(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
2005 年12 月8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/116110 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 63/64 // C08L 101/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009519

(22) 国際出願日: 2005 年5 月25 日 (25.05.2005)

(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2004-160392 2004 年5 月31 日 (31.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (Mitsui Chemicals, Inc.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寺戸 雄二 (TERADO, Yuji) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町３０ 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 和田 勝 (WADA, Masaru) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町３０ 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 浦上 達宣 (URAKAMI, Tatsuhiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2005/116110 A1

(54) **Title:** ALIPHATIC POLYESTER COPOLYMER

(54) 発明の名称: 脂肪族ポリエステル共重合体

(57) **Abstract:** [PROBLEMS] Disclosed is an aliphatic polyester copolymer which is excellent in heat resistance while having practically adequate mechanical properties and melting properties. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Specifically disclosed is an aliphatic polyester copolymer containing an aliphatic polycarbonate unit (a) and an aliphatic polyester unit (b). Also disclosed is a molded body composed of such an aliphatic polyester copolymer.

(57) 要約: [課題] 本発明の課題は、耐熱性に優れ、実用的に十分な機械物性、溶融物性を有する脂肪族ポリエステル共重合体を提供する事にある。[解決手段] 脂肪族ポリカーボネートユニット（ａ）と、脂肪族ポリエステルユニット（ｂ）を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体、および害脂肪族ポリエステル共重合体からなる成形体を提供される。

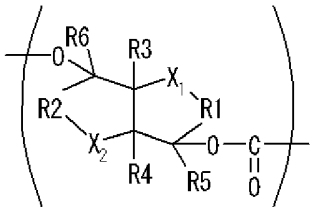
明 細 書

脂肪族ポリエステル共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性に優れた高分子量脂肪族ポリエステル共重合体に関する。詳しくは、一般式(1)

[0002] [化1]



(1)

[0003] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体に関する。

また、本発明は上記脂肪族ポリエステル共重合体からなる成形品、光ディスク用基材、シート、容器に関する。

背景技術

[0004] 近年、環境保護に対する関心が高まってきており、日本においてはグリーン購入法による環境にやさしい材料の購入推進や、容器包装リサイクル法や家電リサイクル法によるプラスチック材料、電化製品のリサイクル推進等はその現われである。このような一連の流れの中で、環境負荷の低い脂肪族ポリエステルや脂肪族ポリカーボネート等のポリマーが注目されている。

脂肪族ポリエステルの一つであるポリ乳酸は、透明性が高く、強靭で、水の存在下では容易に加水分解する特性を有するので、汎用樹脂として使用する場合には廃棄

後に環境を汚染することなく分解するので環境にやさしく、また医療用材料として生体内に留置された場合には医療用材料としての目的達成後に生体に毒性を及ぼすことなく生体内で分解・吸収されるので生体にもやさしい。

しかし、耐熱性という観点からすると、ポリ乳酸は汎用樹脂として使用するには十分であるとは言い難い。それ故、十分に高い耐熱性と分子量を有する、脂肪族ポリエステルや脂肪族ポリカーボネートのホモポリマー、コポリマーの出現が熱望されていた。

[0005] 脂肪族ポリカーボネートの一つとして、非特許文献1にイソソルビドとホスゲンから作られるポリカーボネートが開示されている。これによれば、このポリカーボネートはMw＝3．2万と記載されているが、Mwが3．5万以上の高分子量ポリカーボネートは記載されていない。また、特許文献1には脂肪族環状カーボネートである1，2－O－isopropylidene－D－xylofuranose－3，5－cyclic carbonate（IPXTC）とポリ乳酸のコポリマーに関する記載がある。これによれば、脂肪族ポリカーボネート成分のIPXTCが60mol％含まれるポリ乳酸とのコポリマーはTg＝90℃と記載されている。しかし、IPXTCが60mol％含まれるPLAとIPXTCのコポリマーは重量比に直すとPLA／IPXTC＝18／82（wt％）となり、高価なIPXTCを多量に使用しなければならない。また、IPXTCの添加量を多くすると収率が低下し、得られるコポリマーの分子量も低くなるという問題点もある。

以上の事から、十分に高い耐熱性と分子量を有し、且つ経済的に製造可能な脂肪族のポリマーは知られていない。

特許文献1：US－6093792 5－10ページ

非特許文献1：Journal Fur Praktische Chemie Chemiker－Zeitung（1992），334（4），298—310ページ

発明の開示

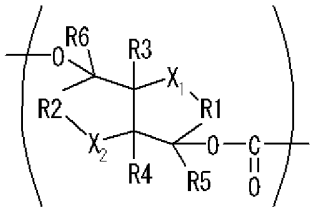
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、耐熱性に優れた高分子量脂肪族ポリエステル共重合体を提供する事にある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上に記した従来技術の問題点に鑑み鋭意検討した結果、一般式（1）

[0008] [化2]



(1)

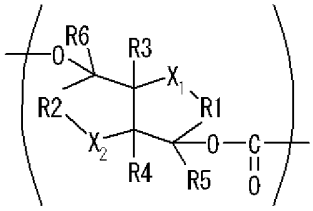
[0009] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体を見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体は、以下の[1]～[11]に記載した事項により特定される。

(1) 一般式(1)

[0011] [化3]



(1)

