

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月8日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/094763 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/16 (2006.01) C08L 77/04 (2006.01)
C08G 69/10 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085524
- (22) 国際出願日: 2016年11月30日(30.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-237343 2015年12月4日(04.12.2015) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 亮平(OGAWA, Ryohei); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 樋口 長二郎(HIGUCHI,

Chojiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 浦上 達宣(URAKAMI, Tatsuhiko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石橋 政幸, 外(ISHIBASHI, Masayuki et al.); 〒1610033 東京都新宿区下落合1丁目2番16号 大堀ビル501 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共重合体及びその製造方法、並びに樹脂組成物

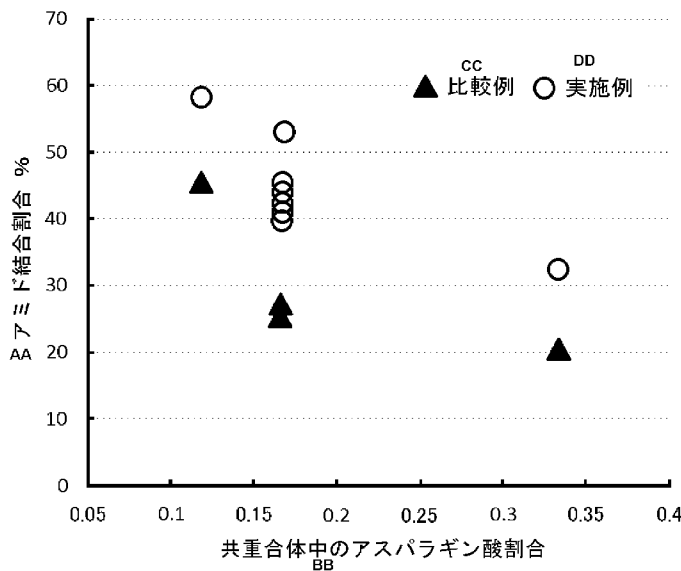


FIG. 1:
AA Amide bond ratio (%)
BB Aspartic acid ratio in copolymer
CC Comparative example
DD Example

(57) Abstract: Disclosed are: a water-insoluble copolymer having a constituent unit (X) derived from a hydroxy-carboxylic acid and a constituent unit (Y) derived from an amino group-containing polyvalent carboxylic acid, wherein the molar ratio between the constituent units, namely (X)/(Y) satisfies $2/1 \leq (X)/(Y) < 8/1$ and the amide bond ratio of the constituent unit (Y) represented by formula (1) is within the ranges of formulae (2-1)-(2-3); a method for producing this copolymer; and a resin composition which contains this copolymer. Amide bond ratio (%) = $A/Asp \times 100$ (1) (A = number of moles of amide bonds in constituent unit (Y), Asp = number of moles of constituent unit (Y)) (If $2/1 \leq (X)/(Y) < 4/1$ Amide bond ratio (%) ≥ 25 (2-1) (If $4/1 \leq (X)/(Y) \leq 6.5/1$ Amide bond ratio (%) ≥ 30 (2-2) (If $6.5/1 < (X)/(Y) < 8/1$ Amide bond ratio (%) ≥ 50 (2-3)

(57) 要約: ヒドロキシカルボン酸由来構成単位(X)と、アミノ基含有多価カルボン酸由来構成単位(Y)とを有する非水溶性の共重合体であって、構成単位のモル比(X/Y)が $2/1 \leq (X/Y) < 8/1$ であり、下式(1)で表される構成単位(Y)のアミド結合割合が下式(2-1)~(2-3)の範囲内にある共重合体; 及びその製造方法、並びにその共重合体を含む樹脂組成物が開示される。アミド結合割合(%) = $A/Asp \times 100$ (1) [A=(Y)中のアミド結合のモル数, Asp=(Y)のモル数] [$2/1 \leq (X/Y) < 4/1$ の場合] アミド結合割合(%) ≥ 25 (2-1) [$4/1 \leq (X/Y) \leq 6.5/1$ の場合] アミド結合割合(%) ≥ 30 (2-2) [$6.5/1 < (X/Y) < 8/1$ の場合] アミド結合割合(%) ≥ 50 (2-3)



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 共重合体及びその製造方法、並びに樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、他の樹脂の加水分解を促進する為の用途に有用な共重合体及びその製造方法、並びにその共重合体を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン等に代表される樹脂は、自然環境下や生体内で水分や酵素により分解される生分解性樹脂として、フィルムや繊維などの形状で様々な用途に利用されている。

[0003] 例えばポリ乳酸は、加工性が良く成形品の機械的強度が優れているので、使い捨ての容器、包装材等の用途に利用されている。しかし、コンポスト以外の条件下（例えば、海水中、土中）での分解速度が比較的遅いので、数ヶ月内で分解消滅して欲しい用途には使いにくい。また、ポリ乳酸を徐放性製剤に使用した場合、ポリ乳酸は体内での分解速度が遅く、薬剤を放出した後に長く体内に残存する。したがって、比較的短期間で薬剤を徐放する製剤へのニーズに十分に対応できない。

[0004] すなわち、生分解性樹脂は、用途によってはその分解性が必ずしも充分ではないのである。したがって、近年は、その加水分解を促進して分解性を高める為の添加剤の検討が行われている。そのような目的の下、例えば特許文献1には、ポリアミノ酸由来の親水性セグメントと分解性ポリマーからなる疎水性セグメントを有するブロック又はグラフト共重合体が開示されている。特許文献2には、アミノ酸を除く多価カルボン酸に由来する構成単位とヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位を有する共重合体が開示されている。特許文献3には、多価カルボン酸に由来する構成単位とヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位を有する共重合体が開示されている。

[0005] このようなタイプの共重合体として、さらに特許文献4には、コハク酸イミド単位とヒドロキシカルボン酸単位とを併せ持つ共重合体が開示され、非

特許文献 1 には、アスパラギン酸とラクチドから得られる新規な共重合体が開示され、非特許文献 2 には、アスパラギン酸－乳酸共重合体を直接熔融重縮合により合成する新規な方法が開示され、非特許文献 3 には、アスパラギン酸と乳酸又はグリコール酸との共重合体を特定の触媒を用いて合成する方法が開示されている。

[0006] しかしながら、本発明者らが検討を重ねた結果、従来の何れの共重合体においても加水分解を促進する性能及び保存安定性にはまだ改善の余地があることが判明した。例えば特許文献 1 及び 4 や非特許文献 1 及び 2 に記載の具体的な重合条件では共重合体の分子鎖のブロック性が高くなってしまいうので、その分、加水分解促進効果が低くなる。非特許文献 3 に記載の共重合体は、アスパラギン酸に対する乳酸又はグリコール酸の量が少ないので、その分、生分解性樹脂との相溶性が低くなる。特許文献 2 に記載の共重合体は、アミノ酸を除く多価カルボン酸（リンゴ酸、クエン酸等）を用いて得たものなのでガラス転移温度が低く保存安定性に問題がある。特許文献 3 の調製例に記載の共重合体には、分子量が低いためガラス転移温度が低く保存安定性が悪い等の問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開 2 0 0 0－3 4 5 0 3 3 号公報
特許文献2：国際公開第 2 0 1 2／1 3 7 6 8 1 号
特許文献3：国際公開第 2 0 1 4／0 3 8 6 0 8 号
特許文献4：特開 2 0 0 0－1 5 9 8 8 8 号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Hosei Shinoda et al, "Synthesis and Characterization of Amphiphilic Biodegradable Copolymer, Poly(aspartic acid-co-lactic acid)", Macromol. Biosci. 2003, 3, p34-43
非特許文献2：Rui-Rong Ye et al, "Synthesis of Biodegradable Material Poly(lactic acid-co-aspartic acid) via Direct Melt Polycondensation a

nd Its Characterization”, J. Appl. Polym. Sci. 2011, 121, p3662-3668
 非特許文献3: Ganpat L. Jain et al, Synthesis and Characterization of
 Random Copolymers of Aspartic Acid with Lactic Acid and Glycolic Acid
 ”, Macromol. Chem., 1981, 182, p2557-2561

