

(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
2024年6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/135495 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044643

(22) 国際出願日: 2023年12月13日(13.12.2023)

(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 2022-207295 2022年12月23日(23.12.2022) 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 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 高井 順矢 (TAKAI Junya); 〒3050841
茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 今松 将也
(IMAMATSU Masaya); 〒3050841 茨城県つく
ば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内
Ibaraki (JP). 小西 啓之 (KONISHI Hiroyuki);
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 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 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S
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, MU, 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, SC, 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))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND RESIN MODIFYING AGENT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び樹脂改質剤

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition which contains a block copolymer (I) and an aliphatic polyester resin (II), wherein: the block copolymer (I) comprises a block structure unit (A) that is mainly composed of a polylactic acid unit (a) and a block structure unit (B) that is mainly composed of a polyester unit (b); the polyester unit (b) contains units that are derived from an aliphatic diol (b1) and an aliphatic dicarboxylic acid (b2); the aliphatic diol (b1) has an alkyl group as a branched chain, but does not have a quaternary carbon atom; two hydroxyl groups of the aliphatic diol (b1) are primary hydroxyl groups; and the melting point of the block copolymer (I) is less than 180°C.

(57) 要約: ブロック共重合体 (I) と、脂肪族ポリエステル系樹脂 (II) とを含有する樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体 (I) が、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) とを含み、前記ポリエステル単位 (b) が、脂肪族ジオール (b1) 及び脂肪族ジカルボン酸 (b2) に由来する単位を含有し、前記脂肪族ジオール (b1) が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素有さず、前記脂肪族ジオール (b1) が有する2つの水酸基が1級水酸基であり、前記ブロック共重合体 (I) の融点が180°C未満である、樹脂組成物。

WO 2024/135495 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び樹脂改質剤

技術分野

[0001] 本発明は、生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性に優れる樹脂組成物及び樹脂改質剤に関する。

背景技術

[0002] 環境保護の見地から、バイオプラスチックに関する開発が盛んに行われている。バイオプラスチックであるポリ乳酸は、光合成により生産されるとうもろこし等の植物由来再生可能資源を原料とし、幅広い分野において利用されることが期待されている。

しかし、ポリ乳酸は、石油系プラスチックと比べると脆く、耐衝撃性及び耐熱性等に劣り、さらに加水分解しやすいことが知られている。そのため、ポリ乳酸は、樹脂材料としての使用が制限されることがある。ポリ乳酸の欠点を改良する試みとして、例えば、ポリ乳酸のステレオコンプレックスを利用する技術が検討されている（例えば、特許文献1参照）。また、乳酸単位を有するウレタンポリマーを利用する技術（例えば、特許文献2参照）や、特定のポリエステルとポリ乳酸とを共重合したブロック共重合体とポリ乳酸の組成物を利用する技術（例えば、特許文献3及び4参照）が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-153275号公報

特許文献2：国際公開第2021/210608号

特許文献3：特開2014-1261号公報

特許文献4：特開2001-335623号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 樹脂材料からなる最終製品には、経年劣化の進行を抑えるため、耐加水分解性を有することが要求される。そのため、バイオプラスチックは、用途に応じて生分解性と耐加水分解性の両方を持ち合わせる必要がある。

また、樹脂材料からなる最終製品には、汎用性の観点から、耐衝撃性及び耐熱性に優れるものが望まれる。

そこで本発明は、生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性に優れる樹脂組成物、並びに生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性を向上させることができる樹脂改質剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 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。

[0006] [1] ブロック共重合体(Ⅰ)と、脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅱ)とを含有する樹脂組成物であって、

前記ブロック共重合体(Ⅰ)が、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)とを含み、

前記ポリエステル単位(b)が、脂肪族ジオール(b1)及び脂肪族ジカルボン酸(b2)に由来する単位を含有し、

前記脂肪族ジオール(b1)が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さず、

前記脂肪族ジオール(b1)が有する2つの水酸基が1級水酸基であり、

前記ブロック共重合体(Ⅰ)の融点が180℃未満である、樹脂組成物。

[2] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅱ)が、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[3] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅱ)がポリ乳酸系樹脂である、上記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が4以上である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が6以上である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が30以下である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] 前記分岐鎖がメチル基である、上記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] 前記脂肪族ジオール（b 1）が、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである、上記[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] 前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数が4以上12以下である、上記[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[10] 前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）が、非環状脂肪族ジカルボン酸である、上記[1]～[9]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[11] 前記ブロック共重合体（I）のガラス転移点が -80°C 以上 -15°C 以下である、上記[1]～[10]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[12] 前記ブロック共重合体（I）のガラス転移点が -80°C 以上 -45°C 以下である、上記[1]～[11]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[13] 前記ブロック共重合体（I）の融点が 110°C 以上である、上記[1]～[12]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[14] 前記ブロック共重合体（I）の数平均分子量が20,000～400,000である、上記[1]～[13]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[15] 前記ブロック構造単位（B）の数平均分子量が10,000～300,000である、上記[1]～[14]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[16] 前記ブロック構造単位（A）が、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位を含有する、上記[1]～[15]

のいずれかに記載の樹脂組成物。

[17] 前記ブロック構造単位(A)と前記ブロック構造単位(B)の合計100質量%に対し、前記ブロック構造単位(A)が5質量%以上95質量%以下である、上記[1]～[16]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[18] ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)とを含むブロック共重合体(I)からなる樹脂改質剤であって、

前記ポリエステル単位(b)が、脂肪族ジオール(b1)及び脂肪族ジカルボン酸(b2)に由来する単位を含有し、

前記脂肪族ジオール(b1)が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さず、

前記脂肪族ジオール(b1)が有する2つの水酸基が1級水酸基である、樹脂改質剤。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性に優れる樹脂組成物、並びに生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性を向上させることができる樹脂改質剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

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。また、「X X～Y Y」との数値範囲の記載がある場合、「X X以上Y Y以下」を意味する。

本明細書において、「～単位」(ここで「～」は重合体を示す)とは「～

に由来する構造単位」を意味する。例えば「ポリ乳酸単位」とは「ポリ乳酸に由来する構造単位」を意味し、「ポリエステル単位」とは「ポリエステルに由来する構造単位」を意味する。

また、本明細書において、重合体の「主鎖」とは、特に断りがない限り、ポリマー分子中において最も長い分子鎖を意味する。

[0009] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、ブロック共重合体（I）と、脂肪族ポリエステル系樹脂（II）とを含有する。そして、前記ブロック共重合体（I）が、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含み、前記ポリエステル単位（b）が、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）に由来する単位を含有し、前記脂肪族ジオール（b1）が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素有せず、前記脂肪族ジオール（b1）が有する2つの水酸基が1級水酸基であり、前記ブロック共重合体（I）の融点が180℃未満である。

樹脂組成物が、所定の構成を有するブロック共重合体（I）を含有することで、樹脂組成物は、生分解性、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性に優れるものとなる。

