(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
2023年4月27日(27.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/068345 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/08 (2006.01)　*C08L 101/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/039196

(22) 国際出願日：　2022年10月20日(20.10.2022)

(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 2021-173302　2021年10月22日(22.10.2021) JP

(71) 出願人：株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]；〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者：偉士大　宗紀 (**ISHIO, Muneki**)；〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐野 友紀 (**SANO, Yuki**)；〒1000004 東京都千代田区大手町２丁目６－４ 常盤橋タワー 株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 穂坂 祐作(**HOSAKA, Yusaku**)；〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人：弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　虎ノ門ＥＳビル７階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

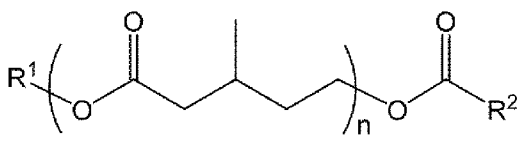
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, 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：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/068345 A1

(54) **Title:** B-METHYL-δ-VALEROLACTONE POLYMER

(54) 発明の名称：βーメチルーδーバレロラクトン系重合体



(I)

(57) **Abstract:** A β-Methyl-δ-valerolactone polymer is represented by general formula (I) and has a number average molecular weight of 2,000 to 100,000.

(57) 要約：下記一般式（Ｉ）で表され、数平均分子量が２，０００以上１００，０００以下である、βーメチルーδーバレロラクトン系重合体。

明　細　書

発明の名称 ： β－メチル－δ－バレロラクトン系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、β－メチル－δ－バレロラクトン系重合体に関する。

背景技術

[0002] 地球環境保全の見地から、幅広い分野において、製品に用いられるプラスチック材料に対し環境負荷低減が求められている。環境負荷を低減すべく、「生分解性プラスチック」の一つであるポリ乳酸を用いるプラスチック材料の開発が盛んに行われている。しかし、ポリ乳酸からなる成形体は、石油系プラスチックと比べると脆く、粘性、柔軟性、及び耐熱性等に劣る傾向があり、さらに加水分解しやすいため、樹脂材料としての使用が制限されることがある。

そこで、ポリ乳酸に生分解性脂肪族ポリエステルを混合した樹脂組成物とし、上記樹脂組成物を成形することで、ポリ乳酸の欠点を改善しつつ、各種物性を付与した成形品が知られている。例えば、特許文献１には、乳酸系重合体、上記乳酸系重合体以外の生分解性脂肪族ポリエステル、及び滑剤を含有する生分解性紐が開示されている。上記生分解性紐は、生分解性を有し、現行の結束機で連続結束可能であることが記載されている。また、特許文献２には、ポリ乳酸系重合体と生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックあるいはシートが開示されている。上記生分解性プラスチックあるいはシートは、耐衝撃性に優れることが記載されている。

[0003] また、上記のようにポリ乳酸と混合する生分解性脂肪族ポリエステルに関しても、様々な物性を付与する検討が行われてきた。例えば、特許文献３では、生分解性脂肪族ポリエステルとして、熱安定性を有し液状である、アルキル－δ－バレロラクトン系ポリエステルが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平９－１１１１０７号公報

特許文献2：特開２００１－１１５３５０号公報

特許文献3：特開平３－１８１５１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１及び２には、生分解性脂肪族ポリエステルとして、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルを用いることができると記載されている。しかし、上記脂肪族ポリエルテルに関し、分子量、粘度及び具体的な構造等といった詳細な開示はない。

特許文献３の参考例１には、ポリ（β－メチル－δ－バレロラクトン）ジオールの末端が変性された重合体が開示されている。しかし、上記重合体は、末端変性の際に解重合が起きて分子量が低下してしまう問題があった。このように特許文献３の技術では、末端変性の際に分子量が低下するため、末端が変性された高粘度のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体を得ることは困難である。したがって、比較的粘度が高く、末端が変性されたβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体に関する技術には、さらに検討する余地がある。

[0006] そこで本発明は、高い粘度を有するβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体を提供する。

課題を解決するための手段

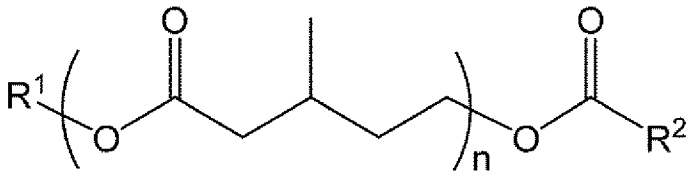
[0007] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは下記本発明を想到し、当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0008] ［１］ 下記一般式（Ｉ）で表され、数平均分子量が２，０００以上１００，０００以下である、β－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

[0009]

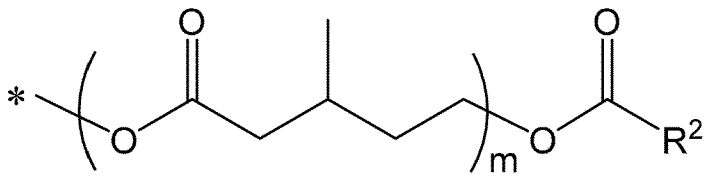
[化1]



(I)

[0010] 一般式（Ｉ）中、Ｒ[1]は、水素原子、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアリールアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式（Ｘ）中、＊で示される結合手は、前記炭素数１～２０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～２０の分岐状アルキル基と結合する。

[0011] [化2]



(X)

[0012] Ｒ[2]は、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、又は、炭素数７～１２のアリールアルキル基を示す。

ｎは８～１，０００の整数であり、ｍは８～１，０００の整数である。

Ｒ[2]及びｍが、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なっていてもよい。

［２］ 上記Ｒ[1]が、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアリールアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状

アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、上記［１］に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

［３］　上記R^1が、炭素数１～１６の直鎖状又は分岐状アルキル基である、上記［１］に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

［４］　上記R^1が、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、上記［１］に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

［５］　上記R^1が、炭素数３～１０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、上記［１］に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

［６］　上記R^2が、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、又は、炭素数６～１２のアリール基である、上記［１］～［５］のいずれか１つに記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

発明の効果

[0013]　本発明によれば、高い粘度を有するβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014]　以下、本発明の実施態様の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

また本明細書において、実施態様の好ましい形態を示すが、個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、好ましい形態である。数値範囲で示した事項について、いくつかの数値範囲がある場合、それらの下限値と上限値とを選択的に組み合わせて好ましい形態とすることができる。

なお、本明細書において、「ＸＸ～ＹＹ」との数値範囲の記載がある場合

、「ＸＸ以上ＹＹ以下」を意味する。単に「分子量」との記載がある場合、特に断りがない限り「数平均分子量」を意味する。また、「粘度」とは、Ｅ型粘度計で測定する粘度を意味する。

[0015] 本実施態様のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体は、上記一般式（Ｉ）で表され、数平均分子量が２，０００以上１００，０００以下であることにより、高い粘度を示すことができる。