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、以上のような従来技術の課題を解決すべくなされたものである。
 。すなわち本発明の目的は、保存安定性に優れ、他の樹脂（生分解性樹脂など）との相溶性が良好であり、かつ他の樹脂の加水分解を促進する性能に優れる共重合体及びその製造方法、並びにその共重合体を含む樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の事項により特定される。

[1] ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位（X）と、アミノ基含有多価カルボン酸に由来する構成単位（Y）とを有する非水溶性の共重合体であって、

構成単位（X）と構成単位（Y）とのモル比（X/Y）が、 $2/1 \leq (X/Y) < 8/1$ であり、

下記式（1）で表される構成単位（Y）のアミド結合割合が、下記式（2-1）～（2-3）の範囲内にある共重合体。

$$\text{アミド結合割合（\%）} = A / A_{sp} \times 100 \quad \cdots (1)$$

（式中、Aは重ジメチルホルムアミド中で測定した¹H-NMRスペクトルより算出される構成単位（Y）中のアミド結合のモル数であり、A_{sp}は共重合体中の構成単位（Y）のモル数である。）

[$2/1 \leq (X/Y) < 4/1$ の場合]

$$\text{アミド結合割合（\%）} \geq 25 \quad \cdots (2-1)$$

[$4/1 \leq (X/Y) \leq 6.5/1$ の場合]

$$\text{アミド結合割合（\%）} \geq 30 \quad \cdots (2-2)$$

[6.5/1 < (X/Y) < 8/1 の場合]

アミド結合割合 (%) $\geq 50 \dots (2-3)$

[0011] [2] ジメチルアセトアミドを溶離液としたサイズ排除クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量が、8000以上、50000以下である
[1] に記載の共重合体。

[3] ジメチルアセトアミド中におけるインヘレント粘度が0.05 dl/g以上、0.20 dl/g以下である [1] に記載の共重合体。

[4] 酸価が0.2 mmol/g以上、2.5 mmol/g以下である [1] に記載の共重合体。

[5] ガラス転移温度が40℃以上であり、実質的に融点を持たない非晶性である [1] に記載の共重合体。

[0012] [6] [1] に記載の共重合体を製造する為の方法であって、ヒドロキシカルボン酸とアミノ基含有多価カルボン酸とを直接脱水縮合することにより重合する工程を有する共重合体の製造方法。

[7] アミノ基含有多価カルボン酸が溶解するまでは、170℃以下の反応温度で重合する [6] に記載の共重合体の製造方法。

[8] 100 mmHg以下の反応圧力で重合する [6] に記載の共重合体の製造方法。

[9] 触媒を用いて重合する [6] に記載の共重合体の製造方法。

[10] スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び有機酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上の触媒を用いて重合する [9] に記載の共重合体の製造方法。

[0013] [11] [1] に記載の共重合体 (A) と、

ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボート系樹脂及び分解性樹脂からなる群より選ばれる樹脂 (B) とを含有し、

共重合体 (A) と樹脂 (B) の質量比 (A/B) が1/99～50/50である樹脂組成物。

[12] 樹脂(B)が、分解性樹脂である[11]に記載の樹脂組成物。

[13] 分解性樹脂が、脂肪族ポリエステルである[12]に記載の樹脂組成物。

[14] 共重合体(A)のジメチルアセトアミド中における還元粘度が0.05以上、0.20以下である[11]に記載の樹脂組成物。

[0014] [15] ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボート系樹脂及び分解性樹脂からなる群より選ばれる重量平均分子量3000以上50万以下の樹脂(B)に対して、共重合体(A)と樹脂(B)の質量比(A/B)が1/99~50/50となるように[1]に記載の共重合体(A)を混合することにより樹脂(B)の加水分解を促進する方法。

[16] 樹脂(B)が、脂肪族ポリエステルである[15]に記載の方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、保存安定性に優れ、他の樹脂(生分解性樹脂など)との相溶性が良好であり、かつ他の樹脂の加水分解を促進する性能に優れる共重合体を得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例及び比較例の各共重合体中のアスパラギン酸割合とアミド結合割合との関係を示すグラフである。

[図2]実施例及び比較例の加水分解促進性試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] <共重合体(A)>

本発明の共重合体(A)は、ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位(X)と、アミノ基含有多価カルボン酸に由来する構成単位(Y)とを有する非水溶性の共重合体である。

[0018] 本発明において「非水溶性」とは、常温(23℃)において重合体を水に投入し、これを十分攪拌しても実質的に重合体の水に溶解しないことを意味する。具体的には目視観察により、投入直後の水中の重合体粉末の状態と、

十分攪拌した後の水中の重合体粉末の状態との間で何ら変化が認められないことにより、その重合体が「非水溶性」であると当業者は容易に判断できる。なお、先に説明した特許文献4には、共重合体中のイミド環を加水分解してカルボキシル基を生成し、これにより水溶性とした共重合体も記載されているが、このような水溶性の共重合体はガラス転移温度が低いため保存安定性が悪く、また他の樹脂（生分解性樹脂など）との混練時に著しく分子量が低下するなどの問題がある。一方、本発明の共重合体（A）は非水溶性なので、そのような問題は生じない。

[0019] 本発明の共重合体（A）は、ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位（X）と、アミノ基含有多価カルボン酸に由来する構成単位（Y）とのモル比（ X/Y ）が、 $2/1 \leq (X/Y) < 8/1$ であり、下記式（1）で表される構成単位（Y）のアミド結合割合が、下記式（2-1）～（2-3）の範囲内にある。

$$\text{アミド結合割合 (\%)} = A / A_{sp} \times 100 \quad \dots (1)$$

（式中、Aは重ジメチルホルムアミド中で測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより算出される構成単位（Y）中のアミド結合のモル数であり、 A_{sp} は共重合体中の構成単位（Y）のモル数である。）

[0020] $[2/1 \leq (X/Y) < 4/1 \text{ の場合}]$

$$\text{アミド結合割合 (\%)} \geq 25 \quad \dots (2-1)$$

$[4/1 \leq (X/Y) \leq 6.5/1 \text{ の場合}]$

$$\text{アミド結合割合 (\%)} \geq 30 \quad \dots (2-2)$$

$[6.5/1 < (X/Y) < 8/1 \text{ の場合}]$

$$\text{アミド結合割合 (\%)} \geq 50 \quad \dots (2-3)$$

このアミド結合割合（%）は、核磁気共鳴装置を用いて得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した値である。

[0021] アミド結合割合は、共重合体（A）中の長鎖分岐構造の量の指標となる。例えば、アミド結合割合が高い場合は、共重合体（A）中のヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位（X）とアミノ基含有多価カルボン酸に由来する

