(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1月11日(11.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/009906 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/60 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/024415

(22) 国際出願日： 2023年6月30日(30.06.2023)

(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 2022-110293 2022年7月8日(08.07.2022) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：宮脇 敦久 (**MIYAWAKI Atsuhisa**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 稲垣 翔(**INAGAKI Sho**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 西澤 周平(**NISHIZAWA Shuhei**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 甲斐 英知(**KAI Hidetomo**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人：西澤 和純，外(**NISHIZAWA Kazuyoshi et al.**)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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,

(54) **Title:** COPOLYESTER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： コポリエステル及びその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention is able to provide: a copolyester which has a melting point of 180 ° C or less and is capable of suppressing thermal energy during molding, while having biodegradability in a plurality of environments (seawater, fresh water, soil and compost) and achieving a good balance between the biodegradability and thermophysical properties such as the melting point; and a method for producing this copolyester. A copolyester according to the present invention comprises a biodegradable block (X) and a non-biodegradable block (Y). The biodegradable block (X) comprises one or more constituent units of a biodegradable poly(caprolactone); and the non-biodegradable block (Y) comprises one or more constituent units of a non-biodegradable polymer (y). The molar ratio (X/Y) of the biodegradable block (X) to the non-biodegradable block (Y) is 1/99 to 50/50. The average chain length of the biodegradable block (X) is more than 1.2.

(57) 要約：本発明によれば、融点が１８０℃以下であり成型時の熱エネルギーを抑制でき、複数環境（海水、淡水、土壌、コンポスト）において生分解性を有し、生分解性と融点などの熱物性を両立したコポリエステル及びその製造方法を提供することができる。本発明のコポリエステルは、生分解性ブロック（Ｘ）と、非生分解性ブロック（Ｙ）と、を含む。前記生分解性ブロック（Ｘ）が、生分解性を有するポリ（カプロラクトン）の構成単位を１単位以上含有するブロックであり、前記非生分解性ブロック（Ｙ）が、非生分解性を有するポリマー（ｙ）の構成単位を１単位以上含有するブロックである。前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）が、１／９９～５０／５０である。前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２を超える。

WO 2024/009906 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： コポリエステル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コポリエステル及びその製造方法に関する。

本願は、２０２２年７月８日に、日本に出願された特願２０２２－１１０２９３号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 合成樹脂の多くは自然環境中では簡単には分解しない。そのため、合成樹脂による自然環境の悪化が問題となっている。例えば、廃棄された合成樹脂はマイクロプラスチックとなって海洋環境を汚染する。合成樹脂の大量廃棄による地球環境悪化の社会課題に対し、あらゆる環境下（海水、淡水、土壌、コンポスト等）で生分解性を有する樹脂を材料とした、サステナブルな製品群（包装材料、フィルム等）の需要が高まっている。

あらゆる環境下で生分解性を示す樹脂として、例えば、ポリヒドロキシアルカノエート（ＰＨＡ）が挙げられる。ＰＨＡは、自然環境に優しい樹脂として注目され、幅広く利用されると共に今後の応用領域の拡大が求められている。

しかしながら、ＰＨＡは溶融温度と熱分解温度が近く、加工時に熱分解が進行するため、汎用樹脂に対して熱成形性が低い。また、ＰＨＡをモノマーから化学重合によってポリマーを合成する場合、重合温度の上限値が低いため、高分子量体の合成が困難である。そのため、汎用樹脂と同様の比較的高い温度での合成が可能であり、また、熱成形加工可能な生分解性樹脂が求められている。

[0003] また、非特許文献１には、ポリ（カプロラクトン）構造に由来する、生分解性ブロック（Ｘ）と、ポリブチレンテレフタレート構造に由来する、非生分解性ブロック（Ｙ）と、を含むコポリエステルが開示されている。該コポリエステルにおけるモル比（Ｘ／Ｙ）が３８／６２、４１／５９、５５／４

５であるコポリエステルが開示されている。また、このコポリエステルは、２００℃以上の融点を有し、活性汚泥による生分解性を示すことが開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：杉村寿代、村野政生：生分解性高分子に関する研究　第１報　ブロック共重合体の生分解性について、佐賀大学文化教育学部研究論文集（Ｊ．Ｆａｃ．Ｃｕｌ．Ｅｄｕ．Ｓａｇａ　Ｕｎｉｖ．）Ｖｏｌ．５、Ｎｏ．１（２０００）１３３－１６２。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、非特許文献１には、活性汚泥環境下で廃棄処理される用途に限定されている。また、活性汚泥環境下での生分解性を発現するために、コポリエステルにおけるポリ（カプロラクトン）構造に由来する、生分解性ブロック（Ｘ）の割合が高い。その結果、分解性と融点などの熱物性を両立した樹脂構造設計が困難である。設計自由度が高く、かつ、海水も含むあらゆる環境下でも生分解性を有するコポリエステルが期待されている。

[0006] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、コポリエステルにおける生分解性ブロック（Ｘ）の割合以外に、コポリエステル中の分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長を観測し、特定の平均連鎖長を制御することで、融点が１８０℃以下であり成型時の熱エネルギーを抑制でき、複数環境（海水、淡水、土壌、コンポスト）において生分解性を有し、生分解性と融点などの熱物性を両立したコポリエステル及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

[0007] 本開示の内容は、以下の実施態様［１］～［８］を含む。

［１］ 生分解性ブロック（Ｘ）と、非生分解性ブロック（Ｙ）と、を含む

コポリエステルであって、

前記生分解性ブロック（Ｘ）が、生分解性を有するポリ（カプロラクトン）の構成単位を１単位以上含有するブロックであり、

前記非生分解性ブロック（Ｙ）が、非生分解性を有するポリマー（ｙ）の構成単位を１単位以上含有するブロックであり、

前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）が、１／９９～５０／５０であり、

前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２を超えるコポリエステル。

［２］　前記ポリマー（ｙ）は、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステルである、［１］に記載のコポリエステル。

［３］　前記ポリマー（ｙ）は、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンアジペートテレフタレートである、［１］に記載のコポリエステル。

［４］　前記コポリエステルは海水生分解性と、淡水生分解性と、土壌生分解性と、コンポスト生分解性とを有する、［１］～［３］の何れかに記載のコポリエステル。

［５］　前記コポリエステルの融点（Ｔｍ）が１８０℃以下である、［１］～［４］の何れかに記載のコポリエステル。

［６］　［１］～［５］の何れかに記載のコポリエステルを製造する方法であって、

前記ポリ（カプロラクトン）と、前記ポリマー（ｙ）とをエステル交換反応させる工程を含む、コポリエステルの製造方法。

［７］　［１］～［５］の何れかに記載のコポリエステルを含む樹脂組成物。

［８］　［７］に記載の樹脂組成物からなる、シート又はフィルム。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、融点が１８０℃以下であり成型時の熱エネルギーを抑制でき、複数環境（海水、淡水、土壌、コンポスト）において生分解性を有し

