



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119403858 A

(43) 申请公布日 2025.02.07

(21) 申请号 202380046572.0

(22) 申请日 2023.06.14

(30) 优先权数据

2022-095696 2022.06.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022009 2023.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243648 JA 2023.12.21

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 高井顺矢 福原忠仁 佐近和树

小西启之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

C08G 63/60 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

嵌段共聚物

(57) 摘要

一种嵌段共聚物,其含有以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B),所述聚酯单元(b)含有来自脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的单元,所述脂肪族二醇(b1)是具有烷基作为支链的碳数为5以上且9以下的脂肪族二醇,所述脂肪族二羧酸(b2)的碳数为5以上且12以下,所述嵌段共聚物的数均分子量超过10,000。

1. 一种嵌段共聚物,其含有以聚乳酸单元a为主成分的嵌段结构单元A和以聚酯单元b为主成分的嵌段结构单元B,

所述聚酯单元b含有来自脂肪族二醇b1和脂肪族二羧酸b2的单元,所述脂肪族二醇b1是具有烷基作为支链的碳数为5以上且9以下的脂肪族二醇,所述脂肪族二羧酸b2的碳数为5以上且12以下,以及,

所述嵌段共聚物的数均分子量超过10,000。

2. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中,

相对所述嵌段结构单元A和所述嵌段结构单元B的合计100质量%,所述嵌段结构单元A的含量为5质量%以上且95质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的嵌段共聚物,其中,

所述脂肪族二醇b1的主链的两末端具有羟基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的嵌段共聚物,其中,

所述脂肪族二醇b1为3-甲基-1,5-戊二醇。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的嵌段共聚物,其中,

所述脂肪族二羧酸b2为己二酸。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的嵌段共聚物,其中,

所述嵌段结构单元A包含来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的嵌段共聚物,其中,

所述嵌段共聚物的熔点为125°C以上且不足185°C。

嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及生物降解性、抗水解性、以及操作性优异的嵌段共聚物。

背景技术

[0002] 从环境保护的观点出发,与生物塑料相关的开发盛行。作为生物塑料的聚乳酸,以通过光合成生产的来自玉米等植物的可再生资源为原料,有望在广大领域内被使用。

[0003] 然而,众所周知:聚乳酸与石油系塑料相比更脆,粘性、柔软性、耐冲击性、以及耐热性等较差,且容易发生水解。因此,聚乳酸作为树脂材料的使用有时受到限制。作为改善聚乳酸的缺点的尝试,研究了例如:将具有各种特征的聚酯与聚乳酸共聚的技术、添加扩链剂以及填料等添加剂制成组合物的技术(例如,参照专利文献1~4)、利用聚乳酸的立构复合物的技术(例如,参照专利文献5)。

[0004] 此外,也进行了利用包含聚乳酸的组合物的用途的研究。例如公开了充分满足粘合特性、使用了生物降解性原料的粘合剂组合物(例如参照专利文献6)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开平9—100344号公报

[0008] 专利文献2:特开2004—231772号公报

[0009] 专利文献3:特开2005—330318号公报

[0010] 专利文献4:特开2007—269842号公报

[0011] 专利文献5:特开2011—153275号公报

[0012] 专利文献6:特开2021—169586号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 可以推测专利文献1~6所记载的含有聚乳酸的树脂或树脂组合物具有一定程度的生物降解性。在此,生物降解性是指被微生物等生物最终分解为水和二氧化碳的性质,众所周知含有聚乳酸的树脂在堆肥中表现出生物降解性。然而,由于环境意识的提高,要求在更大范围内表现出生物降解性。

[0015] 另外,在由树脂材料形成的最终制品中,为了抑制经年劣化的进行,需要具有抗水解性。因此,生物塑料有必要根据用途而兼具生物降解性和抗水解性两者。

[0016] 进一步优选生物塑料作为树脂材料容易处理。

[0017] 因此,本发明的课题在于:提供在活性污泥中以及堆肥中的生物降解性、抗水解性和操作性优异的嵌段共聚物。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 为了解决上述课题而进行了深入研究的结果,本发明的发明人们想到了下述本发明,并发现其能够解决该课题。

[0020] 即,本发明如下所述。

[0021] [1]一种嵌段共聚物,

[0022] 其含有以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)、和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B),

[0023] 上述聚酯单元(b)含有来自脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的单元,上述脂肪族二醇(b1)是具有烷基作为支链的碳数为5以上且9以下的脂肪族二醇,上述脂肪族二羧酸(b2)的碳数为5以上且12以下,以及,