[0012] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体。

(2) 脂肪族ポリカーボネートユニット(a)がイソソルビドとカーボネート前駆体から製

造されたものに由来する構造である事を特徴とする(1)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(3) 脂肪族ポリエステルユニット(b)が乳酸に由来する構造である事を特徴とする、(1)乃至(2)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(4) 脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と脂肪族ポリエステルユニット(b)の組成比が(a)／(b)＝5／95～50／50重量%である事を特徴とする、(1)乃至(3)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(5) 脂肪族ポリエステル共重合体の重量平均分子量が10,000～500,000である事を特徴とする、(1)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(6) 脂肪族ポリエステル共重合体に含まれる脂肪族ポリエステルユニット(b)と同一の繰り返し構造を有する脂肪族ポリエステルよりもガラス転移温度が高い事を特徴とする(1)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(7) Hazeが5%以下である事を特徴とする、(1)に記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

(8) (1)に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる成形品。

(9) (1)に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる光ディスク用基材。

(10) (1)に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなるシート。

(11) (1)に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる容器。

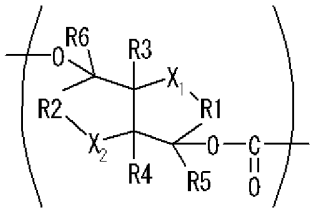
発明の効果

[0013] 式(1)で示される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)からなる本発明の脂肪族ポリエステル共重合体は、優れた耐熱性と実用的に十分な機械物性、溶融物性を有しており、光ディスク用基材、容器や包装材料等へ好適に使用する事ができる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、耐熱性に優れた高分子量脂肪族ポリエステル共重合体に関するものである。詳しくは、一般式(1)

[0015] [化4]



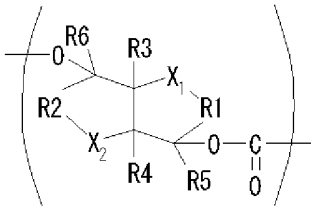
(1)

[0016] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体に関するものである。

[0017] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは、一般式(1)、

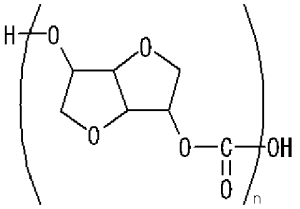
[0018] [化5]



(1)

[0019] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)を含んでなるポリカーボネートが好ましい。中でも、化学式(2)

[0020] [化6]



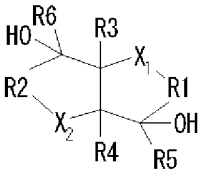
(2)

[0021] で表されるイソソルビドとカーボネート前駆体からなる脂肪族ポリカーボネートが好ま

しい。

[0022] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートの製造方法は特に制限されないが、例えば、一般式(3)、

[0023] [化7]



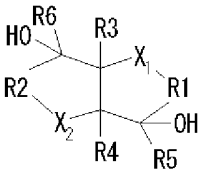
(3)

[0024] (式(3)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される2価アルコールとカーボネート前駆体を反応させる方法がある。

[0025] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートを製造する為に用いる2価アルコールは、一般式(3)

[0026] [化8]



(3)

[0027] (式(3)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表されるものが好ましい。2価アルコールは単独または2種類以上を混合して使用しても良い。

[0028] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートを製造する為に用いるカーボネート前駆

体とは、2個の水酸基を有する二価アルコールと反応してポリカーボネートを与えるカルボニル等価体のことであって、具体例としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、及びハロホルメート等が挙げられる。具体的には、ホスゲン、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。

カーボネート前駆体は単独または2種類以上を混合して使用しても良い。

[0029] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは溶液法、溶融法等の公知の方法で製造される。またその際、適当な分子量調節剤、分岐剤、その他の改質剤等を添加しても良い。

[0030] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートの分子量については特に制限されない。一般的

には得られる脂肪族ポリエステル共重合体の熱物性、機械物性を考慮して、重量平均分子量(Mw)で5, 000～200, 000が好ましく、10, 000～100, 000がより好ましく、40, 000～100, 000が最も好ましい。

[0031] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートのガラス転移温度は、100℃～300℃である事が好ましく、140℃～240℃である事がより好ましい。

[0032] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは、ホモポリマーでもコポリマーで良い。コポリマーの配列様式はランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などの何れでも良い。

[0033] 本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートの構造は、線状、分岐状、星型、三次元網目状の何れでも良い。

[0034] 本発明において、脂肪族ポリエステルユニット(b)とは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸に由来する構造を言う。ヒドロキシカルボン酸は分子中に少なくとも1個の水酸基と少なくとも1個のカルボキシル基を含む化合物をいう。

[0035] 本発明で使用する脂肪族ポリエステル(B)とは、前記脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなるポリマーのことをいい、具体的には次の(1)～(3)の何れかで表される。

(1)脂肪族ヒドロキシカルボン酸又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状単量体(ラクトン)や環状二量体等から製造されるポリエステルのホモポリマー及び／又はコポリマ

ー(以下、脂肪族ポリエステル(B1)と言う)

(2)脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸から製造されるポリエステルのホモポリマー及び／又はコポリマー(以下、脂肪族ポリエステル(B2)と言う)

(3)脂肪族ポリエステル(B1)と脂肪族ポリエステル(B2)のコポリマー(以下、脂肪族ポリエステル(B3)と言う)

