

生分解性材料に関する内外特許動向調査

Survey on the Patents for the Biodegradable Materials

吉川 俊夫
Yoshikawa, Toshio

Abstract: Nearly five hundred patents are annually applied in this field, including those on the end products made of biodegradable materials, on biodegradable molding compositions, on biodegradable polymers, and on their monomer production.

A method for the classification of patent applications in this field is proposed, and according to this classification the recent trend in research and development for biodegradable materials is analyzed.

1. はじめに

現在わが国では毎年約1200万トンのプラスチックが生産されているが、一方では毎年500万トン余りのプラスチックが廃棄物として排出されている¹⁾。

廃棄プラスチックのうち、回収されたものは、焼却、埋め立て、及び再利用されているが、回収ルートに乗らない廃棄物は自然環境中に拡散し、環境の美観を損ねるばかりでなく、鳥類、魚類その他の水棲動物に被害を与えている。

埋め立てられたプラスチック容器類が崩壊せず原型を保つことも埋立地管理上問題であるとされている。

これらのことから、近年、例えば包装材料に生分解性プラスチック（水中や土壤中で微生物の作用によって分解消失するプラスチック^{2, 3, 4)}）の使用を義務づける国がでていたため、各国で生分解性プラスチックが注目されて研究開発が進み、最近2, 3

の製品が上市されている。

生分解性プラスチックに関する特許公開件数もこの2, 3年急激に増加している。このことは、このような社会情勢に対応した諸企業が生分解性プラスチックを研究開発テーマとして採り上げ一斉に研究に着手した成果が現れたものと言えよう。

わが国においても、生分解性プラスチックに興味を持つ化学企業等、約70社が、(財)バイオインダストリー協会内に「生分解性プラスチック研究会」を組織し、技術、企画、調査の各方面で活動を行っている。

本報告は上記研究会の依頼を受けて生分解性プラスチックに関する内外特許動向を調査した結果である。各特許内容の分析に関する報告⁵⁾は膨大であるため割愛し、発明のアイデア、特許出願件数からみた生分解性プラスチック関連分野の最近の研究開発動向を報告する。

2. 調査の方法

データベースとして、世界各国（日本を含む）の出願状況に関しては「World Patent Index late(WPIL)」を、国内出願に関しては「PATOLIS」を利用し、検索式によって該当出願を抽出し、出願抄録を取り寄せた⁶⁾。必要に応じて明細書を取り寄せた。

検索対象期間はWPILについては1991年初頭から1993年12月6日までの約3年間である。PATOLISについては1991年7月より1993年12月6日までの約2.5年である。WPILによっては1151件、Patolisによっては482件が抽出された。

本動向調査の主題は生分解性「プラスチック」であるが、関連分野として、生分解性を付与された洗剤、塗料、潤滑油等も調査の対象とした。更に、人体内で分解する縫合糸やインプラント材料などの医用材料は、微生物によって分解するものではないが関連技術として調査の対象とした。更に、光分解性材料も相関分野として、検出されたものについては対象とした。

3. 生分解性プラスチックに関する特許の分類

生分解性プラスチックに対する各企業のアプローチは、個々の企業の業種、取り扱う素材/製品、研究戦略等によって異なり、これが出願内容に反映されている。

素材産業は、新規生分解性材料の開発や、既存の素材に生分解性を付与することに興味を持つと思われる。これに対して最終製品関連産業は、製品に生分解性材料を応用することによって製品の付加価値を与えることに興味を持つと思われる。その場合は生分解性高分子そのものに新規性は必ずしも必要としない。

生分解性プラスチック関連出願では、特許の一般的な分類方法に従うよりも、このような産業界の姿勢を反映させて「合成特許」、「組成物特許」、「成形物特許」、及び「製品特許」と研究開発の対象に従って段階的に分類すると便利であることがわかった。