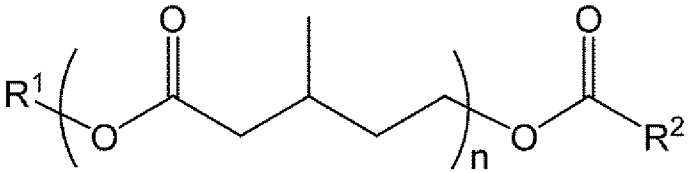
また、本実施態様のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体（以下、単に「重合体」と称すことがある。）は、β－メチル－δ－バレロラクトンを開環重合した重合体であって、分子末端にある少なくとも１つの水酸基が他の官能基に変性されているため、熱分解性の低下が抑制された重合体となり得る。また、重合体の原料はβ－メチル－δ－バレロラクトンであるから、良好な生分解性を有することが考えられる。

さらに、本実施態様の重合体は、高い粘度を有することで、良好な粘着性を有する粘着剤の材料としての用途が期待できる。また、本実施態様の重合体は、高い粘度を有することで、例えば、他の樹脂との樹脂組成物とすることにより、他の樹脂よりも強度等が改良されることが考えられ、改質剤としての用途も期待できる。

[0016] ＜β－メチル－δ－バレロラクトン系重合体＞

本実施態様の重合体は、下記一般式（Ｉ）で表される。

[0017] [化3]



（Ｉ）

[0018] 一般式（Ｉ）中、Ｒ[1]は、水素原子、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、又は、炭素数７～１２のアリールアルキル基を示す。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は３～２０であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は３～２０である。

[0019] 炭素数１～２０の直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、ｎ－ヘプタデシル基、ｎ－オクタデシル基、ｎ－ノナデシル基、ｎ－イコシル基等が挙げられる。

炭素数３～２０の分岐状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、１，２－ジメチルプロピル基、１－エチルプロピル基、２－エチルプロピル基、１，１－ジエチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基、２，２－ジメチルブチル基、３，３－ジメチルブチル基、１，３，３－トリメチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、３，３－ジメチルブチル基、１－プロピルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基、４，４－ジメチルペンチル基、１－エチルペンチル基、２－エチルペンチル基、３－エチルペンチル基、４－エチルペンチル基、１－プロピルペンチル基、２－プロピルペンチル基、１－ブチルペンチル基、１－メチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基、３－メチルヘキシル基、４－メチルヘキシル基、５－メチルヘキシル基、５，５－ジメチルヘキシル基、１－エチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、３－エチルヘキシル基、４－エチルヘキシル基、１－プロピルヘキシル基、２－プロピルヘキシル基、３－プロピルヘキシル基、１－ブチルヘキシル基、２－ブチルヘキシル基、１－メチルヘプチル基、２－メチルヘプチル基、３－メチルヘプチル基、４－メチルヘプチル基、５－メチルヘプチル基、６－メチルヘプチル基、６，６－ジメチルヘプチル基、１－エチルヘプチル基、２－エチルヘプチル基、３－エチルヘプチル基、４－エチルヘプチル基、５－エチルヘプチル基、１－プロピルヘプチル基、２－プロピルヘプチル基、３－プロピルヘプチル基

、１－メチルオクチル基、２－メチルオクチル基、３－メチルオクチル基、４－メチルオクチル基、５－メチルオクチル基、６－メチルオクチル基、７－メチルオクチル基、７，７－ジメチルオクチル基、１－エチルオクチル基、２－エチルオクチル基、３－エチルオクチル基、４－エチルオクチル基、５－エチルオクチル基、６－エチルオクチル基、１－メチルノニル基、２－メチルノニル基、３－メチルノニル基、４－メチルノニル基、５－メチルノニル基、６－メチルノニル基、７－メチルノニル基、８－メチルノニル基、３，５，５－トリメチルヘキシル基等が挙げられる。

[0020] 炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数１～１６の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数１～５の直鎖状又は分岐状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、１－メチルブチル基、３－メチルブチル基、ｎ－ペンチル基、２，２－ジメチルプロピル基が好ましい。

[0021] 炭素数２～２０の直鎖状アルケニル基としては、例えば、エテニル基、ｎ－プロペニル基、ｎ－ブテニル基（例えば、２－ブテニル基及び３－ブテニル基）、ｎ－ペンテニル基（例えば、３－ペンテニル基及び４－ペンテニル基）、ｎ－ヘキセニル基（例えば、１－ヘキセニル基及び５－ヘキセニル基）、ｎ－ヘプテニル基（例えば、１－ヘプテニル基及び１，３－ヘプタジエニル基）、ｎ－オクテニル基（例えば、７－オクテニル基及び２，７－オクタジエニル基）、ｎ－ノネニル基（例えば、３－ノネニル基及び３，６－ノナジエニル基）、ｎ－デセニル基（例えば、１，３－デカジエニル基及び１，３，５－デカトリエニル基）、ｎ－ウンデセニル基（例えば、２－ウンデセニル及び２，４－ウンデカジエニル基）、ｎ－ドデセニル基（例えば、２－ドデセニル基）、ｎ－トリデセニル基（例えば、２－トリデセニル基）、ｎ－テトラデセニル基（例えば、２－テトラデセニル基）、ｎ－ペンタデセニル基（例えば、２－ペンタデセニル基）、ｎ－ヘキサデセニル基（例えば

、２－ヘキサデセニル基）、ｎ－ヘプタデセニル基（例えば、２－ヘプタデセニル基）、ｎ－オクタデセニル基（例えば、２－オクタデセニル基）、ｎ－ノナデセニル基（例えば、２－ノナデセニル基）、ｎ－イコセニル基（例えば、２－イコセニル基）等が挙げられる。

炭素数３～２０の分岐状アルケニル基としては、例えば、イソプロペニル基、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基、ｔ－ブテニル基、１，１－ジメチルプロペニル基、２，２－ジメチルプロペニル基、１，２－ジメチルプロペニル基、１－エチルプロペニル基、２－エチルプロペニル基、１，１－ジエチルプロペニル基、１－メチルブテニル基、２－メチルブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチル－３－ブテニル基、１，１－ジメチルブテニル基、２，２－ジメチルブテニル基、３，３－ジメチルブテニル基、１，３，３－トリメチルブテニル基、１－エチルブテニル基、２－エチルブテニル基、３，３－ジメチルブテニル基、１－プロピルブテニル基、１－メチルペンテニチル基、２－メチルペンテニル基、３－メチルペンテニル基、４－メチルペンテニル基、４，４－ジメチルペンテニル基、１－エチルペンテニル基、２－エチルペンテニル基、３－エチルペンテニル基、４－エチルペンテニル基、１－プロピルペンテニル基、２－プロピルペンテニル基、１－ブチルペンテニル基、１－メチルヘキセニル基、２－メチルヘキセニル基、３－メチルヘキセニル基、４－メチルヘキセニル基、５－メチルヘキセニル基、５，５－ジメチルヘキセニル基、１－エチルヘキセニル基、２－エチルヘキセニル基、３－エチルヘキセニル基、４－エチルヘキセニル基、１－プロピルヘキセニル基、２－プロピルヘキセニル基、３－プロピルヘキセニル基、１－ブチルヘキセニル基、２－ブチルヘキセニル基、１－メチルヘプテニル基、２－メチルヘプテニル基、３－メチルヘプテニル基、４－メチルヘプテニル基、５－メチルヘプテニル基、６－メチルヘプテニル基、６，６－ジメチルヘプテニル基、１－エチルヘプテニル基、２－エチルヘプテニル基、３－エチルヘプテニル基、４－エチルヘプテニル基、５－エチルヘプテニル基、１－プロピルヘプテニル基、２－プロピルヘプテニル