[0036] また、脂肪族ポリエステル(B)の構造は、線状、分岐状、星型、三次元網目状の何れでも良く、分岐状、星型、三次元網目状の構造の脂肪族ポリエステルを得る為に、適当な分岐剤を使用しても良い。

[0037] 本発明で使用する脂肪族ポリエステル(B1)～(B3)は以下に記す原料を使用して公知の方法により製造される。

[0038] 脂肪族ポリエステル(B1)の原料である、脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、分子内にヒドロキシル基を有する脂肪族カルボン酸であり、特に制限はない。好適な具体例としては、例えば乳酸、グリコール酸、3－ヒドロキシ酪酸、4－ヒドロキシ酪酸、4－ヒドロキシ吉草酸、5－ヒドロキシ吉草酸、6－ヒドロキシカプロン酸等が挙げられるが、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の透明性から乳酸が好ましい。

また、上記脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状単量体(ラクトン)や環状二量体を本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体を製造する為に使用しても良い。具体的には、ラクタイド、グリコライド、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン等が挙げられる。

[0039] また、これらの脂肪族ヒドロキシカルボン酸は単独又は2種類以上組み合わせて使用してもよいが、2種類以上の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を組み合わせて使用する場合、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の透明性から乳酸を含むもの(乳酸とその他の脂肪族ヒ

ドロキシカルボン酸の組み合わせ)であることが好ましい。

[0040] 更に、乳酸のように分子内に不斉炭素を有する場合にはD体、L体、及びそれらの等量混合物(ラセミ体)が存在するが、それらの何れも使用することができる。

[0041] 脂肪族ポリエステル(B2)の原料である脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸は特に制限されない。脂肪族二価アルコールの好適な具体例は、エチレングリコー

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、1，7－ヘプタンジオール、1，8－オクタンジオール、1，9－ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4－シクロヘキサンジオール、イソソルビド、1，4－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独、又は2種類以上を組み合わせて使用できる。また、分子内に不斉炭素を有する場合には、D体、L体及びそれらの等量混合物（ラセミ体）が存在するが、それらの何れも使用することができる。

[0042] また、脂肪族二塩基酸の好適な具体例は、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、3，3－ジメチルペンタン二酸等の脂肪族ジカルボン酸や、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらは、単独、又は2種類以上組み合わせて使用することができる。また、分子内に不斉炭素原子を有する場合には、D体、L体及びそれらの等量混合物（ラセミ体）が存在するが、それらの何れも使用することができる。

[0043] 分岐状、星型、三次元網目状の構造の脂肪族ポリエステルを得る為の適当な分岐剤としては、3個以上の水酸基及び／又はカルボキシル基を有する化合物であれば特に制限されず、多糖類のようなポリマーでも、脂肪族多価アルコールや脂肪族多塩基酸のような低分子化合物でも良い。

多糖類の具体例は、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、CMC（カルボキシメチルセルロース）、ニトロセルロース、セロハン、ビスコースレーヨン、キュプラ等の再生セルロース、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン等及びこれらの混合物及びこれらの誘導体が挙げられる。これらの内で特にエステル化セルロースである酢酸セルロース、エーテル化セルロースであるエチルセルロースが好ましい。

[0044] 多糖類の重量平均分子量は、3，000以上が好ましく、10，000以上がより好ましい。エステル化セルロース及びエーテル化セルロースの置換度は0．3～3．0であること

が好ましく、1．0～2．8であることが好ましい。

3個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、キシリトール、イノシトール等が挙げられる。これらは、単独で、又は、2種類以上組み合わせて使用することができる。また、分子内に不斉炭素原子を有する場合には、D体、L体及びそれらの等量混合物（ラセミ体）が存在するが、それらの何れも使用することができる。

[0045] 3個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸の具体例としては、1，2，3，4，5，6－シクロヘキサンヘキサカルボン酸、1，2，3，4－シクロペンタンテトラカルボン酸、テトラヒドロフラン2R，3T，4T，5C－テトラカルボン酸、1，2，3，4－シクロブタンテトラカルボン酸、4－カルボキシ－1，1－シクロヘキサンジ酢酸、1，3，5－シクロヘキサントリカルボン酸、（1α，3α，5β）－1，3，5－トリメチル－1，3，5－シクロヘキサントリカルボン酸、2，3，4，5－フランテトラカルボン酸等の環状化合物及びその無水物、ブタン－1，2，3，4－テトラカルボン酸、meso－ブタン－1，2，3，4－テトラカルボン酸、1，3，5－ペンタントリカルボン酸、1，2，3－プロパントリカルボン酸、1，1，2－エタントリカルボン酸、1，2，4－ブタントリカルボン酸等の線状化合物及びその無水物が挙げられる。これらは、単独、又は2種類以上組み合わせて使用することができる。また、分子内に不斉炭素原子を有する場合には、D体、L体及びそれらの等量混合物（ラセミ体）が存在するが、それらの何れも使用することができる。

[0046] 分岐状、星型、三次元網目状構造の脂肪族ポリエステルの製造方法は特に制限されないが、例えば、脂肪族ヒドロキシカルボン酸と3個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールと2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸と3個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸と2個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールを脱水重縮合反応して得る事ができる。

[0047] 3個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールと2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸及び／又はその酸無水物、及び3個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸及び／又はその酸無水物と2個以上の水酸基を有する多価