、生分解性と融点などの熱物性を両立したコポリエステル及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0010] 「～」は「～」という記載の前の値以上、「～」という記載の後の値以下を意味する。

[0011] （コポリエステル）

本発明の一実施形態のコポリエステル（本実施形態のコポリエステル）は、生分解性ブロック（Ｘ）と、非生分解性ブロック（Ｙ）と、を含むコポリエステルであり、

前記生分解性ブロック（Ｘ）が、生分解性を有するポリ（カプロラクトン）の構成単位を１単位以上含有するブロックである。

前記非生分解性ブロック（Ｙ）が、非生分解性を有するポリエステルの構成単位を１単位以上含有するブロックである。

前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）が、１／９９－５０／５０である。

前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２を超える。

[0012] ポリ（カプロラクトン）の構成単位とは、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）由来の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）であり、コポリエステル中における６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）の１残基を意味する。ポリ（カプロラクトン）の構成単位とは、具体的には６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）のヒドロキシ基中の水素原子とカルボキシル基中のヒドロキシ残基を除いた構造を意味する。

物質が「生分解性を有する」とは、例えば、自然環境下に排出された際、微生物等の働きにより、物質が二酸化炭素や水に分解されることをいう。分解される「環境」としては、例えば、海水環境、淡水環境、土壌環境、及びコンポスト等が挙げられる。

ただし、本発明では、特に海水環境下における生分解性に着目する。

本発明において「生分解性を示す」とは、海水分解率が１５％以上を示すことをいう。

一方、本発明において「非生分解性を示す」とは、海水分解率が１５％未満を示すことをいう。

尚、本発明では、「海水環境」に対する分解性を規定しているが、海水環境以外の環境を対象から除外しているものではない。海水環境において生分解性を示すだけでなく、海水環境以外の淡水環境、土壌環境、又はコンポスト等の各環境においても分解率が１５％以上を示すことがより好ましい。

[0013] 生分解性ブロック（Ｘ）と非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）とは、各ブロックに含まれている構成単位のモル数の比を意味する。例えば、後述の本発明の一実施形態の好ましい例として、ポリ（カプロラクトン）と、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステルと、の反応生成物であるコポリエステルが記載されている。上記コポリエステルにおいて、生分解性ブロック（Ｘ）と非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）とは、このコポリエステルに含まれているポリ（カプロラクトン）の構成単位のモル数、と、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステルの構成単位のモル数の比を意味する。例えば、エステル交換反応の方法で製造する場合、モル比（Ｘ／Ｙ）は、仕込み量で算出する。

ジカルボン酸（ＤＡ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）とは、コポリマー中におけるジカルボン酸（ＤＡ）の１残基を意味し、具体的にはジカルボン酸（ＤＡ）のカルボキシル基中のヒドロキシ残基を除いた構造を意味する。

ジオール（ＤＯ）由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）とは、コポリマー中におけるジオール（ＤＯ）の１残基を意味し、具体的にはジオール（ＤＯ）のヒドロキシ基中の水素原子を除いた構造を意味する。

[0014] 生分解性ブロック（Ｘ）の連鎖構造とは、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）の１残基が連続してエステル結合した構造を意味する。生分解性ブロック（Ｘ）の連鎖構造とは、具体的には６－ヒドロキシヘキサン酸のヒドロ

キシ基中の水素原子とカルボキシル基中のヒドロキシ残基を除いた構造が、連続してエステル結合した構造を意味する。

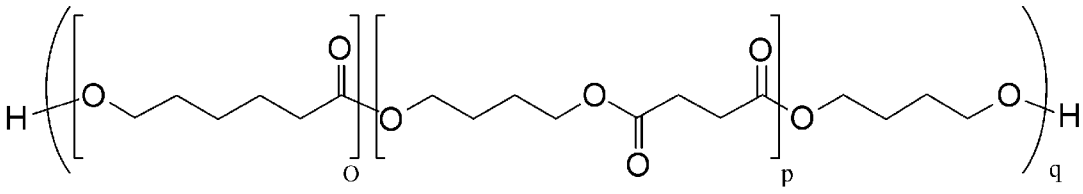
生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長とは、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）の構成単位が、ポリエステル１分子の並びのなかで連続して現れる数の平均値である。その評価方法は、後述の実施例で説明する。

[0015] 本実施形態のコポリエステルにおいては、前記非生分解性を有するポリエステルが、ジカルボン酸（ＤＡ）とジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）であることが好ましい。前記非生分解性を有するポリエステルが、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンアジペートテレフタレートであることがより好ましい。

本実施形態のコポリエステルは、ポリ（カプロラクトン）と、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）と、の反応物であることがより好ましい。すなわち、本実施形態のコポリエステルは、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）と、ジカルボン酸（ＤＡ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）と、ジオール（ＤＯ）由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）と、を含むことが好ましい。

[0016] 特に制限されないが、本実施形態のコポリエステルの好適な一例としては、例えば下記式（１）、式（２）に示すコポリエステル等が挙げられる。

[0017] [化1]

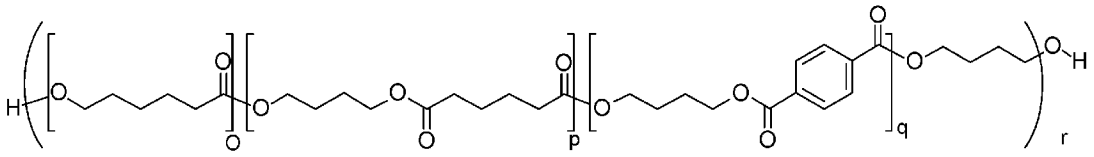


（１）

（式（１）中、ｏ、ｐ、及びｑは、それぞれ独立して正の整数を表す）

[0018]

[化2]



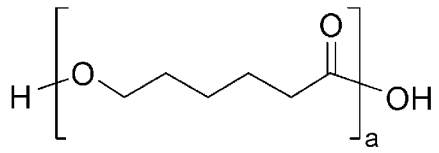
（２）

（式（２）中、ｏ、ｐ、ｑ及びｒは、それぞれ独立して正の整数を表す）

[0019] ＜ポリ（カプロラクトン）の構成単位＞

本実施形態のコポリエステルに含まれている生分解性ブロック（Ｘ）が、ポリ（カプロラクトン）の構成単位で構成されている。ポリ（カプロラクトン）は、下記式（３）に示すポリエステルである。