基、３－プロピルヘプテニル基、１－メチルオクテニル基、２－メチルオクテニル基、３－メチルオクテニル基、４－メチルオクテニル基、５－メチルオクテニル基、６－メチルオクテニル基、７－メチルオクテニル基、７，７－ジメチルオクテニル基、１－エチルオクテニル基、２－エチルオクテニル基、３－エチルオクテニル基、４－エチルオクテニル基、５－エチルオクテニル基、６－エチルオクテニル基、１－メチルノネニル基、２－メチルノネニル基、３－メチルノネニル基、４－メチルノネニル基、５－メチルノネニル基、６－メチルノネニル基、７－メチルノネニル基、８－メチルノネニル基、３，５，５－トリメチルヘキセニル基等が挙げられる。

[0022] 炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数２～１５の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、より好ましくは３～１０の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数３～６の直鎖状又は分岐状アルケニル基である。

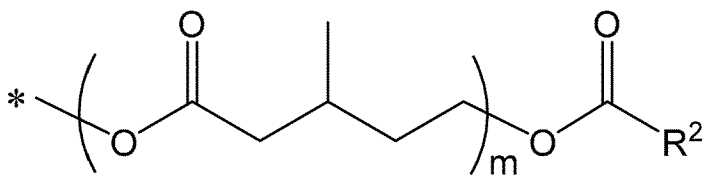
[0023] 炭素数６～１２のアリール基としては、フェニル基、２－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，４－ジメチルフェニル基、２－ナフチル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基である。

炭素数７～１２のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。好ましくはフェニルメチル基である。

[0024] また、一般式（Ｉ）中、R^1は、上記置換基の他に、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。上記式（Ｘ）中、＊で示される結合手は、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～２０の分岐状アルキル基と結合する。

[0025]

[化4]



(X)

[0026] 上記式（Ｘ）中のＲ[2]は、後述するＲ[2]と同義である。

上記式（Ｘ）と結合する炭素数１～２０の直鎖状アルキル基は、前述した「炭素数１～２０の直鎖状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。上記式（Ｘ）と結合する炭素数１～２０の直鎖状アルキル基は、好ましくは炭素数１～１５の直鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０の直鎖状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数２～１０の直鎖状アルキル基であり、よりさらに好ましくは炭素数２～５の直鎖状アルキル基である。

上記式（Ｘ）と結合する炭素数３～２０の分岐状アルキル基は、前述した「炭素数３～２０の分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。上記式（Ｘ）と結合する炭素数３～２０の分岐状アルキル基は、好ましくは炭素数３～１５の分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数３～１０の分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数３～６の分岐状アルキル基であり、炭素数３～５の分岐状アルキル基であってもよい。

また、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の全ての末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が、上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基であってもよい。

[0027] ｍは平均繰り返し数を示し、８～１，０００の整数であり、好ましくは８～８００、より好ましくは１０～５００、さらに好ましくは１０～３００であり、１０～１００であってもよく、１０～８０であってもよく、１０～６０であってもよい。ｍが８未満の整数であると、重合体の粘度が低くなるおそれがある。また、ｍが１，０００を超える整数であると、樹脂としての取り扱い性及び生産性に劣るおそれがある。

Ｒ[1]において、上記式（Ｘ）で表される基が複数存在する場合、これらは同

ーであってもよく、互いに異なっていてもよい。

上記式（Ｉ）において、Ｒ[2]及びｍは複数存在することがある。Ｒ[2]が複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なっていてもよい。また、ｍが複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なっていてもよい。

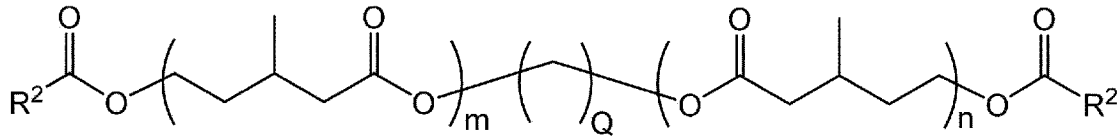
[0028] Ｒ[1]が、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）として具体的に次の構造が例示できる。

〈例１〉

Ｒ[1]が、炭素数Ｑの直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ａ）で表される。ただし、Ｑは１～２０の整数である。

[0029] [化5]

一般式（Ｉ－ａ）

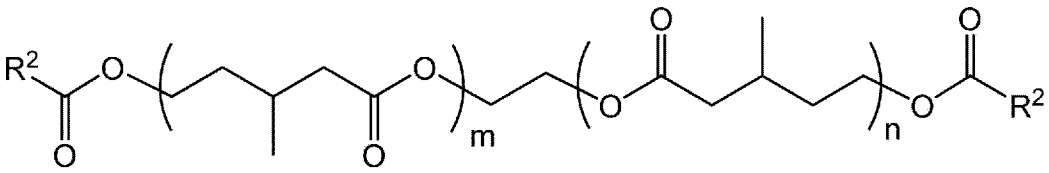


[0030] 〈例２〉

Ｒ[1]が、エチル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ｂ）で表される。

[0031] [化6]

一般式（Ｉ－ｂ）



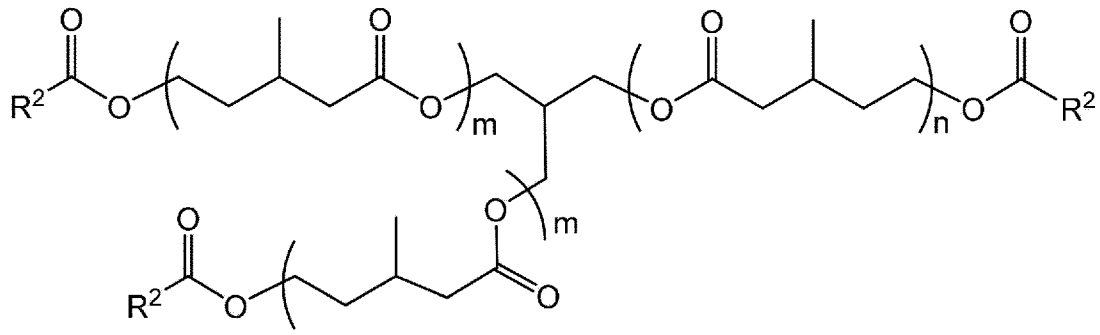
[0032] Ｒ[1]が、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）として具体的に次の構造が例示できる。

〈例３〉

Ｒ[1]が、２－メチルプロピル基の全ての末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ｃ）で表される。

[0033] [化7]