アルコールの組成は次のとおりである。すなわち、3個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコール、及び3個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸及び／又はその酸無水物の重量は、脂肪族ポリエステルが単独で完全に重合したと仮定した場合の重合物の重量を基準として、0．005～10%、好ましくは0．01～5%に相当するものであり、かつ、3個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールの水酸基と2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸及び／又はその酸無水物のカルボキシル基の当量比、及び3個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸及び／又はその酸無水物のカルボキシル基と2個以上の水酸基を有する多価アルコールの水酸基の当量比が、100:30～300、好ましくは100:80～120、より好ましくは100:90～110に相当するものである。

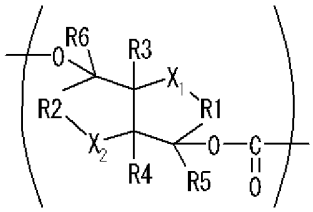
[0048] 脂肪族ポリエステルの分子量については特に制限されないが、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の機械強度を考慮して、重量平均分子量(Mw)で5，000～1，000，000が好ましく、10，000～500，000がより好ましく、100，000～300，000が最も好ましい。

[0049] 本発明で使用する脂肪族ポリエステルのガラス転移温度は－70℃～100℃である事が好ましく、30℃～70℃である事がより好ましい。

[0050] 本発明において、脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ポリエステルの組成比は特に制限されないが、脂肪族ポリカーボネート5～95重量%に対し脂肪族ポリエステル95～5重量%の比率である事が好ましく、さらに好ましくは脂肪族ポリカーボネート10～50重量%に対し脂肪族ポリエステル90～50重量%の比率であり、よりに好ましくは脂肪族ポリカーボネート20～40重量%に対し脂肪族ポリエステル80～60重量%の比率である。(ただし、脂肪族ポリカーボネートの重量%と脂肪族ポリエステルの重量%の合計を100とする。)脂肪族ポリカーボネートの比率を高くしていくと、脂肪族ポリエステル共重合体のガラス転移温度が高くなるという特徴がある。

[0051] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体は、一般式(1)

[0052] [化9]



(1)

[0053] (式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)が含まれていれば、その反応方式は特に制限されない。具体的には、脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ポリエステルを有機溶媒中で反応させても良いし、脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状単量体または環状二量体を溶融状態で反応させても良い。

[0054] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の製造方法としては、公知公用の方法を用いることができ、特に制限されない。具体的には、溶融重合法、溶液重合法、固相重合法等が挙げられるが、使用する原料及び、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の物性等を考慮して最適な反応方式を選択する事が出来る。

溶融重合は容積効率に優れる為、溶液重合法の重合機に比べ比較的小さい重合機で反応させる事ができる。溶液重合法は比較的低温で反応を行う事ができる為、比較的着色の少ない脂肪族ポリエステル共重合体が得られやすい。固相重合法は容積効率に優れ、かつ比較的低温で反応を行う事ができる為、脂肪族ポリエステル共重合体が結晶性を有していれば有効な反応方式である。

[0055] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体を製造する際、触媒の失活や該共重合体の着色を抑制する等の目的により、一般的には真空または、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で反応を行う事が好ましい。

また、本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体を製造する為のあらゆる操作は、連続操作でも回分操作の何れでも行う事ができる。

[0056] 本発明において脂肪族ポリエステル共重合体を製造する際触媒を用いてもよい。触媒としてはヘテロ原子を含む環構造を主鎖及び／又は側鎖に有する脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ポリエステルが反応して脂肪族ポリエステル共重合体が生成すれば特に制限されない。触媒の具体例としては、例えば、周期表II、III、IV、V族の金属、その酸化物あるいはその塩等が挙げられる。

より具体的には、亜鉛末、錫末、アルミニウム、マグネシウム、ゲルマニウム等の金属、酸化錫(II)、酸化アンチモン(III)、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン(IV)、酸化ゲルマニウム(II)、酸化ゲルマニウム(IV)等の金属酸化物、塩化錫(II)、塩化錫(IV)、臭化錫(II)、臭化錫(IV)、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、硫酸錫(II)、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の炭酸塩、ホウ酸亜鉛等のホウ酸塩、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、乳酸錫(II)、酢酸亜鉛、酢酸アルミニウム等の有機カルボン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸錫(II)、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸錫(II)、p－トルエンスルホン酸錫(II)等の有機スルホン酸塩等類が挙げられる。

その他の例としては、メタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、ジブチルチンオキサイド等の上記金属の有機金属酸化物、又は、チタニウムイソプロポキシド等の上記金属の金属アルコキサイド、又は、ジエチル亜鉛等の上記金属のアルキル金属等が挙げられる。

これらの中でも錫末(金属錫)、酸化錫(II)、オクタン酸錫(II)、乳酸錫(II)塩化錫(II)等に代表される錫系触媒が好ましい。これらは、単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0057] 本発明における触媒の使用量は、実質的に反応を進行させる事ができる程度の量であれば特に制限されない。具体的な触媒の使用量は、使用する触媒の種類によって異なるが、一般的には、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の0．00005～5重量％の範囲が好ましく、経済性を考慮すると、0．0001～1重量％の範囲がより好ましい。

[0058] 本発明の脂肪族ポリエステル共重合体を溶液重合法で製造する際、使用する有機溶媒は、脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ポリエステルの共重合反応が進行すれば特に制限されないが、反応を効率良く進行させる為に、脂肪族ポリカーボネートと脂肪族ポリエステルの両方を溶解する有機溶媒である事が好ましい。