[0024] 上述嵌段共聚物的数均分子量超过10,000。

[0025] [2]根据[1]记载的嵌段共聚物,其中,

[0026] 相对上述嵌段结构单元(A)和上述嵌段结构单元(B)的合计100质量%,上述嵌段结构单元(A)的含量为5质量%以上且95质量%以下。

[0027] [3]根据[1]或[2]记载的嵌段共聚物,其中,

[0028] 上述脂肪族二醇(b1)的主链的两末端具有羟基。

[0029] [4]根据[1]~[3]中任一项记载的嵌段共聚物,其中,

[0030] 上述脂肪族二醇(b1)为3-甲基-1,5-戊二醇。

[0031] [5]根据[1]~[4]中任一项记载的嵌段共聚物,其中,

[0032] 上述脂肪族二羧酸(b2)为己二酸。

[0033] [6]根据[1]~[5]中任一项记载的嵌段共聚物,其中,

[0034] 上述嵌段结构单元(A)包含来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元。

[0035] [7]根据[1]~[6]中任一项记载的嵌段共聚物,其中,

[0036] 上述嵌段共聚物的熔点为125°C以上且不足185°C。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够提供活性污泥中以及堆肥中的生物降解性、抗水解性、以及操作性优异的嵌段共聚物。

具体实施方式

[0039] 以下,基于本发明的实施方式的一例进行说明。但以下示出的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的示例,本发明并不限定于以下的记载。

[0040] 在本说明书中,虽然示出了实施方式的优选方式,但将各个优选方式组合2个以上而得的方式也为优选方式。关于以数值范围表示的事项,存在多个数值范围的情况下,可以选择性地组合它们下限值和上限值从而作为优选方式。另外,存在“XX~YY”数值范围的记载的情况下,表示“XX以上且YY以下”。

[0041] 在本说明书中,“~单元”(在此“~”表示聚合物)表示“来自于~的结构单元”。例如“聚乳酸单元”表示“来自于聚乳酸的结构单元”,“聚酯单元”表示“来自于聚酯的结构单元”。

[0042] 在本说明书中,聚合物的“主链”在没有特殊说明的情况下,表示聚合物分子中最长的分子链。另外,“支链”表示分子中的主链以外的分子链。

[0043] 在本发明中,“固体状”表示在常温(23°C)且无加压的状态下没有流动性。

[0044] 本实施方式的嵌段共聚物含有以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B),且数均分子量超过10,000。

[0045] 本发明的发明人们针对用于赋予嵌段共聚物宽范围的生物降解性、优异的抗水解性、以及操作性的处理方案进行了各种研究。其结果,本发明的发明人们发现:包含嵌段结构单元(A)和嵌段结构单元(B)是用于使堆肥中乃至活性污泥中具有生物降解性并实现优异的抗水解性的有效的处理方案。此外发现:嵌段共聚物的数均分子量在特定的数值范围内的话,会成为固体状而操作性优异,而且抗水解性也优异。

[0046] 聚酯单元(b)的特征在于:含有来自于脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的单元,脂肪族二醇(b1)为具有烷基作为支链的碳数5以上且9以下的脂肪族二醇,脂肪族二羧酸(b2)的碳数为5以上且12以下。

[0047] 通过上述特征推测,嵌段结构单元(B)容易成为非晶性聚合物,因此在进行生物降解时,微生物容易进入聚合物结构,宽范围的生物降解性优异。另外,可认为脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,由此抗水解性提高。另一方面,嵌段结构单元(B)不是非晶性聚合物的情况下,可认为微生物难以进入聚合物结构,结果难以进行生物降解,无法获得本发明的效果。然而,嵌段结构单元(B)为非晶性聚合物只是影响生物降解性以及水解性的一个因素。这是因为可认为:通过复合微生物是否将非晶性结构认作食物、酶或微生物是否容易接近、主链的空间位阻、熔点、结晶化度等各种因素来进行生物降解以及水解。因此,并非只要是非晶性聚合物就能够获得本发明的效果。此外,通过具有上述聚酯单元(b)能够实现处于相反关系的宽范围的生物降解性和优异的抗水解性两者的理由尚未确定。

[0048] [嵌段结构单元(A)]

[0049] 〈聚乳酸单元(a)〉

[0050] 嵌段结构单元(A)以聚乳酸单元(a)为主成分。

[0051] 上述“主成分”表示构成嵌段结构单元(A)的单元中含有比例最高的单元。优选上述“主成分”为构成嵌段结构单元(A)的单元中以质量百分率计含有比例最高的单元。

[0052] 嵌段结构单元(A)中的聚乳酸单元(a)的含有比例优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。另外,嵌段结构单元(A)中包含的聚乳酸单元(a)的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0053] 构成聚乳酸单元(a)的聚乳酸可以通过乳酸的直接缩合法进行制备,也可以通过丙交酯的开环聚合法进行制备。作为上述乳酸,例如可以使用选自L-乳酸、D-乳酸、以及DL-乳酸中的至少一种。作为上述丙交酯,例如可以使用选自L-丙交酯、D-丙交酯、DL-丙交酯、以及meso-丙交酯中的至少一种。

[0054] 另外,聚乳酸可以使用聚L-乳酸、聚D-乳酸、聚DL-乳酸、通过混合聚L-乳酸和聚D-乳酸而得到的立构复合聚乳酸。从成本、原料的获得性以及嵌段共聚物的操作性的观点出发,聚乳酸优选聚L-乳酸、聚D-乳酸、以及聚DL-乳酸,更优选聚L-乳酸以及聚D-乳酸。