構成単位（Y）が直接アミド結合している箇所が多いことを意味する。そして、アミド結合部分では必然的に分岐構造が生成し、その分岐構造の末端にカルボキシル基が存在することになる。すなわち、分子鎖中の構成単位（X）と構成単位（Y）の交互性が高い（ブロック性が低い）場合は分岐構造が多くなり、それに伴い分子鎖末端にカルボキシル基が多く存在することになるのである。

[0022] したがって、アミド結合割合が高ければ、共重合体（A）の分子鎖末端にカルボキシル基が多く存在することになり、他の樹脂の加水分解を促進する性能が向上する。

[0023] さらに、アミド結合割合が高ければ、構成単位（X）と構成単位（Y）の交互性が高く（ブロック性が低く）なるので、従来のブロック性の高い共重合体と比較して、他の樹脂（生分解性樹脂など）との相溶性が高くなり、その結果として加水分解を促進する性能が向上する。

[0024] また、アミド結合割合が高ければ、分子間の水素結合により共重合体のガラス転移温度が高くなり、例えば倉庫など高温となる場所での保存安定性（耐ブロッキング性など）が向上する。この効果は、特に前記式（2-2）の $[4/1 \leq (X/Y) \leq 6.5/1]$ の場合に有効である。このようなモル比（X/Y）の共重合体（A）は本来のガラス転移温度が低い傾向にあるので、水素結合の作用によりガラス転移温度を高める必要性が高いからである。

[0025] 構成単位（X）はヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位であれば良く、特に限定されない。ヒドロキシカルボン酸の価数（ヒドロキシ基の数）は、好ましくは1～4、より好ましくは1～2、最も好ましくは1である。特に、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシカプリン酸等の α -ヒドロキシカルボン酸；ラクタイド、グリコリライド、 γ -ジオキサノン、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン又は ϵ -カプロラクトンに由来する構成単位が好ましく、乳酸又はラクタイドに由来する構成単位がより好ましい。これら構成単位（X）は1種単独で又は2種以上を有して

いても良い。例えばラクタイドは乳酸の環状二量体、グリコリライドはグリコール酸の環状二量体であるが、それらは重合時に開環してヒドロキシカルボン酸として反応する。したがって、それら環状二量体を原料として使用した構成単位もまたヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位である。

[0026] 構成単位（Y）はアミノ基含有多価カルボン酸に由来する構成単位であれば良く、特に限定されない。アミノ基含有多価カルボン酸の価数（カルボキシル基の数）は、好ましくは2～4、より好ましくは2～3、最も好ましくは2である。特に、アスパラギン酸、グルタミン酸又はアミノジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。構成単位（Y）はイミド環等の環構造を形成していてもよく、該環構造が開環していてもよく、またはこれらが混在していてもよい。これら構成単位（Y）は1種単独で又は2種以上を有していても良い。

[0027] 共重合体（A）中には、構成単位（X）及び構成単位（Y）以外の構成単位が存在していてもよい。ただし、その量は共重合体（A）の性質を大きく損なわない程度であることが必要である。かかる点から、その量は共重合体（A）全体の構成単位100モル%中、0～20モル%であることが望ましい。

[0028] 本発明の共重合体（A）の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは8000～50000 g/mol、より好ましくは10000～30000 g/mol、特に好ましくは12000～25000 g/molである。このM_wは、後述するジメチルアセトアミドを溶離液として用いたサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により、標準ポリスチレンを用いて測定した値である。SECにより得られる重量平均分子量は、用いる溶離液、カラム、相对比较用の標準試料などの違いなど、条件により大きく異なることがよく知られている。本発明の共重合体（A）の重量平均分子量は、後述する実施例に示した条件でジメチルアセトアミドを溶離液として用いた場合の測定値である。一方、例えば特許文献3ではクロロホルムを溶離液として用いた場合の測定値が開示されている。そこで、本発明との比較を容易にするために、後

述する実施例においてはクロロホルムを溶離液とした場合の特定の共重合体の重量平均分子量をも測定し、両測定値の相関関係を調べた。

[0029] 本発明の共重合体（A）のジメチルアセトアミド中におけるインヘレント粘度は、好ましくは 0.05 dl/g 以上、 0.20 dl/g 以下、より好ましくは 0.08 dl/g 以上、 0.15 dl/g 以下である。このインヘレント粘度は、特定濃度の試料ジメチルアセトアミド溶液を調製し、ウベローテ粘度管を用いて測定した値である。

[0030] 本発明の共重合体（A）の酸価は、好ましくは 0.2 mmol/g 以上、 2.5 mmol/g 以下、より好ましくは 0.8 mmol/g 以上、 2.0 mmol/g 以下である。この酸価は、電位差滴定装置を用い、試料約 0.5 g をクロロホルム／メタノール（容積比 $70/30$ ）の混合溶液 30 mL に溶解して測定した値である。先に述べた通り、アミド結合割合が高いと、分岐構造が多くなり、それに伴い分子鎖末端にカルボキシル基が多く存在することになる。その結果、共重合体（A）の酸価は比較的高くなる。そして酸価が高くなることにより、他の樹脂と混合したときの分解促進能が向上する。なお、一般的な直鎖状の重合体では分子量を増加させるに従い（重合度を上げるに従い）酸価は小さくなる。一方、本発明の共重合体（A）は、分岐構造を増加させることで分子量を増加させ、同時に酸価も高くすることも可能である。

[0031] 本発明の共重合体（A）のガラス転移温度は、好ましくは 40°C 以上、より好ましくは $52^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $55^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ であり、実質的に融点を持たない非晶性であることが好ましい。このガラス転移温度および融点は、DSCにより測定した値である。先に述べた通り、本発明の共重合体（A）はアミド結合割合の増加に伴ってガラス転移温度も高くなり、その結果保存安定性（耐ブロッキング性など）が向上する。また非晶性であれば、高温で溶融させる必要もない。なお、ガラス転移温度を高くすることは、特に共重合体（A）中にスクシンイミドブロック構造等の本来的にガラス転移温度を高くする傾向にある構造が少ない場合に有効である。実

質的に融点を持たないとは、具体的には、後述する実施例における条件でDSC測定した場合に融点が観測されないことをいう。

[0032] 本発明の共重合体（A）の製造方法は特に限定されない。例えば、ヒドロキシカルボン酸とアミノ基含有多価カルボン酸を混合し、触媒の存在下又は非存在下で、加熱減圧下にて直接脱水縮合して得ることができる。

[0033] ただし、本発明の共重合体（A）のような構成単位（X）と構成単位（Y）の交互性が高く（ブロック性が低く）分岐構造が多い共重合体を得る為には、特に、アミノ基含有多価カルボン酸が溶解するまでは反応温度を従来法よりも低温に設定することが好ましい。具体的には、その反応温度は好ましくは170℃以下、より好ましくは140℃～160℃である。本発明の共重合体（A）のようなアミド結合割合が高い共重合体を得る為には、各官能基の反応性（反応速度など）を考慮して重合を行うことが重要な点の一つである。本発明者らの知見によれば、例えば、アミノ基含有多価カルボン酸が溶解するまでは反応温度を比較的低温に設定してアミノ基含有多価カルボン酸の特定官能基の反応速度を抑制することにより、交互性が高く（ブロック性が低く）分岐構造が多い共重合体を得られ易い傾向にあることが分かった。ただし、反応温度を170℃以下にすれば必ず本発明の共重合体（A）が得られるという訳ではなく、反応により生成する副生水の脱水速度や、攪拌条件など反応における他の諸条件も適宜考慮することも好ましい。副生水を素早く脱水する具体的な方法としては、反応液と気層部との接触面積を増大させるような反応器の使用、攪拌速度の高速化、攪拌効率の高いマックスブレンド翼などの攪拌羽の使用、反応系内への不活性ガスの吹き込み、共沸溶媒の使用などの方法が挙げられる。なお、アミノ基含有多価カルボン酸が完全に溶解し、脱水反応が十分に進行した後は、170℃を超える高温で加熱しても構わない。これは、完全に溶解した時にはアミノ基含有多価カルボン酸とヒドロキシカルボン酸との反応によりアミド結合が十分生成し、生成したアミド結合の加水分解反応が抑制されるからと推察される。