[0059] 本発明において使用することができる有機溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、1，1，2，2－テトラクロロエタン、p－クロロトルエン等のハロゲン系溶媒、3－ヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒、ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、o－ジメトキシベンゼン、p－ジメトキシベンゼン、3－メトキシトルエン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、メトキシナフタレン等のエーテル系溶媒、フェニルスルフィド、チオアニソール等のチオエーテル溶媒、安息香酸メチル、フタル酸メチル、フタル酸エチル等のエステル系溶媒、4－メチルフェニルエーテル、3－メチルフェニルエーテル、3－フェノキシトルエン等のアルキル置換ジフェニルエーテル、又は4－ブロモフェニルエーテル、4－クロロフェニルエーテル、4－ブロモジフェニルエーテル、4－メチル－4’－ブロモジフェニルエーテル等のハロゲン置換ジフェニルエーテル、又は4－メトキシジフェニルエーテル、4－メトキシフェニルエーテル、3－メトキシフェニルエーテル、4－メチル－4’－メトキシジフェニルエーテル等のアルコキシ置換ジフェニルエーテル、又はジベンゾフラン、キサンテン等の環状ジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系溶媒、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、N，N－ジメチルアセトアミド等の含窒素系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒が挙げられるが、中でもエーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、含窒素系溶媒が好ましい。その中でも、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノンが特に好ましい。

[0060] これらの有機溶媒は1種類でも、2種類以上組み合わせても使用する事ができる。本発明において用いる有機溶媒の沸点は、反応させる事ができれば特に制限はないが、100℃以上であることが好ましく、140℃以上であることがより好ましく、170℃以上であることが特に好ましい。

[0061] 本発明において用いる有機溶媒の使用量は、実質的に反応が進行すれば特に制

限されないが、一般的には、工業的見地から反応速度、容積効率や溶媒回収等を勘案して設定する。

[0062] 本発明において用いる有機溶媒の使用量は、一般的に、得られる脂肪族ポリエステル共重

合体の重量に対して0．1～9倍であることが好ましい。

[0063] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の製造方法において、有機溶媒中における反応は、その全過程のうちの少なくとも一部の過程において、回分式の、及び／又は連続式の水分除去操作により、反応系に存在する水分を低減せしめることにより、反応を行っても良い。水分除去操作は、循環式や還流式であってもよい。

[0064] 本発明の水分除去操作は、上に示したように、反応系に存在する水分を低減することができれば、特に制限がない。具体的には以下の方法がある。

1）過剰の有機溶媒を予め反応器に装入しておき、単に有機溶媒を抜き出すのみで水分を除去する方法。

2）反応系の有機溶媒を他の有機溶媒を用いて乾燥することにより、水分を除去する方法。

3）反応系の有機溶媒の少なくとも一部を取り出し、反応系外で、乾燥剤と接触する処理や沸点の相違を利用した蒸留処理等により、反応系内から取り出した有機溶媒の有する水分量以下の水分量にして、反応系内に装入することにより、水分を除去する方法。

上記のような水分除去操作により、反応系の水分を除去する場合、反応系内に装入する有機溶媒の水分量が50ppm以下であることが好ましく、25ppm以下であることがより好ましく、5ppm以下であることが特に好ましい。

[0065] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の製造において、溶媒を用いて反応する場合溶媒中の水分を除去する目的で乾燥剤を用いることができる。使用する乾燥剤は特に制限されない。本発明において使用することができる乾燥剤の具体例としては、例えば、モレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ5A、モレキュラーシーブ13X等のモレキュラーシーブ類、イオン交換樹脂、アルミナ、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、五酸化二リン、濃硫酸、過塩素酸マグ

ネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、あるいは水素化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、又はナトリウム等のアルカリ金属等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。中でも、取扱い及び再生の容易さから、モレキュラーシーブ類、イオン交換樹脂が好ましい。

[0066] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の製造において反応温度は、溶液重合法、溶融重合法、固相重合法の何れの場合であっても100℃～240℃である。一般的に、反応温度は共重合反応の進行と得られる脂肪族ポリエステル共重合体の色相等を考慮して、110℃～200℃の範囲がより好ましい。

有機溶媒を使用する場合、反応は通常、常圧下で使用する有機溶媒の留出温度で行われる。反応温度を好ましい範囲にするために、高沸点の有機溶媒を用いる場合には、減圧下で行なってもよい。

また、有機溶媒が水と共沸するために、沸点が低下したとしても、所定の温度で、実質的に反応が進行すれば問題はない。

[0067] 本発明において溶液重合法により脂肪族ポリエステル共重合体を製造した場合、反応終了後に反応液から反応生成物たる脂肪族ポリエステル共重合体を回収する方法は、実質的に、反応生成物を所望の純度で回収できるものであれば、特に制限されない。

反応生成物の回収方法は、公知・公用のいずれの方法によってもよい。具体的には、触媒を除去した後、反応液を適当な溶媒に溶解し、過剰の貧溶媒に排出して回収する方法や、触媒を不活性化した後、脱溶媒して回収する方法等が挙げられる。

[0068] 本発明における脂肪族ポリエステル共重合体の重量平均分子量は、一般的には5,000

～1，000,000であるが、機械物性、熱物性、成形性を考慮すると、10,000～500,000である事が好ましく、35，000～200，000である事がより好ましく、40，000～100，000である事が更に好ましい。