一般式（I－ｃ）



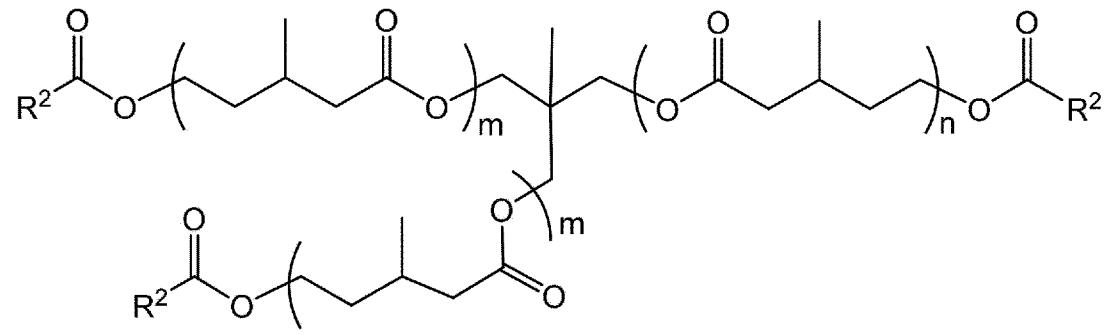
[0034] 〈例４〉

Ｒ[1]が、２，２－ジメチルプロピル基の２つの末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ｄ）で表される。

[0035]

[化8]

一般式（I－ｄ）

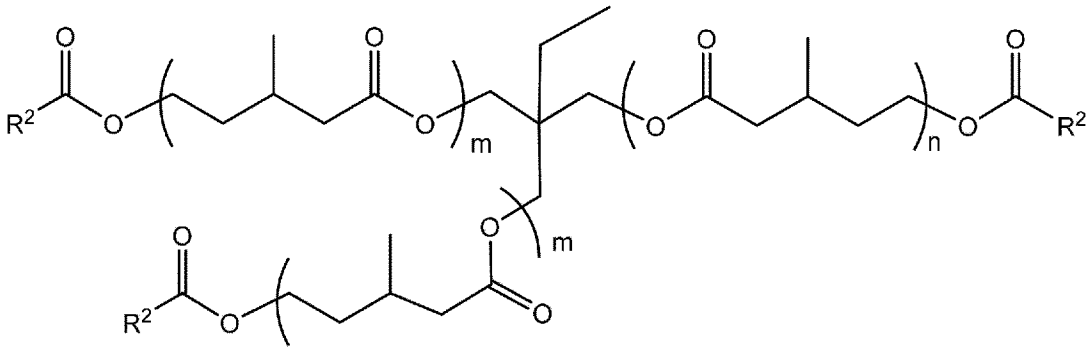


[0036] 〈例５〉

Ｒ[1]が、２，２－ジメチルブチル基の２つの末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ｅ）で表される。

[0037] [化9]

一般式（I－ｅ）



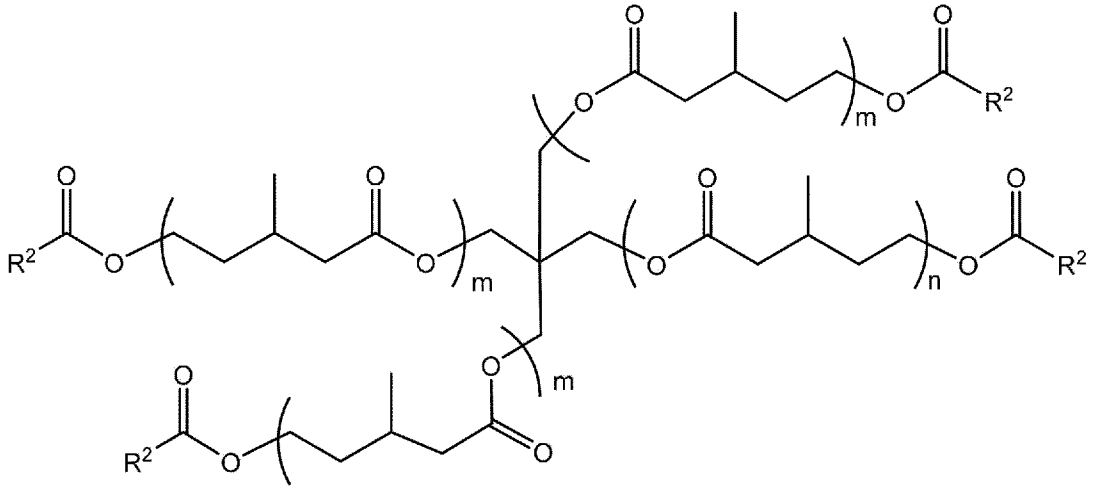
[0038] 〈例６〉

Ｒ[1]が、２，２－ジメチルプロピル基の全ての末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式（Ｉ）は次の一般式（Ｉ－ｆ）で表される。

[0039]

[化10]

一般式（I－ｆ）



[0040] Ｒ[1]は、重合体が所望する分子量を有しかつ高い粘度が得られやすい観点から、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアリールアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が上記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基であることが好ましい。

[0041] 一般式（Ｉ）中、Ｒ[2]は、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、又は、炭素数７～１２のアリールアルキル基を示す。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は３～２０であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は３～２０である。

Ｒ[2]が示す、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基は、前述した「炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。Ｒ[2]が示す、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数１～１５の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状アルキル

基であり、さらに好ましくは炭素数１～５の直鎖状又は分岐状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、１－メチルブチル基、ｎ－ペンチル基、２，２－ジメチルプロピル基が好ましい。

[0042] Ｒ[2]が示す、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、前述した「炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基」として例示した基を同様に例示できる。Ｒ[2]が示す、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数２～１５の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、より好ましくは３～１０の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数３～６の直鎖状又は分岐状アルケニル基である。

Ｒ[2]が示す、炭素数６～１２のアリール基は、前述した「炭素数６～１２のアリール基」として例示した基を同様に例示できる。Ｒ[2]が示す、炭素数６～１２のアリール基は、フェニル基が好ましい。

Ｒ[2]が示す、炭素数７～１２のアリールアルキル基は、前述した「炭素数７～１２のアリールアルキル基」として例示した基を同様に例示できる。Ｒ[2]が示す、炭素数７～１２のアリールアルキル基は、フェニルメチル基が好ましい。

Ｒ[2]は、重合体が所望する分子量を有しかつ高い粘度が得られやすい観点から、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、又は、炭素数６～１２のアリール基であることが好ましい。

[0043] ｎは平均繰り返し数を示し、８～１，０００の整数であり、好ましくは８～８００、より好ましくは１０～６００、さらに好ましくは１０～５００、よりさらに好ましくは１０～３００である。ｎが８未満の整数であると、重合体の粘度が低くなるおそれがある。また、ｎが１，０００を超える整数であると、樹脂としての取り扱い性及び生産性に劣るおそれがある。

[0044] （数平均分子量）

重合体の数平均分子量は、２，０００以上１００，０００以下である。重

合体平均分子量が２，０００未満であると粘度が低くなるおそれがある。重合体平均分子量が１００，０００を超えると、成形時の取り扱い性及び生産性に劣るおそれがある。重合体の数平均分子量は、好ましくは２，５００以上、より好ましくは３，０００以上である。また、重合体の数平均分子量は、好ましくは８０，０００以下、より好ましくは５０，０００以下である。

本明細書に記載の「数平均分子量」は全て、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。詳細な測定方法は、実施例に記載の方法に従うことができる。

[0045]（重量平均分子量）

重合体の重量平均分子量は、好ましくは３，０００以上２００，０００以下である。重量平均分子量が３，０００以上であれば良好な粘度を発現しやすい。重量平均分子量が２００，０００以下であれば成形時の取り扱い性及び生産性に優れやすくなる。重合体の重量平均分子量は、より好ましくは３，７００以上、さらに好ましくは４，５００以上である。また、重合体の重量平均分子量は、より好ましくは１６０，０００以下、さらに好ましくは１２５，０００以下、より好ましくは１００，０００以下である。