[0034] 本発明の共重合体（A）の製造の為の重合工程は、重合反応の進行に伴い

生成する水を効率的に除去する目的で、段階的に減圧下にて行うことが好ましい。その圧力は、好ましくは100mmHg以下、より好ましくは100～10mmHgである。また重合の進行に伴い、圧力を段階的にさらに低くすることも好ましい。このような重合条件によって、分岐構造が多くかつ高分子量の共重合体を得られる傾向にある。また、反応時間は、好ましくは10～40時間、より好ましくは15～30時間である。

[0035] 本発明の共重合体（A）の製造の為の重合工程においては、触媒を用いることが反応速度を早くする点、すなわち共重合体（A）を比較的短時間で製造できる点から好ましい。その触媒としては、例えば、スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び有機酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上の触媒が挙げられる。中でも、2価スズ、チタン、有機酸が好ましい。

[0036] 以上説明した本発明の共重合体（A）の用途は限定されないが、他の樹脂の加水分解を促進する為に用いることが好ましい。本発明の共重合体（A）による効果が得られるのであれば、他の樹脂の種類は特に限定されない。

[0037] <樹脂（B）>

樹脂（B）は、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボート系樹脂及び分解性樹脂からなる群より選ばれる樹脂である。本発明の共重合体（A）は、この樹脂（B）の加水分解を促進する為に用いることが特に有効である。

[0038] ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの1種類以上のオレフィンモノマーから合成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

[0039] ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、アクリトニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、1種類以上のスチレン系モノマーから合

成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

[0040] ポリエステル系樹脂の具体例としては、(1) α -ヒドロキシモノカルボン酸類（例えば、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシカプリン酸）、ヒドロキシジカルボン酸類（例えば、リンゴ酸）、ヒドロキシトリカルボン酸類（例えば、クエン酸）などの1種類以上のヒドロキシカルボン酸類から合成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などのポリヒドロキシカルボン酸類；(2) グリコライド、ラクタイド、ベンジルマロラクトナート、マライトベンジルエステル、3-〔(ベンジルオキシカルボニル)メチル]-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンなどの1種類以上のラクチド類から合成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などのポリラクチド類；(3) β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、N-ベンジルオキシカルボニル-L-セリン- β -ラクトンなどの1種類以上のラクトン類から合成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などのポリラクトン類が挙げられる。特に、これらは α -ヒドロキシ酸の環状2量体であるグリコライド、ラクタイドなどとも共重合可能である。

[0041] ポリカーボート系樹脂の具体例としては、ポリオキシメチレン、ポリテレフタル酸ブチレン、ポリテレフタル酸エチレン、ポリフェニレンオキシドなどの1種類以上のモノマーから合成されたホモポリマーまたはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマーから合成されたホモポリマーあるいはコポリマー、その他の任意のモノマーとのコポリマー、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

[0042] 分解性樹脂としては、先に挙げたポリエステル系樹脂(1)～(3)、並びに、ポリ〔1,3-ビス(p-カルボキシフェノキシ)メタン〕、ポリ(テ

レフタル酸－セバシン酸無水物などのポリアンヒドリド類；ポリ（オキシカルボニルオキシエチレン）、スピロオルソポリカーボネートなどの分解性ポリカーボネート類；ポリ〔3,9－ビス（エチリデン－2,4,8,10－テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン－1,6－ヘキサンジオール）〕などのポリオルソエステル類；ポリ－ α －シアノアクリル酸イソブチルなどのポリ－ α －シアノアクリル酸エステル類；例えば、ポリジアミノホスファゼンなどのポリホスファゼン類；その他の分解性樹脂ポリヒドロキシエステル等に代表される微生物生産合成樹脂、前記各種の樹脂にデンプンや変性デンプン、皮粉、微細化セルロース等が挙げられる。

[0043] 以上列挙した種々の樹脂のうち、共重合体（A）と樹脂（B）が分離せず、より均一に混合するという点から、ポリオレフィン系樹類、ポリカーボネート類、分解性樹脂が好ましく、特に分解性樹脂が好ましい。分解性樹脂の中では、共重合体（A）との相溶性の点から、脂肪族ポリエステル類、ポリラクチド類、ポリラクトン類が好ましく、脂肪族ポリエステルがより好ましく、ポリヒドロキシカルボン酸（例えばポリ乳酸、乳酸－グリコール酸共重合体、ポリカプロラクトン）が最も好ましい。

[0044] 本発明において、樹脂（B）の分子量は特に限定されない。ただし、共重合体（A）との混合のし易さを考慮すると、樹脂（B）の重量平均分子量は、好ましくは3000以上、50万以下、より好ましくは1万以上、30万以下である。

[0045] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、本発明の共重合体（A）と、以上説明した樹脂（B）とを含有する組成物である。先に述べたように、共重合体（A）が樹脂（B）の加水分解を好適に促進するので、自然環境下や生体内で水分や酵素により分解される生分解性樹脂組成物として好適である。

[0046] 本発明の樹脂組成物において、共重合体（A）と樹脂（B）の質量比（A／B）は1／99～50／50であり、好ましくは5／95～50／50である。

[0047] 本発明の樹脂組成物中の共重合体（A）のジメチルアセトアミド中における還元粘度は、好ましくは0.05以上、0.20以下、より好ましくは0.08以上、0.15以下である。

[0048] <加水分解促進方法>

本発明の加水分解促進方法は、重量平均分子量3000以上50万以下の樹脂（B）に対して、共重合体（A）と樹脂（B）の質量比（A／B）が1／99～50／50となるように共重合体（A）を混合することにより樹脂（B）の加水分解を促進する方法である。この方法は、以上説明した本発明の樹脂組成物の製造方法であると共に、特に加水分解を促進するという点に着眼した方法の発明でもある。ここでも、樹脂（B）としては、脂肪族ポリエステルが好ましい。

実施例

[0049] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各物性値の測定方法は以下の通りである。

[0050] [構成単位（Y）のアミド結合割合]

濃度が5％（w／v）となるように共重合体を重ジメチルスルホキシドに室温で完全に溶解し、J E O L 社製270MHz核磁気共鳴装置を用いて¹H-NMRスペクトルを測定した。得られたスペクトルから、以下の式で共重合体中のアミド結合割合を算出した。TMSを0ppmとしたとき、以下の範囲でそれぞれ積分強度を算出する。

l a : 9.23 ～ 7.75 ppm

l b : 5.92 ～ 3.84 ppm

l c : 4.38 ～ 4.08 ppm

l d : 2.04 ～ 0.28 ppm

[0051] それぞれの強度比が示す帰属を以下に示す。

l a : アミド由来プロトン

l b : 乳酸及びアスパラギン酸由来のメチン及び乳酸末端ヒドロキシル基

由来のプロトンの総和

I c : 末端乳酸由来のメチンプロトン (乳酸末端ヒドロキシル基と強度が等価)

