

(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
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/163012 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 167/06 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059222
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (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 2013-079141 2013 年 4 月 5 日(05.04.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 明石 満(AKASHI, Mitsuru); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 網代 広治(AJIRO, Hiroharu); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 藤原 知子(FUJIWARA, Tomoko); 38111 テネシー州メンフィス、エクルス・コート 7 6 3 番 Tennessee (US).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅

田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所
Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: END-CAPPED POLYLACTIC ACID COATING AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 両末端封止ポリ乳酸コーティングおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a coating obtained from an end-capped polylactic acid, not provided until now, and a method for production thereof. A coating containing a stereocomplex polymer comprising at least a non-end-capped L-lactic acid polymer and a non-end-capped D-lactic acid polymer, and a method for production thereof.

(57) 要約: 今までに提供されたことのなかった、両末端封止ポリ乳酸によるコーティングおよびその製造方法を提供すること。少なくとも末端封止 L-乳酸ポリマーおよび末端封止 D-乳酸ポリマーからなるステレオコンプレックスポリマーを含むコーティングおよびその製造方法。



WO 2014/163012 A1

明 細 書

発明の名称：

両末端封止ポリ乳酸コーティングおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、両末端封止ポリ乳酸によるコーティングおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 生分解性高分子は環境負荷の低い高分子材料であるが、通常、汎用の合成高分子と比べると一般的にその耐熱性や機械的強度が劣るため、生分解性高分子の熱的特性および機械的強度を向上させる高性能化は重要である。例えば、芳香環を有する天然由来化合物 4-ヒドロキシケイ皮酸(4HCA) や3, 4-ジヒドロキシケイ皮酸 (DACA)をモノマーとした場合、高い耐熱性(融点 T_m ~260℃、熱分解温度 T_{10} ~320℃)を示すことが知られている（非特許文献1）。

[0003] 従来では、この例のように高分子物性を改良するためには主に高分子の主鎖構造に着眼し、モノマー構造から分子設計する必要があった。しかし天然物由来の化合物を原料とする多くの場合、モノマー構造は限定される。本発明の対象としているポリ乳酸(PLA)はもっとも研究されている生分解性高分子の一つであるが、モノマー構造(高分子の主鎖構造)を保ったまま、その熱的特性・機械的強度を改良する試みがなされている。

[0004] 特に、融点(T_m)を向上させるステレオコンプレックス化は、ポリ(L-乳酸) (PLLA)およびポリ(D-乳酸) (PDLA)の等量混合によって可能であり（非特許文献2）、いかにステレオコンプレックス化を効果的に引き出すかが重要となる。例えば、枝分かれ構造（非特許文献3）や、アーム構造（非特許文献4）、ステレオブロック構造（非特許文献5）などの種々の高分子構造が報告されている。

[0005] 一方、高分子主鎖構造ではなく高分子の末端構造を修飾すると、熱分解温度(T_{10})が改良される報告がなされている。例えば、アミノ基およびクロロ基

(非特許文献6)や、カルシウムを含む場合(非特許文献7)、アセチル基を導入した場合(非特許文献8)などが知られているが、いずれも修飾に用いられている化合物は天然物由来の化合物ではなく、残存している重合触媒が影響した結果であった。

[0006] 最近、ポリ乳酸の両末端を天然物由来化合物によって封止することで、低い環境負荷を保ったまま、耐熱性を向上させる研究が報告された(非特許文献9)。この報告では、ポリ乳酸のヒドロキシル基をDACAで修飾し、重合開始剤にベンジルアルコールを用いることでカルボキシル基を封じている。これをPLLAおよびPDLAに適用し、ステレオコンプレックス化させることで、高い融点($T_m \sim 224^\circ\text{C}$)と同時に熱分解温度($T_{10} \sim 359^\circ\text{C}$)の改良を達成している。したがって全て天然物由来の化合物を用いた低環境負荷材料によって、高性能化を達成したと言える。

[0007] しかしながら、既存の技術では当該ステレオコンプレックス化を行なうためには、PLLAおよびPDLAのアセトニトリル溶液の調製と、これらを混合することでステレオコンプレックス化させるため、塊状(粉末状)で回収する必要がある。そのためこれを薄膜として基板表面をコーティングすることが困難であり、いかに他の材料表面を当該材料によってコーティングするかが課題であった。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Kaneko, T.; Tran, H. T.; Shi, D. J.; Akashi, M. *Nat. Mater.* 2006, 5, 966.

非特許文献2: Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. *Macromolecules* 1987, 20, 904.

非特許文献3: Ouchi, T.; Ichimura, S.; Ohya, Y. *Polymer* 2006, 47, 429.

非特許文献4: Shao, J.; Sun, J.; Bian, X.; Cui, Y.; Li, G.; Chen, X. J. *Phys. Chem. B* 2012, 116, 9983.

非特許文献5: Fukushima, K.; Kimura, Y. *Polym. Int.* 2006, 55, 626.

非特許文献6: Lee, S. H.; Kim, S. H.; Han, Y. K.; Kim, Y. H. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 973.

非特許文献7: Fan, Y.; Nishida, H.; Hoshihara, S.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.; Endo, T. Polym. Degr. Stab. 2003, 79, 547.

非特許文献8: Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.; Endo, T. Polym. Degr. Stab. 2004, 86, 197.

非特許文献9: Ajiro, H.; Hsiao, Y. J.; Tran, H. T.; Fujiwara, T.; Akashi, M. Chem. Commun. 2012, 48, 8478.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、今までに提供されたことのなかった、両末端封止ポリ乳酸によるコーティングおよびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は、少なくとも末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーからなるステレオコンプレックスポリマーを含むコーティングに関する。

発明の効果

[0011] 今までに提供されたことのなかった、両末端封止ポリ乳酸によるコーティング、特に耐熱性に優れた両末端封止ポリ乳酸ステレオコンプレックスポリマーおよびその製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] X線回折法 (XRD) 分析結果を示す図。

[図2] 赤外吸収 (FT-IR) スペクトルを示す図。

[図3] ポリ乳酸をガラス基板上へインクジェットによって吐出コーティングした薄膜の写真。

[図4] DSC測定結果を示す図。

[図5] DSC測定結果を示す図。

[図6]紫外線吸収スペクトルを示す図。

[図7]紫外線吸収スペクトルを示す図。

[図8]赤外吸収（F T - I R）スペクトルを示す図。

[図9]X線回折法（X R D）分析結果を示す図。

[図10]T G A測定結果を示す図。

[図11]D S C測定結果を示す図。

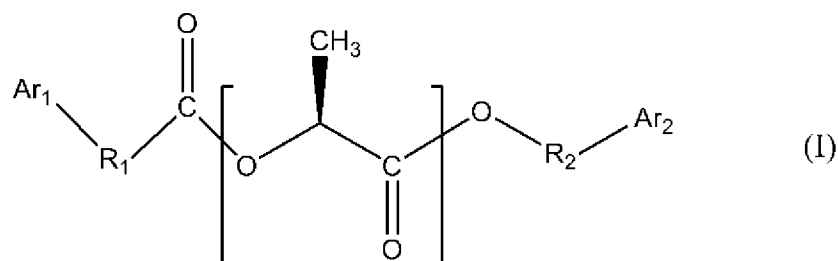
発明を実施するための形態

[0013] 末端封止L-乳酸ポリマーとは、L-乳酸ポリマーの末端官能基であるヒドロキシル基（-OH）およびカルボキシル基（-COOH）がそれらの基と反応する官能基を含む芳香族基含有化合物と反応させられてなるものを意味している。

[0014] 同様に、末端封止D-乳酸ポリマーとは、D-乳酸ポリマーの末端官能基であるヒドロキシル基（-OH）およびカルボキシル基（-COOH）がそれらの基と反応する官能基を含む芳香族基含有化合物と反応させられてなるものを意味している。

[0015] 末端封止L-乳酸ポリマーの一例が下記式（I）で表される。

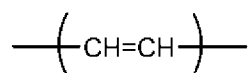
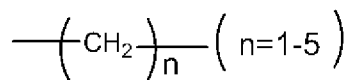
[化1]



[0016] 式（I）中、 Ar_1 はアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントレン基、ペリレン基、ピレン基、アントラセン基、テトラセン基、ペンタセン基、好ましくはフェニル基、ナフチル基、より好ましくはフェニル基を表す。アリール基は、炭素数1～3のアルキル基、エステル基、アミド基、エーテル基、アセトキシ基等の置換基を1以上有していてもよい。

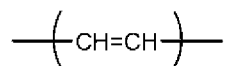
[0017] 式(1)中、 R_1 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基、例えば

[化2]



好ましくは

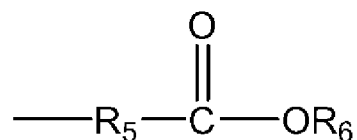
[化3]



である。 R_1 が単結合の時は、カルボニル基がアリール基に直接結合した構造を表す。

[0018] 式(1)中、 A_{r2} はアリール基、または下記式：

[化4]

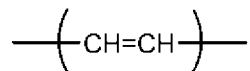
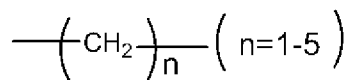


で表される基である。

[0019] アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントレン基、ペリレン基、ピレン基、アントラセン基、テトラセン基、ペンタセン基、好ましくはフェニル基、ナフチル基、より好ましくはフェニル基を表す。アリール基は、炭素数1～3のアルキル基、エステル基、アミド基、エーテル基等の置換基を1以上有していてもよい。

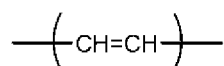
[0020] 上記式中、 R_5 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基、例えば

[化5]



好ましくは

[化6]