本明細書に記載の「重量平均分子量」は全て、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。詳細な測定方法は、実施例に記載の方法に従うことができる。

[0046]（粘度）

本発明において「粘度」とは、重合体をＥ型粘度計で測定する粘度である。測定温度は、分子量等に応じて最適化することができる。また、「高い粘度」とは、Ｅ型粘度計で測定した８０℃での粘度が、４００ｍＰａ・ｓ以上であることを意味する。

重合体の用途によって、好ましい粘度の範囲は異なるが、基材保持性、強度、接着性等の機能を十分に発現するための観点から、８０℃で４００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、８０℃で１，０００ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましい。

また、重合体の粘度の上限値は、Ｅ型粘度計で測定する限りにおいて制限されない。Ｅ型粘度計による測定において、例えば、重合体の分子量が２５，０００付近を超える場合、粘度が高すぎるため測定温度を上げても測定困難になる。本実施態様の重合体は、高粘度を特徴とするものであり、上記測定限界に達することもできる。

重合体は、例えば、８０℃で４００～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有することにより良好な粘着性を有する粘着剤の材料としての用途が期待できる。また、重合体は、８０℃で４００～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有することにより他の樹脂の改質剤としての用途も期待できる。

また、重合体をＥ型粘度計で測定する際、測定温度は分子量等に応じて設定することができる。重合体は、例えば、３０℃で好ましくは３，５００～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度、より好ましくは４，０００～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有することも好ましい実施態様である。また、重合体は、例えば、６０℃で好ましくは６５０～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度、より好ましくは８００～１５０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有することも好ましい実施態様である。

[0047] ＜製造方法＞

本実施態様の重合体は、β－メチル－δ－バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させた反応液に、末端変性剤を添加して末端変性反応を行う工程（以下、「反応工程」ともいう）を含む、製造方法を採用することが好適である。

上記製造方法は、β－メチル－δ－バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させた反応液に、直接、末端変性剤を添加することを特徴とする。すなわち、β－メチル－δ－バレロラクトンを開環重合した後、一旦開環重合体を取り出すことなく、開環重合を行った反応器に末端変性剤を添加して、開環重合体の末端変性を行うことができる。反応工程は、開環重合反応と末端変性反応をワンポットで行うため、上記製造方法は、簡略化されたプロセスであるといえる。

なお、本実施態様の重合体は、上記製造方法に限定されて製造されるものではない。

[0048] ここで、特許文献３の参考例１には、末端変性により分子量が低下することが記載されている。

通常、β－メチル－δ－バレロラクトンは開環重合反応により、末端に水酸基を有する開環重合体となる。このように開環重合体が末端に水酸基を有することで、解重合を起こしやすくなる。一旦取り出した開環重合体の末端変性は、比較的高温（１００℃程度）で行われるため、熱分解速度も高くなる傾向にあり、開環重合体は解重合を起こして分子量が低下したと考えられる。

一方、本実施態様は、上記製造方法により、末端が変性されているにもかかわらず、低分子量化することなく、高分子量の重合体とすることができる。

[0049] ［アルコール化合物又は水］

本実施態様において用いることができるアルコール化合物としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されない。

アルコール化合物は、例えば、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状脂肪族炭化水素のアルコール、炭素数６～１２の芳香族炭化水素のアルコール、炭素数７～１２のアルキル芳香族炭化水素のアルコール等が挙げられる。これらアルコール化合物は、飽和又は不飽和炭化水素基を有してもよい。なお、上記「分岐状脂肪族炭化水素のアルコール」の場合、炭素数は３～２０である。

また、アルコール化合物は、一価のアルコールであってもよく、二価のアルコール及び三価のアルコール等の多価アルコールであってもよい。

本実施態様において用いることができる水としては、本発明の効果が得られる限りにおいて特に限定されない。例えば、水道水、蒸留水、イオン交換水、工業用水、脱イオン水等を用いることができる。

[0050] ［塩基触媒］

本実施態様において用いることができる塩基触媒としては、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物等の金属触媒、並びに、有機塩基化合物等が挙げられる。塩基触媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

アルカリ金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物、水酸化アルカリ金属化合物、水素化アルカリ金属化合物が挙げられ、中でもブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

有機塩基化合物としては、例えば、アミジン骨格又はグアニジン骨格を有するアミン化合物が挙げられる。

また、塩基触媒として、有機マグネシウム化合物及び有機亜鉛化合物等の金属触媒を用いることもできる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、塩基触媒を０．００５～１．５モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、塩基触媒を０．００５～３．０モル当量添加することが好ましい。

[0051] ［β－メチル－δ－バレロラクトン］

本実施態様において用いることができるβ－メチル－δ－バレロラクトンとしては、公知の方法により製造したものを用いることができる。例えば、２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロピラン等を原料として、公知の方法により製造することができる（特公平６－５３６９１号等）。

また、β－メチル－δ－バレロラクトンは、市販品を用いることもできるし、石化由来であるか、バイオ由来であるかを問わず用いることができる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、β－メチル－δ－バレロラクトンを５～１，５００モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、β－メチル－δ－バレロラクトンを５～１，５００モル当量添加することが好ましい。

[0052] ［末端変性剤］

本実施態様において用いることができる末端変性剤としては、酸無水物及び酸ハロゲン化物（酸ハロゲン化物は「ハロゲン化エステル」ともいう）等

が挙げられる。酸無水物及び酸ハロゲン化物としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されない。例えば、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、及び炭素数７～１２のアリールアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を有する酸無水物及び酸ハロゲン化物を用いることができる。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は３～２０であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は３～２０である。

[0053] 酸無水物として具体的には、無水酢酸、無水シュウ酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水メタクリル酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、１，８－ナフタル酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等が挙げられる。

酸ハロゲン化物として具体的には、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチロイル、塩化トリフルオロアセチル、塩化ベンゾイル、２－フロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、フェニルアセチルクロリド、臭化アセチル、臭化プロピオニル、臭化ベンゾイル等が挙げられる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、末端変性剤を１．０～２０．０モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、末端変性剤を１．０～２０．０モル当量添加することが好ましい。

[0054] ［助触媒］

反応工程において、必要に応じ、助触媒を添加してもよい。

助触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、イミダゾール、ピリジン、アミノピリジン、４－ジメチルアミノピリジン等のアミン化合物等を用いることができる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、助触媒を０．００１～１０モル当量添加することができる。また、水を用いる場合、水に対し、助触媒を０．００１～１０モル当量添加することができる。

[0055] ［溶媒］

反応工程は、開環重合反応に不活性な溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0056] ［反応条件］

反応工程において、β－メチル－δ－バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させる際の反応温度は通常２０～１００℃であればよく、反応時間は通常１分～２４時間である。