I d : 乳酸由来のメチル基

これらの強度比より、以下の式によりアミド結合割合を算出する。

$$\text{アミド結合割合 (\%)} = \left[I a / \{ I b - (I d / 3 + I c) \} \right] \times 100$$

[0052] [分子量測定]

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を使用し、5 mM 臭化リチウム及びリン酸を溶解したジメチルアセトアミド (DMAc) を溶離液に用い、共重合体の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) を標準ポリスチレン (分子量 63000、186000、65500、28500、13000、3790、1270) によって作成した3次の標準曲線の相対値として算出した。以下に測定条件を示した。

検出器：島津製 RID-10A、カラム：アジレント・テクノロジー社製 PL gel 5 μm Mixed-C (2本)、カラム温度：40℃、流量：1.0 ml/分、試料濃度：20 mg/mL (注入量 100 μL)

[0053] なお参考までに、上述した DMAc を溶離液とした SEC により測定される Mw と、特許文献 3 に記載のようなクロロホルムを溶離液とした SEC により測定される Mw との相関関係を調べた。具体的には、後述する実施例 1 及び比較例 1 と同一条件で得た共重合体について、両方法に従った Mw を測定した。結果を表 1 に示す。

[0054]

[表1]

DMAc溶離液 の場合のMw	クロロホルム溶離液 の場合のMw
5200	1200
5600	2200
10000	5300
10600	7000
12700	8900
17900	13300

[0055] 表1に示す両測定値の相関関係は、以下の式(i)で表され则认为られる。

$$[\text{クロロホルム溶離液の場合のMw}] = 0.9413 \times [\text{DMAc溶離液の場合のMw}] - 3410 \quad (\text{i})$$

[0056] [インヘレント粘度]

試料濃度4%のジメチルアセトアミド溶液を調製し、ウベローテ粘度管を用いてインヘレント粘度(d l / g)を測定した。

[0057] 上記インヘレント粘度と、DMAcを溶離液としたSECにより測定されるMwとの相関関係は、以下の式(ii)で表される。

$$[\text{Mw}] = 261 \times 10^3 \times [\text{インヘレント粘度}] - 10400 \quad (\text{ii})$$

[0058] [酸価]

共重合体試料約0.5gを精秤し、クロロホルム／メタノール(容積比70／30)の混合溶液30mLに溶解し、京都電子社製自動電位差滴定装置(AT-510)により0.1N水酸化カリウム(2-プロパノール溶液)を滴定液として算出した。

[0059] [ガラス転移温度(Tg)及び融点]

島津製作所社製DSC-50を用い、アルミパンに精秤した共重合体試料を窒素気流下、昇温速度10℃／分で室温から150℃まで昇温した後0℃まで急冷し、再び昇温速度10℃／分で150℃まで昇温したときのガラス転移温度(中間点)及び融点を測定した。

[0060] <実施例1>

攪拌羽、温度計、窒素導入管及びコンデンサーを取り付けたディーンスタークトラップを備え付けた300mLのセパラブルフラスコに、Purac社製90%L-乳酸（HP-90）100.11g及び和光純薬社製アスパラギン酸26.62gを仕込んだ。この乳酸とアスパラギン酸とのモル比は5/1である。さらに、塩化スズ2水和物をスズ濃度が2000ppmとなるよう加え、フラスコ内を窒素置換した。165℃に加熱したオイルバスにフラスコを浸漬し、4時間窒素流通下で脱水した。窒素流通を停止し、内温160℃、100mmHgにて5時間、30mmHgで10時間、10mmHgで2時間、段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0061] <実施例2>

Purac社製90%L-乳酸（HP-90）300.33g及び和光純薬社製アスパラギン酸79.86gを用いた（モル比5/1）こと以外は、実施例1と同様にして共重合体を得た。

[0062] <実施例3>

塩化スズ2水和物を用いなかったこと以外は、実施例2と同様にして共重合体を得た。

[0063] <実施例4>

攪拌羽、温度計、窒素導入管及びコンデンサーを取り付けたディーンスタークトラップを備え付けた500mLの4ツ口フラスコに、Purac社製90%L-乳酸（HP-90）167g及び和光純薬社製アスパラギン酸45gを仕込んだ。この乳酸とアスパラギン酸とのモル比は5/1である。さらに、塩化スズ2水和物をスズ濃度が2000ppmとなるよう加え、フラスコ内を窒素置換した。145℃に加熱したオイルバスにフラスコを浸漬し、13時間窒素流通下で脱水した。窒素流通を停止し、内温140℃、100mmHgにて5時間、30mmHgで11時間、10mmHgで12時間、段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0064] <実施例5>

乳酸とアスパラギン酸のモル比を2/1に変更したこと以外は、実施例1

と同様にして共重合体を得た。

[0065] <実施例 6>

乳酸とアスパラギン酸のモル比を 7.5 / 1 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして共重合体を得た。

[0066] <実施例 7>

攪拌羽、温度計、窒素導入管及びコンデンサーを取り付けたディーンスタークトラップを備え付けた 500 mL のセパラブルフラスコに、Purac 社製 90% L-乳酸 (HP-90) 300.33 g 及び和光純薬社製アスパラギン酸 79.86 g を仕込んだ。この乳酸とアスパラギン酸とのモル比は 5 / 1 である。さらに、オクタン酸スズを 1.9 g 加え、フラスコ内を窒素置換した。窒素流通下、オイルバスにフラスコを浸漬し、1.5 時間かけて 160℃ まで昇温し、攪拌速度 300 回転でさらに 3 時間脱水したところでアスパラギン酸は完全に溶解した。さらに 1 時間窒素気流下で脱水を継続した。この時の脱水量は 88 g であった。その後、窒素流通を停止し、内温 160℃、100 mmHg にて 5 時間、30 mmHg で 10 時間、10 mmHg で 2 時間、段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0067] <実施例 8>

実施例 7 と同様に、セパラブルフラスコに乳酸 300.33 g とアスパラギン酸 79.86 g (モル比 5 / 1) を仕込み、オクタン酸スズを 1.9 g 加えてフラスコ内を窒素置換した。次いで、窒素流通下、オイルバスにフラスコを浸漬し、1.5 時間かけて 150℃ まで昇温し、攪拌速度 100 回転でさらに 3 時間脱水したところでアスパラギン酸は完全に溶解した。さらに 3 時間窒素気流下で脱水を継続した。この時の脱水量は 59 g であった。その後、窒素流通を停止し、実施例 7 と同じ条件で段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0068] <実施例 9>

攪拌羽、温度計、窒素導入管及びコンデンサーを取り付けたディーンスタークトラップを備え付けた 2 L のセパラブルフラスコに、Purac 社製 9

0% L-乳酸 (HP-90) 1802 g 及び和光純薬社製アスパラギン酸 479 g を仕込んだ。この乳酸とアスパラギン酸とのモル比は 5 / 1 である。さらに、オクタン酸スズを 11.4 g 加え、フラスコ内を窒素置換した。窒素流通下、オイルバスにフラスコを浸漬し、1.8 時間かけて 150℃ まで昇温し、攪拌速度 300 回転でさらに 5 時間脱水したところでアスパラギン酸は完全に溶解した。さらに 1 時間窒素気流下で脱水を継続した。この時の脱水量は 390 g であった。その後、窒素流通を停止し、徐々に減圧して 100 mmHg にて 3 時間保持した。この時の積算脱水量は 567 g であった。その後 160℃ に昇温し、30 mmHg で 10 時間、10 mmHg で 4 時間、段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0069] <実施例 10>