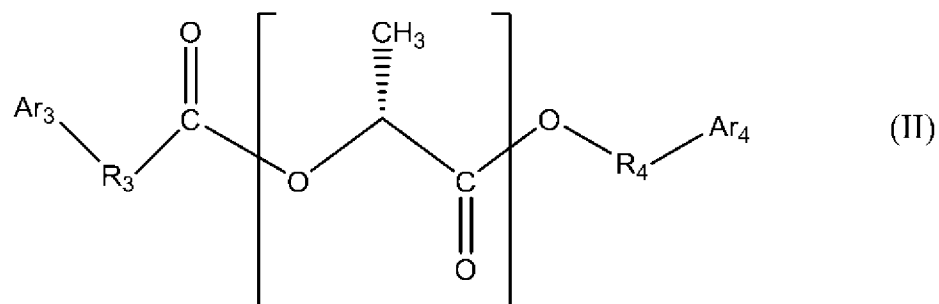
である。

R_6 は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基、特にエチル基である。

[0021] 式(Ⅰ)中、 R_2 は単結合、炭素数1～5のアルキレン基、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、より好ましくはメチレン基、または2価の芳香族基、例えばフェニレン基、ナフチレン基、好ましくはフェニレン基を表す。 R_2 が単結合の時は、カルボニル基がアリール基に直接結合した構造を表す。また、2価の芳香族基は、置換基、例えば、炭素数1～3のアルキル基、エステル基、アミド基、エーテル等の置換基を1以上有していてもよい。

[0022] 末端封止D-乳酸ポリマーの一例が下記式(Ⅱ)で表される。

[化7]



[0023] 式(Ⅱ)中 Ar_3 は、上記式(Ⅰ)中の Ar_1 と同義である。式(Ⅱ)中 Ar_4 は、上記式(Ⅰ)中の Ar_2 と同義である。式(Ⅱ)中 R_3 は、上記式(Ⅰ)中の R_1 と同義である。式(Ⅱ)中 R_4 は、上記式(Ⅰ)中の R_2 と

同義である。

[0024] 末端封止L-乳酸ポリマー、末端封止D-乳酸ポリマーの末端封止構造中、 $-CH=CH-$ 構造を含む場合は、その二重結合の反応性を利用して、それらの乳酸ポリマー、それらから得られるステレオコンプレックスコーティングを化学修飾することができる。例えば、ステレオコンプレックスを形成後に紫外線を照射することにより、そのステレオコンプレックスコーティングの立体構造、熱的特性を損なうことなく架橋反応を行うことができる。この場合、ステレオコンプレックスコーティングのさらなる硬度の向上、耐薬品性の向上等が期待できる。

[0025] 本発明で使用する末端封止L-乳酸ポリマー、末端封止D-乳酸ポリマーの分子量は、コンプレックスを形成することができる程度の分子量を有していればよく、具体的には数平均分子量1000~2000000、好ましくは2000~1100000である。なお、本発明において数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示している。

[0026] 末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーは、L-乳酸ポリマーの末端官能基であるヒドロキシル基（ $-OH$ ）およびカルボキシル基（ $-COOH$ ）を、それらの基と反応する官能基を含む芳香族基含有化合物と反応させることにより製造される。ヒドロキシル基（ $-OH$ ）と反応する基は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、等である。カルボキシル基（ $-COOH$ ）と反応する基は、アミノ基、ヒドロキシル基、等である。また、重合開始剤として種々のアルコール類を用いることで Ar_2-R_2 置換基を導入することができる。例えばベンジルアルコール、ナフチルアルコール等がある。

[0027] 例えば、一般式（I）で表される末端封止L-乳酸ポリマーは、 Ar_2-R_2-OH （ Ar_2 、 R_2 は上記と同義）を開始剤としてL-ラクチドを重合させたのちに、L-乳酸ポリマーを、 Ar_1-R_1-COCl （ Ar_1 、 R_1 は上記と同義）ればよい。このような合成に使用する化合物は、種々市場から入手可能である。

- [0028] ポリ乳酸のカルボキシル末端に導入する置換基は開始剤により導入し、アルコール末端は Ar_1-R_1-COOH をアシル化した Ar_1-R_1-COCI を用いると効率的に得ることができる。
- [0029] 一般式(11)で表される末端封止D-乳酸ポリマーは、上記末端封止L-乳酸ポリマーの合成と同様に行うことができる。
- [0030] 本発明のコーティング、特にステレオコンプレックスポリマーのコーティングは、末端封止L-乳酸ポリマーまたは末端封止D-乳酸ポリマーのどちらかのポリマー溶液をマイクロリットル以下の単位で基材上に塗布し、続いて該塗布部に塗布した一のポリマーとステレオコンプレックスを形成するもう一方のポリマーを含む溶液をマイクロリットル以下の単位で塗布することにより形成することができる。「一のポリマー」として、末端封止L-乳酸ポリマーを使用したとき、「もう一方のポリマー」は、末端封止D-乳酸ポリマーとなる。ステレオコンプレックスポリマーのコーティングを目的としない場合は、「一のポリマー」および「もう一方のポリマー」は、お互いにステレオコンプレックスを形成する関係にあるポリマーである必要はなく、その両者は同一種類のポリマーであってもよく、また複数種の異なるポリマーおよび所望の化合物を含む組成物であってもよい。その場合、ステレオコンプレックス形成に係るメリット以外のメリットおよびその組成物由来のメリットを享受することができる。
- [0031] ステレオコンプレックスポリマーコーティングの製法について以下に説明する。
- [0032] 本発明において「ステレオコンプレックス」とは、比較的弱い相互作用であるファンデルワールス相互作用を基にした高分子鎖間の立体的な構造適合により形成される高分子間コンプレックスを意味している。
- [0033] 本発明におけるステレオコンプレックスポリマーのコーティングの製造方法においては、一のポリマーを含むポリマー溶液と、該一のポリマーとステレオコンプレックスを形成するもう一方のポリマーを含む溶液を別々に用意する。

[0034] 「ポリマー溶液」の濃度は、溶媒に対する飽和溶解濃度を上限に、目的に応じて、希釈して用いる。その濃度が高すぎると、ポリマー溶液塗布時に、ノズルのヘッドが詰まる問題があり、その濃度が低すぎると目的量のステレオコンプレックスを得るのに時間を要する。具体的には1 m μ g/mL $\sim$ 5 mg/mL、好ましくは0.1mg/mL $\sim$ 1mg/mL、より好ましくは0.4mg/mL $\sim$ 0.6mg/mLである。

[0035] 「ポリマー溶液」を構成する溶媒は、上記濃度のポリマーを溶解する溶媒であればよく、常圧での沸点として、下限が30 $^{\circ}$ C以上、好ましくは50 $^{\circ}$ C以上、上限が120 $^{\circ}$ C以下、好ましくは100 $^{\circ}$ C以下の範囲にある溶媒が好ましい。そのような溶媒として、クロロホルム、アセトニトリル、水、エタノール、ジメチルホルムアミド、それらの混合溶媒、例えばアセトニトリル/水混合溶媒、エタノール/水混合溶媒、ジメチルホルムアミド/水混合溶媒を用いることができる。その沸点が高すぎると、基材に塗布されたポリマー液滴の蒸発に時間がかかり、その沸点が低すぎると、塗布前にノズル内でポリマーが析出し、塗布不良の問題が生じる。

[0036] 上記「ポリマー溶液」を、マイクロリットル単位以下で基材上に塗布するようにする（以下、「1回目の塗布」という）。「マイクロリットル単位以下で」とは、「1マイクロリットル以下の範囲の量で」ということを意味する。本製造方法では、ポリマーを小さい体積に閉じ込めた状態で相互作用させるために、効率的で早くステレオコンプレックスを形成することが可能である。このため、溶液量としては、少ない方が好ましいが、少なすぎると塗布量の正確な制御が難しく、バラツキの原因になる。したがって、1回目の塗布量は1マイクロリットル以下、好ましくは1ピコリットル $\sim$ 10ナノリットルの範囲であり、さらに好ましくは5 $\sim$ 50ピコリットルの範囲である。

[0037] ポリマー溶液を塗布する基材としては、ポリマーを溶解している溶媒による影響（溶解、腐食等）を受けない材料、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレ

フタレート、ポリジメチルシロキサン、ポリオレフィン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0038] 塗布は、常温、常圧環境下で行なえばよく、マイクロリットル単位以下の液滴を滴下、吹き付け、吐出、噴射、噴霧等することにより行う。好ましくは、吐出、噴射、噴霧であり、より好ましくは吐出または噴霧、特に好ましくは吐出により行う。そのような塗布を行える装置としては、インクジェットシステムを利用することができる。インクジェットシステムを使用することにより、短時間でコーティングすることができ、また吐出プログラムを調節することにより多様なステレオコンプレックスコーティングが可能となる。

[0039] 1回の吐出を、例えば数十ピコリットル単位、数十ナノリットル単位の少量で行なう場合は、吐出滴数を制御することにより、一回目の塗布量が1マイクロリットル以下の範囲で所望の量を塗布することができる。例えば、1回の吐出量が20plのノズルを使用する場合、1000滴を吐出すれば0.01 μ mリットルを塗布（1回目の塗布）することができる。

[0040] 上記塗布に続いて、該塗布部に、該一のポリマーとステレオコンプレックスを形成するもう一方のポリマーを含む溶液をマイクロリットル単位以下で塗布する（以下、「2回目の塗布」という）。2回目の塗布は、1回目に塗布した溶液が蒸発し溶液中に存在したポリマーが基材上に析出した後、または溶液が存在している状態でおこなわれる。1回目の塗布後に、溶媒を蒸発させ、できるだけ短い時間間隔で次の塗布を行うことが好ましい。その時間は、溶液の塗布量、溶媒の種類、環境温度に依存し適宜設定される。なお、この時の塗布の環境も常温、常圧環境下で行えばよい。

[0041] 2回目の塗布に使用する「ポリマー溶液」、「マイクロリットル単位以下で」、「塗布」という意味は、1回目の塗布のところで説明したそれらの意味と同様の意味で使用している。

[0042] 上記1回目、2回目の塗布後、溶液に含まれていた溶媒を除去することにより、末端封止L-乳酸ポリマーと末端封止D-乳酸ポリマーのステレオコ

ンプレックスポリマーが形成される。溶媒の除去は、常温、常圧で自然乾燥により行える。必要により、加熱を加えてもよい。

[0043] 上記「1回目の塗布」および「2回目の塗布」を1サイクルとすると、このサイクルを繰り返すことにより、より厚く、またより多くのステレオコンプレックスポリマーを簡便かつ短時間でコーティングすることができることになる。サイクル間隔は特に限定されず、その間隔が短いほど好ましい。このサイクルを繰り返すことにより、任意の位置に所望量のステレオコンプレックスポリマーのコーティングを形成することができる。ステレオコンプレックスポリマーで、パターンニング、印刷、コーティングすることができる。そのようにして基材上に形成された薄膜、被膜を、本発明では「コーティング」というものとする。