[0055] 另一方面,从合成的成本、复杂性、以及嵌段共聚物的加工性的观点出发,聚乳酸优选不为立构复合聚乳酸。

[0056] 从更加优异的生物降解性以及抗水解性的观点出发,嵌段结构单元(A)优选包含

70质量%以上来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元,更优选包含80质量%以上,进一步优选包含90质量%以上。例如,嵌段结构单元(A)由来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元构成、即来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元为100质量%的技术方案,是优选的实施方式的一个例子。

[0057] 〈聚乳酸单元(a)以外的单元(a')〉

[0058] 嵌段结构单元(A)可以含有聚乳酸单元(a)以外的单元(a'),也可以不含。

[0059] 作为构成单元(a')的单体,在不损害本发明的效果的范围内不做特别限定。

[0060] 嵌段结构单元(A)中的单元(a')的含有比例优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下,更进一步优选为10质量%以下。

[0061] 〈嵌段结构单元(A)的数均分子量〉

[0062] 嵌段结构单元(A)的数均分子量优选为1,000~100,000,更优选为5,000~25,000,进一步优选为8,200~15,000。若在上述数值范围内,则能发挥更加优异的抗水解性。

[0063] 需要说明的是,嵌段共聚物具有多个嵌段结构单元(A)的情况下,嵌段结构单元(A)的数均分子量表示所有嵌段的合计。

[0064] 嵌段结构单元(A)的数均分子量可以从后述的嵌段共聚物的数均分子量和嵌段结构单元(A)的质量含有率求得。

[0065] 嵌段结构单元(A)的数均分子量例如可以通过调节聚乳酸的聚合条件等进行变更。

[0066] [嵌段结构单元(B)]

[0067] 嵌段结构单元(B)以聚酯单元(b)为主成分。

[0068] 上述“主成分”表示构成嵌段结构单元(B)的单元之中含有比例最高的单元。优选上述“主成分”为构成嵌段结构单元(B)的单元之中以质量百分率计含有比例最高的单元。

[0069] 嵌段结构单元(B)中的聚酯单元(b)的含有比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,特别优选为90质量%以上,也可以含有100质量%。另外,嵌段结构单元(B)所含的聚酯单元(b)的含有比例的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0070] 聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的单元。具体而言,聚酯单元(b)含有来自于使脂肪族二醇(b1)与脂肪族二羧酸(b2)反应而得的聚酯的单元。聚酯单元(b)可以含有来自于脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)以外的单体的单元,也可以不含。

[0071] 作为脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)以外的单体,在不损害本发明的效果的范围内不做特别限定。

[0072] 聚酯单元(b)中的脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的总量优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为99摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0073] 〈脂肪族二醇(b1)〉

[0074] 脂肪族二醇(b1)是具有烷基作为支链的碳数为5以上且9以下的脂肪族二醇。脂肪族二醇具有2个羟基。脂肪族二醇(b1)通常将偕二醇排除在外。优选脂肪族二醇(b1)具有的2个羟基为伯羟基。“伯羟基”是指与伯原子键合的羟基、优选是指与伯碳原子键合的羟基。

[0075] 需要说明的是,上述“碳数”是含有形成上述烷基的碳数的脂肪族二醇(b1)整体的

碳数。

[0076] 脂肪族二醇 (b1) 的“支链”是指从脂肪族二醇 (b1) 中的“主链”分支的部分结构, 优选其末端未与羟基键合。

[0077] 上述脂肪族二醇 (b1) 的“主链”优选是指: 以分子中的2个伯羟基为两末端, 由连接上述2个伯羟基间的多个碳原子构成的分子链的部分结构。因此, 优选上述脂肪族二醇 (b1) 中的2个伯羟基位于上述脂肪族二醇 (b1) 中的“主链”的两末端。换言之, 优选脂肪族二醇 (b1) 在主链的两末端具有羟基。由此, 可以获得: 容易与二羧酸反应、容易制造三嵌段共聚物、并且生物降解性以及抗水解性更加优异的嵌段共聚物。

[0078] 若脂肪族二醇 (b1) 的碳数为4以下则抗水解性存在劣化的风险。另外, 若脂肪族二醇 (b1) 的碳数为10以上则生物降解性存在劣化的风险。

[0079] 脂肪族二醇 (b1) 的碳数优选为6以上且9以下。

[0080] 脂肪族二醇 (b1) 的主链的碳数虽然与支链的碳数相关, 但优选为2以上且8以下, 更优选为3以上, 进一步优选为4以上, 更进一步优选为5以上。

[0081] 脂肪族二醇 (b1) 不具有烷基支链的情况下, 嵌段结构单元 (B) 容易结晶化, 另外, 嵌段结构单元 (B) 的抗水解性存在劣化的风险, 因此嵌段共聚物无法发挥宽范围的生物降解性和优异的抗水解性。