[0020] [化3]



（３）

（式（３）中、ａは正の整数を表す）

[0021] ポリ（カプロラクトン）は、ε－カプロラクトンの開環反応物である。ポリ（カプロラクトン）の構成単位は、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）由来の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）である。

[0022] ポリ（カプロラクトン）の生分解性は後述の合成例１で説明する。

＜非生分解性を有するポリマー（ｙ）の構成単位＞

ポリマー（ｙ）に含まれる構成単位は、１種又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

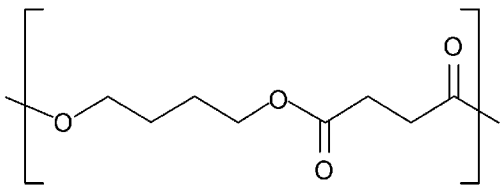
非生分解性を有する構成単位は、非生分解性を有し、生分解性を有する構成単位と共重合体を形成できるものであれば、特に限定されない。

[0023] 非生分解性を有する構成単位は、特に限定されないが、ジカルボン酸（ＤＡ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）と、ジオール（ＤＯ）由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）が結合した構造体であることが好ましい。ポリマー（ｙ）が、ジカルボン酸（ＤＡ）とジオール（ＤＯ）とのポリエステルであることがより好

ましい。

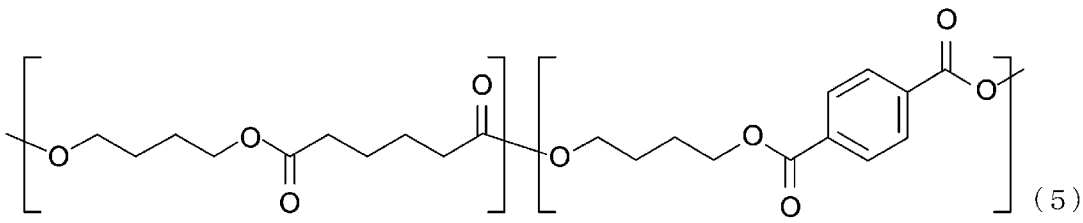
前記ジカルボン酸（ＤＡ）とジオール（ＤＯ）とのポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペートテレフタレートなどに由来する構成単位が挙げられる。これらのなかでも、下記式（４）で表されるポリブチレンサクシネート由来の構成単位、及び下記式（５）で表されるポリブチレンアジペートテレフタレートが好ましい。

[0024] [化4]



（４）

[0025] [化5]



（５）

[0026] ＜ジカルボン酸（ＤＡ）、及びＤＡ由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）＞

本実施形態にかかるジカルボン酸（ＤＡ）が脂肪族ジカルボン酸を含む。本実施形態のコポリエステルに含まれているジカルボン酸（ＤＡ）由来の構造（ＤＡ－Ｕ）の全１００モル数において、脂肪族ジカルボン酸由来の構造の含有率が２０モル％以上であることが好ましく、４０モル％以上であることがより好ましく、７０モル％以上であることが更に好ましい。脂肪族ジカルボン酸由来の構造の含有率が７０モル％以上である場合、耐熱性や機械的特性、光学特性等と生分解性を両立することができる。脂肪族ジカルボン酸由来の構造の含有率が２０モル％以下である場合、生分解性が著しく低下する。本実施形態にかかるジカルボン酸（ＤＡ）が脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。すなわち、本実施形態にかかるジカルボン酸（ＤＡ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）が脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位であることが

好ましい。

[0027] 本実施形態にかかるジカルボン酸（ＤＡ）は、脂肪族ジカルボン酸以外に、例えば、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などを含んでもよい。本実施形態にかかるジカルボン酸由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）は、脂肪族ジカルボン酸以外に、例えば、脂環族ジカルボン酸由来の構成単位、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位などを含んでもよい。

本実施形態にかかるジカルボン酸（ＤＡ）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0028] 脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アルカンジカルボン酸（例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，９－ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸などのＣ１－１６アルカンジ－カルボン酸など）、不飽和脂肪族ジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのＣ２－１０アルケン－ジカルボン酸など）などが挙げられる。

[0029] 脂環族ジカルボン酸としては、例えば、シクロアルカンジカルボン酸（例えば、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸などのＣ５－１０シクロアルカン－ジカルボン酸など）、ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸（例えば、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸など）、シクロアルケンジカルボン酸（例えば、シクロヘキセンジカルボン酸などのＣ５－１０シクロアルケン－ジカルボン酸）、トリシクロアルケンジカルボン酸（例えば、ノルボルネンジカルボン酸など）、不飽和脂環族ジカルボン酸（例えば、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸）などが挙げられる。

[0030] 芳香族ジカルボン酸としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸［例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アルキルイソフタル酸（例えば、４－メチルイソフタル酸などのＣ１－４アルキルイソフタル酸など）などのＣ６－１０アレーン－ジカルボン酸など］、多環式芳香族ジカルボン酸［例えば、縮合多環式芳香族ジカルボン酸［例えば、ナフタレンジカルボン

酸（例えば、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，６－ナフタレンジカルボン酸、１，７－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などの異なる環に２つのカルボキシル基を有するナフタレンジカルボン酸；１，２－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸などの同一の環に２つのカルボキシル基を有するナフタレンジカルボン酸）、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、などの縮合多環式Ｃ１０－２４アレーン－ジカルボン酸、好ましくは縮合多環式Ｃ１０－１６アレーン－ジカルボン酸、さらに好ましくは縮合多環式Ｃ１０－１４アレーン－ジカルボン酸など］、アリールアレーンジカルボン酸［例えば、ビフェニルジカルボン酸（例えば、２，２’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸など）などのＣ６－１０アリール－Ｃ６－１０アレーン－ジカルボン酸など］、ジアリールアルカンジカルボン酸［例えば、ジフェニルアルカンジカルボン酸（例えば、４，４’－ジフェニルメタンジカルボン酸など）などのジＣ６－１０アリールＣ１－６アルカン－ジカルボン酸など］、ジアリールケトンジカルボン酸［例えば、ジフェニルケトンジカルボン酸（例えば、４．４’－ジフェニルケトンジカルボン酸など）などのジＣ６－１０アリールケトン－ジカルボン酸）など］、フルオレン骨格を有するジカルボン酸など］などが挙げられる。