[0044] ここに、末端封止L-乳酸ポリマーまたは末端封止D-乳酸ポリマーのどちらかのポリマーを含むポリマー溶液をマイクロリットル以下の単位で基材上に塗布し、続いて該塗布部に、該一のポリマーとステレオコンプレックスを形成するもう一方のポリマーを含む溶液をマイクロリットル以下の単位で塗布し、以上の工程を繰り返すことを特徴とする、ステレオコンプレックスポリマーコーティングの製造方法、コーティング方法、または印刷方法が提供される。

[0045] 本発明の製造方法では、ホモポリマーの結晶よりもステレオコンプレックス結晶が優先的に形成され、その結晶化度が高くなる。本発明ではX線回折より結晶構造を解析しており、ステレオコンプレックス結晶のみからなるコーティングを得ることができる。

[0046] 基材上に構築するステレオコンプレックスコーティングの形成率、膜厚などは、ポリマー溶液の濃度、基材の温度、吐出速度・量、および溶媒の種類等によって制御することが可能である。

[0047] 本発明の少なくとも末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーを使用して形成されてなるステレオコンプレックスポリマーを含むコーティングは、高融点、高い熱分解温度を有する。本発明において、「高融

点、高い熱分解温度を有する」とは、末端封止される前のL-乳酸ポリマーまたはD-乳酸ポリマーが有する融点、熱分解温度よりも高い温度を有することを意味している。L-乳酸ポリマーまたはD-乳酸ポリマーが有する融点、熱分解温度は、その分子量により融点（50℃～180℃）（文献 de Jong et al. *Macromolecules* 31, 6397pp (1998)）、熱分解温度（230℃～240℃）（文献 Tran Han Thi et al. *Chem. Commun.* 3918pp (2008)）と幅広く存在する。末端封止L-乳酸ポリマーおよび/または末端封止D-乳酸ポリマーを使用して形成されてなるステレオコンプレックスポリマーを含むコーティングの融点、熱分解温度を、ポリマーの分子量、末端封止に使用する化合物を選択することにより種々調整可能である。例えば、数平均分子量（8000程度）のD-, L-乳酸ポリマーの両末端を（ベンジルアルコールおよび3, 4-ジアセトキシケイ皮酸）で封止した末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーを使用して形成されてなるステレオコンプレックスポリマーは、その融点を（230℃）程度まで、また熱分解温度を（350℃）まで高めることができる。末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーの末端基中に、光重合性官能基を含んでいる場合は、両者を架橋させることにより、さらに高融点、高熱分解性とすることができる。

実施例

[0048] DACA-PLLabおよびDACA-PDLAbの合成

非特許文献9（Ajiro, H.; Hsiao, Y. J.; Tran, H. T.; Fujiwara, T.; Akashi, M. *Chem. Commn.* 2012, 48, 8478.）に従って合成した。

[0049] すなわち、L-ラクチド2gと2mLのトルエンとを窒素雰囲気下で丸底フラスコに導入した。ここに重合触媒としてオクチル酸スズ28mgと、末端封止のために開始剤としてベンジルアルコール36μLを導入し、120℃で2時間反応させた。生成物はクロロホルムに溶解させてメタノール中に再沈を繰り返すことで精製した。一般式Ar₂がフェニル、R₂がメチレンの片末端封止ポリL乳酸（PLLab2）を得た。同様にしてD-ラクチドを重合することにより片末端封止ポリD乳酸（PDLAb2）を得た。

次に3, 4-ヒドロキシケイ皮酸10gを無水ピリジン20mLに窒素雰囲気渦中で溶解させ、0℃に保った。30分後、30mLの無水酢酸を加えて0℃のまま30分攪拌し、その後130℃まで加熱して5時間反応させた。溶媒は留去しトルエン中から再結晶することで、3, 4-ジアセトキシケイ皮酸を50%の収率で得た

最後にポリL乳酸のOH末端の修飾を行なった。3, 4-ジアセトキシケイ皮酸0.264gを0.6mLのジクロロメタンに溶解させ、塩化チオニル0.5mLとジメチルホルムアミド0.79μLを加え60℃で7時間反応させた。これをそのままPLLA b2、0.525gのジクロロメタン溶液1.875mLと0.094mLのピリジンの混合溶液へ導入し、0℃で1.5時間反応させた。その後、反応溶液を24時間室温で攪拌させた。最後に0.1規定の塩酸水で繰り返し洗浄し、エタノール中へ再沈させることで両末端封止ポリL乳酸(DACA-PLLA b2)を得た。同様にして両末端封止ポリD乳酸(DACA-PDLA b2)を得た。

[0050] 上記で合成したDACA-PLLA b2およびDACA-PDLA b2は¹H NMRおよび赤外吸収スペクトルから化学構造を確認した。また、サイズ排除クロマトグラフィーにより数平均分子量をそれぞれ11400および9600と見積もった。

[0051] 上記と同様に合成したPLLA b、PDLA b、合成したDACA-PLLA bおよびDACA-PDLA bを下記表1にまとめた。

[0052] [表1]

表1. ポリ乳酸のサンプルIDと分子量

サンプルID	数平均分子量 M_n ($\times 10^3$)	分子量分布PDI
PLLA b1	35.8	1.13
PLLA b2	8.5	1.19
PDLA b1	26.2	1.21
PDLA b2	8.3	1.20
PDLA b3	2.1	1.44
DACA-PLLA b1	21.3	1.65
DACA-PLLA b2	11.4	1.16
DACA-PDLA b1	25.3	1.59
DACA-PDLA b2	9.6	1.12
DACA-PDLA b3	2.5	1.44

[0053] ステレオコンプレックス (SC)の合成

表 1 のD体およびL体を使用し、下記表 2 の組み合わせでD体およびL体を、それぞれ0.5mg/mLの濃度でクロロホルム溶液を調製し、インクジェット装置（クラスターテクノロジー社製）のインクジェットカートリッジPiezoelectric print head (PulseInjector^{登録商標})に装填した。なお、インクジェットカートリッジの吐出口は直径25 μm のものを使用した。

[0054] 二軸電動位置制御とUSBカメラによって液滴の吐出状態を観察したところ、一滴あたりの体積は約20pLに相当した。室温（20度）の状態ですら1秒待つと、吐出された高分子溶液のクロロホルム溶媒は乾燥することが確認されたので、各高分子溶液を交互に吐出する間隔は1秒と設定した。吐出条件を1000Hz、10,000滴、10サイクル、吐出電圧 16 Vと設定し、基板（ガラス基板）上に表 2 に示すコーティングのサンプルを得た。

[0055] [表2]

表2. ポリ乳酸ステレオコンプレックスを構成するサンプルIDと分子量

サンプルID	L-体	D-体		
	サンプルID	$M_n (\times 10^3)$	サンプルID	$M_n (\times 10^3)$
SCb1	PLLab1	35.8	PDLAb1	26.2
SCb2	PLLab1	35.8	PDLAb2	8.3
DACA-SCb1	DACA-PLLab1	21.3	DACA-PDLAb1	25.3
DACA-SCb2	DACA-PLLab1	21.3	DACA-PDLAb2	9.6
DACA-SCb3	DACA-PLLab1	21.3	DACA-PDLAb3	2.5

[0056] 表 2 におけるステレオコンプレックスをX線回折法（XRD）分析した結果を図 1 に示す。

いずれのサンプルからもステレオコンプレックスに特徴的な $2\theta=12^\circ$ にピークを示し、両末端を封止したPLLAおよびPDLAを用いて耐熱性が向上するステレオコンプレックス構造が形成されることを確認した。

[0057] 上記表 2 で得られたサンプルについて、FT-IRスペクトルを測定した。比較として、単純にPLLAおよびDACA-PLLAのクロロホルム溶液からのキャストコーティングも測定した。結果を図 2 に示す。

[0058] PLLAb2やDACA-PLLab2では 2998 cm^{-1} (C-H_{as}) および 2949 cm^{-1} (C-H_s) に観測される振動が、インクジェット法によるステレオコンプレックス化に

よりメチル基カルボニル基の相互作用 ($-\text{CH}_3 \cdots \text{O}=\text{C}<$) に基づき、それぞれ 2993 cm^{-1} および 2942 cm^{-1} へのシフトが観測された。さらに 908 cm^{-1} のピークシフトも観測され、ステレオコンプレックス構造が確認できた (Zhang, J. et al., J. Mol. Struct. 735 (2005) 249-257pp。)

[0059] 熱的特性について観察を行なった。図3にDACA-PLLA b 2 (左)、DACA-PLLA b 2/DACA-PDLA b 2ステレオコンプレックス (中央)、DACA-PDLA b 2 (右) の順にガラス基板上へインクジェットによって吐出コーティングした薄膜の写真を示す。これを 100°C から 270°C まで昇温させてゆき、各温度において写真を取り、融解温度を観察した。三か所にコーティングされた薄膜について、DACA-PLLA b 2 およびDACA-PDLA b 2 が 160°C 付近で溶解が観測されたのに対して、ステレオコンプレックスでは 230°C 程度まで保たれていた。なお、いずれも 270°C まで昇温しても基板上に分解せず残存していた。

[0060] 以上とから両末端封止されたポリ乳酸は、ステレオコンプレックス化により耐熱性が向上した材料で基盤を覆うことが可能であることが示された。

[参考文献: Sarasua, J.-R.; Rodriguez, N. L.; Arraiza, A. L.; Meaurio, E., Macromolecules 2005, 38, (20), 8362-8371. および Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y., Macromolecules 2005, 38, (19), 8012-8021.]