実施例 9 と同様に、セパラブルフラスコに乳酸 1802 g とアスパラギン酸 479 g (モル比 5 / 1) を仕込み、オクタン酸スズを 11.4 g 加えてフラスコ内を窒素置換した。次いで、窒素流通下、オイルバスにフラスコを浸漬し、2.5 時間かけて 150℃ まで昇温し、攪拌速度 100 回転でさらに 5 時間脱水したところでアスパラギン酸が完全に溶解した。さらに 1 時間窒素気流下で脱水を継続した。その後、窒素流通を停止し、徐々に減圧して 100 mmHg にて 3 時間保持した。この時の積算脱水量は 543 g であった。その後 180℃ に昇温し、30 mmHg で 10 時間段階的に減圧度を高めて加熱攪拌し、共重合体を得た。すなわち、アスパラギン酸が溶解するまでは低温で反応を行い、その後高温にて重縮合を行った。

[0070] <比較例 1>

攪拌羽、温度計、窒素導入管及びコンデンサーを取り付けたディーンスタークトラップを備え付けた 300 mL のセパラブルフラスコに、Purac 社製 L-ラクチド 72.1 g 及び和光純薬社製アスパラギン酸 26.62 g を仕込んだ。この乳酸 (L-ラクチドから換算) とアスパラギン酸とのモル比は 5 / 1 である。185℃ に加熱したオイルバスにフラスコを浸漬し、8 時間窒素流通下でアスパラギン酸を溶解させた。次いで、内温が 130℃ にな

るまで冷却し、その後オクタン酸スズをスズ濃度が2000ppmとなるよう加え、窒素気流下、内温180℃、常圧で25時間加熱攪拌し、共重合体を得た。

[0071] <比較例2>

反応温度を180℃に変更したこと以外は、実施例3と同様にして共重合体を得た。

[0072] <比較例3>

1500mLのセパラブルフラスコを用いたこと、Purac社製90%L-乳酸（HP-90）1200g及び和光純薬社製アスパラギン酸319.44gを用いた（モル比5/1）こと、及び、反応温度（内温）を180℃に変更したこと以外は、実施例3と同様にして共重合体を得た。

[0073] <比較例4>

乳酸とアスパラギン酸のモル比を2/1に変更したこと以外は、比較例1と同様にして共重合体を得た。

[0074] <比較例5>

乳酸とアスパラギン酸のモル比を7.5/1に変更したこと以外は、比較例1と同様にして共重合体を得た。

[0075] <比較例6>

乳酸とアスパラギン酸のモル比を10/1に変更したこと以外は、比較例1と同様にして共重合体を得た。

[0076] 以上の実施例及び比較例の各共重合体の分析結果を表2に示す。また、実施例及び比較例の各共重合体中のアスパラギン酸割合とアミド結合割合との関係をグラフにして図1に示す。

[0077]

[表2]

	乳酸／ アスパラ ギン酸	アスパラ ギン酸 割合	反応 温度 ℃	Mw g/mol	インヘレ ント粘度 dL/g	アミド 結合 割合	酸価 mmol/g	Tg ℃	融点 ℃
実施例1	5/1	0.167	160	19400	0.110	45%	1.36	62	無
実施例2	5/1	0.167	160	15300	0.099	41%	1.29	59	無
実施例3	5/1	0.167	160	13300	0.090	41%	1.40	58	無
実施例4	5/1	0.167	140	12800	0.087	53%	1.73	60	無
実施例5	2/1	0.333	160	12800	0.086	32%	2.11	82	無
実施例6	7.5/1	0.118	160	24000	0.132	58%	1.12	68	無
実施例7	5/1	0.167	160	17000	0.099	43%	1.34	67	無
実施例8	5/1	0.167	150	18400	0.101	43%	1.26	67	無
実施例9	5/1	0.167	150	18200	0.100	47%	1.30	68	無
実施例10	5/1	0.167	150	24600	0.126	40%	1.14	66	無
比較例1	5/1	0.167	180	18600	0.111	25%	0.90	57	無
比較例2	5/1	0.167	180	15700	0.098	26%	1.10	55	無
比較例3	5/1	0.167	180	11800	0.084	26%	1.27	51	無
比較例4	2/1	0.333	180	17200	0.103	20%	1.30	74	無
比較例5	7.5/1	0.118	180	20500	0.118	45%	1.01	66	無
比較例6	10/1	0.091	180	—	—	52%	0.79	—	無

[0078] 比較例1～6の共重合体は従来法（反応温度180℃）によって製造されたものであるのに対し、実施例1～10の共重合体は、特殊な方法（例えば反応温度140～160℃、攪拌条件などの他の諸条件の調整）によって製造されたものである。その結果、表2及び図1から明らかなように、実施例1～10の共重合体は、同一組成における比較例1～5の共重合体と比較してアミド結合割合が高い。これによりアスパラギン酸含有量が同一かつ同程度の分子量で比較した場合、いずれもTgが向上（耐熱性が向上）している。また実施例1～10の共重合体は、Tgが低くないにもかかわらず酸価が高いので、カルボン酸が分解促進に有効となる分解促進剤等に利用する場合に有用である。

[0079] <Mwの変化に伴うTgの変化>

実施例1及び比較例1の重合反応途中におけるMwの変化に伴うTgの変化を測定した。結果を表3に示す。

[0080]

[表3]

比較例1		実施例1	
Mw g/mol	T _g °C	Mw g/mol	T _g °C
12700	50	10600	52
13000	52	12700	58
17000	55	17900	62

[0081] 表3から分かるように、同程度の分子量の共重合体同士で比較した場合であっても、実施例1のT_gの方が比較例1のT_gよりも高いことが分かる。このような比較的高いT_gは、例えば保存安定性等の性能面において有利である。

[0082] <溶解性試験>

実施例1～10の共重合体約200mgをイオン交換水10mL中へ加え、室温で1時間攪拌し、水への溶解性を調べた。いずれの共重合体も全く溶解しなかった。一方、比較例2の共重合体約5gを、特許文献1を参照して、0.1モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し共重合体中のスクシンイミド部分を開環させた。次いで0.1モル/Lの塩酸で中和し、クロロホルム/メタノール溶媒を添加して塩化ナトリウムを析出させてろ過し、ろ液を真空乾燥および凍結乾燥し、スクシンイミド部分が開環した水溶性化合物を得た。この水溶性化合物のT_gは47.2°Cであった。さらに、水への溶解性を調べたところ溶解度は約12質量%であった。また、室温で大気中に放置しておくとおとつきが生じ、非常に吸湿性が高いものであった。すなわち、特許文献1に記載されるようにイミド結合を開環によりアミド結合へ変換した場合は、アミド結合割合は高くなると予想されるものの水溶性へと変化し、T_gが低下し、吸湿性が高くなる。一方、重合時に既にアミド結合を特定の割合で有する本発明の共重合体は非水溶性であり、T_gも比較的高く、吸湿性が低いので保存安定性に優れる。

[0083] <高温保存安定性試験>

実施例2の共重合体及び比較例2の共重合体の粉体100gをそれぞれア

ルミ袋に密閉し、50℃のオーブン中に1か月間保管した後取り出した。実施例2の共重合体は取り出したのち手で容易にほぐれ、元の粉体の性状となったが、比較例2で得られた共重合体は融着し、全体が一つの塊となってしまった。