[0010] <ブロック共重合体（I）>

ブロック共重合体（I）は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含む。そして、前記ポリエステル単位（b）が、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）に由来する単位を含有し、前記脂肪族ジオール（b1）が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素有せず、前記脂肪族ジオール（b1）が有する2つの水酸基が1級水酸基である。

脂肪族ジオール（b1）が、上記構成を有することで、樹脂組成物は、優れた耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性を兼ね備えるものとなる。

また、上記要件を満たすブロック共重合体（I）を用いることで、樹脂組成物は、良好な生分解性を発現する。その理由は定かではないが、前記ブロック構造単位（B）が非晶性構造を形成しやすくなるので、前記ブロック共重合体（I）が生分解する際に、微生物がポリマー構造へ入り込みやすくなり、良好な生分解性が実現し、それにより、樹脂組成物も良好な生分解性を発現するものと推測する。また、脂肪族ジオール（b1）がアルキル基を分岐鎖として有することで、より生分解性が向上すると考えられる。一方、ブロック構造単位（B）が非晶性構造を形成しない場合、前記ブロック共重合体（I）が生分解する際に微生物がポリマー構造に入り込みにくくなると考えられ、本発明の効果を得ることが難しくなると考えられる。しかしながら、ポリマーが非晶性構造を有することは生分解性に影響を及ぼす一つの要因でしかない。微生物が非晶性構造を餌として認識するかどうか、酵素や微生物が近づきやすいか、主鎖の立体障害、融点、結晶化度等の様々な要因が複合して生分解性に影響を及ぼすと考えられるためである。よって、単に、ポリマーが非晶性構造を有するものであれば良好な生分解性が得られるというわけではない。

[0011] 《ブロック構造単位（A）》

〈ポリ乳酸単位（a）〉

ブロック構造単位（A）は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とする。

上記「主成分」とは、ブロック構造単位（A）を構成する単位のうちで最も含有割合の高い単位を意味する。

ブロック構造単位（A）における、ポリ乳酸単位（a）の含有割合は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%含んでいてもよい。また、ブロック構造単位（A）に含まれるポリ乳酸単位（a）の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0012] ポリ乳酸単位（a）を構成するポリ乳酸は、乳酸の直接縮合法によって調整してもよく、ラクチドの開環重合法によって調整してもよい。上記乳酸と

しては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、及びDL-乳酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。上記ラクチドとしては、例えば、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、及びmeso-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

また、ポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリDL-乳酸、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを混合することによって得られるステレオコンプレックスポリ乳酸を用いることができる。

一方、合成のコスト、煩雑さ、及びブロック共重合体(1)の加工性の観点から、ポリ乳酸は、ステレオコンプレックスポリ乳酸ではないことが好ましい。

コスト、及び原料の入手性の観点から、ポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、及びポリDL-乳酸からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、ポリL-乳酸及びポリD-乳酸からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

より一層優れた生分解性及び耐加水分解性の観点から、ブロック構造単位(A)は、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位を、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上含む。例えば、ブロック構造単位(A)は、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位からなること、すなわちポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位が100質量%であることが、好ましい実施形態の一例である。

[0013] 〈ポリ乳酸単位(a)以外の単位(a')〉

ブロック構造単位(A)は、ポリ乳酸単位(a)以外の単位(a')を含んでもよく、含まなくてもよい。

単位(a')を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ブロック構造単位(A)における、単位(a')の含有割合は、好ましく

は30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下、よりさらに好ましくは10質量%以下である。

[0014] 〈ブロック構造単位（A）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは2,000～100,000、さらに好ましくは3,000～50,000である。上記数値範囲内であれば、生産性に優れる傾向にある。また、耐熱性及び耐衝撃性の観点から、ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、5,000以上が好ましく、7,500以上がより好ましく、10,000以上がさらに好ましい。

なお、ブロック共重合体（I）が複数のブロック構造単位（A）を有する場合、ブロック構造単位（A）の数平均分子量とは、全てのブロックの合計を意味する。

ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、後述するブロック共重合体（I）の数平均分子量と、ブロック構造単位（A）の質量含有率から求めることができる。

[0015] ≪ブロック構造単位（B）≫

ブロック構造単位（B）は、ポリエステル単位（b）を主成分とする。

上記「主成分」とは、ブロック構造単位（B）を構成する単位のうちで最も含有割合の高い単位を意味する。

ブロック構造単位（B）における、ポリエステル単位（b）の含有割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは85質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%含んでいてもよい。また、ブロック構造単位（B）に含まれるポリエステル単位（b）の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）に由来する単位を含有する。具体的には、ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）と脂肪族ジカルボン酸（b2）とを反応さ

せて得られるポリエステルに由来する単位を含有する。ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）以外の単量体に由来する単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）以外の単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ポリエステル単位（b）における、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）の総量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上、100質量%であってもよい。また、ポリエステル単位（b）における、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）の総量の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0016] 〈脂肪族ジオール（b 1）〉

脂肪族ジオール（b 1）は、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さない。そして、前記脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基である。

ここで、脂肪族ジオール（b 1）における「分岐鎖」とは、脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」から枝分かれしている部分構造を指し、その末端に水酸基は結合していない。

そして、前記脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」とは、分子中の2つの1級水酸基を両末端として、上記2つの1級水酸基間を繋ぐ複数の原子、好ましくは炭素原子から構成されている分子鎖である部分構造を指す。したがって、上記脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」の両末端には、上記脂肪族ジオール（b 1）における2つの1級水酸基が位置する。

[0017] 脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基である分岐鎖を有することで、ブロック構造単位（B）が結晶化し難くなり、また、耐加水分解性が良好となるため、ブロック構造単位（B）を含むブロック共重合体（I）は、生分解性が良好となり、また、耐加水分解性も良好となる。これにより、ブロック共重合体（I）を含む樹脂組成物も、生分解性が良好となり、また、耐加水

分解性も良好となる。さらに、ブロック構造単位（B）が結晶化し難くなることで、ブロック構造単位（B）は柔軟性に富む非晶性構造を含むこととなり、その結果、樹脂組成物の耐衝撃性が良好となる。

また、脂肪族ジオール（b 1）において、分岐鎖の数は、好ましくは1つ又は2つ、より好ましくは1つである。また、分岐鎖は、好ましくはメチル基、エチル基、及びプロピル基、より好ましくはメチル基及びエチル基、さらに好ましくはメチル基である。また、脂肪族ジオール（b 1）が分岐鎖を複数有する場合、それぞれの分岐鎖は同一であってもよく、異なってもよい。

[0018] 脂肪族ジオール（b 1）が4級炭素を有さないことで、ブロック共重合体（I）の生分解性が良好となり、ブロック共重合体（I）を含む樹脂組成物も生分解性が良好となる。また、脂肪族ジカルボン酸（b 2）と反応しやすく、ブロック共重合体（I）を容易に製造することができる。

脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基であることで、ブロック共重合体（I）のガラス転移温度が低下する傾向となり、樹脂組成物の耐衝撃性（特に−40℃〜10℃程度の低温での耐衝撃性）が向上する。また、脂肪族ジカルボン酸（b 2）と反応しやすく、ブロック共重合体（I）を容易に製造できる。