[0061] アルミ基板コーティング

DACA-PLLA b 2 ($M_n=11400$), DACA-PDLA b 2 ($M_n=9600$) を使用し、 0.5 mg/mL の濃度でクロロホルム溶液を調製し、ステレオコンプレックス (SC) の合成で使用するインクジェット装置 (クラスターテクノロジー社製) を使用し様々な吐出条件により異なる基板 (アルミニウム基板 (直径 5 mm 程度)) に吐出しコーティングを試みた。その時の吐出条件を表3に示す。

[0062]

[表3]

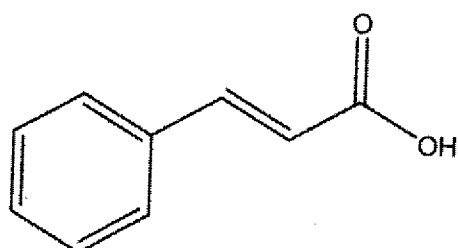
エントリー	両末端封止ポリL乳酸 DACA-PLLA _b 2(滴下数)	両末端封止ポリD乳酸 DACA-PDLA _b 2(滴下数)	サイクル数
1	50,000	50,000	10
2	5,000	5,000	100
3	500	500	1,000
4	5,000	5,000	10
5	500	500	100
6	50	50	1,000

[0063] いずれも直径5mm程度の円形状アルミニウム基板に正確に吐出が確認されたことから、従来の交互浸漬法と比べて定点性が高く耐熱性をコーティングすることが可能であることが示された。

[0064] CA-PLLA_FおよびCA-PDLA_Fの合成

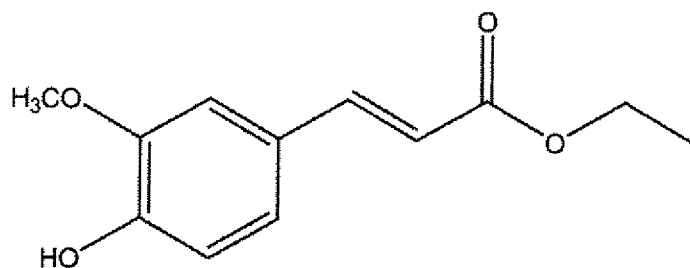
両末端にカフェ酸（C A）およびエチルフェルレート（E F T）を導入し、PLLA_F、PLDL_FおよびCA-PLLA_F、CA-PDLA_Fを合成した。

[0065] [化8]



CA

[0066] [化9]



EFA

[0067] L-ラクチド10 gと10mLのトルエンとを窒素雰囲気下で丸底フラスコに導入した。ここに重合触媒としてオクチル酸スズ140mgと、末端封止のために開始

剤としてEFA246. 9 mgまたは61. 7 mgを導入し、120℃で2時間反応させた。生成物はクロロホルムに溶解させてメタノール中に再沈を繰り返すことで精製した。一般式Ar₂がR₅が-C=C-, R₆がエチルの片末端封止ポリL乳酸(PLLAF₁)を得た。同様にしてD-ラクチドを重合することにより片末端封止ポリD乳酸(PDLAF₁)を得た。

次にポリL乳酸のOH末端の修飾を行なった。3 gのPLLAF₁ (0.13 mmol)を二口フラスコに入れ、30 mlのDCMを溶解させ、0 °Cで14 mlのピリジン (175 mmol) 30分攪拌し、この温度で87 mgのCC(Cinnamoyl chloride) (カフェ酸クロライド) (0.52 mmol; PLLAF₁ : CC = 1 : 4 mol/mol) を入れ、1時間半攪拌した。次に、室温で24時間反応を行った。反応終了後、溶媒を完全に蒸発させ、THFに溶解させ、1 lのpH 3のHCl溶液を用いて2回洗浄した。そして、未反応のCAまたはCCを取り除くために、ジクロロメタン中に溶解した生成物をメタノールにより再沈殿させ(2回)、吸引濾過で目的の物質(CA-PLLAF₁)を回収し、24時間減圧乾燥を行った。

同様にして両末端封止ポリD乳酸(CA-PDLAF₁)を得た。

[0068] 上記で合成したPLLAF₁およびPDLAF₁は¹H NMRおよび赤外吸収スペクトルから化学構造を確認した。また、ゲル透過クロマトグラフィー(ポリスチレン標準)により数平均分子量をそれぞれ23000および11000と見積もった。

[0069] 上記と同様に合成したPLLAF₁、PDLAF₁、PLLAF₂、PDLAF₂、CA-PLLAF₁、CA-PDLAF₁、CA-PLLAF₂、CA-PDLAF₂を下記表4にまとめた。

[0070]

[表4]

	数平均分子量Mm ($\times 10^{-3}$)	分子量分布 PDI	T _m	T ₁₀
PLLAF ₁	23.0	1.8	174	240
PLLAF ₂	110.1	1.4	176	255
PDLAF ₁	25.6	1.8	175	234
PDLAF ₂	94.6	1.5	177	254
CA-PLLAF ₁	—	—	—	—
CA-PLLAF ₂	—	—	—	—
CA-PDLAF ₁	—	—	—	—
CA-PDLAF ₂	—	—	—	—

表4中、「T_m」は、融点(°C)表している。測定はDSC測定(示差走査熱量計測定)することにより測定した。

「T₁₀」は、重量減少10%の熱分解温度(°C)表している。測定は(TGA測定)することにより測定した。

また、「—」は、測定中であることを示している。

[0071] ステレオコンプレックス(SC)の合成

表4のD体およびL体を使用し、下記表5の組み合わせでD体およびL体を、それぞれ4mg/mLの濃度でクロロホルム溶液を調製し、それぞれ6mL溶液とり、ガラス製シャーレに入れた後、室温24時間乾燥させることで得た。

[0072] [表5]

ポリ乳酸ステレオコンプレックスを構成するサンプルID

L体	D体
サンプルID	サンプルID
CA-PLLAF ₂	CA-PDLAF ₂
CA-PLLAF ₂	CA-PDLAF ₁

[0073] ステレオコンプレックス(SC)の同定

上記で得られたステレオコンプレックス(sc)の同定は熱的測定(DSC測定)することにより行った。

[0074] ステレオコンプレックス (SC)の熱的測定 (DSC測定)

CA-PLLA₂F₂、CA-PDLA₂F₂、CA-PLLA₁F₁およびCA-PDLA₁F₁のDSC測定結果を図4に示す。

[0075] CA-PLLA₂F₂、CA-PDLA₂F₂のステレオコンプレックスのDSC測定結果を図5に示す。

[0076] CA-PLLA₂F₂またはCA-PDLA₂F₂単独の融点である170℃付近(図4)から、図5では融点が230℃まで向上している。このことは、CA-PLLA₂F₂とCA-PDLA₂F₂のステレオコンプレックスが形成されていることを示している。

[0077] 図4および図5から、CA-PLLA₂F₂とCA-PDLA₂F₂のステレオコンプレックスは、コンプレックスを形成していないCA-PLLA₂F₂またはCA-PDLA₂F₂単独のものに比べて融点が約50℃向上している。ステレオコンプレックス化で耐熱性が向上していることがわかる。

[0078] 紫外線照射によるステレオコンプレックス体の化学的修飾性

CA-PLLA₂F₂とCA-PDLA₂F₂とのステレオコンプレックスに、紫外線を照射した。

サンプルとして上記でインクジェット装置を使用して形成したコーティングを使用した。

紫外線は、株式会社 三永電機製作所SAN-EI ELECTRIC、SUPERCURE-352S UV LIGHTSOURCEにより照射した。

ステレオコンプレックスの紫外線(230~430nm)の各時間ごとの吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計((株)システック, V-670)により測定した。結果を図6に示す。

[0079] 同様に、CA-PLLA₂F₂とCA-PDLA₁F₁とのステレオコンプレックスの紫外線(230~430nm)の吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計((株)システック, V-670)により測定した。結果を図7に示す。

[0080] 図6および図7から、ステレオコンプレックス中に存在する二重結合に基づく280nmの吸収が、紫外線照射により減少していることから、該二重結

合が架橋反応していることがわかる。すなわち、ステレオコンプレックス中に存在する二重結合は、ステレオコンプレックス体を化学的に修飾できることが確かめられた。

[0081] 同様に、DACA-PLLA b 1とDACA-PLLA b 1とのステレオコンプレックス(表2のDACA-SC b 1)を種々の条件下で紫外線照射したものの赤外吸収(F T - I R)スペクトルを図8に、X線回折法(X R D)分析した結果を図9に、熱分解温度をT G Aによって分析した結果を図10に、D S C測定した結果を図11に示す。

[0082] 図8～図11中、「DACA-PLA-sc」は、DACA-SC b 1サンプルを示す。

「DACA-PLA-sc-3h UV」は、上記DACA-SC b 1サンプルをクロロホルム溶液によってキャストフィルムを作製した後、UV光を三時間照射したサンプルを示す。

「DACA-PLA-sc-2h UV solution」は、上記DACA-SC b 1サンプルをジクロロメタン溶液に溶解した後に2時間UV照射したサンプルを示す。

「DACA-PLA-sc-5h-160°C」は、160°Cで5時間熱溶解させてフィルムを作製したサンプルを示す。

「DACA-PLA-sc-5h-160°C-3hUV (after annealing)」は、160°Cで5時間熱溶解させてフィルムを作製したサンプルに3時間UV光を照射したサンプルを示す。

[0083] 図8から、ポリマー主鎖のカルボニル基のピークに変化が認められないことから、UV光の照射に関わらず安定な構造を有していることが分かる。

図9から、UV光の照射に関わらず、ステレオコンプレックスの結晶構造に変化がなく、安定性が高いことが分かる。

図10から、熱分解温度に変化がなく、UV照射に関わらず、熱安定性を保っていることが分かる。

図11から、融点に変化がなく、UV照射に関わらず、熱安定性を保っていることが分かる。

[0084] 図8～図11から、本発明のステレオコンプレックス体は、紫外線照射により化学的修飾（架橋）を施しても、そのコンプレックス体の構造が維持され、また熱特性も維持されることが分かった。すなわち、ステレオコンプレックスの構造、熱特性を破壊することなく（維持しつつ）、ステレオコンプレックス中の二重結合を化学修飾反応基として使用することができることを示している。

産業上の利用可能性

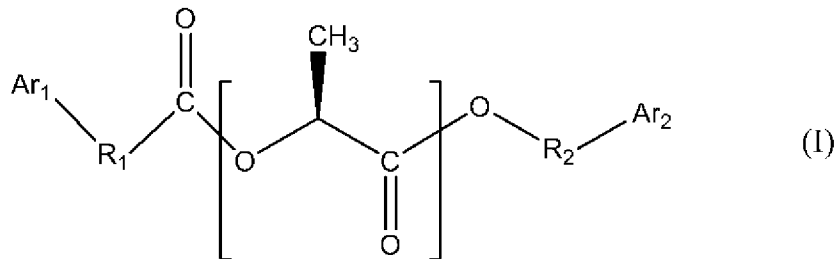
[0085] 熱殺菌温度が200℃付近まで可能となることから、バイオマテリアルとしての利用が有用である。例えば、ステントのコーティング、ナノ粒子のコーティングにより、耐熱性生分解性高分子材料として、さらには薬物徐放材料の素材として利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも末端封止L-乳酸ポリマーおよび末端封止D-乳酸ポリマーからなるステレオコンプレックスポリマーを含むコーティング。