[0082] 另外, 在脂肪族二醇 (b1) 中, 支链的数量优选为1个或2个, 更优选为1个。另外, 支链优选为甲基、乙基、以及丙基的至少一种, 更优选为甲基和乙基的至少一种, 进一步优选为甲基。另外, 脂肪族二醇 (b1) 具有多个支链的情况下, 各个支链可以为相同, 也可以不同。

[0083] 脂肪族二醇 (b1) 可举出例如: 2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,4-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇。脂肪族二醇 (b1) 优选为3-甲基-1,5-戊二醇以及2,4-二乙基-1,5-戊二醇的至少一种, 更优选为3-甲基-1,5-戊二醇。

[0084] 脂肪族二醇 (b1) 可以单独使用一种, 也可以组合使用两种以上。

[0085] 〈脂肪族二羧酸 (b2)〉

[0086] 脂肪族二羧酸 (b2) 的碳数为5以上且12以下。

[0087] 脂肪族二羧酸 (b2) 的碳数若为4以下则抗水解性存在劣化的风险。另外, 若脂肪族二羧酸 (b2) 的碳数为13以上则生物降解性存在劣化的风险。

[0088] 从抗水解性的观点出发, 脂肪族二羧酸 (b2) 的碳数优选为5以上, 更优选为6以上。另外, 从生物降解性的观点出发, 脂肪族二羧酸 (b2) 的碳数优选为10以下, 更优选为8以下。

[0089] 脂肪族二羧酸 (b2) 可举出例如: 戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、癸烷二甲酸。脂肪族二羧酸 (b2) 优选为己二酸、癸二酸, 进一步优选为己二酸。

[0090] 脂肪族二羧酸 (b2) 可以单独使用一种, 也可以组合使用两种以上。

[0091] 〈脂肪族二醇 (b1) 与脂肪族二羧酸 (b2) 的优选组合〉

[0092] 从能够发挥更加优异的生物降解性以及抗水解性的观点出发, 3-甲基-1,5-戊

二醇与己二酸的组合、以及2,4-二乙基-1,5-戊二醇与己二酸的组合是优选的实施方式的一个例子,3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸的组合是更优选的实施方式的一个例子。

[0093] 〈脂肪族二醇 (b1) 与脂肪族二羧酸 (b2) 的比例〉

[0094] 使脂肪族二醇 (b1) 与脂肪族二羧酸 (b2) 反应时的投料摩尔比[脂肪族二醇 (b1)/脂肪族二羧酸 (b2)] 优选为1.4/1 ~ 1/1.4,更优选为1.2/1 ~ 1/1.2。

[0095] 〈聚酯单元 (b) 以外的单元 (b')〉

[0096] 嵌段结构单元 (B) 可以含有聚酯单元 (b) 以外的单元 (b'),也可以不含。

[0097] 作为构成单元 (b') 的单体,在不损害本发明的效果的范围内不做特别限定。

[0098] 嵌段结构单元 (B) 中的单元 (b') 的含有比例优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为15质量%以下,特别优选为10质量%以下。

[0099] 〈嵌段结构单元 (B) 的数均分子量〉

[0100] 嵌段结构单元 (B) 的数均分子量优选为2,500以上,更优选为4,000以上,进一步优选为5,000以上。另外,嵌段结构单元 (B) 的数均分子量优选小于100,000,更优选小于50,000,进一步优选小于40,000,更进一步优选小于36,000,更进一步优选小于25,000,可以小于20,000、也可以小于15,000。

[0101] 若在上述数值范围内,则嵌段共聚物的柔软性和耐冲击性趋于优异。

[0102] 嵌段结构单元 (B) 的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 求得,具体而言能够根据实施例记载的方法进行测定。另外,嵌段结构单元 (B) 的数均分子量也可以从后述的嵌段共聚物的数均分子量和嵌段结构单元 (B) 的质量含有率求得。

[0103] 嵌段结构单元 (B) 的数均分子量例如可以通过调节脂肪族二醇 (b1) 和脂肪族二羧酸 (b2) 的聚合条件等来变更。

[0104] [结构单元比例]

[0105] 相对于嵌段结构单元 (A) 和嵌段结构单元 (B) 的合计100质量%,嵌段结构单元 (A) 的含量优选为5质量%以上95质量%以下。

[0106] 上述嵌段结构单元 (A) 的比例若为5质量%以上,则嵌段共聚物的操作性趋于更加优异。另外,上述嵌段结构单元 (A) 的比例若为95质量%以下,则嵌段共聚物的柔软性和耐冲击性趋于优异。

[0107] 从操作性的观点出发,上述嵌段结构单元 (A) 的比例更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。另外,从柔软性和耐冲击性的观点出发,上述嵌段结构单元 (A) 的比例更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为60质量%以下。