[0019] 脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さず、前記脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基であることで、ブロック共重合体（I）及びブロック共重合体（I）を含む樹脂組成物は、優れた生分解性、耐加水分解性、及び耐衝撃性を兼ね備えるものとなる。

[0020] 脂肪族ジオール（b 1）の炭素数は、優れた耐加水分解性及び耐衝撃性（特に低温での耐衝撃性）を発揮する観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上であり、より一層優れた生分解性を発揮する観点から、好ましくは30以下、より好ましくは18以下、さらに好ましくは9以下である。すなわち、脂肪族ジオール（b 1）の炭素数は、

好ましくは4～30、より好ましくは5～18、さらに好ましくは6～9である。

[0021] 脂肪族ジオール（b1）は、例えば、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 3-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール等が挙げられる。

脂肪族ジオール（b1）は、好ましくは2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。

脂肪族ジオール（b1）は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0022] 〈脂肪族ジカルボン酸（b2）〉

脂肪族ジカルボン酸（b2）の炭素数は、本発明の効果を損なわない限りに制限されないが、優れた耐加水分解性、及び耐衝撃性（特に低温での耐衝撃性）を発揮する観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上であり、より一層優れた生分解性を発揮する観点から、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下

である。すなわち、脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数は、好ましくは4～12、より好ましくは5～10、さらに好ましくは6～8である。

[0023] 脂肪族ジカルボン酸（b 2）は、優れた耐加水分解性、及び耐衝撃性を発揮する観点から、非環状脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。

脂肪族ジカルボン酸（b 2）は、例えば、コハク酸、グルタル酸、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、デカンジカルボン酸が挙げられる。好ましくはコハク酸、アジピン酸、及びセバシン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはコハク酸及びアジピン酸から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはアジピン酸である。

脂肪族ジカルボン酸（b 2）は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0024] 〈脂肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）の好ましい組み合わせ〉

より一層優れた生分解性、耐加水分解性、及び耐衝撃性を発揮する観点から、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せ、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとコハク酸の組合せ、2-メチルー1, 3-プロパンジオールとアジピン酸の組み合わせ、2-メチルー1, 3-プロパンジオールとコハク酸の組み合わせ及び2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せが好ましい実施形態の一例であり、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せがより好ましい実施形態の一例である。

[0025] 〈脂肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）の割合〉

脂肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）とを反応させる際の仕込みモル比〔脂肪族ジオール（b 1）／脂肪族ジカルボン酸（b 2）〕は、好ましくは、1.4／1～1／1.4、より好ましくは1.2／1～1／1.2である。

[0026] 〈ポリエステル単位（b）以外の単位（b'）〉

ブロック構造単位（B）は、ポリエステル単位（b）以外の単位（b'）を含んでもよい。

単位（b'）を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ブロック構造単位（B）における、単位（b'）の含有割合は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、よりさらに好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

[0027] 〈ブロック構造単位（B）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは1,000～300,000、より好ましくは5,000～200,000、さらに好ましくは7,000～150,000であり、よりさらに好ましくは9,000～100,000であってもよい。上記数値範囲内であれば、ブロック共重合体（I）を製造しやすい傾向にある。

また、耐熱性、及び耐衝撃性の観点から、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、10,000以上が好ましく、15,000以上がより好ましく、20,000以上がさらに好ましく、25,000以上がよりさらに好ましい。すなわち、耐熱性、及び耐衝撃性の観点から、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは10,000～300,000、より好ましくは15,000～200,000、さらに好ましくは20,000～150,000、よりさらに好ましくは25,000～100,000である。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、後述するブロック共重合体（I）の数平均分子量と、ブロック構造単位（B）の質量含有率から求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0028] ≪ブロック共重合体（I）の構造単位割合≫

ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の合計100質量%に対し、ブロック構造単位（A）は、好ましくは5質量%以上95質量%以下

である。

上記ブロック構造単位（A）の割合が、5質量%以上であれば、樹脂組成物の耐熱性がより一層優れる傾向にある。また、上記ブロック構造単位（A）の割合が、95質量%以下であれば、樹脂組成物の耐加水分解性、耐衝撃性、及び生分解性がより一層優れる傾向にある。

耐熱性の観点から、上記ブロック構造単位（A）の割合は、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。また、耐加水分解性、耐衝撃性、及び生分解性等の観点から、上記ブロック構造単位（A）の割合は、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下、よりさらに好ましくは70質量%以下、特に好ましくは60質量%以下、極めて好ましくは50質量%以下、最も好ましくは45質量%以下である。

ブロック構造単位（A）の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0029] また、ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。また、ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0030] ブロック共重合体（I）は、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位の含有割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0031] 《ブロック共重合体（I）の結合形式》

ブロック共重合体（１）の結合形式は、トリブロック型及びジブロック型が好ましく、トリブロック型がより好ましい。ブロック共重合体（１）は、トリブロック型とジブロック型の混合物であってもよい。具体的には、結合形式は、〔ブロック構造単位（Ａ）〕－〔ブロック構造単位（Ｂ）〕－〔ブロック構造単位（Ａ）〕であることが好ましい。

[0032] 《ブロック共重合体（１）の数平均分子量》

ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、耐加水分解性、耐衝撃性及び耐熱性の観点から、好ましくは５，０００以上、より好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは１５，０００以上であり、製造容易性、及び加工性の観点から、ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、好ましくは４００，０００以下、より好ましくは２００，０００以下、さらに好ましくは１００，０００以下である。すなわち、ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、好ましくは５，０００～４００，０００、より好ましくは１０，０００～２００，０００、さらに好ましくは１５，０００～１００，０００である。

また、耐熱性、耐衝撃性の観点から、ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、２０，０００以上が好ましく、２５，０００以上がより好ましく、３０，０００以上がさらに好ましく、３５，０００以上がよりさらに好ましい。耐熱性、耐衝撃性、製造容易性、及び加工性の観点から、ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、好ましくは２０，０００～４００，０００、より好ましくは２５，０００～２００，０００、さらに好ましくは３０，０００～１００，０００である。

ブロック共重合体（１）の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0033] 《ブロック共重合体（１）の融点》

溶融加工がしやすくなる等の加工性の観点から、ブロック共重合体（１）の融点は、１８０℃未満であり、好ましくは１７５℃以下、さらに好ましく

は170℃以下、よりさらに好ましくは160℃以下である。

実用的な耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)の融点は、好ましくは110℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは125℃以上である。

良好な加工性及び耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)の融点は、好ましくは110℃以上180℃未満、より好ましくは120℃以上175℃以下、さらに好ましくは120℃以上170℃以下、よりさらに好ましくは125℃以上160℃以下である。

ブロック共重合体(1)の融点は、示差走査熱量計によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0034] 《ブロック共重合体(1)のガラス転移温度》