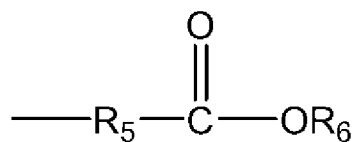
[請求項2] 末端封止L-乳酸ポリマーが、下記式 (I) :

[化1]



(式中、 Ar_1 は置換基を有していてもよいアリール基を表す； R_1 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基を表す； Ar_2 は置換基を有していてもよいアリール基、または下記式：

[化2]



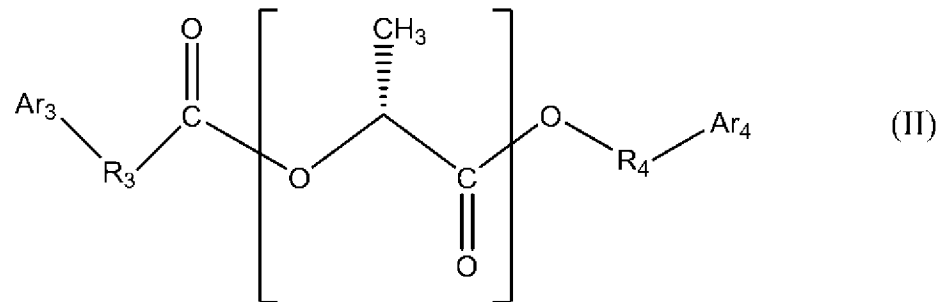
で表される基 (式中、 R_5 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基をあらわす； R_6 は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す)

を表す； R_2 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基、または2価の置換基を有していてもよい芳香族基を表す)。

で表され、数平均分子量1000～200000である、請求項1に記載のコーティング。

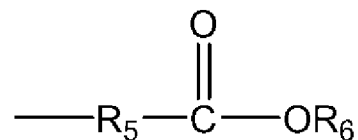
[請求項3] 末端封止D-乳酸ポリマーが、下記式 (II) :

[化3]



(式中、 Ar_3 は置換基を有していてもよいアリール基を表す； R_3 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基を表す； Ar_4 は置換基を有していてもよいアリール基、または下記式：

[化4]



で表される基（式中、 R_5 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基をあらわす； R_6 は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す）

を表す； R_4 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基、または2価の置換基を有していてもよい芳香族基を表す）。

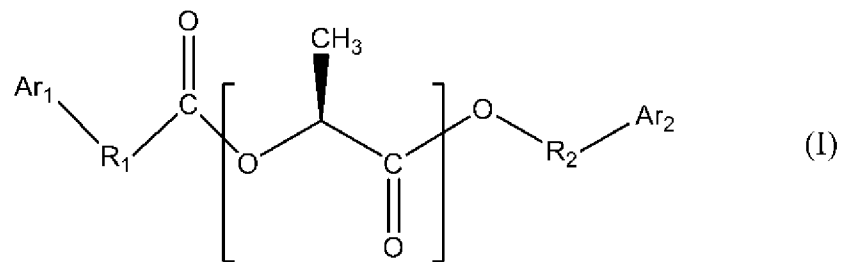
で表され、数平均分子量1000～200000である、請求項1または2に記載のコーティング。

[請求項4]

末端封止L-乳酸ポリマーまたは末端封止D-乳酸ポリマーのどちらか一のポリマーを含むポリマー溶液をマイクロリットル以下の単位で基材上に塗布し、続いて該塗布部に、該一のポリマーとステレオコンプレックスを形成するもう一方のポリマーを含む溶液をマイクロリットル以下の単位で塗布し、以上の工程を繰り返すことを特徴とする、請求項1に記載のコーティングの製造方法。

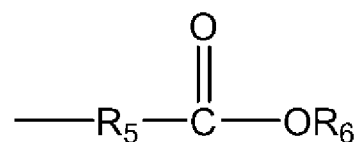
[請求項5] 末端封止L-乳酸ポリマーが、下記式(1)：

[化5]



(式中、 Ar_1 は置換基を有してもよいアリール基を表す； R_1 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有してもよいアルキレン基を表す； Ar_2 は置換基を有してもよいアリール基、または下記式：

[化6]



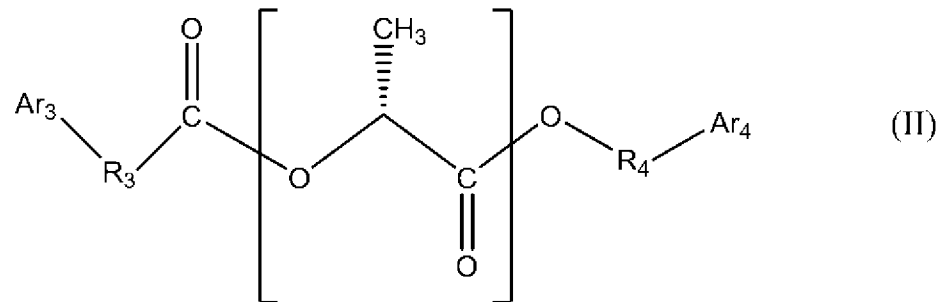
で表される基(式中、 R_5 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有してもよいアルキレン基をあらわす； R_6 は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す)

を表す； R_2 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有してもよいアルキレン基、または2価の置換基を有してもよい芳香族基を表す)。

で表され、数平均分子量1000～200000である、請求項4に記載の製造方法。

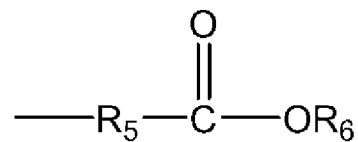
[請求項6] 末端封止D-乳酸ポリマーが、下記式(11)：

[化7]



(式中、 Ar_3 は置換基を有していてもよいアリール基を表す； R_3 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基を表す； Ar_4 は置換基を有していてもよいアリール基または下記式：

[化8]

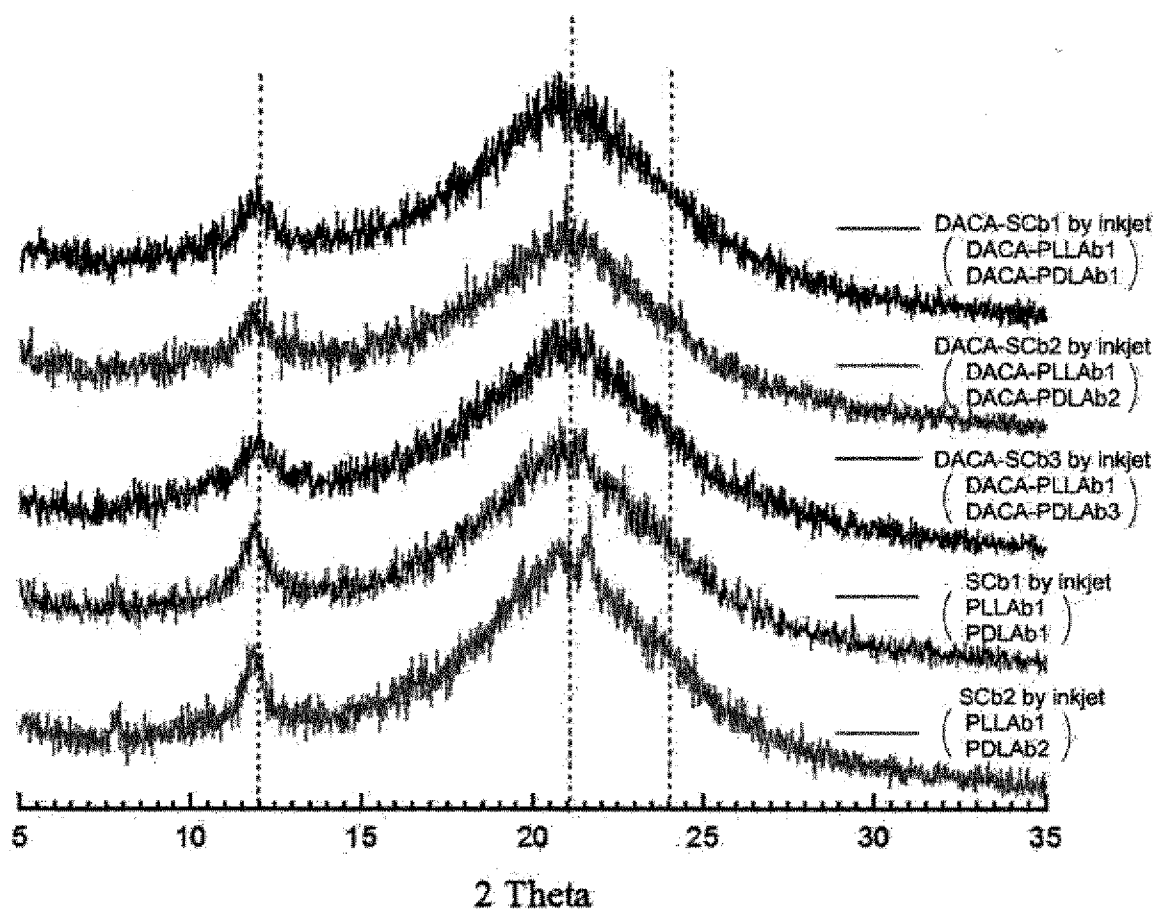


で表される基（式中、 R_5 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基をあらわす； R_6 は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す）