合成に関する特許出願は、化学的手段や発酵によるモノマー合成特許、生物を利用した高分子合成特許（生分解性高分子を産生する微生物・植物の育種・遺伝子操作に関する特許を含む）、化学的手段に

よる高分子合成特許、に分類できる。

分解性組成物に関する特許出願は、基本的には分解性材料/非分解性材料のブレンドに関するものであるが、天然材料へのグラフト反応、天然物の変性等も含まれる。

成形物特許は、成形物の形状（ファイバー、フィルム、発泡体等）によって更に細分することができる。

製品特許は最終製品の使用分野で分類することができる。

これら一連の分類方法を表1に示した。

4. 生分解性プラスチック開発の発想

生分解性プラスチックに必要な基本的性質は、土壌または水中の微生物から分泌される加水分解酵素による加水分解反応によって直接、または二次的に高分子主鎖が切断されることである。

天然有機高分子材料（セルロース、デンプン、タンパク質など）は当然ながら生分解性を持っているが、可塑性を持っていないため、プラスチックとして成形加工することができない。

一方、ポリエチレンやポリ塩化ビニルのように我々が日常使用しているプラスチック類は優れた物性を持っているが生分解性は持っていない。合成高分子のなかで、脂肪族ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどはある程度の生分解性を持っているがプラスチックとしての実用的な物性に欠けている。

古くから、ある種の微生物が一種のポリエステル型高分子（ポリ(3-ヒドロキシブチレート)など）を体内に蓄積しており、この物質が天然高分子として唯一成形加工できることが知られている。

生分解性プラスチックに関する特許に見られる発想は、これらの状況を踏まえて発想したものが殆ど全てと言ってもよい。

第一に、生分解性の天然あるいは合成高分子素材を出発点として、物性の改良手段として、置換基誘導体に変えたり、超高分子量化したり、架橋したり、配向させたり、また、結晶化度を調節したりすることにより、成形性や機械的性質を改善することが研究されている。又、天然材料に適応できる成形技術（機械）の研究もされている。

第二に、実用物性が劣る生分解性高分子と、生分

解性はないが実用物性が優れた非分解性高分子を組み合わせて、生分解性と実用物性の両者をあわせ持つ新材料を開発することが研究されている。

モノマーレベルでは、生分解性高分子のモノマーと、生分解性はないが実用化されている高分子のモノマーを共重合（ブロック共重合、グラフト共重合など）させることにより、生分解性と実用物性を兼備する新高分子材料を開発することが研究されている。

高分子の分子レベルでは、生分解性高分子と非生分解性高分子の各種のブレンドが研究されている。

マクロのレベルでは、生分解性素材と非生分解性素材からなるラミネート、不織布などが研究されている。

第三に、実用化されているプラスチックの分子構造中に生分解性の置換基を導入したり、成形物を多孔化したり、また表面処理をすることによって生分解性を付与することが研究されている。

第四に、生分解性または非生分解性材料に添加剤を加えることによって、生分解性をコントロールする着想も多くなされている。

生分解性を促進する添加物としては、加水分解酵素、資化微生物の孢子、微生物の培地成分などが研究されている。また、生分解反応を容易にするための初期酸化分解を促進するものとして重金属化合物を添加することが研究されている。

生分解性材料であっても、分解が必要となる時点までは安定に保存、使用できなければならない。そのため、生分解性材料の分解を一定期間抑制する方法として、抗菌成分またはその徐放性組成物を添加することや成形物の表面を非／難分解性材料でコーティングすることが研究されている。

5. 出願件数からみた研究動向

5・1 研究対象別の出願傾向

表2はWPILとPATOLISによる世界と日本における研究対象別の出願件数である。

(同一特許で複数の国で出願されたものは1件と計算した。)