[0069] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体のガラス転移温度（Tg）は、該共重合体に含まれる脂肪族ポリエステルのホモポリマーのTgよりも高ければ特に制限されない

が、40℃～220℃が好ましく、さらに好ましくは60℃～200℃であり、より好ましくは80℃～150℃である。本発明で示すガラス転移温度(Tg)は走査熱量計(島津製作所社製DSC－60)で昇温速度10℃／分、30℃～250℃の温度範囲で示差熱分析(DSC分析)したものをいう。

[0070] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体のヘイズは厚さ100μmで10%以下である事が好ましく、5%以下である事が好ましく、1%以下である事が最も好ましい。透明性に優れる脂肪族ポリエステル共重合体を得る為には、脂肪族ポリエステル共重合体中の脂肪族ポリエステルユニット(b)として乳酸又はラクタイドに由来する構造を含んでいる事が好ましい。

[0071] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の機械物性は、引張試験における破壊強さ及び／または降伏強さが30MPa～100MPaである事が好ましく、40MPa～80MPaである事がより好ましい。

[0072] 本発明に係る脂肪族ポリエステル共重合体の溶融物性は、240℃の測定温度において、メルトフローインデックス(MI)が15(g／分)以上である事が好ましく、20(g／分)以上である事がより好ましく、30(g／分)以上である事が更に好ましい。尚、MIの測定方法についてはJIS K7210に準ずる事とする。

[0073] 本発明により得られる脂肪族ポリエステル共重合体の成形加工法は特に制限されず、具体的には、射出成形、押出成形、インフレーション成形、押出中空成形、発泡成形、カレンダー成形－、ブロー成形、バルーン成形、真空成形、紡糸等の成型加工法が適用される。

[0074] 本発明におけるシートとは厚みが10μm～10mm程度のシートまたはフィルムを両方含んだものをいうこととする。

[0075] 本発明における脂肪族ポリエステル共重合体の用途は特に制限されないが、耐熱性と透明性に優れているという特徴を生かし、容器や包装材料、汎用に使用されている樹脂の代替物として好適に使用する事ができる。

具体的には、ボールペン・シャープペン・鉛筆等の筆記用具の部材、ステーショナリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・膣用座薬用担体、皮膚・粘膜用張付剤用担体、農薬用カプセル、肥料

用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、箸、割り箸、フォーク、スプーン、串、つまようじ、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚、精肉、青果、豆腐、惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳・ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトル、炭酸飲料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトル、ビール・ウイスキー等の酒類ドリンク用のボトル、シャンプーや液状石鹸用のポンプ付き、又は、ポンプなしのボトル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、浄水器カートリッジのケーシング、人工腎臓や人工肝臓等のケーシング、注射筒の部材、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するため
の緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材等に使用することができるが、優れた耐熱性と透明性を生かした、包装用フィルム、食品用容器、卵パック、ブリスターパック、コンパクトディスク(CD)、CD－R、CD－ROM、LD、DVD、透明導電性フィルム、ミニディスク(MD)、カセットテープ、ビデオテープ、パソコンや携帯電話の筐体、哺乳瓶、吸い飲み等の用途へ好適に利用する事ができる。

実施例

[0076] 以下に実施例をあげて本発明を詳述する。なお、本出願の明細書における実施例の記載は、本発明の内容の理解を支援するための説明であって、その記載は本発明の技術的範囲を狭く解釈する根拠となる性格のものではない。この実施例で用いた評価方法は、以下の通りである。

[0077] 1)重量平均分子量(Mw)

実施例1及び2に記載の脂肪族ポリエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(カラム温度40℃、クロロホルム溶媒)で測定し、ポリスチレンを標準としてサンプルとの比較により重量平均分子量を求めた。また

、実施例5に記載の脂肪族ポリエステル共重合体、及び比較例2に記載のポリグリコール酸の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(カラム温度35℃、ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒)で測定し、ポリメチルメタクリレートを標準としてサンプルとの比較により重量平均分子量を求めた。

[0078] 2)ガラス転移温度(Tg)

比較例2を除いては、210℃で1分間加熱した後氷冷する事により調製したサンプルを走査熱量計(島津製作所社製DSC－60)で昇温速度10℃／分、30℃～250℃の温度範囲で示差熱分析(DSC分析)した。また、比較例2については、昇温速度10℃／分で250℃まで昇温した後液体窒素中で急冷する事により調製したサンプルを昇温速度10℃／分、20℃～250℃の温度範囲で示差熱分析(DSC分析)した。

[0079] 3)透明性

実施例3及び4におけるフィルムサンプルの透明性はHaze(曇度)をJIS K－6714に従って、HazeメーターTC－H III(東京電色(株))にて測定した。

[0080] 4)引張破壊強さ、引張降伏強さ

実施例3及び4における引張強度はJIS K－7113に従って測定した。

[0081] [製造例1]

東京化成試薬イソソルビド106．12g、アセトニトリル80．15g、ピリジン126．40gを500mlの丸底フラスコに装入し、室温でイソソルビドを溶解させた。ホスゲンを装入開始後、内温が上昇したので、内温を50℃に保ちながら、ホスゲン74．02gを2時間かけて装入した。50℃で1時間熟成後、反応マスを1Lビーカーに移し、アセトニトリル400gで反応マスを希釈し、メタノール41．41gで反応マスを曇化させた。曇化させた反応マスを、1N－塩酸水150mlを入れた水3Lに排出してポリマーを沈殿させた。ろ過後、水洗を数回繰り返し、メタノールで洗浄した。ろ過後、50℃、窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリカーボネート111．88g(＝89．5%)を得た。