[0031] さらに、前記フルオレン骨格を有するジカルボン酸としては、例えば、ジカルボキシフルオレン（例えば、２，７－ジカルボキシフルオレンなど）；９，９－ビス（カルボキシアルキル）フルオレン［例えば、９，９－ビス（２－カルボキシエチル）フルオレン、９，９－ビス（２－カルボキシプロピル）フルオレンなどの９，９－ビス（カルボキシＣ２－６アルキル）フルオレンなど］；９－（カルボキシ－カルボキシアルキル）フルオレン［例えば、９－（１－カルボキシ－２－カルボキシエチル）フルオレン、９－（２－カルボキシ－３－カルボキシプロピル）フルオレンなどの９－（カルボキシ－カルボキシＣ２－６アルキル）フルオレンなど］；９，９－ビス（カルボ

キシアリール）フルオレン［例えば、９，９－ビス（３－カルボキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－カルボキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（５－カルボキシ－１－ナフチル）フルオレン、９，９－ビス（６－カルボキシ－２－ナフチル）フルオレンなどの９，９－ビス（カルボキシＣ６－１２アリール）フルオレンなど］；９，９－ビス（カルボキシアルキル－アリール）フルオレン［例えば、９，９－ビス（４－（カルボキシメチル）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－カルボキシエチル）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－（カルボキシメチル）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（５－（カルボキシメチル）－１－ナフチル）フルオレン、９，９－ビス（６－（カルボキシメチル）－２－ナフチル）フルオレンなどの９，９－ビス（カルボキシＣ１－６アルキル－Ｃ６－１２アリール）フルオレンなど］などが挙げられる。

[0032] これらのジカルボン酸（ＤＡ）のなかでも、生分解性の観点から、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸が更に好ましく、コハク酸、及びアジピン酸が特に好ましい。

本実施形態にかかるＤＡ由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）は、ジカルボン酸（ＤＡ）以外に、ＤＡの酸無水物、ＤＡのハロゲン化物、ＤＡのエステル化物（メチルエステル、エチルエステル、モノエチレングリコールエステル等）を用いて導入することもできる。

[0033] ＜ジオール（ＤＯ）、及びＤＯ由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）＞

本実施形態にかかるジオール（ＤＯ）が脂肪族ジオールを含む。本実施形態のコポリエステルに含まれているジオール（ＤＯ）由来の構造（ＤＯ－Ｕ）の全１００モル数において、脂肪族ジオール由来の構造の含有率が２０モル％以上であることが好ましく、４０モル％以上であることがより好ましく、７０モル％以上であることが更に好ましい。脂肪族ジオール由来の構造の含有率が７０モル％以上である場合、耐熱性や機械的特性、光学特性等と生分解性を両立することができる。脂肪族ジオール由来の構造の含有率が２０モル％以下である場合、生分解性が著しく低下する。本実施形態にかかるジ

オール（ＤＯ）が脂肪族ジオールであることが好ましい。すなわち、本実施形態にかかるジオール（ＤＯ）由来の構造（ＤＯ－Ｕ）が脂肪族ジオール由来の構成単位であることが好ましい。

[0034] 本実施形態にかかるジオール（ＤＯ）は、脂肪族ジオール以外に、例えば、脂環族ジオール、芳香族ジオールなどを含んでもよい。本実施形態にかかるジオール（ＤＯ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）は、脂肪族ジカルボン酸以外に、例えば、脂環族ジカルボン酸由来の構成単位、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位などを含んでもよい。

本実施形態にかかるジオール（ＤＯ）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0035] 脂肪族ジオールとしては、例えば、アルカンジオール（例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオールなどのC_{2-10}アルカンジオールなど）、ポリアルカンジオール（例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのジ又はトリC_{2-4}アルカンジオールなど）などが挙げられる。

[0036] 脂環族ジオールとしては、例えば、シクロアルカンジオール（例えば、シクロヘキサンジオールなどのC_{5-8}シクロアルカンジオール）、ジ（ヒドロキシアルキル）シクロアルカン（例えば、１，３－ビス（２－ヒドロキシプロピル）シクロペンタン、１，３－ビス（２－ヒドロキシブチル）シクロペンタン、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（２－ヒドロキシプロピル）シクロヘキサン、１，４－ビス（２－ヒドロキシブチル）シクロヘキサンなどのジ（ヒドロキシC_{1-4}アルキル）C_{5-8}シクロ

アルカンなど）、イソソルビドなどが挙げられる。

[0037] 芳香族ジオールとしては、例えば、ジヒドロキシアレーン（例えば、ヒドロキノン、レゾルシノールなど）、ジ（ヒドロキシアルキル）アレーン（例えば、１，３－ベンゼンジメタノール、１，４－ベンゼンジメタノール、１，４－ベンゼンジエタノールなどのジ（ヒドロキシC_{1-4}アルキル）C_{6-10}アレーンなど）、ビスフェノール類（例えば、ビフェノール、ビスフェノールＡなどのビス（ヒドロキシフェニル）C_{1-10}アルカンなど）、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加体、フルオレン骨格を有するジオール、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼンなどが挙げられる。

[0038] これらのジオール（ＤＯ）のなかでも、生分解性の観点から、脂肪族ジオール酸が好ましく、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオールが更に好ましく、１，４－ブタンジオールが特に好ましい。

[0039] ＜他のヒドロキシカルボン酸単位＞

本実施形態のコポリエステルにおいて、好ましく、上記の６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）由来の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）、ジカルボン酸（ＤＡ）由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）及びＤＯ由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）以外に、他の構成単位として、ヒドロキシカルボン酸（ＨＡ）由来の単位（ＨＡ－Ｕ）が含まれてもよい。

本実施形態のコポリエステルが、６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）由来の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）、ＤＡ由来の構成単位（ＤＡ－Ｕ）、ＤＯ由来の構成単位（ＤＯ－Ｕ）の以外に、他の構成単位を含む場合、本実施形態のコポリエステルの全構成単位１００モルに対して、他の構成単位のモル含有率が、６０モル％以下であることが好ましく、４０モル％以下であることがより好ましく、２０モル％以下であることがさらに好ましい。また、本実施形態のコポリエステルの全構成単位１００モルに対して、他の構成単位のモル含有率が、１モル％以上であってもよい。

他のヒドロキシカルボン酸単位としては、例えば、ヒドロキシアルカン酸

、ヒドロキシシクロアルカンカルボン酸（ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸など）、ヒドロキシ安息香酸（ヒドロキシアレーンカルボン酸など）などの単位が挙げられる。これらのヒドロキシカルボン酸単位は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのヒドロキシカルボン酸単位のうち、生分解性に優れる点から、ヒドロキシアルカン酸単位が好ましい。