[0108] 嵌段结构单元 (A) 的比例可以通过¹H-NMR求得,具体而言可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0109] 另外,嵌段共聚物中的嵌段结构单元 (A) 和嵌段结构单元 (B) 的含有比例的合计优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上,也可以为100质量%。另外,嵌段共聚物中的嵌段结构单元 (A) 和嵌段结构单元 (B) 的含有比例的合计的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0110] 嵌段共聚物可以含有嵌段结构单元 (A) 和嵌段结构单元 (B) 以外的单元,也可以不

含。

[0111] 作为嵌段结构单元(A)和嵌段结构单元(B)以外的单元,在不损害本发明的效果的范围内不做特殊限定。

[0112] 嵌段共聚物中的嵌段结构单元(A)和嵌段结构单元(B)以外的单元的含有比例优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0113] [嵌段共聚物的数均分子量]

[0114] 嵌段共聚物的数均分子量超过10,000。

[0115] 若嵌段共聚物的数均分子量为10,000以下,则嵌段共聚物成为液状,存在操作性劣化的风险。另外,抗水解性趋于劣化。

[0116] 从操作性和抗水解性的观点出发,嵌段共聚物的数均分子量优选为12,000以上,更优选为15,000以上,进一步优选为18,000以上。

[0117] 从加工性的观点出发,嵌段共聚物的数均分子量优选小于100,000,更优选小于82,000,进一步优选小于60,000,更进一步优选为58,000以下,更进一步优选为44,000以下,更进一步优选为35,000以下,也可以为30,000以下。

[0118] 嵌段共聚物的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得,具体而言可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0119] 嵌段共聚物的数均分子量例如可以通过嵌段结构单元(B)的数均分子量、嵌段结构单元(A)的数均分子量、各嵌段结构单元的数量进行调节。嵌段结构单元(B)的数均分子量例如可以通过调节脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)的聚合条件等进行变更。嵌段结构单元(A)的数均分子量例如可以通过调节聚乳酸的聚合条件等进行变更。

[0120] [嵌段共聚物的结合形式]

[0121] 嵌段共聚物的结合形式优选三嵌段型和二嵌段型,更优选三嵌段型。嵌段共聚物也可以是三嵌段型和二嵌段型的混合物。具体而言,结合形式优选为[嵌段结构单元(A)]-[嵌段结构单元(B)]-[嵌段结构单元(A)]。

[0122] [嵌段共聚物的熔点]

[0123] 嵌段共聚物的熔点优选为125°C以上且小于185°C,更优选为130°C以上且180°C以下,进一步优选为140°C以上且170°C以下。若嵌段共聚物的熔点在上述数值范围内,则操作性、抗水解性、以及生物降解性容易变得更加优异。

[0124] 嵌段共聚物的熔点可以通过差示扫描热量计求得,具体而言可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0125] 〈嵌段共聚物的玻璃化转变温度〉

[0126] 嵌段共聚物的玻璃化转变温度优选为-80°C以上且-15°C以下。若在上述数值范围内,则嵌段共聚物的柔软性和耐冲击性趋于优异。

[0127] 从低温下的耐冲击性等低温特性的观点出发,嵌段共聚物的玻璃化转变温度更优选为-20°C以下,进一步优选为-25°C以下,也可以为-30°C以下,也可以为-40°C以下,也可以为-50°C以下。

[0128] 嵌段共聚物的玻璃化转变温度下限值越低越优选,例如,可以为-75°C以上,也可以为-70°C以上,也可以为-65°C以上,也可以为-60°C以上。

[0129] 嵌段共聚物的玻璃化转变温度可以通过差示扫描热量测定求得,具体而言能够通过通

过实施例记载的方法进行测定。

[0130] (嵌段共聚物的抗水解性)

[0131] 嵌段共聚物的抗水解性例如可以通过下述实施例记载的方式进行评价:以10质量%溶解在三氯甲烷中之后,倒在玻璃板上制作厚度200 μm 的膜,然后将以成为0.15g的重量的方式切出而得的试验样品浸入pH7的50mL的离子交换水中,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下放置,每隔规定的时间测定数均分子量,从而测定数均分子量小于初始数均分子量的90%的时间。对嵌段共聚物的抗水解性虽然没有特别限定,但数均分子量小于初始数均分子量的90%的时间优选为50小时以上,更优选为100小时以上,进一步优选为150小时以上,更进一步优选为200小时以上,特别优选为250小时以上,最优选超过400小时。若嵌段共聚物的抗水解性在上述范围,则例如能够使用嵌段共聚物制造机械特性的长期可靠性优异的制品。

[0132] (嵌段共聚物的堆肥中的生物降解性)

[0133] 嵌段共聚物的堆肥中的生物降解性例如可以通过以ISO14855-2:2018为基准的实施例记载的方法进行测定。嵌段共聚物的堆肥中的生物降解性虽然没有特别限制,但经过15天时的分解率优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上。若嵌段共聚物的堆肥中的生物降解性在上述范围,则例如能够使用嵌段共聚物制造堆肥生物降解性优异的环境负荷小的制品。

[0134] (嵌段共聚物的活性污泥中的生物降解性)