ブロック共重合体(1)のガラス転移温度は、好ましくは−80℃以上−15℃以下である。上記数値範囲内であれば、樹脂組成物は、柔軟性や耐衝撃性に優れる傾向にある。

低温での耐衝撃性等の低温特性の観点から、ブロック共重合体(1)のガラス転移温度は、より好ましくは−20℃以下、さらに好ましくは−25℃以下であり、本発明の一態様において、−30℃以下であってもよく、−35℃以下であってもよい。また、本発明の他の態様において、ブロック共重合体(1)のガラス転移温度は、−45℃以下であってもよい。

ブロック共重合体(1)のガラス転移温度の下限値は低い方が好ましいが、本発明の一態様において、例えば、−70℃以上であってもよく、−60℃以上であってもよく、−50℃以上であってもよく、−40℃以上であってもよい。また、本発明の他の態様において、ブロック共重合体(1)のガラス転移温度は、−70℃以上であってもよく、−60℃以上であってもよく、−50℃以上であってもよい。

ブロック共重合体(1)のガラス転移温度は、示差走査熱量測定によって求めることができる。

[0035] <ブロック共重合体(1)の製造方法>

ブロック共重合体（１）の製造方法は、公知の製造方法を採用することができる。

ブロック共重合体（１）の公知の製造方法は、例えば、ポリエステル単位（ｂ）を構成するポリエステルを合成し、当該ポリエステルとラクチドとを重合反応させる方法であってもよい。

上記ポリエステルは、公知の方法で合成することができる。例えば、脂肪族ジオール（ｂ１）と脂肪族ジカルボン酸（ｂ２）とを、エステル化触媒（例えば、オクチル酸スズ、塩化スズ、酸化スズ）を用いて反応させ、ポリエステルを合成することができる。

ポリエステルとラクチドとを重合反応させる際、開環重合触媒（例えば、オクチル酸スズ、塩化スズ、酸化スズ）を用いることが好ましい。重合反応は、溶液重合、熔融重合、界面重縮合等が挙げられ、いずれも公知の重合反応条件を設定することができる。

[0036] また、ブロック共重合体（１）の別の公知の製造方法としては、例えば、ポリ乳酸単位（ａ）を構成するポリ乳酸と、ポリエステル単位（ｂ）を構成するポリエステルとを、それぞれ合成し、当該ポリ乳酸と当該ポリエステルとを反応させる方法であってもよい。

ポリ乳酸は、公知の方法で合成することができる。例えば、乳酸を直接縮合法により反応させてポリ乳酸を合成してもよく、ラクチドを開環重合法より反応させてポリ乳酸を合成してもよい。

ポリ乳酸とポリエステルとを重合反応させる際、エステル化触媒（例えば、オクチル酸スズ、塩化スズ、酸化スズ）を用いることが好ましい。重合反応は、溶液重合、熔融重合、界面重縮合等が挙げられ、いずれも公知の重合反応条件を設定することができる。

[0037] ＜脂肪族ポリエステル系樹脂（１１）＞

本実施形態において、脂肪族ポリエステル系樹脂（１１）は、生分解性の観点から、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）としては、例えば、ポリ乳酸（PLA）、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ（カプロラクトン／ブチレンサクシネート）（PCLBS）、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（ブチレンサクシネート／カーボネート）（PEC）、ポリ（エチレンテレフタレート／サクシネート）（PETs）、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）（PBAT）、ポリ（テトラメチレンアジペート／テレフタレート）（PTMT）、ポリエチレンサクシネート（PES）、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）等〕、及びこれらを含む共重合体が挙げられる。

脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0038] 脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）は、より一層優れた耐加水分解性、耐熱性、耐衝撃性、及び生分解性を発揮する観点から、PLA、PBS、PBSA、及びPBATが好ましく、PLA及びその共重合体、すなわちポリ乳酸系樹脂がより好ましい。

[0039] 脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）としてポリ乳酸系樹脂を用いる場合、ポリ乳酸系樹脂としては、例えば、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸との共重合体、DL-乳酸のホモポリマー、DL-乳酸とL-乳酸との共重合体、DL-乳酸とD-乳酸との共重合体、及び乳酸の環状２量体であるラクチドの重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

また、ポリ乳酸系樹脂は、乳酸と、乳酸以外の他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、及び芳香族ジカルボン酸等との共重合体であってもよい。上記共重合体は、乳酸に由来する構造単位を、７０モル％以上含有することが好ましく、より好ましくは８０モル％以上

、さらに好ましくは90モル%以上である。

中でも、ポリ乳酸系樹脂としては、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、又はL-乳酸とD-乳酸との共重合体が好ましく、L-乳酸のホモポリマーがより好ましい。

ポリ乳酸系樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] ポリ乳酸系樹脂は市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、ネイチャーワークス社製「商品名INGEOシリーズ」、TOTAL CORBION社製「商品名Luminyシリーズ」、Zhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd製「Revode」シリーズ、SUPLA Material Technology Co., Ltd製「商品名SUPLA」が挙げられる。

[0041] ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、耐衝撃性及び耐熱性の観点から、好ましくは50,000以上、より好ましくは100,000以上、さらに好ましくは150,000以上であり、成形加工性及びブロック共重合体(Ⅰ)との相容性の観点から、好ましくは600,000以下、より好ましくは550,000以下、さらに好ましくは500,000以下である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは50,000～600,000、より好ましくは100,000～550,000、さらに好ましくは150,000～500,000である。

ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により標準ポリスチレン換算で求めることができる。また、市販品を用いる場合は、カタログ値を採用してもよい。

[0042] <含有割合>

本実施態様の樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅱ)の合計100質量%に対し、ブロック共重合体(Ⅰ)を、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは1～40質量%、さらに好ましくは1.5～30質量%、よりさらに好ましくは2～20質量%含有す

る。上記含有割合であれば、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0043] 本実施態様の樹脂組成物は、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の合計１００質量％に対し、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）を、好ましくは５０～９９．５質量％、より好ましくは６０～９９質量％、さらに好ましくは７０～９８．５質量％、よりさらに好ましくは８０～９８質量％含有する。上記含有割合であれば、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0044] 本実施態様の樹脂組成物は、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の合計１００質量％に対し、ブロック構造単位（Ａ）を、好ましくは０．１～４０質量％、より好ましくは０．３～３０質量％、さらに好ましくは０．５～２５質量％、よりさらに好ましくは１～１５質量％含有する。上記含有割合であれば、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0045] 本実施態様の樹脂組成物は、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の合計１００質量％に対し、ブロック構造単位（Ｂ）を、好ましくは０．２～４０質量％、より好ましくは０．５～３０質量％、さらに好ましくは１～２０質量％、よりさらに好ましくは１．５～１５質量％含有する。上記含有割合であれば、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0046] 本実施態様の樹脂組成物における、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の合計含有割合は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、よりさらに好ましくは９５質量％以上、よりさらに好ましくは９８質量％以上である。本実施態様の樹脂組成物における、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の合計含有割合は、１００質量％以下であってもよい。上記含有割合であれば、本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0047] ＜その他の成分＞

本実施態様の樹脂組成物には、ブロック共重合体（Ⅰ）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）以外に、可塑剤や上記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）以外の樹脂、及びその他の添加剤を含有させてもよい。