また、反応工程において反応液に末端変性剤を添加した後、末端変性反応を行う際の反応温度は通常２０～８０℃であればよく、反応時間は通常１分～２４時間である。

[0057] 〈後処理工程〉

上記反応工程を経ることにより、本実施態様の重合体を製造することができる。必要に応じて、製造した重合体を単離するために後処理工程を行ってもよい。

後処理工程としては、公知の方法から好適な方法を採用することができる。例えば、反応工程後の反応混合物を、反応溶媒や水を用いて洗浄した後、濃縮し、蒸留等の通常の有機化合物の分離精製に用いられる方法により精製することができる。

[0058] ＜用途＞

本実施態様の重合体の用途として、例えば、粘着剤、接着剤、及び樹脂の改質剤が挙げられる。

本実施態様の重合体を樹脂の改質剤として用いる場合、改質する樹脂として、例えば、バイオマス樹脂、生分解性樹脂及び汎用熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0059] 上記バイオマス樹脂又は生分解性樹脂としては、例えば、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリカプロラクトン（ＰＣＬ）、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ

）、ポリブチレンサクシネートアジペート（ＰＢＳＡ）、ポリブチレンアジペートテレフタレート（ＰＢＡＴ）、ポリグリコール酸（ＰＧＡ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリヒドロキシアルカノエート（ＰＨＡ）〔例えば、ポリヒドロキシブチレート（ＰＨＢ）、ポリヒドロキシブチレートバリレート（ＰＨＢＶ）、３－ヒドロキシ酪酸－３－ヒドロキシヘキサン酸共重合ポリエステルなど〕、酢酸セルロース（ＣＡ）、デンプンポリエステル（Ｍａｔｅｒ－Ｂｉ（登録商標））が挙げられる。

[0060] 上記汎用熱可塑性樹脂として、好適な加工温度が２００℃以下程度の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーが挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリスチレン（ＰＳ）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンテレフタレートサクシネート（ＰＥＴＳ）が挙げられる。上記熱可塑性エラストマーとしては、例えば、オレフィン系、スチレン系、エステル系、ウレタン系、アクリル系、塩ビ系、アミド系、及びフッ素系の熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体例として、ポリエステルエラストマー（ＴＰＣ）、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）等が挙げられる。

また、上記汎用熱可塑性樹脂として、２００℃程度を超える温度に対し高耐熱性を有する熱可塑性樹脂（「高耐熱性樹脂」ともいう）が挙げられる。上記高耐熱性樹脂としては、例えば、ポリアミド（ＰＡ）、ポリアセタール（ＰＯＭ）、フッ素樹脂〔例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、　ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体（ＦＥＰ）など〕、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（ＰＣＴ）、ポリメチルペンテン（ＰＭＰ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）が挙げられる。

なお、本実施態様の重合体を用いて改質する樹脂は、上記バイオマス樹脂、生分解性樹脂及び汎用熱可塑性樹脂に限定されない。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0062] ＜測定及び評価方法＞

以下の方法により、各種物性を測定又は評価した。

[0063] ［数平均分子量］及び［重量平均分子量］

実施例及び比較例で得られた重合体をそれぞれ試料とし、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により標準ポリスチレン換算分子量として、数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を求めた。具体的な測定方法は次のとおりである。

[0064] 〈Ｍｎ１５，０００未満の場合〉

Ｍｎが１５，０００未満の試料は、以下に従い測定し、Ｍｎ及びＭｗを求めた。

テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液を溶離液として用いた。試料を樹脂換算で１０ｍｇ計量し、１ｍＬの上記溶離液に溶解させた。該溶液を０．２μｍのメンブランフィルターを通して測定サンプルを作製した。測定条件は以下のとおりとした。

（測定条件）

装置：ＨＬＣ－ＥｃｏＳＥＣ８３２０ＧＰＣ（東ソー株式会社製）

カラム：ＫＦ－８０３　ＫＦ－８０２．５　ＫＦ－８０２（昭和電工株式会社製）３本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：０．９ｍＬ／分

サンプル注入量：３０μＬ

カラム温度：４０℃

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製ＰＳｔ　Ｏｌｉｇｏｍｅｒ　Ｋｉｔ（

分子量５８９～９８，９００）を用いて３次式で近似した。

検出器：ＲＩ検出器

[0065] 〈Ｍｎ１５，０００以上の場合〉

Ｍｎが１５，０００の以上の試料は、以下に従い測定し、Ｍｎ及びＭｗを求めた。

テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液を溶離液として用いた。試料を樹脂換算で１．０ｍｇ計量し、１ｍＬの上記溶離液に溶解させた。該溶液を０．２μｍのメンブランフィルターを通して測定サンプルを作製した。測定条件は以下のとおりとした。

（測定条件）

装置：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー株式会社製）

カラム：ＴＳＫ－ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｍ（東ソー株式会社製）２本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：０．３５ｍＬ／分

サンプル注入量：１０μＬ

カラム温度：４０℃

標準ポリスチレン：ジーエルサイエンス株式会社製ポリスチレン分子量スタンダード（分子量５８０～１，２１４，０００）を用いて３次式で近似した。

検出器：ＲＩ検出器

[0066] ［粘度］

Ｅ型粘度計（製品名：ＴＶＥ－２５型粘度計、東機産業株式会社製）を用い、表１に示す測定温度にて、重合体の粘度（単位：ｍＰａ・ｓ）を測定した。

[0067] ［熱重量分析（５％重量減少温度）］

熱重量分析（製品名：ＴＧＡ／ＤＳＣ１、メトラー・トレド社製）を用いて、窒素雰囲気下（流量：１００ｍＬ／分）で、５０℃から１０℃／分の速

度で５００℃まで昇温した際、５％重量減少した温度を測定した。

[0068] ＜改質評価＞

実施例及び比較例で得られた重合体について、改質剤としての評価を次のとおり行った。

［衝撃強度］

（１）混錬品の作製

ポリ乳酸１００質量部（ネイチャーワークス社製、商品名ＩＮＧＥＯ　２５００ＨＰ；融点１７７℃）と、実施例又は比較例で得られた重合体１０質量部を、ラボプラストミル（装置名：３Ｓ１５０、株式会社東洋精機製作所製）を用い、２１０℃、５０ｒｐｍで５分混錬した。

（２）耐衝撃性評価試験片の作製

上記混錬した樹脂を、減圧熱プレス装置（株式会社井元製作所社製「ＩＭＣ－１８３Ｂ」）を用い、油回転ポンプを使用し－０．１ＭＰａＧまで減圧し、２００℃で５分予熱後、５０ｋＮで３分プレスした。その後水流冷却を備えた冷却プレス装置にて７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で３分プレスし、３．０ｍｍ厚みのプレス板を作製した。

得られたプレス板から８０×１０ｍｍの短冊片を切り出し、８０℃恒温槽にて１６時間結晶化処理させた。長辺中央部にＶノッチ加工（残り幅８ｍｍ、先端半径０．２５ｍｍ）を行い、ノッチ付き短冊試験片を作製した。

（３）耐衝撃性試験

作製したノッチ付き短冊試験片を、２３℃、湿度４９％下に２４時間以上保管し、シャルピー耐衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所製「ＤＧ－ＣＢ」）を用い、２３℃、湿度４９％にて、ハンマー荷重２Ｊで測定した際の衝撃強度を評価した。測定値は１０回平均値を採用した。

[0069] ［実施例１］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを７．９ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２，０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチ

ルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸１１．０ｇ（１０８ミリモル）と、５．５ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．５５ｇ（４．５ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５５ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0070] ［実施例２］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを１．６ｇ（１８．２ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２，０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．３５ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２．３ｇ（２２．５ミリモル）と、１．１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．１１ｇ（０．９ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１６２ｇ（０．０１６ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0071] ［実施例３］

内容積１，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを１．６ｇ（１８．２ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを６２３ｇ（５，４６０ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへ

ｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．３４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２．２ｇ（２１．８ミリモル）と、１．１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．１１ｇ（０．９ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体４５０ｇ（０．０１６ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0072] ［実施例４］

内容積１，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを０．９ｇ（１０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを６２７ｇ（５，５００ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．４１ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸１．２ｇ（１２ミリモル）と、１．０ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．０６ｇ（０．５ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体４７０ｇ（０．０１ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0073] ［実施例５］

内容積３，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを０．９ｇ（１０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを９１３ｇ（８，０００ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－

ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．４５ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸１．２ｇ（１２ミリモル）と、１．０ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．０６ｇ（０．５ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体６２０ｇ（０．００８ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0074] ［実施例６］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５８ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0075] ［実施例７］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリ

チウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酪酸３４．２ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５８ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0076] ［実施例８］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水安息香酸４８．９ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５３ｇ（０．０５ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0077] ［実施例９］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、１，４－ブタンジオールを８．１ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチ

ルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５５ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ａ）で示され（Ｑは４を示す）、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0078] ［実施例１０］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、１，９－ノナンジオールを１４．４ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８０ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５０ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ａ）で示され（Ｑは９を示す）、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0079] ［実施例１１］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、セタノールを２１．８ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム

（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸１１．０ｇ（１０８ミリモル）と、５．５ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．５５ｇ（４．５ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５８ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0080] ［実施例１２］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、デカノールを１４．２ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８０ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸１１．０ｇ（１０８ミリモル）と、５．５ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン０．５５ｇ（４．５ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１５１ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ）で示され、R^1、R^2、ｎは表１に示すとおりである。

[0081] ［実施例１３］

内容積１，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを６３９ｇ（５５９８ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体５１１ｇ（０．０５ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0082] ［実施例１４］

内容積２，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを１０７２ｇ（９３９６ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体６８５ｇ（０．０５ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0083] ［実施例１５］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、トリメチロールプロパンを１２．１ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンをβ－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸３３．１ｇ（３２４ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１４５ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｅ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0084] ［実施例１６］

内容積２，０００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、トリメチロールプロパンを１２．１ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを１０６４ｇ（９３２４ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７９ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸３３．１ｇ（３２４ミリモル）と、１１ｇのβ－メチル－δ－バレロラクトンに溶解させた４－ジメチルアミノピリジン１．１ｇ（９．０ミリモル）を入れ、６０℃で６０分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体８７３ｇ（０．０５ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｅ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0085] ［比較例１］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７８ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌した。

次いで上記ガラス製４口フラスコに無水酢酸２２．１ｇ（２１６ミリモル）を入れ、１００℃で６時間撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１１４ｇ（０．０６ミリモル）を得た。

得られた重合体は、前述の一般式（Ｉ－ｂ）で示され、R^1、R^2、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[0086] ［比較例２］

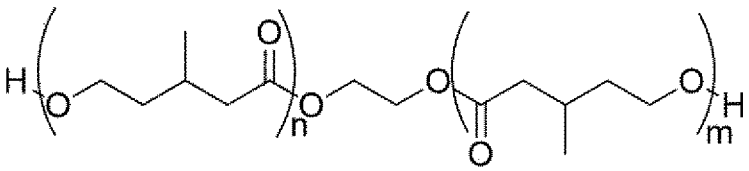
内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２，０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌し、開環重合反応を行った。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び薄膜蒸発器により精製することで、重合体１３５ｇ（０．０４ミリモル）を得た。

得られた重合体は、下記構造式（ＩＩ）で示され、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[化11]

構造式（II）



[0087] ［比較例３］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを５．６ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．７８ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌し、開環重合反応を行った。

得られた開環重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、多量へ

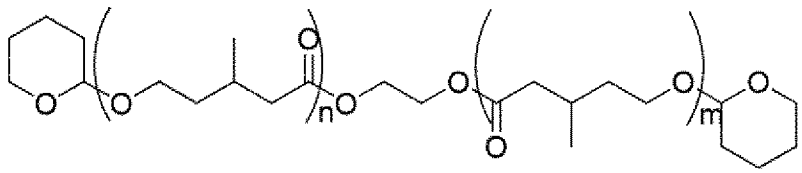
キサンへの再沈殿、及び８０℃真空下減圧乾燥により精製した。

内容積３，０００ｍＬのガラス製４口フラスコに溶媒としてジクロロメタン１５００ｍＬを入れたのち、上記精製した開環重合体と３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン２２．７ｇ（２７０ミリモル）、そしてパラトルエンスルホン酸ピリジニウム０．９ｇ（３．６ミリモル）を入れ、２５℃で５時間撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、ジクロロメタンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１１４ｇ（０．０６ミリモル）を得た。得られた重合体は、下記構造式（ＩＩＩ）で示され、ｎ、ｍは表１に示すとおりである。

[化12]

構造式（III）



[0088] ［比較例４］

内容積５００ｍＬのガラス製４口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを７．９ｇ（９０ミリモル）、β－メチル－δ－バレロラクトンを２３１ｇ（２，０２５ミリモル）投入して６０℃に昇温した。そこへｎ－ブチルリチウム（１．６Ｍヘキサン溶液）を０．８４ｍＬ加え、６０℃で６０分撹拌し、開環重合反応を行った。

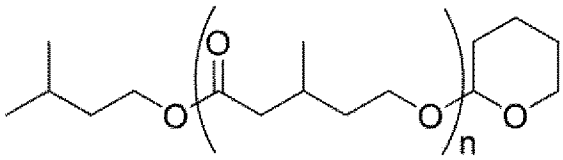
得られた開環重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び薄膜蒸発器により精製した。

内容積３，０００ｍＬのガラス製４口フラスコに溶媒としてジクロロメタン１５００ｍＬを入れたのち、上記精製した開環重合体と３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン１１．４ｇ（１３５ミリモル）、そしてパラトルエンスルホン酸ピリジニウム０．４５ｇ（１．８ミリモル）を入れ、２５℃で５時間撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、ジクロロメタンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体１３０ｇ（０．０４ミリモル）を得た。得られた重合体は、下記構造式（ＩＶ）で示されｎは表１に示すとおりである。

[化13]

構造式（IV）



[0089] 実施例及び比較例で得られた重合体について、前述の各種物性測定及び評価の結果を表１に示す。また、参考として、上記ポリ乳酸単独の耐衝撃性を表１に示す。

[0090]

[表1]