[0135] 嵌段共聚物的活性污泥中的生物降解性例如可以通过基于以ISO14851:2019为基准的方法的实施例记载的方法进行测定。嵌段共聚物的活性污泥中的生物降解性虽然没有特别限制,但经过90天时的分解率优选为5质量%以上。若嵌段共聚物的活性污泥中的生物降解性在上述范围,则例如能够使用嵌段共聚物制造排水处理设施中的生物降解性优异的环境负荷小的制品。

[0136] [嵌段共聚物的制造方法]

[0137] 嵌段共聚物的制造方法可以采用公知的制造方法。

[0138] (1) 嵌段共聚物的公知的制造方法例如可以为:合成构成聚酯单元(b)的聚酯,使该聚酯与丙交酯发生聚合反应的方法。

[0139] 上述聚酯可以通过公知的方法合成。例如,可以使用酯化催化剂(例如,辛酸锡、氯化锡、氧化锡)使脂肪族二醇(b1)和脂肪族二羧酸(b2)反应,合成聚酯。

[0140] 使聚酯与丙交酯发生聚合反应时,优选使用开环聚合催化剂(例如,辛酸锡、氯化锡、氧化锡)。聚合反应例如可举出溶液聚合、熔融聚合、界面缩聚等,均可以设定公知的聚合反应条件。

[0141] (2) 另外,嵌段共聚物的公知的制造方法也可以是例如:分别合成构成聚乳酸单元(a)的聚乳酸和构成聚酯单元(b)的聚酯,并使该聚乳酸与该聚酯反应的方法。

[0142] 聚乳酸可以以公知的方法合成。例如,可以通过直接缩合法使乳酸反应从而合成聚乳酸,也可以通过开环聚合法使丙交酯反应从而合成聚乳酸。

[0143] 使聚乳酸与聚酯发生聚合反应时,优选使用酯化催化剂(例如,辛酸锡、氯化锡、氧化锡)。聚合反应例如可举出溶液聚合、熔融聚合、界面缩聚等,均可以设定公知的聚合反应条件。

[0144] 实施例

- [0145] 以下通过实施例和比较例具体地对本发明进行说明,但本发明不限于于此。
- [0146] 实施例和比较例中使用的化合物如下。
- [0147] 3-甲基-1,5-戊二醇(株式会社可乐丽制)
- [0148] 己二酸(东京化成工业株式会社制)
- [0149] 辛酸锡(东京化成工业株式会社制)
- [0150] 甲苯(岸田化学株式会社制)
- [0151] L-丙交酯(东京化成工业株式会社制)
- [0152] 甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制)
- [0153] 2,4-二乙基-1,5-戊二醇(东京化成工业株式会社制)
- [0154] 2-甲基-1,3-丙二醇(东京化成工业株式会社制)
- [0155] 琥珀酸(东京化成工业株式会社制)
- [0156] 1,4-丁二醇(东京化成工业株式会社制)
- [0157] 实施例和比较例中的嵌段共聚物的物性通过以下的方法进行了测定或评价。
- [0158] (1) 数均分子量(Mn)
- [0159] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯换算求得嵌段共聚物的数均分子量(Mn)。另外,嵌段结构单元(B)的Mn由嵌段共聚物的Mn和嵌段结构单元(B)的质量含有率求得。
- [0160] 〈GPC的测定条件〉
- [0161] 装置:东曹株式会社制GPC装置“HLC-8220”
- [0162] 分离柱:东曹株式会社制“TSKgel SuperMultiporeHZ-M(柱径=4.6mm、柱长=15cm)”(2根串联使用)
- [0163] 洗脱液:四氢呋喃(THF)
- [0164] 洗脱液流量:0.35mL/分
- [0165] 柱温:40°C
- [0166] 检测方法:示差折射率(RI)
- [0167] 注入量:10 μ L
- [0168] 浓度:1mg/1mL(嵌段共聚物/THF)
- [0169] (2) 硬比率(质量%) (以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)的质量含有率)
- [0170] 通过¹H-NMR算出嵌段共聚物的硬比率。基于获得的光谱的来自于聚乳酸单元的5.2ppm附近的信号与来自于以聚酯单元(b)为主成分的结构单元(B)的0.9ppm附近的信号的面积比,算出嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B)的摩尔比。通过将各单体结构单元的分子量乘该摩尔比作为质量比,将以该质量比的合计成为100的方式进行过调整时的嵌段结构单元(A)的质量比作为硬比率。
- [0171] 〈¹H-NMR的测定条件〉
- [0172] 装置:日本电子株式会社制核磁共振装置“JNM-ECX400”
- [0173] 溶剂:氘代氯仿
- [0174] 测定温度:50°C
- [0175] 累积次数:1024次

[0176] 测定条件:升温速度10°C/min

[0177] (3)生物降解性(堆肥)