[0040] ヒドロキシアルカン酸単位としては、例えば、グリコール酸、２－ヒドロキシプロパン酸（乳酸）、３－ヒドロキシプロパン酸、２－ヒドロキシブタン酸（２－ヒドロキシ酪酸）、４－ヒドロキシブタン酸、３－ヒドロキシ－３－メチル－ブタン酸、２－ヒドロキシペンタン酸（２－ヒドロキシ吉草酸）、３－ヒドロキシペンタン酸、５－ヒドロキシペンタン酸、２－ヒドロキシ－２－メチル－ペンタン酸、３－ヒドロキシヘキサン酸、６－ヒドロキシヘプタン酸、３－ヒドロキシヘプタン酸、７－ヒドロキシヘプタン酸、３－ヒドロキシオクタン酸、８－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシノナン酸、９－ヒドロキシノナン酸、３－ヒドロキシデカン酸、１０－ヒドロキシデカン酸などのC_{1-6}アルキル基を有していてもよいヒドロキシC_{2-15}アルカン酸、１２－ヒドキシステアリン酸、リシノール酸などの単位が挙げられる。

[0041] なお、ヒドロキシアルカン酸単位は、対応するラクトン単位であってもよい。ラクトン単位としては、例えば、β－プロピオラクトン、β－ジメチルプロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－ジメチルブチロラクトン、δ－バレロラクトンなどのε－カプロラクトン以外のジC_{1-12}アルキル基を有していてもよいC_{3-15}ラクトンなどの単位が挙げられる。

[0042] これらのヒドロキシアルカン酸単位及びラクトン単位は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのヒドロキシアルカン酸単位のうち、生分解性の点から、３－ヒドロキシプロパン酸、４－ヒドロキシブタン酸（４－ヒドロキシ酪酸）、３－ヒドロキシ吉草酸、３－ヒドロキシヘキサン酸、３－ヒドロキシヘプタン酸、３－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシノナン酸、３－ヒドロキシデカン酸、１０－ヒドロキシデカン酸などのヒド

ロキシＣ$_{3-10}$アルカン酸単位（３－ヒドロキシ酪酸以外のヒドロキシＣ$_{3-10}$アルカン酸単位）又は対応するラクトン単位が好ましい。

[0043] 他のヒドロキシカルボン酸単位の導入方法としては、例えば、以下の３つの方法などがあげられる。（Ｉ）予めポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と反応させておく方法。（ＩＩ）予めジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）と反応させておく方法。（ＩＩＩ）ポリ（カプロラクトン）と、（ＰＣＬ）とジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）との反応時に添加する方法。

[0044] 前記ヒドロキシカルボンの形態としては、ヒドロキシカルボン酸のモノマー、ヒドロキシカルボン酸のラクトン、ヒドロキシカルボン酸がエステル結合したポリマー、ヒドロキシカルボン酸のエステル化物（メチルエステル、エチルエステル、モノエチレングリコールエステル等）、ヒドロキシカルボン酸の酸ハライド、ヒドロキシカルボン酸の酸無水物などがあげられる。

[0045] ＜コポリエステルの構造と物性＞

本実施形態のコポリエステルにおいて、前記生分解性ブロック（Ｘ）が、生分解性を有するポリ（カプロラクトン）の構成単位を１単位以上含有するブロックである。前記非生分解性ブロック（Ｙ）が、非生分解性ポリマー（ｙ）の構成単位を１単位以上含有するブロックである。前記非生分解性ポリマー（ｙ）は、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）であることが好ましい。前記非生分解性ポリマー（ｙ）は、１，４－ブタンジオール（ＢＧ）及びコハク酸（ＳＡ）とのポリエステルである、ポリ（１，４－ブタンジオール／コハク酸）（Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））であることがより好まし。それらの非生分解性ポリマー（ｙ）を用いる場合、得られた本実施形態のコポリエステルの融点を１８０℃以下にすることができる。コポリエステルの融点が１５０℃以下であることが好ましく、１２０℃以下であることがより好ましい。また、１００℃以上であることが好ましい。

[0046] 前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比

（Ｘ／Ｙ）が、１／９９－５０／５０であり、１／９９～４５／５５であることが好ましく、１／９９～４０／６０であることがより好ましく、１／９９～３５／６５であることが更に好ましい。それらの範囲において、成形性に適した熱物性を得ることができる。

[0047] 前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２を超え、１．３以上であることが好ましく、１．５以上であることがより好ましく、１．８以上であることが更に好ましい。また、前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が、５５．０以下であることが好ましい。これらの範囲において、複数環境（海水、淡水、土壌、コンポスト）において生分解性を得ることができる。

[0048] 本実施形態のコポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定したとき、ポリスチレン換算で、下限は５，０００以上でもよく、６，０００以上でもよく、７，０００以上でもよく、８，０００以上でもよく、１０，０００以上でもよく、上限は１，０００，０００以下でもよく、５００，０００以下でもよく、１００，０００以下でもよく、５０，０００以下でもよく、３０，０００以下でもよい。これらの上限と下限はいずれの組み合わせでも用いられる。コポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）が、１０００，０００以下である場合、成型加工が容易になる。また、コポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）が、５０００以上である場合、十分な機械物性などを示す。

[0049] 本実施形態のコポリエステルは、上記の構造になることで、生分解性を向上できるため、生分解性と成形性とを高度に両立できる。また、本実施形態のコポリエステルは、用途などに応じて、上記好ましい構造範囲を適宜で選択することができる。

[0050] ＜コポリエステルの生分解性＞

本実施形態のコポリエステルの海水環境下における生分解度は、１５％以上が好ましく、２４％以上がより好ましく、４０％以上が更に好ましく、５０％以上が特に好ましい。

本明細書において、コポリエステルの海水環境下における生分解度は、下

記の方法により算出した値である。

植種源：茜湾の沿岸（千葉県習志野市茜浜付近）で採取した海水を採取植種源とする。

生分解度測定方法：試験瓶にソーダライム（二酸化炭素吸収剤）および圧力センサー（ＷＴＷ社製、ＯｘｉＴｏｐ－ＩＤＳ（登録商標））を取付け、下記の条件下でＢＯＤ（生物化学的酸素要求量）を測定し、生分解度を算出する。