表 1

	R^1	R^2	n	m	数平均分子量	重量平均分子量	粘度（mPa・s）	測定温度（℃）	5%重量減少温度（℃）	衝撃強度（kJ/m^2）
実施例1	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	CH_3	25	—	4,000	6,000	5,500	30	361	42
実施例2	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	CH_3	90	—	10,300	23,700	38,500	60	367	38
実施例3	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	CH_3	215	—	25,300	49,300	123,000	80	363	35
実施例4	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	CH_3	420	—	48,000	92,500	測定不可	80	360	33
実施例5	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	CH_3	570	—	68,000	115,000	測定不可	80	358	25
実施例6	X-CH_2CH_2	CH_3	13	13	4,200	6,500	5,700	30	359	33
実施例7	X-CH_2CH_2	n-Pr	13	13	4,200	6,500	5,800	30	360	31
実施例8	X-CH_2CH_2	Ph	11	11	3,300	5,100	5,000	30	357	30
実施例9	X-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$	CH_3	13	13	4,100	6,300	5,700	30	358	33
実施例10	X-C9H18	CH_3	12	12	4,000	6,200	5,400	30	361	30
実施例11	C16H33	CH_3	25	—	4,200	6,600	6,000	30	355	30
実施例12	C10H21	CH_3	24	—	4,000	6,200	5,600	30	357	32
実施例13	X-CH_2CH_2	CH_3	40	40	9,400	19,500	35,000	60	364	28
実施例14	X-CH_2CH_2	CH_3	60	60	13,900	27,000	44,500	60	363	27
実施例15	$CH_3CH_2C(CH_2)(CH_2\text{-}X)_2$	CH_3	8	8	3,900	5,800	5,100	30	360	31
実施例16	$CH_3CH_2C(CH_2)(CH_2\text{-}X)_2$	CH_3	54	54	18,700	35,000	50,300	60	362	29
比較例 1	X-CH_2CH_2	CH_3	7	7	1,800	2,800	3,300	30	360	13
比較例2	構造式(II)		10	10	3,500	5,200	5,100	30	267	13
比較例3	構造式(III)		11	11	3,600	5,400	5,200	30	360	14
比較例4	構造式(IV)		22	—	3,600	5,300	5,200	30	360	14
参考	汎用乳酸単独				—	—	—	—	—	9

[0091] 表１中の表記は次のとおりである。

・R^1の欄において、「Ｘ」は前述の式（Ｘ）を示す。

・R^2の欄において、「ｎ－Ｐｒ」はｎ－プロピル基を示す。

・R^2の欄において、「Ｐｈ」はフェニル基を示す。

・粘度の欄において、「測定不可」は重合体の粘度が高く粘度測定温度を８０℃まで昇温しても測定できなかったことを意味する。

[0092] 表１から、実施例で得られた重合体は比較例で得られた重合体に比べ、高粘度であることがわかる。また、熱重量分析から、実施例で得られた重合体は、熱分解性が抑制された重合体であると考えられる。

実施例１～１６と比較例２との対比から、本実施態様の重合体の構造により熱安定性が顕著に改善されたことがわかる。

また、実施例１～１６における衝撃強度は、ポリ乳酸単独及び比較例１～４における衝撃強度よりも優れることがわかる。特に、実施例１と比較例４との対比、実施例６と比較例１との対比、並びに、実施例６と比較例３との対比から、実施例で得られた重合体を用いた樹脂組成物は、衝撃強度がより一層優れることがわかる。よって、本実施態様の重合体は、ポリ乳酸の強度を改良でき、改質剤として有用であることがわかる。

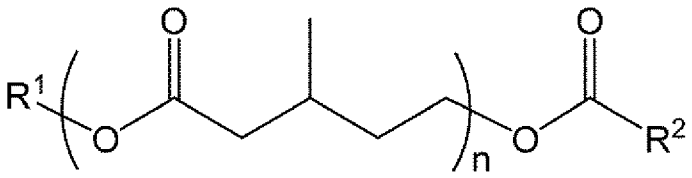
産業上の利用可能性

[0093] 本実施態様の重合体は、高い粘度を有する。そのため、高粘度が求められている様々用途に有用である。本実施態様の重合体は、例えば、粘着剤、接着剤及び改質剤として利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で表され、数平均分子量が２，０００以上１００，０００以下である、β－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

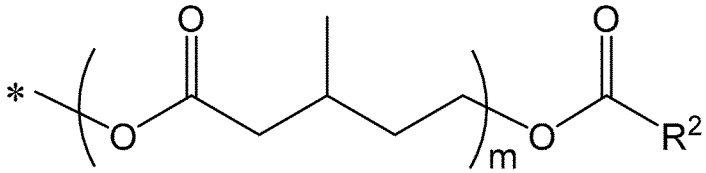
[化1]



（Ｉ）

［一般式（Ｉ）中、Ｒ^{1}は、水素原子、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアリールアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が下記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式（Ｘ）中、＊で示される結合手は、前記炭素数１～２０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～２０の分岐状アルキル基と結合する。

[化2]



（Ｘ）

Ｒ^{2}は、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、又は、炭素数７～１２のアリールアルキル基を示す。

ｎは８～１，０００の整数であり、ｍは８～１，０００の整数である。

Ｒ^{2}及びｍが、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なっていてもよい。］

[請求項2] 前記R^1が、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数２～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアリールアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が前記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数３～２０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が前記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、請求項１に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

[請求項3] 前記R^1が、炭素数１～１６の直鎖状又は分岐状アルキル基である、請求項１に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

[請求項4] 前記R^1が、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が前記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、請求項１に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

[請求項5] 前記R^1が、炭素数３～１０の分岐状アルキル基の少なくとも１つの末端の炭素原子に結合する１つの水素原子が前記式（Ｘ）で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基である、請求項１に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

[請求項6] 前記R^2が、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、又は、炭素数６～１２のアリール基である、請求項１～５のいずれか１項に記載のβ－メチル－δ－バレロラクトン系重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/039196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/08(2006.01)i; *C08L 101/16*(2006.01)n
FI: C08G63/08; 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)

C08G63/08; C08L101/16

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 64-74217 A (MITSUBISHI KASEI VINYL CO) 20 March 1989 (1989-03-20) claims, p. 2, lower right column to p. 3, lower left column, synthesis examples 1, 2	1-6
X	JP 63-215720 A (KURARAY CO LTD) 08 September 1988 (1988-09-08) claims, p. 2, lower left column, p. 3, upper left column, examples 1, 2	1-5
A		6
A	CN 105199084 A (NANJING INDUSTRIAL UNIVERSITY) 30 December 2015 (2015-12-30)	1-6

☐ 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
20 December 2022	**10 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/039196

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 64-74217 A	20 March 1989	(Family: none)	
JP 63-215720 A	08 September 1988	(Family: none)	
CN 105199084 A	30 December 2015	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/039196

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 63/08(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)n
FI: C08G63/08; 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））

C08G63/08; 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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 64-74217 A (三菱化成ビニル株式会社) 20.03.1989 (1989-03-20) 請求の範囲、2頁右下欄-3頁左下欄、合成例1,2	1-6
X	JP 63-215720 A (株式会社クラレ) 08.09.1988 (1988-09-08) 請求の範囲、2頁左下欄、3頁左上欄、実施例1,2	1-5
A		6
A	CN 105199084 A (NANJING INDUSTRIAL UNIVERSITY) 30.12.2015 (2015-12-30)	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
20.12.2022	10.01.2023

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

岡部　佐知子 4J 4149

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/039196

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 64-74217 A	20.03.1989	（ファミリーなし）	
JP 63-215720 A	08.09.1988	（ファミリーなし）	
CN 105199084 A	30.12.2015	（ファミリーなし）	