表1 生分解性プラスチック関連特許の分類方法

特許の分類名		包含範囲、例等
モノマー合成		化学的合成、発酵による合成
生物を利用した高分子合成		発酵生産条件 微生物・植物の育種
高分子の化学的合成		天然材料の変性を除く
組成物		ブレンド、天然材料の変性
成形物	物理的操作	結晶性の変化等による改良
	糸	モノフィラメント、繊維
	織物・不織布	織物、不織布、網、マット
	フィルム	フィルム、シート
	多孔性膜	多孔性膜、多孔性シート
	積層体	積層体、ラミネート
	発泡体	発泡体 起泡剤
	吸水性材料	吸水性、吸油性材料
	マイクロカプセル	薬理活性成分を含むものを除く
	その他	成形構造に新規性のあるもの
製品	農林水産	園芸資材、肥料、農薬、種苗、 林業資材、漁業資材
	食品	食品容器
	手術関連	インプラント、手術材料

表1 つづき

特許の分類名		包含範囲、例等
製 品	徐放性製剤	徐放性の医薬・インプラント
	衛生用品	育児・福祉看護用品、トイレタリー、生理用品
	土木建築	建築資材、土木資材
	廃棄物・廃水処理	廃棄物・廃水処理、コンポスト、リサイクル
	機械器具・日用品	事務機械、電器、ホビー用品 一般容器、棺、ゴミ袋等
	ケミカル	塗料（防汚塗料）、潤滑油、 接着剤、絶縁材、染料等
	紙・紙製品	紙、紙製品
	包装材料	包装材、包装材、緩衝充填材
	洗剤・界面活性剤	洗剤、界面活性剤、柔軟化剤、 ビルダー
	その他	上記に分類できない製品
その他の特許		分析法、表面処理法等

表2から、世界的(WPIL)にみても、また国内出願(PATOLIS)に関しても、生分解性高分子に関するモノマーと高分子合成に関する出願件数は少数であり、組成物・成形物と製品特許で出願の大部分を占めていることがわかる。

また、世界全体と、わが国の場合とを比べると、わが国では組成物・成形物に関する出願件数が生分解性材料を使用した製品に関する出願よりやや多いのに対して、世界的には製品に関する出願件数が多く、わが国では素材・原料の研究に重点が置かれているのに対して、海外では生分解性材料を使用した製品の開発に重点が置かれていることがわかる。

表2 研究対象別の特許件数

研究対象	WPIL		PATOLIS	
	件数	%	件数	%
モノマー合成	16	1.5	7	1.5
高分子合成(生物)	28	2.4	22	4.6
高分子合成(化学)	89	7.8	44	9.1
組成物・成形物	319	27.8	219	45.4
製品	688	59.5	188	39.0
その他の特許	11	1.0	2	0.4
合計	1151	100.0	482	100.0

5・2 製品特許の応用分野別の出願傾向

表3には生分解性材料を使用した製品に関する特許の出願件数を世界及び日本(分類簡略化)の場合について応用分野別に分類して示した。

農林水産分野では農作業の軽減を図る目的で分解性のマルチフィルムなどが提案されている。分解性の釣り糸、漁網などは放棄されたこれらが魚類や海棲性の動物に絡まって危害を与えることを防ぐものである。

手術関連の分解性製品では縫合糸、補綴材料などがあり、成分としては、ポリ乳酸など体内で分解する高分子を使用するものである。

徐放性製剤は、例えば体内で有効成分を徐々に放出したのち、基剤も分解する製剤を示す。

使い捨てのおむつ類に関する発明が衛生用品の発明の大部分を占めている。

機械器具・日用品で生分解性を付与したのものとしては、例えば、生分解性材料を使用した文具、事務用備品、あるいはカメラなどがある。これらは、部品に生分解性材料を利用して付加価値を高めているものである。

使い捨てのできる包装材料という意味で生分解性包装材料に関する発明も多い。

下水や河川の汚染を防止するための分解性の洗剤・界面活性剤に関する出願件数は世界的には17.3%を占め最も出願比率が高い。

表3 製品特許の応用分野別件数 (WP I L)