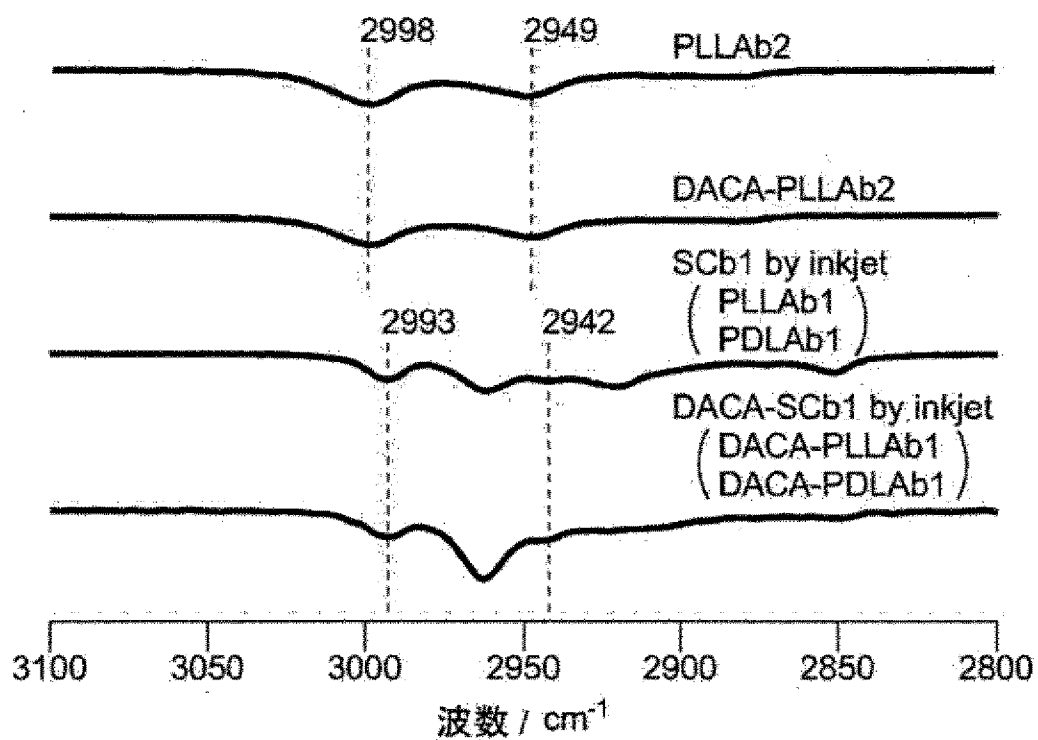
を表す； R_4 は単結合、炭素数1～5の2重結合を有していてもよいアルキレン基、または2価の置換基を有していてもよい芳香族基を表すを表す）。

で表され、数平均分子量1000～200000である、請求項4または5に記載の製造方法。

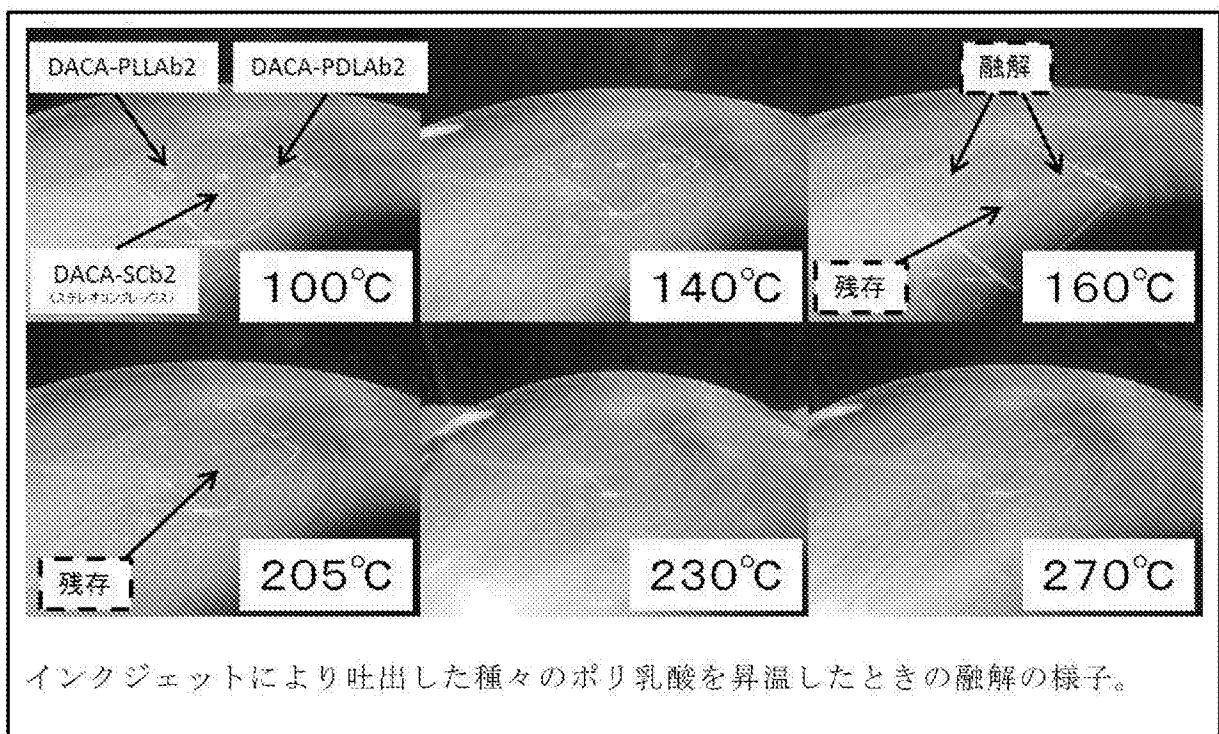
[図1]



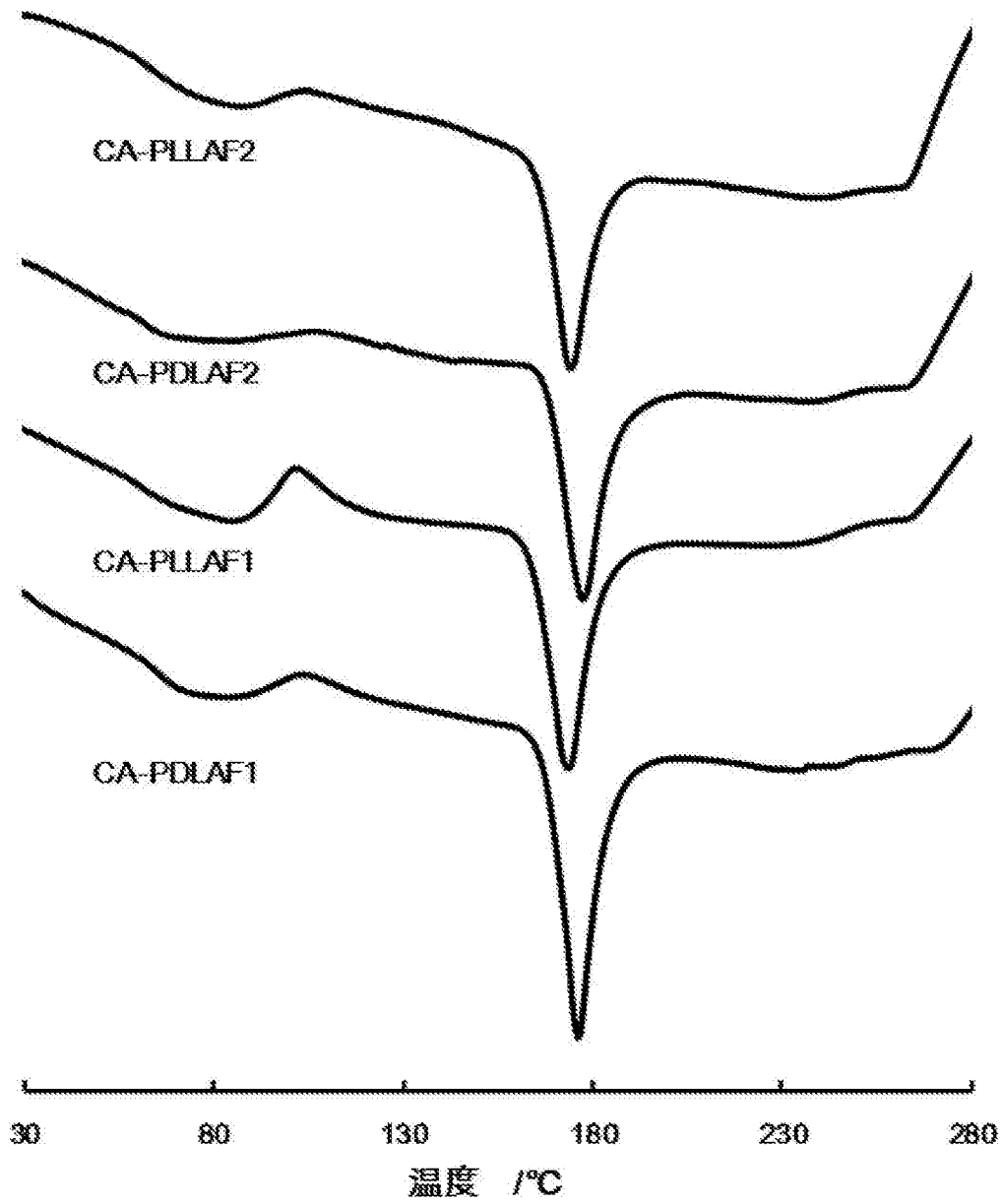
[図2]



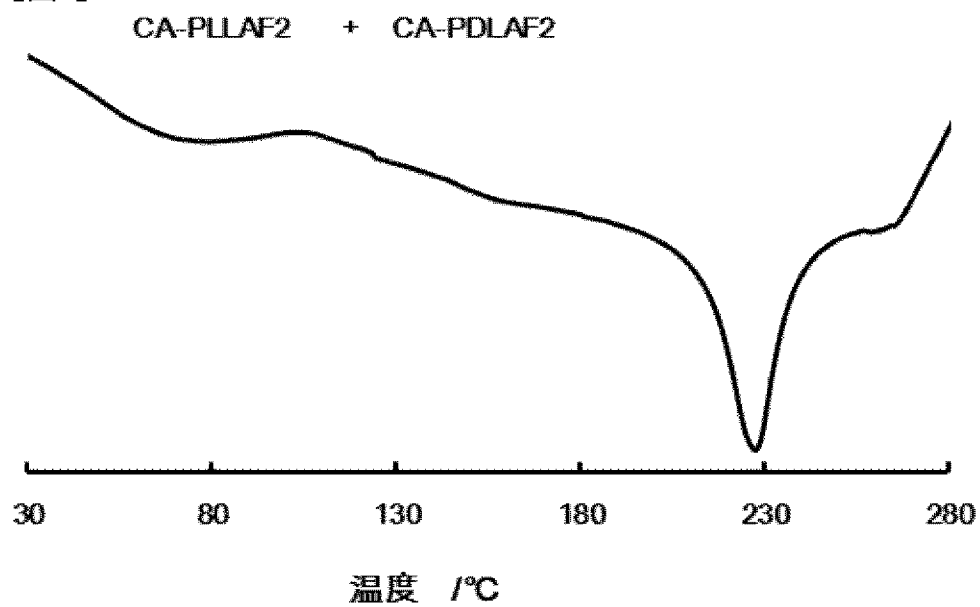
[図3]