得られた脂肪族ポリカーボネートはMw＝1．9万、ガラス転移温度＝163．1℃であった。

[0082] [製造例2]

東京化成試薬イソソルビド106．19g、ピリジン376．28gを1000mlの丸底フラスコ

に装入し、室温でイソソルビドを溶解させた。ホスゲンを装入開始後、内温が上昇したので、内温を50℃に保ちながら更にホスゲンを装入していった。ホスゲン装入中に反応マスの粘度が上昇してきたので、ピリジン103．44gを追加し、最終的にホスゲン89．0gを9時間かけて装入した。ホスゲン装入終了後、反応マスを2Lビーカーに移し、クロロホルム750g、メタノール100gを装入して反応マスを希釈した。この反応マスをメタノール4Lに排出してポリマーを再沈澱し、ろ過してポリマーを回収した。回収したポリマーと0．5N－塩酸水1000mlを2Lビーカーに装入して室温で30分撹拌した。ろ過後、回収したポリマーをメタノール1000mlで3回洗浄した。ろ過後、50℃、窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリカーボネート106．73g（＝85．4％）を得た。

得られた脂肪族ポリカーボネートはMw＝8．1万、ガラス転移温度＝175．5℃であった。

[0083] [実施例1]

カーギルダウ社製ポリ乳酸（H－100グレード）18．06gと製造例1で合成した脂肪族ポリカーボネート12．00gと1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン91．22gを300mlの丸底フラスコに装入した。系内を窒素置換した後、常圧／窒素雰囲気下で室温から140℃へ昇温した。ポリ乳酸及び製造例1で合成した脂肪族ポリカーボネートが溶解した時点で、和光純薬試薬オクタン酸錫0．5552gを装入し、140℃／常圧、窒素雰囲気下で23時間反応させた。

反応終了後、反応マスを1N－塩酸水770mlに装入して、ポリマーを沈殿させた。ろ過後、蒸留水700mlを装入してポリマーを水洗した。ろ過後、イソプロピルアルコールで再度ポリマーを洗浄した。ろ過後、窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリエステル共重合体20．92g（＝69．6％）を得た。

得られた脂肪族ポリエステル共重合体はMw＝0．88万、ガラス転移温度＝82．7℃であった。

[0084] [実施例2]

還流した溶媒がモレキュラーシーブス3A 40．09gの充填された層を通過して再びフラスコに戻るような装置が接続された300mlの丸底フラスコに、カーギルダウ社製ポリ乳酸（H－100グレード、Mw＝14.9万）7．22gと製造例1で合成した脂肪族ポリカ

ーボネート32．83gと1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン80．09gを装入した。系内を窒素置換した後、室温で60mmHgまで減圧してから140℃に昇温した。140℃／60mmHgで3時間保持した後、和光純薬試薬オクタン酸錫0．1061gを装入し、140℃／60mmHgで19時間反応させた。

反応終了後、反応マスを1N－塩酸水1000mlに装入して、ポリマーを沈殿させた。ろ過後、蒸留水1000mlを装入してポリマーを水洗した。ろ過後、1000mlのイソプロピルアルコールで再度ポリマーを洗浄した。ろ過後、窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリエステル共重合体28．84g（＝72．0％）を得た。

得られた脂肪族ポリエステル共重合体はMw＝2．6万、ガラス転移温度＝152．3℃であった。

[0085] [実施例3]

還流した溶媒がモレキュラーシーブス3A 30．07gの充填された層を通過して再びフラスコに戻るような装置が接続された500mlの丸底フラスコに、カーギルダウ社製ポリ乳酸（H－100グレード、Mw＝14.9万）36．06gと製造例2で合成した脂肪族ポリカーボネート24．02gと1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン120

．05gを装入した。系内を窒素置換した後、室温で60mmHgまで減圧してから140℃に昇温した。140℃／60mmHgで3時間保持した後、和光純薬試薬オクタン酸錫1．0238gを装入し、140℃／60mmHgで18時間反応させた。

反応終了後、反応マスを1N－塩酸水1000mlに装入して、ポリマーを沈殿させた。ろ過後、メタノール1000mlを装入してポリマーを洗浄する操作を3回繰り返した。ろ過後、50℃／窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリエステル共重合体45．06g（＝75．0％）を得た。

得られた脂肪族ポリエステル共重合体はMw＝5．2万、ガラス転移温度＝89．3℃であった。

この脂肪族ポリエステル共重合体を160℃で熱プレスして厚さ100μmのプレスフィルムを作成した。透明性（Haze）は1％未満であった。

この脂肪族ポリエステル共重合体の引張降伏強さは65MPaであった。

[0086] [実施例4]

還流した溶媒がモレキュラーシーブス3A 30．07gの充填された層を通過して再びフラスコに戻るような装置が接続された500mlの丸底フラスコに、カーギルダウ社製ポリ乳酸（H－100グレード、Mw＝14.9万）30．03gと製造例2で合成した脂肪族ポリカーボネート30．02gと1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン120．05gを装入した。系内を窒素置換した後、室温で60mmHgまで減圧してから140℃に昇温した。140℃／60mmHgで3時間保持した後、和光純薬試薬オクタン酸錫1．0237gを装入し、140℃／60mmHgで18時間反応させた。