研究対象	WP I L		PATOLIS	
	件数	%	件数	%
農林水産	77	11.2	39	20.7
食品	19	2.8	5	2.7
手術関連	73	10.6	25	13.3
徐放性製剤	88	12.8		
衛生用品	44	6.4		
土木建築	14	2.0	29	15.4
廃棄物・廃水処理	37	5.4		
機械器具・日用品	76	11.0	61	32.4
ケミカル	74	10.8		
紙・紙製品	9	1.3		
包装材料	57	8.3		
洗 剤	119	17.3	29	15.4
その他の製品	1	0.1	-	-
合計	688	100	188	100.0

表4 出願に現れる生分解性/非生分解性材料

No.	高分子または構造単位
1	発酵生産によるポリエステル
2	脂肪族ポリエステル
3	セルロース類
4	デンプン、多糖類、少糖類及び関連物質
5	キチン・キトサン類
6	タンパク系天然物質、ポリアミノ酸
7	ポリビニルアルコール、酢酸ビニル
8	メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸
9	ポリアルキレンオキシド
10	上記に含まれない生分解性高分子
11	特に特定しない生分解性高分子一般
12	天然材料 (バイオマス、穀物等)
13	ポリオレフィン
14	ポリ塩化ビニル・塩化ビニリデン
15	ポリスチレン
16	ジエンポリマー、天然ゴム
17	ポリアミド
18	芳香族ポリエステル
19	ポリウレタン、ウレタン化物
20	ポリオキシメチレン、ポリアセタール
21	無機材料
22	上記に含まれない非分解性材料
23	非生物的に加水分解する材料
24	光分解性の構造、光分解促進剤

5・3 生分解性プラスチック特許で使用される生分解性・非生分解性材料

生分解性プラスチックに関する内外出願に頻出する生分解性と非分解性の材料を表4に示した。表4の上部には生分解性の材料を、下部には非生分解性の材料を便宜的に配列したが、必ずしも正確な生分解性の順序ではない。

表4で示した生分解性材料と非分解性材料(またはその構造単位)を組み合わせて、実用物性を持つ生分解性材料に到達する発想が非常に多いことは前述したとおりである。

出願の中でクレームされる生分解性または非生分解性材料の出現頻度をPATOLISによる日本出願の場合について数えた結果を表5に示した。なお、その際、出願の中でクレームされたり例示されたりする材料の中で、ポイントになるものだけを選んだ。

出願全般を通じて、分解性材料としては、セルロース・デンプン類(18.2%)が最も頻繁にクレームされている。続いては、脂肪族ポリエステル(15.1%)が多く、この中では、医用材料に使用されるポリ乳酸の比率が大きい。ポリビニルアルコール類(11.0%)、微生物による発酵生産ポリエステル(8.4%)がこれに続いている。

キチン・キトサン類(3.5%)、タンパク類(2.9%)を使用するものは比較的少数である。

表5 国内出願に現れる材料別頻度

高分子構造 (表4の分類記号)	出現頻度(%)
セルロース・デンプンなど(3,4)	18.2
脂肪族ポリエステル類(2)	15.1
発酵生産によるポリエステル類(1)	8.4
キチン・キトサン類(5)	3.5
タンパク系天然物質など(6)	2.9
ポリビニルアルコールなど(7)	11.0
生分解性高分子一般(10~12)	9.6
重合系高分子 (8,9,13~16,20)	12.4
縮合系高分子 (17~19)	8.6
無機材料(21,22)	2.9
加水分解・光分解性材料(23,24)	7.3
合計	100.0