培養温度：２７℃、暗所

培養期間：２８日間

生分解度の算出：

試料の生分解度は下記式に基づき算出する。

生分解度（％）＝（ＢＯＤ０－ＢＯＤＢ）／ＴｈＯＤ×１００

ＢＯＤ０：試料の生物化学的酸素要求量（測定値：ｍｇ）

ＢＯＤＢ：空試験の平均生物化学的酸素要求量（測定値：ｍｇ）

ＴｈＯＤ：試料が完全に酸化された場合に必要とされる理論的酸素要求量（計算値：ｍｇ）

[0051] 本実施形態のコポリエステルの淡水環境下における生分解度は、１５％以上が好ましく、２４％以上がより好ましく、４０％以上が更に好ましく、５０％以上が特に好ましい。

本明細書において、コポリエステルの淡水環境下における生分解度は、植種源を猪名川（兵庫県池田市桃園付近）で採取した河川水とする以外は、上述した海水生分解性と同様の方法により生分解度を算出した値である。

[0052] 本実施形態のコポリエステルの土壌環境下における生分解度は、１５％以上が好ましく、２４％以上がより好ましく、４０％以上が更に好ましく、５０％以上が特に好ましい。

本明細書において、コポリエステルの土壌環境下における生分解度は、植種源を大篠塚市民農園（千葉県佐倉市大篠塚付近）で採取した土壌とする以外は、上述した海水生分解性と同様の方法により生分解度を算出した値であ

る。

[0053] 本実施形態のコポリエステルのコンポスト条件下におけるコンポスト分解率は、１５％以上が好ましく、２４％以上がより好ましく、４０％以上が更に好ましく、５０％以上が特に好ましい。

本明細書において、コポリエステルのコンポスト条件下におけるコンポスト分解率は、ＪＩＳ　Ｋ６９５３－１：２０１１に準拠した方法により求めた値である。

培養温度：５８℃

培養期間：２８日間

[0054] ＜ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の製造方法＞

本実施形態に係るポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）は、ε－カプロラクトン（εＣＬ）を、開環重合反応させて得られることが好ましい。本実施形態に係るポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）は、６－ヒドロキシヘキサン酸同士をエステル化反応させて得られるポリエステル構造を含む。

[0055] ポリ（カプロラクトン）の製造方法は、特に限定されず、例えば、以下の非特許文献Ａに記載されている製造方法と同様な方法が挙げられる。

［非特許文献Ａ］Ｎｉｃｏｌａｓ　Ｓｕｓｐｅｒｒｅｇｕｉ，　Ｄａｍｉｅｎ　Ｄｅｌｃｒｏｉｘ，　Ｂｌａｎｃａ　Ｍａｒｔｉｎ－Ｖａｃａ，　Ｄｉｄｉｅｒ　Ｂｏｕｒｉｓｓｏｕ，　ａｎｄ　Ｌａｕｒｅｎｔ　Ｍａｒｏｎ；　Ｒｉｎｇ－Ｏｐｅｎｉｎｇ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ　ｏｆ　ε－Ｃａｐｒｏｌａｃｔｏｎｅ　Ｃａｔａｌｙｚｅｄ　ｂｙ　Ｓｕｌｆｏｎｉｃ　Ａｃｉｄｓ：　Ｃｏｍｐｕｔａｔｉｏｎａｌ　Ｅｖｉｄｅｎｃｅ　ｆｏｒ　Ｂｉｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ　Ａｃｔｉｖａｔｉｏｎ，Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ；　２０１０，７５，１９，６５８１－６５８７。

その具体例としては、例えば、ε－カプロラクトンに、メタンスルホン酸などの酸触媒を添加し、反応液の液温中８０～１５０℃の温度を維持しながら開環重合反応を２～１０時間進行させる方法が挙げられる。

[0056] 反応は、無触媒で行われてもよいし、触媒存在下で行われてもよい。反応に用いられる触媒としては、例えば、金属触媒、塩基触媒、ホスフィン触媒、酸触媒などが挙げられる。

前記金属触媒としては、例えば、アルカリ金属（ナトリウムなど）、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）、遷移金属（マンガン、亜鉛、カドミウム、鉛、コバルト、チタンなど）、周期表第１３族金属（アルミニウムなど）、周期表第１４族金属（ゲルマニウム、スズなど）、周期表第１５族金属（アンチモンなど）などを含む金属化合物などが挙げられる。

前記塩基触媒としては、例えば、第三級アミン類（トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのトリアルキルアミン類、第４級アンモニウム塩（塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムハライド、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムハライドなど）などが挙げられる。

前記ホスフィン触媒としては、例えば、トリアルキルホスフィン（トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ－ｎ－ブチルホスフィン）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなど）、トリアリールホスフィン（トリフェニルホスフィン、トリ（ｏ－トリル）ホスフィンなど）などが挙げられる。

前記酸触媒としては、例えば、無機酸（例えば、硫酸、塩化水素（又は塩酸）、硝酸、リン酸など）、有機酸（例えば、スルホン酸（メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸などのアレーンスルホン酸）など）などが挙げられる。

前記金属化合物としては、例えば、有機酸塩（酢酸塩、プロピオン酸塩など）、無機酸塩（ホウ酸塩、炭酸塩など）、金属酸化物（酸化ゲルマニウムなど）、金属塩化物（塩化スズなど）、金属アルコキシド（チタンテトラアルコキシド、チタンテトラｔ－ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド

、亜鉛ｔ－ブトキシド、カリウムｔ－ブトキシドなど）、アルキル金属（トリアルキルアルミニウムなど）などがあげられる。これらの触媒は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0057] 開環重合反応の活性を高くできる点で、酸触媒を用いることが好ましく、取り扱い上の安定性と触媒としての活性との点からは、ｐ－トルエンスルホン酸などのアレーンスルホン酸が好ましい。

触媒の使用量は、ε－カプロラクトン（εＣＬ）の質量に対して通常０．００１～５．０質量％の範囲である。

[0058] 反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、炭化水素類（ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレンメシチレン、テトラリン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、１，２，４－トリクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテルなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、セロソルブアセテート類（エチルセロソルブアセテートなどのＣ１－４アルキルセロソルブアセテートなど）などが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0059] 反応雰囲気は、大気であってもよく、不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）雰囲気中で行ってもよく、反応圧力は、常圧下又は減圧下で行ってもよい。

[0060] ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の数平均分子量（Ｍｎ）の下限は１，０００以上でもよく、２，０００以上でもよく、４，０００以上でもよく、８，０００以上でもよく、１０，０００以上でもよく、上限は１，０００，０００以下でもよく、５００，０００以下でもよく、１００，０００以下でもよく、５０，０００以下でもよく、１０，０００以下でもよい。これらの

