳酸とグリセリン誘導体と架橋性モノマー以外の他の成分であって、

10

## 【0042】

また、前記方法で得られたポリ乳酸架橋材は、示差走査熱量計による40 から200までの熱量解析において、前記ポリ乳酸のガラス転移温度における熱吸収が無いと共に、融点付近の結晶融解に伴う熱吸収がない物性を有している。

## 【実施例】

## 【0043】

以下、本発明について実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

20

## 【0044】

ポリ乳酸として、ペレット状の三井化学(株)製ポリ乳酸レイシア(LACEA)H-400を使用した。ジカルボン酸誘導体を主成分とする可塑剤として第八化学工業(株)製「DAIFFATY-101」と、アシル系架橋性モノマーの1種であるTAICを用意し、押出機(池貝鉄工(株)製PCM30型)を用いてシリンダ温度160 でポリ乳酸と可塑剤の混合物を熔融押出する際に、押出機のペレット供給部にTAICをベリスタポンプにて定速滴下することで、ポリ乳酸に可塑剤およびTAICを添加した。

その際、可塑剤の添加量をポリ乳酸100重量%に対して10重量%とし、TAICの添加量をポリ乳酸100重量%に対して7質量部になるように調整した。押出品は水冷ののちにペレタイザーにてペレット化し、ポリ乳酸と可塑剤と架橋性モノマーを含むペレット状の組成物を得た。

30

## 【0045】

この組成物を160 でシート状に熱プレスしたのち水冷で急冷し、500 μm厚のシートを作製した。

このシートに対し、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器(加速電圧10 MeV、電流量12 mA)により電子線を100 kGy照射し、本発明のポリ乳酸製架橋材を得た。

## 【0046】

(実施例2)

ジカルボン酸誘導体を主成分とする可塑剤の「DAIFFATY-101」の添加量をポリ乳酸100重量%に対して20重量%としたこと以外は実施例1と同様にした。

40

## 【0047】

(実施例3)

可塑剤としてグリセリン誘導体を主成分とする可塑剤としてトリアセチルグリセリドである第八化学工業(株)製の「トリアセチン」を用いたこと以外は実施例1と同様とした。

(実施例4)

可塑剤としてグリセリン誘導体を主成分とする可塑剤としてトリアセチルグリセリドで

50

ある第八化学工業（株）製の「トリアセチン」を用いたこと以外は実施例 2 と同様とした。

【 0 0 4 8 】

（実施例 5）

アリル系架橋性モノマーの 1 種である T A I C をポリ乳酸 1 0 0 重量％に対して 0 . 5 重量％、可塑剤として理研ビタミン（株）製の P L - 0 1 9 を使用し、ポリ乳酸 1 0 0 重量％に対して 5 重量％添加した。電子加速器（加速電圧 2 M e V ）により電子線の照射量 1 0 、 2 0 、 5 0 k G y として、本発明のポリ乳酸製架橋材を得た。その以外は前記実施例 1 と同一とした。

（実施例 6）

可塑剤の P L - 0 1 9 の添加量を 1 0 重量％とし、それ以外は実施例 5 と同一とした。

（実施例 7）

可塑剤の P L - 0 1 9 の添加量を 2 0 重量％とし、それ以外は実施例 5 と同一とした。

【 0 0 4 9 】

（比較例 1 ~ 4）

電子線照射を行わず、照射量を 0 k G y としたこと以外は実施例 1 ~ 4 と同様とした。

（比較例 5、6）

可塑剤としてロジン誘導体を主成分とする荒川化学工業（株）「G P - 2 0 0」を紙葉して実施例 1、2 と同様とした。

（比較例 7、8）

可塑剤としてポリ乳酸誘導体を主成分とする荒川化学工業（株）「G P - 4 0 0 1」を使用したこと以外は実施例 1、2 と同様とした。

（比較例 9）

可塑剤を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様とした。

【 0 0 5 0 】

（比較例 1 0）

架橋性モノマーの T A I C のみを 0 . 5 重量％添加し、可塑剤を添加しなかった。その以外は実施例 5 ~ 7 と同様とした。

（比較例 1 1）

T A I C を添加しないこと以外は実施例 5 と同様とし、可塑剤は 5 重量％添加した。

（比較例 1 2）

T A I C を添加しないこと以外は実施例 6 と同様とし、可塑剤は 1 0 重量％添加した。

（比較例 1 3）

T A I C を添加しないこと以外は実施例 7 と同様とし、可塑剤は 2 0 重量％添加した。

【 0 0 5 1 】

実施例および比較例において、ポリ乳酸製架橋材のゲル分率を下記方法で評価し、柔軟性を調査するために 9 0 度曲げ性試験を、耐熱性を調査するために温水浸漬試験を下記方法で行った。

（ 1 ）ゲル分率の評価

各ポリ乳酸製架橋材の乾燥質量を正確に計ったのち、2 0 0 メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム液の中で 4 8 時間煮沸したのちに、クロロホルムに溶解したゾル分を除いて残ったゲル分を得た。5 0 で 2 4 時間乾燥して、ゲル中のクロロホルムを除去し、ゲル分の乾燥質量を測定した。得られた値をもとに下記式に基づきゲル分率を算出した。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{ゲル分乾燥質量} / \text{ポリ乳酸製架橋材の乾燥質量}) \times 1 0 0$$

【 0 0 5 2 】

（ 2 ）9 0 度曲げ性試験

シートを幅 1 c m 長さ 1 5 c m のスティック状にカットし、両端を手でもって曲げ角 9 0 ° になるように曲げ、数秒間静止したのち手を離し、サンプルが折れたり、折れ目・折れ癖がついたりしていないか観察した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