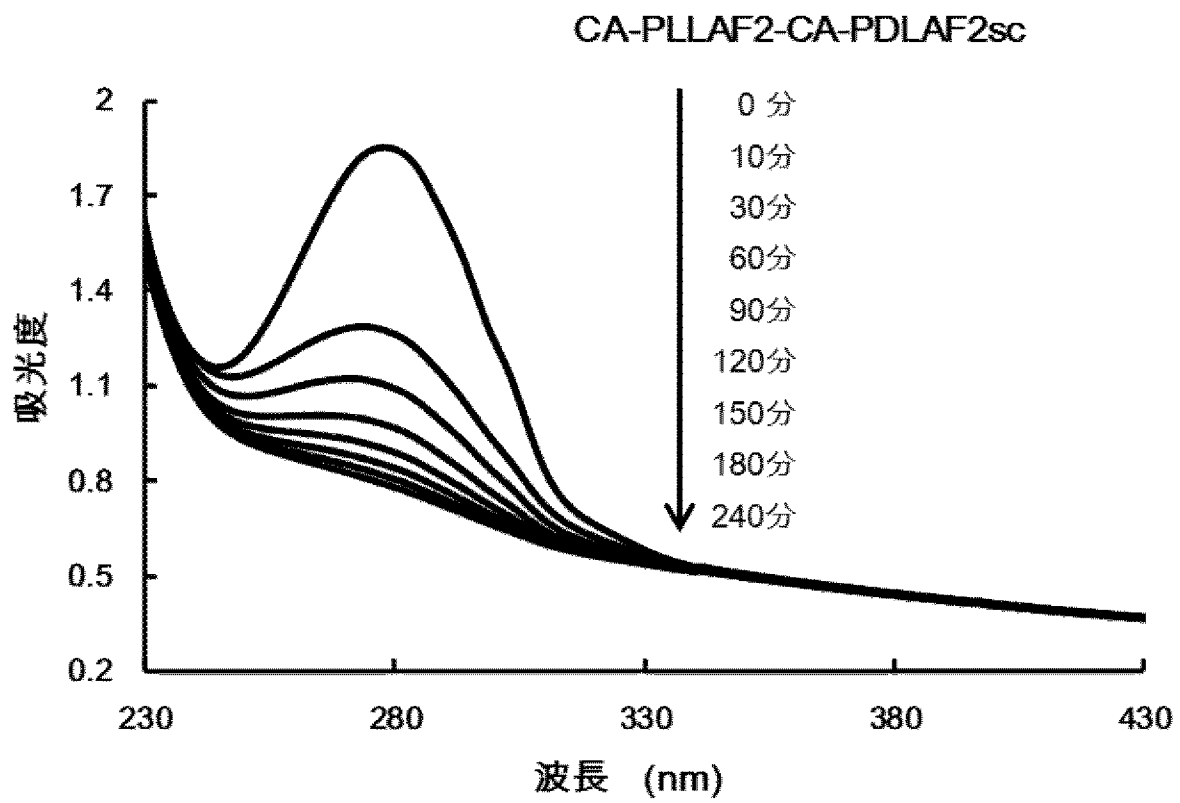
[図4]



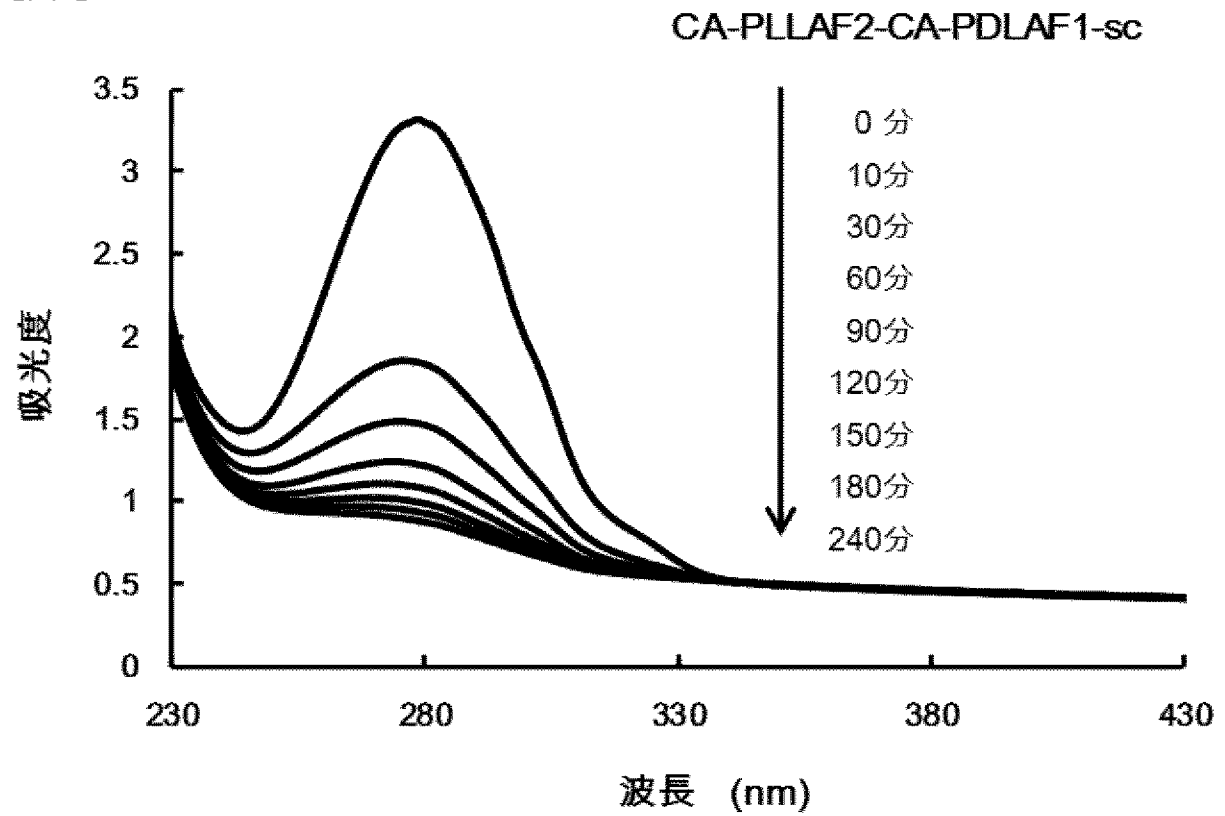
[図5]



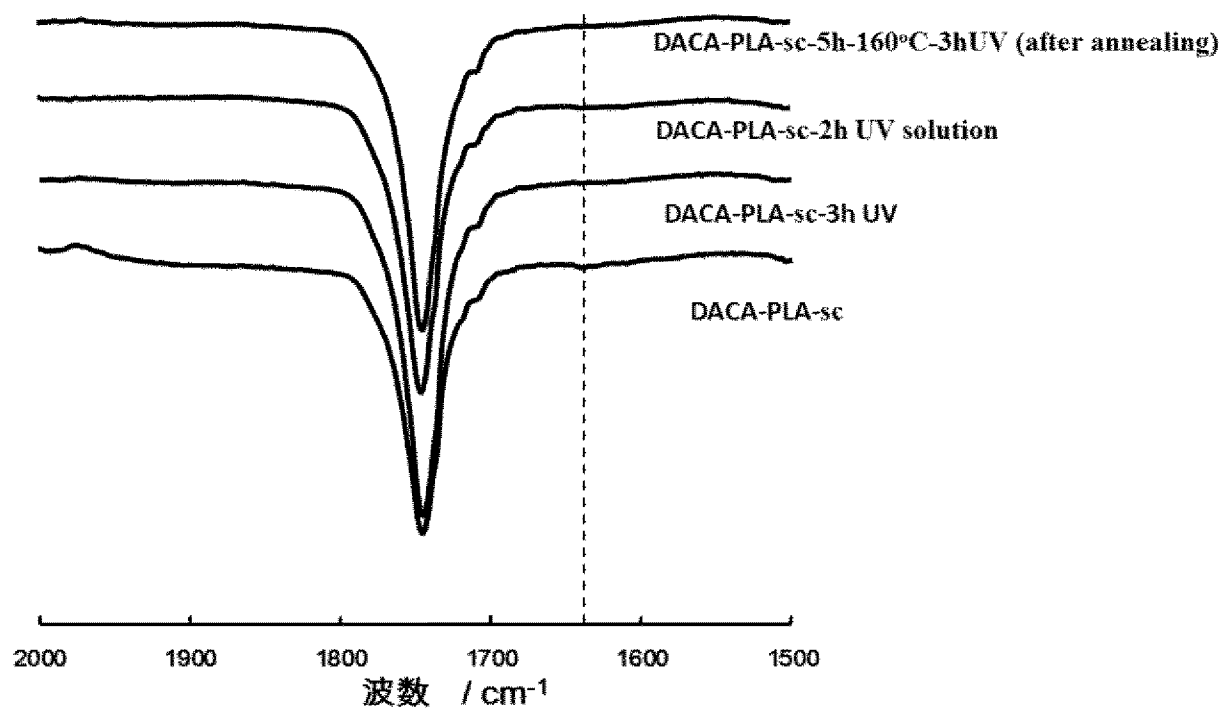
[図6]