[0048] ＜可塑剤＞

樹脂組成物を成形に適した粘度に調整する目的や、所望の硬さを有する成形品を得る等の目的で、可塑剤を含有させてもよい。可塑剤としては特に制限は無いが、産業コンポスト、家庭用コンポスト、土壌及び海洋中いずれかの環境下で生分解性を有する可塑剤が好ましい。例えば、なたね油やひまし油等の植物エステル、トリアセチン、フタル酸ジエチルやクエン酸トリエチル等の合成エステル、エチレングリコールやトリメチロールプロパン等のポリオール及びその誘導体、ソルビトール等の糖類等が好適な例として挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0049] ＜脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）以外の樹脂＞

脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）以外の樹脂としては特に制限は無いが、産業コンポスト、家庭用コンポスト、土壌及び海洋中のいずれかの環境下で生分解性を有する樹脂が好ましい。例えば、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート等のセルロース樹脂、デンプン及びそのエステル化物、４－ナイロン等が好適な例として挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0050] ＜添加剤＞

本実施態様の樹脂組成物には、ブロック共重合体（Ⅰ）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）以外に添加剤を含有させてもよい。

添加剤としては、無機充填材、軟化剤、熱老化防止剤、酸化防止剤、加水分解抑制剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、増白剤、紫外線吸収剤、滑剤等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

上記添加剤を用いる場合、樹脂組成物中の添加剤の含有量は、樹脂組成物の所望する物性に応じて適宜決めればよい。

[0051] [樹脂組成物の製造方法]

本実施態様の樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、ブロック共重合体（Ⅰ）、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）、及び必要に応じて添加剤を均一に混合すればよい。

混合方法としては、一軸押出機、多軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール、ブラベンダー、各種ニーダー等を用いて溶融混練する方法、あるいは、各成分を別々の仕込み口から供給して溶融混練する方法等が挙げられる。

また、溶融混練する前にプレブレンドしてもよい。プレブレンドする方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混合機を用いる方法が挙げられる。溶融混練時の温度は、ブロック共重合体（Ⅰ）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）の融点と分解温度を考慮し、好ましくは140～220℃の範囲で任意に選択することができる。

[0052] [樹脂改質剤]

ブロック共重合体（Ⅰ）は、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）と共に混合した樹脂組成物とすることにより、耐加水分解性、耐熱性、及び耐衝撃性を向上させることができる。

よって本発明は、ブロック共重合体（Ⅰ）からなる、樹脂改質剤を提供する。

また、ブロック共重合体（Ⅰ）の脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）用の樹脂改質剤としての使用が好適な実施態様として挙げられる。

実施例

[0053] 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。

[0054] 実施例及び比較例で使用した化合物は以下のとおりである。

3-メチルー1,5-ペンタンジオール（株式会社クラレ製）

アジピン酸（東京化成工業株式会社製）

オクチル酸スズ（東京化成工業株式会社製）

トルエン（キシダ化学株式会社製）

L-ラクチド（東京化成工業株式会社製）

D-ラクチド（東京化成工業株式会社製）

メタノール（富士フイルム和光純薬株式会社製）

コハク酸（東京化成工業株式会社製）

2-メチルー1, 3-プロパンジオール（東京化成工業株式会社製）

2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール（東京化成工業株式会社製）

プロピレングリコール（富士フイルム和光純薬株式会社製）

[0055] 実施例及び比較例における樹脂組成物中のブロック共重合体、重合体及び樹脂組成物の物性は、次の方法により測定又は評価した。

（1）数平均分子量（ M_n ）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ブロック共重合体及び重合体の数平均分子量（ M_n ）を標準ポリスチレン換算で求めた。また、ブロック構造単位（B）の M_n は、ブロック共重合体の M_n と、ブロック構造単位（B）の質量含有率から、ブロック構造単位（B'）の M_n は、ブロック共重合体の M_n と、ブロック構造単位（B'）の質量含有率から、求めた。

〈GPCの測定条件〉

装置：東ソー株式会社製 GPC装置「HLC-8220」

分離カラム：東ソー株式会社製 「TSK gel Super Multi pore HZ-M（カラム径=4.6mm、カラム長=15cm）」（2本を直列に繋いで使用）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

溶離液流量：0.35mL/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）

注入量：10 μ L

濃度：1 mg / 1 mL（ブロック共重合体 / THF）

[0056] (2) ハード比率（質量％）（ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）の質量含有率）

$^1\text{H-NMR}$ によってブロック共重合体及び重合体のハード比率を算出した。得られたスペクトルのポリ乳酸単位に由来する5.2 ppm付近のシグナルとポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B）に由来する0.9 ppm付近のシグナルとの面積比から、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）のモル比を、又は得られたスペクトルのポリ乳酸単位に由来する5.2 ppm付近のシグナルとポリエステル単位（b'）を主成分とする構造単位（B'）に由来する0.9 ppm付近のシグナルとの面積比から、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B'）のモル比を算出した。当該モル比にブロック構造単位の分子量を乗ずることで質量比とし、その質量比の合計が100になるように調整した際のブロック構造単位（A）の質量比をハード比率とした。

〈 $^1\text{H-NMR}$ の測定条件〉

装置：日本電子株式会社製 核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」

溶媒：重クロロホルム

測定温度：50℃

積算回数：1024回

昇温速度：10℃ / min

[0057] (3) 融点（℃）

ブロック共重合体及び重合体の融点を、JIS K7121：2012に記載の方法で、示差走査熱量計により測定した。ピークが複数観測された場合は、最も高温側のピークに由来する方の融点をブロック共重合体の融点とした。

装置：メトラー・トレド株式会社製 示差走査熱量分析装置「DSC 822」

測定条件：昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

[0058] (4) ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)

ブロック共重合体、及び樹脂組成物のガラス転移温度を、JIS K 7121 : 2012に記載の方法で、示差走査熱量計により測定した。

装置：メトラー・トレド株式会社製 示差走査熱量分析装置「DSC 822」

測定条件：昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

[0059] (5) 樹脂組成物の生分解性 (コンポスト)

ISO 14855-2 : 2018に準じた方法に従って、コンポスト中の樹脂組成物の生分解性を測定した。15日経過時における分解率が10質量%以上であればA、10質量未満であればBと評価した。

[0060] (6) 衝撃強度 (kJ/m^2)

<衝撃強度測定用試験片作製>

樹脂組成物を、減圧熱プレス装置（株式会社井元製作所製「IMC-183B」）を用い、油回転ポンプを使用して -0.1MPaG まで減圧し、 200°C 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 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ で3分プレスし、厚みが 3.0mm のプレス板を作製した。得られたプレス板から $80\times 10\text{mm}$ の短冊片を切り出し、 110°C 恒温槽にて3時間結晶化处理した。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。

<衝撃強度測定>

樹脂組成物を用いて作製した上記ノッチ付き短冊試験片を、 23°C 、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°C 、湿度 49% にて、ハンマー荷重 2J で測定した際の衝撃強度を測定した。測定値は5回平均値を採用した。