[0084] <加水分解促進性試験>

実施例1～6及び比較例1～5の共重合体30質量部、及び、ポリ乳酸（NatureWorks社製、商品名Ingeo6302D）70質量部を、DSM社製マイクロコンパウンダーを用い、180℃、100rpmの条件にて10分間混練し、ストランドを得た。この混練時には、実施例1～6及び比較例1～5の共重合体の分子量低下の差異は認められなかった。次に、得られたストランドを溶融真空プレスして厚み約160μmのシートを製作し、20mm角にカットして試験片とした。

[0085] 20ccのサンプル管に、精秤した試験片（20×20mm）及び脱イオン水8mLを加えて密栓し、60℃の温度で所定時間静置し、その後サンプル管を急冷した。得られた分解液をろ紙（桐山製作所製、商品名 桐山ろ紙No5C）でろ過し、得られた残渣を蒸留水10mLで2回洗浄した。洗浄した残渣を室温にて微量の窒素気流下、重量が恒量となるまで減圧乾燥して秤量し、試験前の重量からの減少率として分解率を算出した。結果を表4に示す。さらに、その結果をグラフにして図2に示す。

[0086]

[表4]

重合体	30重量部ポリ乳酸混合シート			
	60°C,24h 分解率,%	60°C,48h 分解率,%	60°C,72h 分解率,%	60°C,96h 分解率,%
実施例1	7	12	18	22
実施例2	8	13	16	—
実施例3	8	13	17	22
実施例4	10	16	20	—
実施例5	12	18	22	—
実施例6	4	7	15	—
比較例1	5	7	10	—
比較例2	4	8	11	16
比較例3	7	11	14	—
比較例4	3	5	9	—
比較例5	2	4	9	—

[0087] 表4及び図2から明らかなように、アミド結合が多く酸価の高い実施例1～6の共重合体を混合した組成物は、アミド結合が少なく酸価の低い比較例1～5の共重合体混合した組成物と比較して、加水分解による重量減少速度が早かった。これは、アミド結合割合の増加に伴う相溶性の向上及び加水分解の触媒作用を有するカルキシル基含有量が増加して分解が促進されたことによるものと考えられる。

[0088] しかも驚くべきことに、実施例1～6のうち最もアスパラギン酸の割合が低い実施例6（乳酸とアスパラギン酸とのモル比7.5／1、酸価1.12 mmol／g）と、比較例1～5のうち最もアスパラギン酸の割合が高い比較例4（乳酸とアスパラギン酸とのモル比2／1、酸価1.30 mmol／g）とを比べた場合であっても、実施例6の方が比較例4よりも加水分解による重量減少速度が早かった。この事実から、本発明のようなアミド結合割合が特定範囲内である共重合体を用いれば、たとえ共重合体中のアスパラギン酸（アミノ基含有多価カルボン酸）の割合が低くとも、優れた加水分解を発現し得ることを理解できる。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の共重合体（A）と他の樹脂を含む樹脂組成物は、加水分解が促進された生分解性樹脂組成物として、容器、フィルム、繊維などとしての用途、あるいは医薬分野（徐放性医薬）の用途など、様々な用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位（X）と、アミノ基含有多価カルボン酸に由来する構成単位（Y）とを有する非水溶性の共重合体であって、

構成単位（X）と構成単位（Y）とのモル比（X/Y）が、 $2/1 \leq (X/Y) < 8/1$ であり、

下記式（1）で表される構成単位（Y）のアミド結合割合が、下記式（2-1）～（2-3）の範囲内にある共重合体。

$$\text{アミド結合割合（\%）} = A / A_{sp} \times 100 \quad \dots (1)$$

（式中、Aは重ジメチルホルムアミド中で測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより算出される構成単位（Y）中のアミド結合のモル数であり、 A_{sp} は共重合体中の構成単位（Y）のモル数である。）

[$2/1 \leq (X/Y) < 4/1$ の場合]

$$\text{アミド結合割合（\%）} \geq 25 \quad \dots (2-1)$$

[$4/1 \leq (X/Y) \leq 6.5/1$ の場合]

$$\text{アミド結合割合（\%）} \geq 30 \quad \dots (2-2)$$

[$6.5/1 < (X/Y) < 8/1$ の場合]

$$\text{アミド結合割合（\%）} \geq 50 \quad \dots (2-3)$$

[請求項2] ジメチルアセトアミドを溶離液としたサイズ排除クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量が、8000以上、50000以下である請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] ジメチルアセトアミド中におけるインヘレント粘度が 0.05 dl/g 以上、 0.20 dl/g 以下である請求項1に記載の共重合体。

[請求項4] 酸価が 0.2 mmol/g 以上、 2.5 mmol/g 以下である請求項1に記載の共重合体。

[請求項5] ガラス転移温度が 40°C 以上であり、実質的に融点を持たない非晶性である請求項1に記載の共重合体。

[請求項6] 請求項1に記載の共重合体を製造する為の方法であって、ヒドロキ

シカルボン酸とアミノ基含有多価カルボン酸とを直接脱水縮合することにより重合する工程を有する共重合体の製造方法。

[請求項7] アミノ基含有多価カルボン酸が溶解するまでは、 170°C 以下の反応温度で重合する請求項6に記載の共重合体の製造方法。

[請求項8] 100 mmHg 以下の反応圧力で重合する請求項6に記載の共重合体の製造方法。

[請求項9] 触媒を用いて重合する請求項6に記載の共重合体の製造方法。

[請求項10] スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び有機酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上の触媒を用いて重合する請求項9に記載の共重合体の製造方法。

[請求項11] 請求項1に記載の共重合体(A)と、
ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボート系樹脂及び分解性樹脂からなる群より選ばれる樹脂(B)とを含有し、
共重合体(A)と樹脂(B)の質量比(A/B)が $1/99 \sim 50/50$ である樹脂組成物。