生分解性高分子一般(9.6%)を使用するものは、生分解性材料を特に選ばない末端製品の特許によるものである。

生分解性材料と共に使用される非生分解性材料としては重合系のもの(ポリオレフィン等)が、縮合系のもの(ポリアミド等)と比べてやや頻度が高いことがわかった。

5・4 主要研究機関の出願件数

本調査による生分解性プラスチック及び関連分野の出願件数は、前述のように、世界全体では、1151件、国内では約482件であった。

世界全体では、上記に係わる全出願人数は約730であり、そのうち出願件数3件以上の出願人数は約80であった。

国内出願については、全出願人数は約200であり、そのうち出願件数3件以上の出願人数は約50であった。

表6は、WPILによって検索した結果による、世界各国での出願件数の多い出願人を、出願件数が5件以上のものについて配列したものである。

表6により、日本の企業・研究機関が上記出願人39のうち18(46%)を占めており、本分野でのわが国の研究状況が活発であることがわかる

また、本調査の主対象のプラスチックではない洗

表6 生分解性関連特許の主要出願人

No.	出 願 人	公開件数
1	通産省工業技術院(日本)	30
2	旭化成	30
3	花王	24
4	BASF AG	15
5	Du Pont de Nemour & Co.	14
6	Henkel KGAA	13
7	Huels	13
8	Rhone Poulenc Group	12
9	クラレ	10
10	Novamont Spa	10
11	大日本印刷	9
12	凸版印刷	9
13	Cargill (Inc/BV)	8
14	Novacor Chem Int SA	8
15	昭和高分子	8
16	住友金属	8
17	Procter & Gamble	8
18	三井東圧	7
19	日本化薬	7
20	日本合成化学	7
21	日本ユニカー/ ユニチカ	7
22	テルモグループ	7
23	トーレ	7
24	Unilever Group	7
25	Warner Lambert Co	7
26	Dow Chem Co	7
27	Exxon Group	7
28	Hoechst	7
29	EMS Inventa AG	6
30	グンゼ	6
31	三菱化成	6
32	Merck & Co	6
33	Nova Pharma Corp	6
34	Eastman Kodak	6
35	Imperial Chem Ind PLC	5
36	三菱油化	5
37	日濃化学	5
38	Quantum Chem Corp	5
39	Rhom & Haas Co	5

剤や最終製品に関連する企業が上位に進出していることもわかる。

6. 総括

最近の2～3年では、年間に世界的には約500件、日本では約250件の生分解性プラスチック（広義）に関する出願が公開されている。

生分解性の素材を使用した最終製品に関する出願が最も多い。この場合のアイデアは、生分解性材料を構成部材として使用することによって、製品に環境を汚染しないという付加価値を与える発想によるものが多い。この場合、使用する材料そのものの新規性は二次的なものである。

生分解性の組成物や成形物に関する特許がこれに次いでいる。生分解性組成物の発想は分解性構造と非分解性構造の組み合わせの発想に基づくものが多い。

生分解性のモノマーや高分子の合成に関する出願件数は少なく、全件数の十数%あるだけである。微生物が産生する生分解性高分子に関する特許では、微生物の育種、培養条件や植物への産生遺伝子導入などバイオテクノロジーの範疇にはいるものも幾つか見られる。

生分解性プラスチックは既に2、3種のものが出市されるに至っており、これに関する特許出願も、基本特許の段階をおえて、技術の精密化、成熟化に伴って、防衛特許・応用特許の段階に至ったと思われる。

〔謝辞〕

当調査活動について御承認のうえ、種々御鞭撻と激励を頂いた総合技術研究所長家田正之教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) Plastic Wastes:Plastic Waste Management Institute,Tokyo,1991
- 2) 土肥義治監修：分解性プラスチック、シーエムシー（1990）
- 3) 土肥義治編：生分解性高分子材料、工業調査会（1990）
- 4) 土肥義治編：生分解性プラスチックのおはなし、日本規格協会（1991）
- 5) 生分解性プラスチックに関する内外特許動向：生分解性プラスチック研究会（1994）
- 6) 千原秀昭，時実象一著：化学情報－文献とデータへのアクセス，東京化学同人（1991）

（受理 平成7年3月20日）