[0178] 按照以ISO 14855—2:2018为基准的方法测定堆肥中的生物降解性。经过15天时的分解率若为20质量%以上则评价为A、若为10质量%以上且小于20质量%则评价为B、若为5质量%以上且小于10质量%则评价为C、若小于5质量%则评价为D。

[0179] (4)生物降解性(活性污泥)

[0180] 按照以ISO 14851:2019为基准的方法测定活性污泥中的生物降解性。经过90天时的分解率若为5质量%以上则评价为A、若小于5质量%则评价为B。

[0181] (5)操作性

[0182] 嵌段共聚物的常温(23°C)下的性状为固体状的情况评价为A、液状的情况评价为B。

[0183] (6)抗水解性(h)

[0184] 将嵌段共聚物以10质量%溶解在三氯甲烷中之后,倒在玻璃板上制作厚度200 μm 的膜,然后以成为0.15g的重量的方式切出,制成试验样品。将获得的试验样品浸入pH7的50mL的离子交换水,在50°C下放置,每隔规定的时间(具体而言为每50小时)测定数均分子量,基于标绘的近似曲线通过直至数均分子量小于初始的数均分子量的90%为止的经过时间进行评价。

[0185] 需要说明的是,上述经过时间超过400h的情况下,在表1—1以及表1—2中以“>400h”表示。

[0186] (7)熔点(°C)

[0187] 将嵌段共聚物的熔点以JIS K7121:2012记载的方法通过差示扫描热量计进行测定。观测到多个峰的情况下,将来自于最靠高温侧的峰的熔点作为嵌段共聚物的熔点。

[0188] 装置:Mettler Toledo株式会社制 差示扫描热量分析装置“DSC822”

[0189] 测定条件:升温速度10°C/min

[0190] (8)玻璃化转变温度(°C)

[0191] 以JIS K7121:2012记载的方法通过差示扫描热量计测定嵌段共聚物的玻璃化转变温度。

[0192] 装置:Mettler Toledo株式会社制差示扫描热量分析装置“DSC822”

[0193] 测定条件:升温速度10°C/min

[0194] [实施例1]

[0195] 将3—甲基—1,5—戊二醇和己二酸以摩尔比计为3—甲基—1,5—戊二醇/己二酸=1.1/1的方式注入到具备能够蒸馏除去产生的液体的器具和真空泵的烧瓶中,进而添加辛酸锡以使其相对于3—甲基—1,5—戊二醇和己二酸的合计重量为0.1质量%,在氮气氛、常压下、以160°C加热3h、以220°C加热3h,一边将水蒸馏除去,一边进行反应。接着,减压至2,000Pa使之反应3h反应后,减压至80Pa,一边使之反应一边适当确认数均分子量直到数均分子量达到9,500为止,从而合成由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物。反应完成后恢复至常压,将温度冷却至80°C后,加入甲苯使固体成分浓度稀释至40质量%后,将上述的甲苯溶液投入溶液总量的2倍量的甲醇中。舍弃上清液,再次加入与投入的甲苯溶液的量等量的甲醇进行清洗。舍弃上清液,将回收的不溶性成分用真空干燥机在40°C下进

行干燥,由此除去有机挥发成分,获得由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物。通过获得的由结构单元(B')构成的聚合物的¹H-NMR测定,确认两末端的结构主要为来自于3-甲基-1,5-戊二醇的羟基。

[0196] 向经提纯的由结构单元(B')构成的聚合物中再次加入甲苯,以固体成分的浓度成为33质量%的方式进行稀释后,将温度升至140°C,由此蒸馏除去加入的甲苯的重量的10质量%,从而进行了体系内的脱水。

[0197] 其后冷却至80°C,以质量比计为由结构单元(B')构成的聚合物/L-丙交酯=50/50的方式加入由结构单元(B')构成的聚合物和L-丙交酯,进而加入上述蒸馏除去的重量的甲苯,调整至固体成分浓度50质量%。其后,升温至100°C,加入相对于由结构单元(B')构成的聚合物为0.1质量%的辛酸锡,使之反应4h,从而获得了:由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)构成的嵌段共聚物的甲苯溶液。

[0198] 向该溶液加入甲苯,将固体成分浓度稀释至40质量%后,将上述的甲苯溶液投入溶液总量的2倍量的甲醇中而使固体析出。舍弃上清液的甲醇,再次加入与投入的甲苯溶液的量等量的甲醇进行清洗。舍弃甲醇,将回收的固体用真空干燥机在40°C下进行干燥,由此除去有机挥发成分,获得由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)构成的嵌段共聚物。通过获得的嵌段共聚物的¹H-NMR测定确认了:来自于由结构单元(B')构成的聚合物的与羟基两末端相邻的亚甲基的峰消失,主要生成了由[嵌段结构单元(A)]-[嵌段结构单元(B)]-[嵌段结构单元(A)]的结构构成的三嵌段体。

[0199] 对于获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价,结果在表1-1中示出。获得的嵌段共聚物的操作性、生物降解性以及抗水解性良好。

[0200] [实施例2~5]