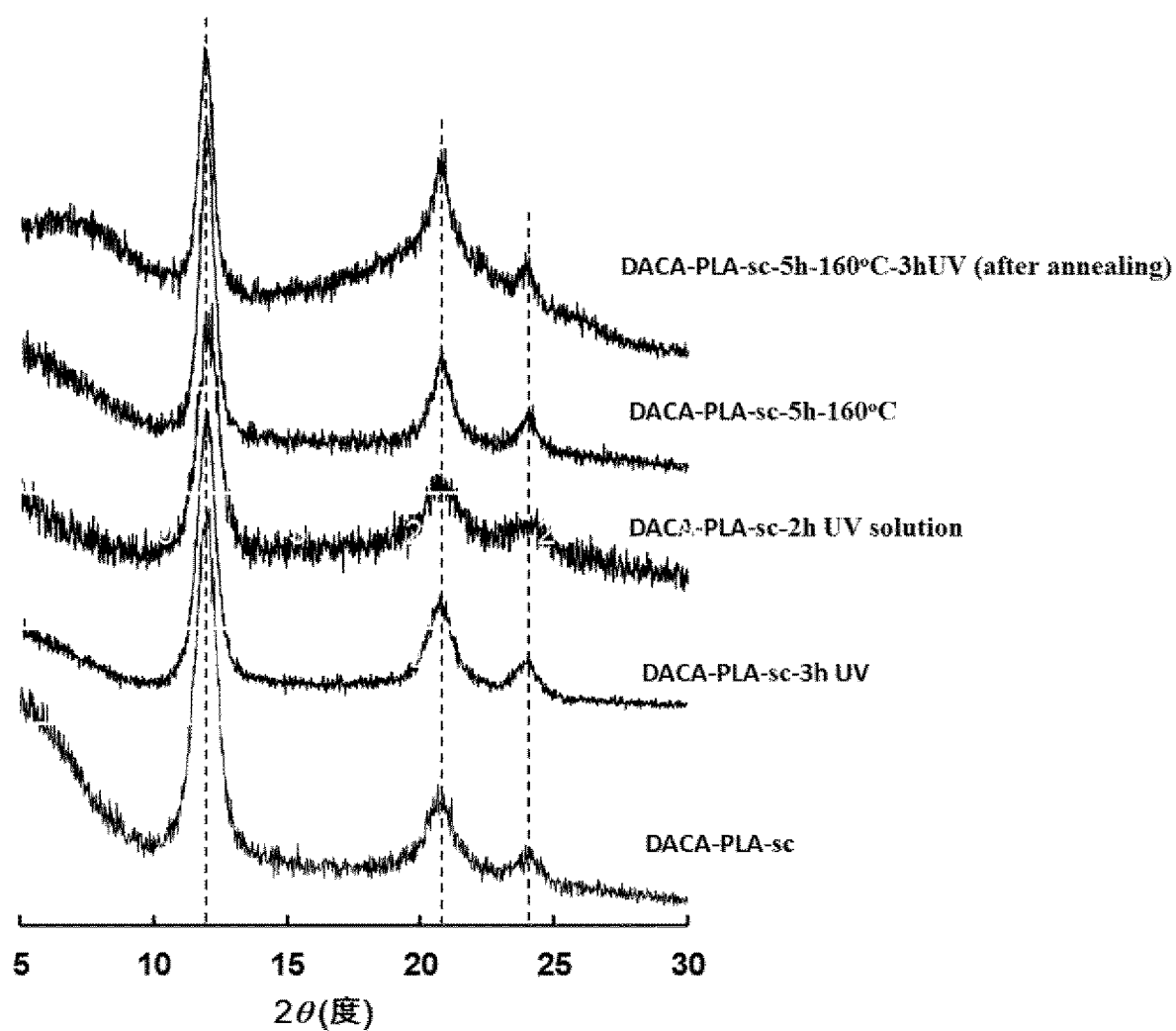
[図7]



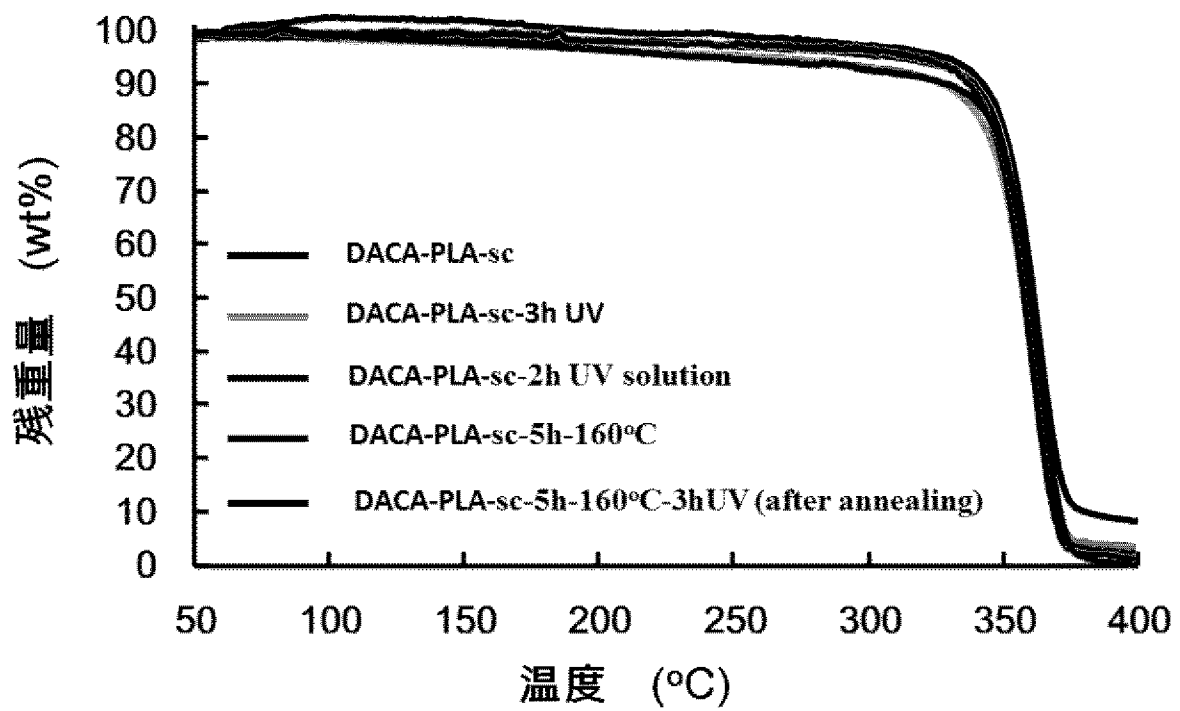
[図8]



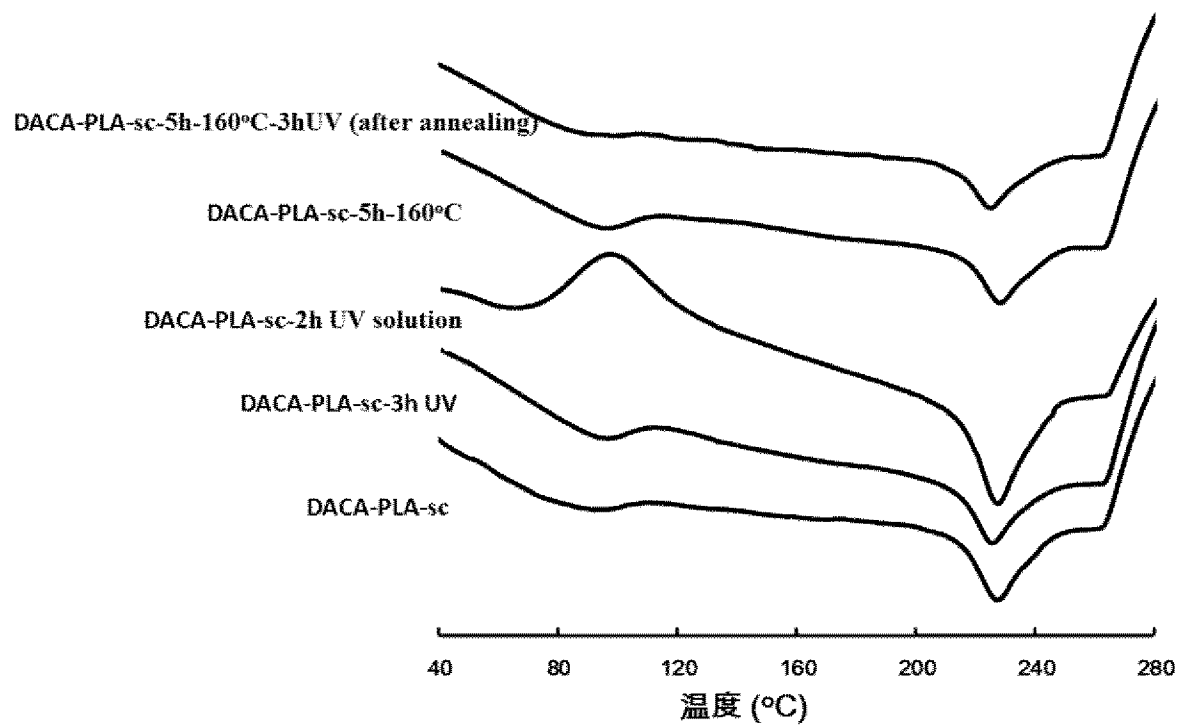
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D167/06(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i,
C08L101/16(2006.01)n

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)

C09D167/06, C08G63/08, C08L67/04, C08L101/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), WPI, Wiley Online Library

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Hiroharu Ajiro, Yi-Ju Hsiao, Hang Thi Tran,	1-3
Y	Tomoko Fujiwara, Mitsuru Akashi, A stereocomplex of poly(lactide)s with chain end modification: simultaneous resistances to melting and thermal decomposition, Chem. Comm., 2012, 48, 8478-8480	4-6
Y	Hiroharu Ajiro, Tomoko Fujiwara, Mitsuru Akashi, Rapid Fabrication of Polylactide Stereocomplex Using Layer-by-Layer Deposition by Inkjet Printing, Angewandte Chemie, 2012, 124, 5589-5592	4-6

☐ 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
05 June, 2014 (05.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D167/06(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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. C09D167/06, C08G63/08, C08L67/04, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)
 WPI
 Wiley Online Library

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	Hiroharu Ajiro, Yi-Ju Hsiao, Hang Thi Tran, Tomoko Fujiwara,	1-3
Y	Mitsuru Akashi, A stereocomplex of poly(lactide)s with chain end modification: simultaneous resistances to melting and thermal decomposition, Chem. Comm., 2012, 48, 8478-8480	4-6
Y	Hiroharu Ajiro, Tomoko Fujiwara, Mitsuru Akashi, Rapid Fabrication of Polylactide Stereocomplex Using Layer-by-Layer Deposition by Inkjet Printing, Angewandte Chemie, 2012, 124, 5589-5592	4-6

☐ 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

05.06.2014

国際調査報告の発送日

24.06.2014

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 恵理

4V

4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483