[0061] (7) ヘーズ (%)

樹脂組成物を、減圧熱プレス装置（株式会社井元製作所製「IMC-183B」）を用い、油回転ポンプを使用して -0.1 MPa G まで減圧し、 200°C で5分予熱後、 40 kN で1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 20 kgf/cm^2 で1分プレスし、厚みが 0.125 mm のプレス板を作製した。得られたプレス板から $50\times 50\text{ mm}$ の正方形片を切り出した。日本電色工業株式会社製「Spectral Haze Meter SH7000」、光源D65）を使用し、JIS-K7136に準拠した方法により上記試験片のヘーズを測定した。

[0062] （8）荷重たわみ温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）

<荷重たわみ温度用試験片作製>

樹脂組成物を、減圧熱プレス装置（株式会社井元製作所製「IMC-183B」）を用い、油回転ポンプを使用して -0.1 MPa G まで減圧し、 200°C で5分予熱後、 50 kN 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 70 kgf/cm^2 で3分プレスし、厚みが 3.0 mm のプレス板を作製した。得られたプレス板から $80\times 10\text{ mm}$ の短冊片を切り出し、 110°C 恒温槽にて3時間結晶化处理して短冊試験片を作製した。

<荷重たわみ温度測定>

樹脂組成物を用いて作製した上記短冊試験片を、 23°C 、湿度 49% 下に24時間以上保管し、荷重たわみ温度試験機（株式会社東洋精機製作所製「S-3M」）を用い、フラットワイズ方式、荷重 0.45 MPa で測定した際の荷重たわみ温度を測定した。測定値は3回平均値を採用した。

[0063] （9）耐加水分解性

<耐加水分解性用試験片作製>

耐加水分解性用試験片（短冊試験片）を、上記<荷重たわみ温度用試験片作製>に記載の方法と同様に方法にて作製した。

<耐加水分解性試験>

樹脂組成物を用いて作製した上記短冊試験片を用いて、上記<荷重たわみ温度測定>に記載の方法と同様に方法にて荷重たわみ温度（1）を測定した

。

次いで、荷重たわみ温度（１）を測定した短冊試験片と同様の方法で作製した試験片を、pH 7 の 100 mL のイオン交換水に浸し、50℃の下で1週間放置した後に取出し、23℃、湿度49％下に24時間以上保管した後、その短冊試験片を用いて、上記＜荷重たわみ温度測定＞と同様の方法にて荷重たわみ温度（２）を測定した。

荷重たわみ温度（１）と荷重たわみ温度（２）の差が5℃未満の場合をA、5℃以上の場合をBと評価した。

[0064] [製造例 1]

発生する液体を留去できる器具及び真空ポンプを備えたフラスコに、3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸をモル比で、3-メチルー1,5-ペンタンジオール／アジピン酸＝1.1／1となるように仕込み、さらにオクチル酸スズを3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸の合計重量に対して0.1質量％となるように加え、窒素雰囲気下、常圧、160℃で3h、220℃で3h加熱し、水を留去させながら反応を行った。次に2,000Paに減圧し3h反応させた後、80Paまで減圧して数平均分子量が9,500になるまで適宜確認しながら反応させることで、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーを合成した。反応終了後常圧に戻し、温度を80℃まで冷却した後、トルエンを加え固形分濃度を40質量％に希釈してから溶液全量の2倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入した。上澄み液を捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。上澄み液を捨て、回収した不溶分を真空乾燥機で40℃下、乾燥することで有機揮発分を除去し、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーを得た。

精製した構造単位（B'）からなるポリマーに再度トルエンを加えて、固形分濃度が33質量％になるように希釈してから温度を140℃まで上げることで加えたトルエンの重量の10質量％分を留去して系内の脱水を行った。

。

その後 80℃ に冷却して、構造単位 (B') からなるポリマーと L-ラクチドを質量比で、構造単位 (B') からなるポリマー / L-ラクチド = 50 / 50 となるように加え、さらに上述の留去した重量分のトルエンを加えて固形分濃度 50 質量% に調整した。その後、100℃ に昇温したところでオクチル酸スズを構造単位 (B') からなるポリマーに対して 0.1 質量% 加え、4 h 反応させることでポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体のトルエン溶液を得た。

この溶液にトルエンを加え固形分濃度を 40 質量% に希釈してから溶液全量の 2 倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入し固体を析出させた。上澄みのメタノールを捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。メタノールを捨て、回収した固体真空乾燥機で 40℃ 下、乾燥することで有機揮発分を除去し、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I-1) を得た。

得られたブロック共重合体 (I-1) について、上記測定を行った。結果を表 1-1 に示す。

[0065] [製造例 2]

ポリエステル単位 (b) を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用した L-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主単位とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主単位とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I-2) を合成した。

得られたブロック共重合体 (I-2) について、上記測定を行った。結果を表 1-1 に示す。

[0066] [製造例 3]

アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主単位とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主単位とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体（1-3）を合成した。

得られたブロック共重合体（1-3）について、上記測定を行った。結果を表1-1に示す。

[0067] [製造例4]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに2-メチル-1, 3-プロパンジオールを使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主単位とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主単位とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体（1-4）を合成した。

得られたブロック共重合体（1-4）について、上記測定を行った。結果を表1-1に示す。

[0068] [製造例5]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに2-メチル-1, 3-プロパンジオールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主単位とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（

b) を主単位とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (1-5) を合成した。

得られたブロック共重合体 (1-5) について、上記測定を行った。結果を表 1-1 に示す。

[0069] [製造例 6]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールを使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用した L-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主単位とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主単位とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (1-6) を合成した。

得られたブロック共重合体 (1-6) について、上記測定を行った。結果を表 1-1 に示す。

[0070] [製造例 7 ~ 14]

ポリエステル単位 (b) を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用した L-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主単位とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主単位とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (1-7) ~ (1-14) を合成した。

得られたブロック共重合体 (1-7) ~ (1-14) について、上記測定を行った。結果を表 1-2 ~ 1-4 に示す。

[0071] [製造例 15]

ポリエステル単位 (b) を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、L-

ラクチドの代わりに、L-ラクチドとD-ラクチドの混合物（L-ラクチド：D-ラクチド＝95：5（質量比））を用いたこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主単位とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主単位とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体（I-15）を合成した。

得られたブロック共重合体（I-15）について、上記測定を行った。結果を表1-4に示す。

[0072] [製造例16]

ポリエステル単位（b）を主単位とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドとD-ラクチドの質量比を80：20としたこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例15と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主単位とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主単位とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体（I-16）を合成した。

得られたブロック共重合体（I-16）について、上記測定を行った。結果を表1-4に示す。

[0073] [比較製造例1]