上限と下限はいずれの組み合わせでも用いられる。コポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）が、１，０００，０００以上である場合、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）との反応が著しく困難となる。また、コポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）が、１，０００以下である場合、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）との反応において、連鎖長の制御が困難となる。

[0061] ＜ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）の製造方法＞

本実施形態に係るポリエステル（ＰＡＯ）は、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とを含む反応原料を、エステル化反応させて得られる反応物である。

本実施形態に係るポリエステル（ＰＡＯ）における、前記ジカルボン酸（ＤＡ）１００モルに対する、前記ジオール（ＤＯ）の存在量は、１００～１１０モルであることが好ましく、１００．１～１０５モルであることがより好ましく、１００．２～１０１モルであることが更に好ましい。前記ジオール（ＤＯ）の存在量は、１１０モル以上である場合、ポリエステル（ＰＡＯ）の分子量が低くなり、耐熱性や機械的特性、光学特性等が発現しなくなるためである。前記ジオール（ＤＯ）の存在量は、１００モル未満である場合、ヒドロキシ基に対して過剰に存在するカルボキシル基によって、本実施形態のコポリエステルの原料として用いた際に酸価が高くなりやすくなるためである。

[0062] 前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）を製造方法としては、特に限定されなく、下記の非特許文献Ｂに記載した方法などが挙げられる。

［非特許文献Ｂ］Ｓｈｕａｎｇｂａｏ Ｐｅｎｇ，Ｚｈｉｙａｎｇ Ｂｕ，Ｌｉｎｂｏ Ｗｕ，Ｂｏ－Ｇｅｎｇ Ｌｉ，Ｐｈｉｌｉｐｐｅ Ｄｕｂｏｉｓ，Ｈｉｇｈ ｍｏｌｅｃｕｌａｒ ｗｅｉｇｈｔ ｐｏｌｙ（ｂｕｔｙｌｅｎｅ ｓｕｃｃｉｎａｔｅ－ｃｏ－ｆｕｒａｎｄｉｃａｒｂ

oxylate) with 10 mol% of BF unit: Synthesis, crystallization−melting behavior and mechanical properties, European Polymer Journal 96 (2017) 248−255。

例えば、ジカルボン酸（ＤＡ）がコハク酸などの脂肪族ジカルボン酸であり、前記ジオール（ＤＯ）が、１，４－ブタンジオールなどの脂肪族ジオールである場合、それらのポリエステルの製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。１，４－ブタンジオールとコハク酸と含む混合物を、１００～２５０℃の温度で反応させ、チタニウムテトライソプロポキシドなどの触媒を添加し、更に１００～２５０℃で反応させてポリエステルを製造する。

[0063] 反応は、無触媒で行われてもよいし、触媒存在下で行われてもよい。反応に用いられる触媒としては、例えば、酸触媒が挙げられる。酸触媒としては、例えば、モノブチル酸化錫、ジブチル酸化錫等の錫系触媒、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニルアセチルアセトナート等のチタン系触媒、テトラ－ブチル－ジルコネート等のジルコニア系触媒などが挙げられる。エステル交換反応及びエステル化反応の活性を高くできる点で、チタン系触媒を用いることが好ましい。チタン系触媒としては、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラｎ－プロポキシド、チタニウムテトラｎ－ブトキシド、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン等が挙げられるが、取り扱い上の安定性と触媒としての活性との点からは、チタニウムテトライソプロポキシドが好ましい。

触媒の使用量は、ジカルボン酸（ＤＡ）とジオール（ＤＯ）の合計質量に対して通常０．００１～５．０質量％の範囲である。

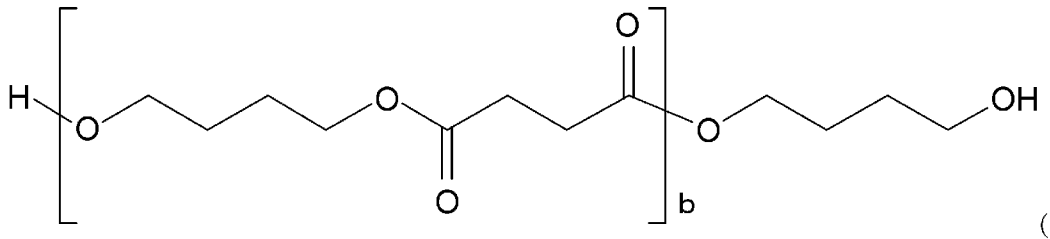
[0064] 反応雰囲気は、大気であってもよく、不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）雰囲気中で行ってもよく、反応圧力は、常圧下又は減圧下で行ってもよい。

またエステル化反応で生成する水やジオール（ＤＯ）などを反応系外に留出しつつ、行うことで反応が進行しやすくなる。

[0065] 反応時間は、通常１～４８時間であるが、反応は、原料であるジカルボン酸（ＤＡ）とジオール（ＤＯ）が反応系内に残存しなくなるまで行うことが好ましい。反応の進行は、例えば、ジカルボン酸（ＤＡ）の減少を酸価測定によって追跡することで行うことができる。

[0066] ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）とのポリエステル（ＰＡＯ）の具体例としては、以下の式（６）に表す（ポリ（１，４－ブタンジオール／コハク酸）（Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））、式（７）に表すポリ（ブタンジオール／アジピン酸／テレフタル酸）（Ｐ（ＢＧ／ＡＡ／ｔＰＡ）が挙げられる。Ｐ（ＢＧ／ＳＡ）は、１，４－ブタンジオールとコハク酸のポリエステルである。Ｐ（ＢＧ／ＡＡ／ｔＰＡ）は、タンジオールとアジピン酸とテレフタル酸のポリエステルである。

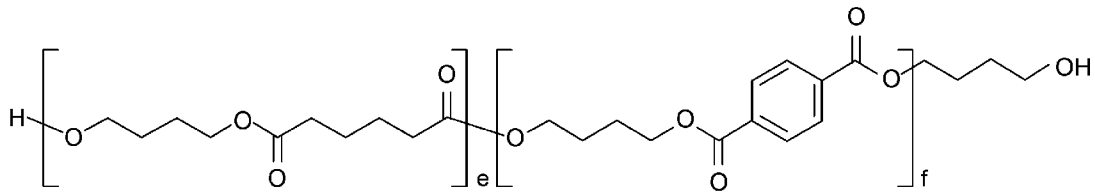
[0067] [化6]



（６）

（式（６）中、ｂは正の整数を表す）

[0068] [化7]