反応終了後、反応マスを1N－塩酸水1000mlに装入して、ポリマーを沈殿させた。ろ過後、メタノール1000mlを装入してポリマーを洗浄する操作を3回繰り返した。ろ過後、50℃／窒素雰囲気下で乾燥し、脂肪族ポリエステル共重合体46．23（＝77．0%）を得た。

得られた脂肪族ポリエステル共重合体はMw＝4．5万、ガラス転移温度＝100．2℃であった。

この脂肪族ポリエステル共重合体を170℃で熱プレスして厚さ100μmのプレスフィルムを作成した。透明性（Haze）は1%未満であった。

この脂肪族ポリエステル共重合体の引張降伏強さは50MPaであった。

[0087] [実施例5]

大和化成工業社製グリコライド30．11gと製造例1で合成した脂肪族ポリカーボネート20．02gを200mlのセパラブルフラスコに装入し、室温／6mmHgで3時間保持した。窒素で常圧に戻した後、窒素雰囲気下で220℃へ昇温した。昇温開始1．5時間後に和光純薬試薬オクタン酸錫0．0229gを装入し、220℃／常圧、窒素雰囲気下で5時間反応させた。

反応終了後、反応マスをホウロウバットへ排出し、脂肪族ポリエステル共重合体40．12g（＝80．0%）を得た。

得られた脂肪族ポリエステル共重合体はMw＝2．6万、ガラス転移温度＝60．1℃結晶化温度＝143．6℃、融点＝199．7℃であった。

[0088] [比較例1]

重量平均分子量＝14．3万のポリ乳酸のガラス転移温度は61．7℃であった。

[0089] [比較例2]

重量平均分子量＝20．0万のポリグリコール酸のガラス転移温度は37．7℃であった。

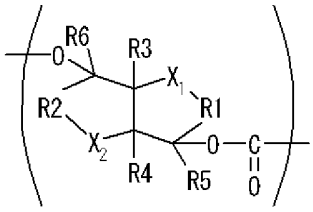
産業上の利用可能性

[0090] 本発明に係る脂肪族ポリカーボネートユニットと脂肪族ポリエステルユニットからなる本発明の脂肪族ポリエステル共重合体は、優れた耐熱性を有しており、光ディスク用基材、容器や包装材料に好適であり、汎用樹脂の代替として使用する事ができる。

請求の範囲

[1] 一般式(1)

[化1]



(1)

(式(1)において、X_1、X_2はO、N－R7、Sであり、互いに同一でも異なっていても良い。また、R1,R2は炭素数が1～10のアルキレン鎖であり、直鎖状でも分岐状でも良い。また、R3～R7は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基であり、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも良く、シクロアルキル基、フェニル基は置換基を有していても良い)

で表される脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と、脂肪族ポリエステルユニット(b)を含んでなる脂肪族ポリエステル共重合体。

[2] 脂肪族ポリカーボネートユニット(a)がイソソルビドとカーボネート前駆体から製造されたものに由来する構造である事を特徴とする請求項1記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[3] 脂肪族ポリエステルユニット(b)が乳酸に由来する構造である事を特徴とする、請求項1乃至2記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[4] 脂肪族ポリカーボネートユニット(a)と脂肪族ポリエステルユニット(b)の組成比が(a)／(b)＝5／95～50／50重量%である事を特徴とする、請求項1乃至3記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[5] 脂肪族ポリエステル共重合体の重量平均分子量が10,000～500,000である事を特徴とする、請求項1記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[6] 脂肪族ポリエステル共重合体に含まれる脂肪族ポリエステルユニット(b)と同一の繰り返し構造を有する脂肪族ポリエステルよりもガラス転移温度が高い事を特徴とする請

求項1記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[7] Hazeが5%以下である事を特徴とする、請求項1記載の脂肪族ポリエステル共重合体。

[8] 請求項1に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる成形品。

[9] 請求項1に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる光ディスク用基材。

[10] 請求項1に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなるシート。

[11] 請求項1に記載された脂肪族ポリエステル共重合体からなる容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/009519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C8G63/64//C08L101/16

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)
Int.Cl[7] C08G63/00-63/91, C08G64/00-64/42

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-292603 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claim 1 (Family: none)	1-11
A	WO 99/54119 A1 (HNA HOLDINGS, INC.), 16 April, 1999 (16.04.99), Claims 1 to 3 & JP 2002-512268 A Claims 1 to 3 & US 6063464 A & EP 1112174 A1	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 June, 2005 (09.06.05)	28 June, 2005 (28.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2005／009519

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C08G63/64 // C08L101/16

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.[7] C08G63/00-63/91, C08G64/00-64/42

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	1971－2005年
日本国実用新案登録公報	1996－2005年
日本国登録実用新案公報	1994－2005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）

JICSTファイル（JOIS）

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2003－292603 A（松下電器産業株式会社）2003．10．15、【請求項1】（ファミリーなし）	1－11
A	WO 99／54119 A1（HNA HOLDINGS, INC.）1999．04．16、請求項1－3 &JP 2002－512268 A、【請求項1】－【請求項3】 &US 6063464 A&EP 1112174 A1	1－11

☐ 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 09．06．2005	国際調査報告の発送日 28. 6. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 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） 4J 9268 森川 聡 電話番号 03－3581－1101 内線 3457

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（2004年1月）