発生する液体を留去できる器具及び真空ポンプを備えたフラスコに、プロピレングリコールとコハク酸をモル比で、プロピレングリコール／コハク酸＝1.1／1となるように仕込み、さらにオクチル酸スズをプロピレングリコールとコハク酸の合計重量に対して0.1質量％となるように加え、窒素雰囲気下、常圧、160℃で3h、220℃で3h加熱し、水を留去させながら反応を行った。次に2,000Paに減圧し3h反応させた後、80Paまで減圧して数平均分子量が26,600になるまで適宜確認しながら反応させることで、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（C）からなるポリマーを合成した。反応終了後常圧に戻し、温度を80℃まで冷却した後

、トルエンを加え固形分濃度を40質量%に希釈してから溶液全量の2倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入した。上澄み液を捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。上澄み液を捨て、回収した不溶分を真空乾燥機で40℃下、乾燥することで有機揮発分を除去し、ポリエステル単位を主成分とする構造単位(C)からなるポリエステル系重合体(C-1)を得た。

[0074] [比較製造例2]

3-メチルー1,5-ペンタンジオールの代わりにプロピレングリコールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位(C')からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は製造例1と同様にして、ブロック共重合体(I'-1)を合成した。

得られたブロック共重合体(I'-1)について、上記測定を行った。結果を表2に示す。

[0075] [実施例1～21、並びに比較例2及び3]

製造例で得られたブロック共重合体、及び重合体、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂(II)としてポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」(ネイチャーワークス社製)を表1及び2に示す配合で、混練機ラボプラストミル(株式会社東洋精機製作所製、製品名「3S150」、ローラーミキサー型式「R60」)に投入し、シリンダー温度210℃、スクリュウ回転数50rpmで5分間溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について上記測定及び評価を行った。結果を表1-1～1-4及び2に示す。

[0076] [比較例1]

ブロック共重合体(I)を用いず、脂肪族ポリエステル系樹脂(II)を表2に示す配合に変更したこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を

得た。

得られた樹脂組成物について、上記測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0077]

[表1-1]

表1-1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ブロック共重合体(I)	種類	ブロック共重合体(I-1)	ブロック共重合体(I-2)	ブロック共重合体(I-3)	ブロック共重合体(I-4)	ブロック共重合体(I-5)	ブロック共重合体(I-6)
	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/SA-PLLA	PLLA-MPDol/AA-PLLA	PLLA-MPDol/SA-PLLA	PLLA-DEPD/AA-PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	9,500	26,600	26,600	26,600	26,600	26,600
	ブロック共重合体のMn	19,000	38,000	38,000	38,000	38,000	38,000
	ハード比率[質量%]	50	30	30	30	30	30
	D体比率*[質量%]	0	0	0	0	0	0
	融点[°C]	141	157	158	158	158	158
	ガラス転移温度[°C]	-60	-60	-40	-45	-30	-55
	配合量[質量部]	10	7	7	7	7	7
	配合量[質量部]	90	93	93	93	93	93
脂肪族ポリエステル系樹脂(II)							
測定及び評価	ブロック構造単位(B)の含有量[質量%]	5	5	5	5	5	5
	生分解性(コンポスト)	A	A	A	A	A	A
	衝撃強度[kJ/m ²]	28	25	23	24	21	25
	ヘーズ[%]	10	11	12	11	13	15
	ガラス転移温度[°C]	58	60	60	59	60	59
	荷重たわみ温度[°C]	63	68	68	68	68	67
	耐加水分解性	A	A	A	A	A	A

*1: 構造単位(A)中のD-乳酸に由来する構造単位(D体)の比率

[0078] [表1-2]

表 1-2		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ブロック共重合体(I)	種類	ブロック共重合体(I-7)	ブロック共重合体(I-8)	ブロック共重合体(I-2)	ブロック共重合体(I-2)	ブロック共重合体(I-7)	ブロック共重合体(I-8)
	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	32,500	27,300	26,600	26,600	32,500	27,300
	ブロック共重合体のMn	46,400	42,000	38,000	38,000	46,400	42,000
	ハード比率[質量%]	30	35	30	30	30	35
	D体比率*[質量%]	0	0	0	0	0	0
	融点[°C]	154	152	157	157	154	152
	ガラス転移温度[°C]	-61	-59	-60	-60	-61	-59
	配合量[質量部]	3	5	10	15	28	45
	配合量[質量部]	97	95	90	85	72	55
脂肪族ポリエステル系樹脂(II)	ブロック構造単位(B)の含有量[質量%]	2	3	7	10	19	29
	生分解性(コンポスト)	A	A	A	A	A	A
測定及び評価	衝撃強度[kJ/m ²]	13	16	26	28	24	13
	ヘーズ[%]	3	5	15	32	62	68
	ガラス転移温度[°C]	60	60	60	59	59	59
	荷重たわみ温度[°C]	69	69	67	66	63	58
	耐加水分解性	A	A	A	A	A	A

*1: 構造単位(A)中のD-乳酸に由来する構造単位(D体)の比率

[0079] [表1-3]

表1-3

種類	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
	ブロック共重合体(I-9) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体(I-10) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体(I-11) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体(I-12) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体(I-8) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体(I-13) PLLA-MPD/AA-PLLA
ブロック共重合体(I)	構造単位 A-B-A ブロック構造単位(B)のMn	53,800	37,100	44,500	27,300	37,100
	ブロック共重合体のMn	55,500	39,900	49,400	42,000	64,000
	ハード比率[質量%]	3	7	10	18	42
	D体比率*[質量%]	0	0	0	0	0
	融点[°C]	-	-	145	147	165
	ガラス転移温度[°C]	-60	-59	-59	-59	-61
脂肪族ポリエステル系 樹脂(I)	配合量[質量部]	5	5	6	6	9
	配合量[質量部]	95	95	94	94	91
	ブロック構造単位(B)の 含有量[質量%]	5	5	5	5	5
測定及び評価	生分解性(コンポスト)	A	A	A	A	A
	衝撃強度[kJ/m ²]	29	32	27	25	17
	ヘーズ[%]	21	23	17	25	9
	ガラス転移温度[°C]	60	60	60	61	59
	荷重たわみ温度[°C]	69	69	69	67	69
	耐加水分解性	A	A	A	A	A

*1: 構造単位(A)中のD-乳酸に由来する構造単位(D体)の比率

[0080] [表1-4]

表1-4

		実施例19	実施例20	実施例21
ブロック共重合体(I)	種類	ブロック共重合体(I-14)	ブロック共重合体(I-15)	ブロック共重合体(I-16)
	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PDLLA-MPD/AA-PDLLA	PDLLA-MPD/AA-PDLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	21,500	34,800	34,100
	ブロック共重合体のMn	43,000	59,000	40,100
	ハード比率[質量%]	50	41	15
	D体比率*1[質量%]	0	5	20
	融点[°C]	163	147	—
	ガラス転移温度[°C]	-60	-59	-57
	配合量[質量部]	10	9	6
脂肪族ポリエステル系樹脂(II)	配合量[質量部]	90	91	94
樹脂組成物	ブロック構造単位(B)の含有量[質量%]	5	5	5
測定及び評価	生分解性(コンポスト)	A	A	A
	衝撃強度[kJ/m ²]	11	18	28
	ヘーズ[%]	6	4	16
	ガラス転移温度[°C]	60	60	59
	荷重たわみ温度[°C]	67	67	69
	耐加水分解性	A	A	A