[0201] 除了通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量、变更使用的L-丙交酯的质量比、将合成时的稀释浓度适当变更为容易处理的浓度以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)构成的嵌段共聚物。

[0202] 对于获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。结果在表1-1中示出。获得的嵌段共聚物的操作性、生物降解性以及抗水解性良好。

[0203] [实施例6]

[0204] 除了使用2,4-二乙基-1,5-戊二醇代替3-甲基-1,5-戊二醇、通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)构成的嵌段共聚物。

[0205] 对于获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。结果在表1-1中示出。获得的嵌段共聚物的操作性、生物降解性以及抗水解性良好。

[0206] [比较例1]

[0207] 除了通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量、变更使用的L-丙交酯的质量比、将合成时的稀释浓度适当

变更为容易处理的浓度以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)构成的嵌段共聚物。

[0208] 对于获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。结果在表1—2中示出。需要说明的是,获得的嵌段共聚物的熔点或许因为数均分子量过低而未被观测到。

[0209] 比较例1中获得的嵌段共聚物为未获得良好的操作性、与实施例相比抗水解性低的结果。可认为该结果的原因是由于嵌段共聚物的数均分子量过低。

[0210] [比较例2]

[0211] 除了使用2—甲基—1,3—丙二醇代替3—甲基—1,5—戊二醇、通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量、将合成时的稀释浓度适当变更为容易处理的浓度以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元为主成分的嵌段结构单元构成的嵌段共聚物。

[0212] 对于获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。评价结果在表1—2中示出。

[0213] 比较例2中获得的嵌段共聚物为与实施例相比抗水解性低的结果。可认为该结果的原因是由于作为原料使用的二醇的碳数小于5。

[0214] [比较例3]

[0215] 除了使用琥珀酸代替己二酸、通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量、将合成时的稀释浓度适当变更为容易处理的浓度以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元为主成分的嵌段结构单元构成的嵌段共聚物。

[0216] 对获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。评价结果在表1—2中示出。

[0217] 比较例3中获得的嵌段共聚物为与实施例相比抗水解性低的结果。可认为该结果的原因是由于作为原料使用的二羧酸的碳数小于5。

[0218] [比较例4]

[0219] 除了使用1,4—丁二醇代替3—甲基—1,5—戊二醇、使用琥珀酸代替己二酸、通过调整由以聚酯单元为主成分的结构单元(B')构成的聚合物的合成时的反应时间从而调整数均分子量、将合成时的稀释浓度适当变更为容易处理的浓度以外,与实施例1同样地,合成了由以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元为主成分的嵌段结构单元构成的嵌段共聚物。

[0220] 对获得的嵌段共聚物,进行了上述的测定和评价。评价结果在表1—2中示出。

[0221] 比较例4中获得的嵌段共聚物为未获得良好的生物降解性、与实施例相比抗水解性低的结果。可认为该结果的原因是由于作为原料使用的二羧酸的碳数小于5、二醇的碳数小于5且不具有烷基支链。

[0222] [表1-1]

[0223]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
结构单元 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-DEPD/AA-PLLA
(B) 的Min	9,500	6,000	9,600	36,550	34,800	10,000
共聚物的Min	19,000	12,000	32,000	43,000	58,000	20,000
硬比率 [质量%]	50	50	70	15	40	50
生物降解性 (堆肥)	A	A	A	A	A	A
生物降解性 (活性污泥)	A	A	A	A	A	A
操作性	A	A	A	A	A	A
抗水解性 [h]	> 400	> 400	> 400	> 400	> 400	350
熔点 [°C]	141	135	157	150	159	142
玻璃化转变温度 [°C]	-56	-58	-59	-57	-57	-55

[0224] [表1-2]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
结构	结构单元 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPDiol/AA-PLLA	PLLA-MPD/SA-PLLA	PLLA-BD/SA-PLLA
	(B) 的Mn	7,600	10,000	20,000	10,000
	共聚物的Mn	9,500	20,000	40,000	20,000
	硬比率 [质量%]	20	50	50	50
评价	生物降解性 [堆肥]	A	A	A	C
	生物降解性 [活性污泥]	A	A	A	B
	操作性	B	A	A	A
	抗水解性 [h]	120	80	220	50
	熔点 [°C]	—	147	155	144
	玻璃化转变温度 [°C]	-59	-47	-38	-32

[0225] 表1—1以及表1—2中的缩写所表示的化合物如下所述。

[0227] PLLA: 聚L-乳酸

[0228] MPD: 3-甲基-1,5-戊二醇

[0229] DEPD: 2,4-二乙基-1,5-戊二醇

[0230] MPDiol: 2-甲基-1,3-丙二醇

[0231] BD: 1,4-丁二醇

[0232] AA: 己二酸

[0233] SA: 琥珀酸

[0234] 如实施例所示, 含有特定的以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)的本实施方式的嵌段共聚物具有良好的生物降解性和抗水解性, 且由于是固体状因而操作性优异。因此, 本实施方式的嵌段共聚物的工业可利用性极高。