( 3 ) 温水浸漬試験

シートを幅 1 c m 長さ 5 c m のスティック状にカットし、9 0 の水中に 5 分間浸漬して変形するか否かを観察した。

【 0 0 5 4 】

前記評価の結果を、製造条件の相違点とともに、下記の表 1 にまとめた。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

		可塑剤		電子線照射量	ゲル分率	90°曲げ性試験	温水浸漬試験	
		種類	添加量					
実施例	1	DAIFFAT Y-101	10重量%	100 kGy	91%		変形無し	
	2		20重量%		84%			
	3	トリアセチルグリセリド	10重量%		99%<			
	4		20重量%					
比較例	1	DAIFFAT Y-101	10重量%	0 kGy	1%>		曲げた後に元の形状に復帰	変形
	2		20重量%		1%>			
	3	トリアセチルグリセリド	10重量%		1%>			
	4		20重量%		1%>			
	5	GP-2001	10重量%	100 kGy	1%>			
	6		20重量%		1%>			
	7	GP-4001	10重量%		1%>			
	8		20重量%		1%>			
	9	無し	—		99%<	折れた	変形無し	
実施例	5	PL-019	5重量%	10 kGy 20 kGy 50 kGy	図1に表示		30	
	6		10重量%					
	7		20重量%					
比較例	10	—	—	10 kGy 20 kGy 50 kGy	図1に表示		40	
	11	PL-019	5重量%					
	12		10重量%					
	13		20重量%					

【0056】

(評価結果)

10

20

30

40

50

可塑剤としてジカルボン酸誘導体を主成分とする可塑剤を用いた実施例 1, 2 では可塑剤の含有率相当分を差し引いたゲル分率となった。可塑剤としてグリセリン誘導体を主成分とする可塑剤を用いた実施例 3, 4 ではゲル分率はほぼ 100% となり、可塑剤がポリ乳酸と架橋して一体となったことが認められた。

一方、比較例 1 ~ 4 は電子線照射をしなかったためゲル分率は検出限界の 1% 以下で架橋が認められなかった。比較例 5 ~ 8 は 100 kGy の照射量で電子線照射をしたが、ゲル分率は検出限界の 1% 以下で架橋が認められなかった。可塑剤を配合しなかった比較例 9 はゲル分率は略 100% であった。

このように、実施例 1 ~ 4 はゲル分率が 84% 以上でガラス転移温度以上の高温環境下において形状維持力を有することが確認できる一方、比較例 1 ~ 8 はガラス転移温度以上の高温環境下において形状維持力を有しないこと認められる。

10

これは、ポリ乳酸のガラス転移温度以上の形状維持性を評価した温水評価試験において、実施例ではいずれも形状維持が可能であったが、可塑剤を配合しない比較例 9 を除いて比較例 1 ~ 8 は変形したことで確認できた。

【0057】

一方、ポリ乳酸のガラス転移温度未満における柔軟性を評価した 90 度曲げ試験では、可塑剤を配合しなかった比較例 9 以外は、元の形状に復元できる範囲で曲げ可能であることを確認できた。

【0058】

以上の評価結果から明らかなように、実施例 1 ~ 4 はポリ乳酸のガラス転移温度未満の常温において柔軟性を有すると共に、ガラス転移温度以上の高温環境下において形状維持力を備え、柔軟性と形状維持力を両立させることができることが確認できた。

20

【0059】

また、実施例 5 ~ 7、比較例 10 ~ 13 において、電子線照射量とゲル分率との関係は図 1 に示す通りであった。

比較例 10 ~ 13 は架橋しなかった。比較例 10 ではポリ乳酸に架橋性モノマーの T A I C を 0.5 重量% 配合したが、可塑剤を配合しなかったことにより架橋しなかった。

これに対して、架橋性モノマーの T A I C を 0.5 重量% 配合し、かつ、可塑剤として P L - 0 1 9 を 5 重量% 添加した実施例 5、10 重量% 添加した実施例 6、20 重量% 添加した実施例 7 は、いずれも図 1 に示すように架橋できた。

30

前記結果より、架橋性モノマーと可塑剤の両方を添加した場合のみ架橋が発生し、添加する可塑剤の種類によっては、架橋性モノマーの添加量を 0.5 重量% と微量としても架橋できることが確認できた。

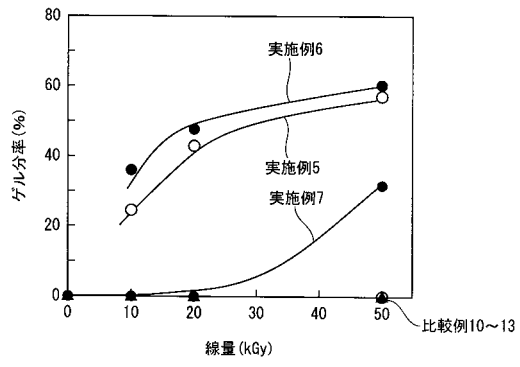
架橋性モノマーを配合せず、可塑剤のみを配合した比較例 11 ~ 13 は当然のことながら架橋しなかった。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】実施例 5 ~ 7 と比較例 10 ~ 11 における電離性放射線の照射量とゲル分率の相関関係を示すグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長澤 尚胤

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所内

(72)発明者 八木 敏明

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所内

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開2005-125674(JP,A)

特開2005-126605(JP,A)

特開2005-126603(JP,A)

特開2001-347622(JP,A)

特開2003-073531(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/00-02、7/12-18

C08L 101/16