[請求項12] 樹脂(B)が分解性樹脂である請求項11に記載の樹脂組成物。

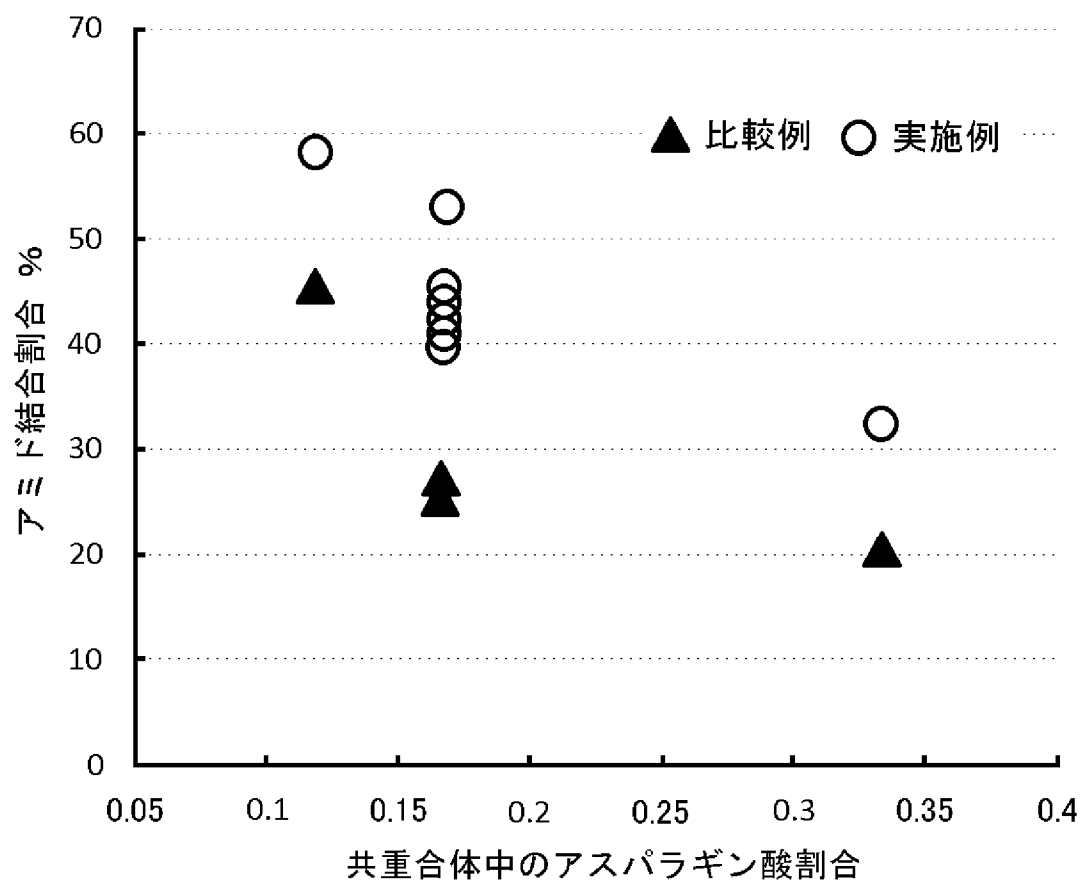
[請求項13] 分解性樹脂が脂肪族ポリエステルである請求項12に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 共重合体(A)のジメチルアセトアミド中における還元粘度が 0.05 以上、 0.20 以下である請求項11に記載の樹脂組成物。

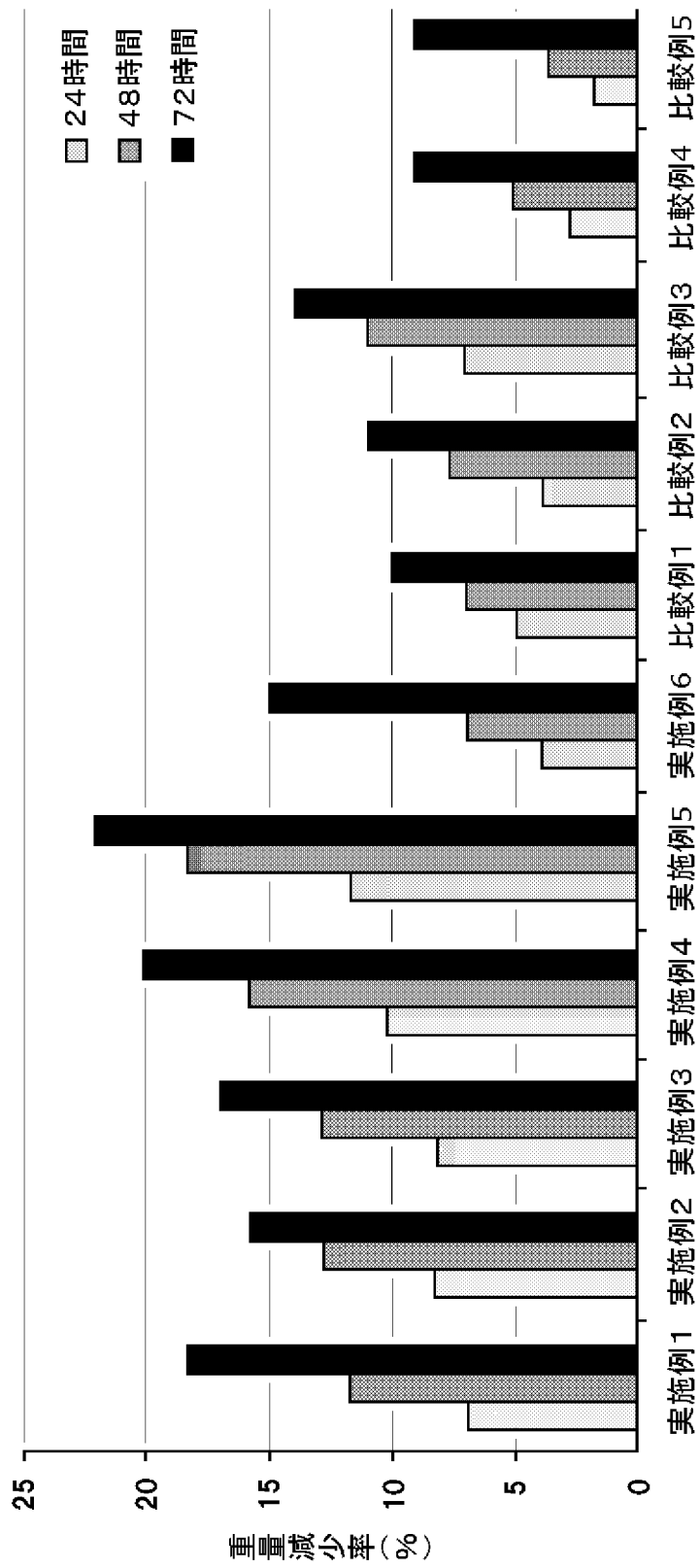
[請求項15] ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボート系樹脂及び分解性樹脂からなる群より選ばれる重量平均分子量 3000 以上 50 万以下の樹脂(B)に対して、共重合体(A)と樹脂(B)の質量比(A/B)が $1/99 \sim 50/50$ となるように請求項1に記載の共重合体(A)を混合することにより樹脂(B)の加水分解を促進する方法。

[請求項16] 樹脂(B)が脂肪族ポリエステルである請求項15に記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/16(2006.01)i, C08G69/10(2006.01)i, C08G69/44(2006.01)i, C08L77/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/16, C08G69/10, C08G69/44, C08L77/04, C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/137681 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0053] to [0065], comparative example 2 & US 2014/0011965 A1 paragraph [0058] & EP 2695915 A1 & CN 103429661 A	1-7, 9-16 8
X	WO 2014/038608 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims 1 to 6; paragraphs [0021], [0044], [0045], [0049] to [0051] & US 2014/0073539 A1 paragraph [0065] & EP 2894197 A1 & CA 2873554 A & CN 104619773 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January 2017 (27.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-024851 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 February 2008 (07.02.2008), claim 1; paragraph [0099] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/16(2006.01)i, C08G69/10(2006.01)i, C08G69/44(2006.01)i, C08L77/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/16, C08G69/10, C08G69/44, C08L77/04, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/137681 A1 (三井化学株式会社) 2012.10.11 [0053] - [0065] 比較例 2 & US 2014/0011965 A1、[0058] & EP 2695915 A1 & CN 103429661 A	1-7、9-16 8
X	WO 2014/038608 A1 (三井化学株式会社) 2014.03.13 請求項 1-6、[0021]、[0044]、[0045]、[0049] - [0051] & US 2014/0073539 A1、[0065] & EP 2894197 A1 & CA 2873554 A & CN 104619773 A	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 英司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4772

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-024851 A (三井化学株式会社) 2008.02.07 請求項 1、[0099] (ファミリーなし)	1-16