*1: 構造単位(A)中のD-乳酸に由来する構造単位(D体)の比率

[0081] [表2]

表2

		比較例1	比較例2	比較例3
ブロック共重合体	種類	—	—	ブロック共重合体(I'-1)
	構造単位 A-C-A	—	—	PLLA-PG/SA-PLLA
	ブロック構造単位(C)のMn	—	—	26,600
	ブロック共重合体のMn	—	—	38,000
	ハード比率[質量%]	—	—	30
	融点[°C]	—	—	158
	ガラス転移温度[°C]	—	—	-5
	配合量[質量部]	—	—	7
ポリエステル系重合体	種類	—	ポリエステル系重合体(C-1)	—
	構造単位C	—	PG/SA	—
	重合体のMn	—	26,600	—
	配合量[質量部]	—	5	—
脂肪族ポリエステル系樹脂(II)	配合量[質量部]	100	95	93
樹脂組成物	ブロック構造単位(C)の含有量[質量%]	0	5	5
測定及び評価	生分解性(コンポスト)	A	A	A
	衝撃強度[kJ/m ²]	11	17	18
	ヘーズ[%]	1	32	13
	ガラス転移温度[°C]	61	59	60
	荷重たわみ温度[°C]	69	66	67
	耐加水分解性	A	B	B

[0082] 表1及び2中の略号が表す化合物は、次のとおりである。

PLLA: ポリL-乳酸

PDLLA: ポリDL-乳酸

MPD: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール

DEPD : 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール

MPDiol : 2-メチル-1, 3-プロパンジオール

AA : アジピン酸

SA : コハク酸

PG : プロピレングリコール

[0083] 表1の実施例で示されるように、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、特定の構造を有するポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)とを含むブロック共重合体(I)と、脂肪族ポリエステル系樹脂(II)とを含有する本実施形態の樹脂組成物は、耐加水分解性評価から、耐加水分解性に優れることが確認された。また、本実施形態の樹脂組成物は、衝撃強度測定から耐衝撃性に優れること、荷重たわみ温度測定から耐熱性に優れることも確認された。さらに、本実施形態の樹脂組成物は、生分解性にも優れ、透明性にも優れることが確認された。また、上記結果から、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、特定の構造を有するポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)とを含むブロック共重合体(I)は、樹脂改質剤としての使用が好適であると言える。

一方、比較例1で得られた樹脂組成物は、ブロック共重合体(I)が含まれていないため、耐衝撃性に劣るものであった。

また、比較例2で得られた樹脂組成物は、耐加水分解性及び耐衝撃性、透明性に劣るものであった。当該結果の要因は、ブロック共重合体ではなく、プロピレングリコールとコハク酸を反応させて得られたポリエステル系重合体を用いたためと考えられる。

また、比較例3で得られた樹脂組成物は、比較例2と同様に、耐加水分解性及び耐衝撃性に劣るものであった。当該結果の要因は、ブロック共重合体が、ジオールが有する2つの水酸基が1級水酸基ではないプロピレングリコールを構造単位として含むためと考えられる。

[0084] 上記実施例の結果のとおり、本実施形態の樹脂組成物は、生分解性、耐加

水分解性、耐衝撃性、及び耐熱性に優れる。また、ブロック共重合体（Ⅰ）は、樹脂改質剤としての使用が好適である。したがって、本実施形態の樹脂組成物及び樹脂改質剤の工業的な有用性は、極めて高い。

請求の範囲

- [請求項1] ブロック共重合体（Ⅰ）と、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）とを含有する樹脂組成物であって、
- 前記ブロック共重合体（Ⅰ）が、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含み、
- 前記ポリエステル単位（b）が、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）に由来する単位を含有し、
- 前記脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さず、
- 前記脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基であり、
- 前記ブロック共重合体（Ⅰ）の融点が180℃未満である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）が、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠ）がポリ乳酸系樹脂である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が4以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が6以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が30以下である、請求項1、4、及び5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記分岐鎖がメチル基である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記脂肪族ジオール（b 1）が、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールである、請求項1に記載の樹脂組成物。

- [請求項9] 前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数が4以上12以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）が、非環状脂肪族ジカルボン酸である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記ブロック共重合体（I）のガラス転移点が -80°C 以上 -15°C 以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記ブロック共重合体（I）のガラス転移点が -80°C 以上 -45°C 以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 前記ブロック共重合体（I）の融点が 110°C 以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] 前記ブロック共重合体（I）の数平均分子量が20,000～400,000である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 前記ブロック構造単位（B）の数平均分子量が10,000～300,000である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項16] 前記ブロック構造単位（A）が、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項17] 前記ブロック構造単位（A）と前記ブロック構造単位（B）の合計100質量%に対し、前記ブロック構造単位（A）が5質量%以上95質量%以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項18] ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含むブロック共重合体（I）からなる樹脂改質剤であって、
前記ポリエステル単位（b）が、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）に由来する単位を含有し、
前記脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基を分岐鎖として有し、かつ4級炭素を有さず、
前記脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基で

ある、樹脂改質剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 67/00**(2006.01)i; **C08G 63/60**(2006.01)i; **C08L 101/16**(2006.01)i

FI: C08L67/00; C08G63/60; 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)

C08L67/00; C08G63/60; 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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2011-153275 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 11 August 2011 (2011-08-11) claims, comparative examples 1, 2	1-18
A	JP 2009-138180 A (DIC CORP.) 25 June 2009 (2009-06-25) entire text	1-18
A	JP 9-302529 A (SHIMADZU CORPORATION) 25 November 1997 (1997-11-25) entire text	1-18

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

09 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

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/JP2023/044643

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-153275	A	11 August 2011	(Family: none)	
JP	2009-138180	A	25 June 2009	(Family: none)	
JP	9-302529	A	25 November 1997	US 2002/0009590	A1
				entire text	
				WO 1997/043472	A1
				EP 905292	A1
				TW 396220	B
				HK 1018633	A
				CN 1222944	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/00(2006.01)i; C08G 63/60(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i FI: C08L67/00; C08G63/60; 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）） C08L67/00; C08G63/60; 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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	JP 2011-153275 A（三菱化学株式会社）11.08.2011（2011 - 08 - 11） 特許請求の範囲，比較例1，2	1-18
A	JP 2009-138180 A（DIC株式会社）25.06.2009（2009 - 06 - 25） 全文	1-18
A	JP 9-302529 A（株式会社島津製作所）25.11.1997（1997 - 11 - 25） 全文	1-18
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 09.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
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） 久保 道弘 4J 4514 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/JP2023/044643

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-153275	A	11.08.2011	(ファミリーなし)			
JP	2009-138180	A	25.06.2009	(ファミリーなし)			
JP	9-302529	A	25.11.1997	US	2002/0009590	A1	
				全文			
				WO	1997/043472	A1	
				EP	905292	A1	
				TW	396220	B	
				HK	1018633	A	
				CN	1222944	A	