（７）

（式（７）中、ｅ，ｆはそれぞれ独立して正の整数を表す）

[0069] （コポリエステルの製造方法）

本実施形態の、コポリエステルの製造方法（単に、本実施形態の製造方法

ということがある）は、前述の本実施形態のコポリエステルを製造する方法である。

本実施形態の製造方法は、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、前記ポリマー（ｙ）とを反応させる方法が挙げられる。特にポリマー（ｙ）がポリエステルである場合、上記反応が、エステル交換反応である。エステル交換反応で、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の構成単位とポリマー（ｙ）の構成単位と交換し、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の構成単位を含む生分解性ブロック（Ｘ）と、ポリマー（ｙ）の構成単位を含む非生分解性ブロック（Ｙ）とを有する本実施形態のコポリエステルを製造することができる。

[0070] 以下、前記ポリマー（ｙ）が、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）のポリエステル（ＰＡＯ）を用いる場合、本実施形態のコポリエステルの製造方法をより詳細に説明する。

[0071] 本実施形態の製造方法は、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）のポリエステル（ＰＡＯ）とを反応させる工程を含むことが好ましい。

[0072] 本実施形態の製造方法としては、例えば、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）のポリエステル（ＰＡＯ）とを含む混合液に対して、エステル交換反応をさせて、本実施形態のコポリエステルを得る方法が挙げられる。エステル交換反応としては、非特許文献Ｃに記載の方法などが挙げられる。

[0073] ［非特許文献Ｃ］Ｔｈｉｂａｕｄ Ｄｅｂｕｉｓｓｙ，Ｅｒｉｃ Ｐｏｌｌｅｔ，Ｌｕｃ Ａｖｅｒｏｕｓ，Ｏｈｋｉｔａ，“Ｔｉｔａｎｉｕｍ－ｃａｔａｌｙｚｅｄ ｔｒａｎｓｅｓｔｅｒｉｆｉｃａｔｉｏｎ ａｓ ａ ｒｏｕｔｅ ｔｏ ｔｈｅ ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ ｆｕｌｌｙ ｂｉｏｂａｓｅｄ ｐｏｌｙ（３－ｈｙｄｒｏｘｙｂｕｔｙｕｒａｔｅ－ｃｏ－ｂｕｔｙｌｅｎｅｄｉｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅ） ｃｏｐｏｌｙｅｓｔｅｒｓ，ｆｒｏｍ ｔｈｅｉｒ ｈｏｍｏｐｏｌｙｅｓｔｅｒｓ”，

Ｅｕｒｏｐｅａｎ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｊｏｕｒｎａｌ，９０（２０１７）９２－１０４．

[0074] 例えば、ジカルボン酸（ＤＡ）がコハク酸などの脂肪族ジカルボン酸であり、前記ジオール（ＤＯ）が、１，４－ブタンジオールなどの脂肪族ジオールである場合、本実施形態のコポリエステルの製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、コハク酸などの脂肪族ジカルボン酸と１，４－ブタンジオールなどの脂肪族ジオールのポリエステル（ＰＡＯ）とを含む混合液に対して、エステル交換反応をさせて、本実施形態のコポリエステルを得る。エステル交換反応の温度は、例えば、１５０～２５０℃であることが好ましく、２００～２３０℃であることがより好ましい。エステル交換反応の時間は、反応の温度に依存するが、例えば、１～２４時間であることが好ましく、３～１２時間であることがより好ましく、４～６時間であることが更に好ましい。

例えば、反応温度が一定である場合、反応時間を調整することで、生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長を調整することができる。

[0075] 本実施形態の製造方法が、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、ポリエステル（ＰＡＯ）とのエステル交換反応を用いる場合、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）とポリエステル（ＰＡＯ）との仕込みモル比は、特に限定されない。製造した本実施形態のコポリエステルにおける前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）、生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長は、前述の範囲に入ればよい。上記ポリエステル（ＰＡＯ）は、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）のポリエステルである。

[0076] 本実施形態の製造方法において、用いるポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の分子量（Ｍｎ）が、１０，０００～１００，０００であることが好ましく、１５，０００～７０，０００であることがより好ましく、２０，０００～５０，０００であることがさらに好ましい。用いるポリマー（ｙ）の分子量（Ｍｎ）が、１０，０００～１００，０００であることが好ましく、１５，０００～7

０，０００であることがより好ましく、２０，０００～６０，０００であることがさらに好ましい。

[0077] 本実施態様の製造方法が、エステル交換反応を用いるため、最終生成物である本実施形態のコポリエステルの分子量と生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長とを単独で調整することができる。そのため、コポリエステルの設計目標である融点と生分解性を容易に両立することができる。

[0078] エステル交換反応に用いられる触媒としては、チタン系触媒を用いることが好ましい。チタン系触媒としては、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラｎ－プロポキシド、チタニウムテトラｎ－ブトキシド、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン等が挙げられるが、取り扱い上の安定性と触媒としての活性との点からは、チタニウムテトライソプロポキシドが好ましい。

触媒の使用量は、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）と、前記ジカルボン酸（ＤＡ）と前記ジオール（ＤＯ）のポリエステル（ＰＡＯ）の合計質量に対して通常０．００１～５．０質量％の範囲である。

[0079] 反応雰囲気は、大気であってもよく、不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）雰囲気中で行ってもよく、反応圧力は、常圧下又は減圧下で行ってもよい。

[0080] 反応は、生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２～８０となるまで行うことが好ましい。反応温度は、通常８０～２５０℃であり、１００～２００℃であることが好ましく、１１０～１６０℃であることがより好ましく、１２５～１５０℃であることが更に好ましい。反応時間は、通常１分～４８時間であり、５分～２４時間であることが好ましく、１０分～１２時間であることがより好ましく、１５分～８時間であることが更に好ましい。

[0081] 本実施形態の製造方法において、エステル交換反応とエステル化反応とを同時に行うことができる。エステル交換反応とエステル化反応を同時に行うことで、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の末端カルボキシル基またはポリエステル（ＰＡＯ）末端カルボキシル基と、ポリ（カプロラクトン）（Ｐ

ＣＬ）の末端ヒドロキシ基またはポリエステル（ＰＡＯ）末端ヒドロキシ基とのエステル化反応が進行し、本実施形態のコポリエステルの構造式中の両末端基をヒドロキシ基とすることができる。

[0082]（ポリウレタン）

本実施形態のコポリエステルの応用例として、例えば、本実施形態のコポリエステルを用いて得られる、本実施形態のコポリエステル由来のポリウレタン（「本実施形態に係るポリウレタン」ということがある。）が挙げられる。

本実施形態に係るポリウレタンは、例えば、本実施形態のコポリエステルとポリイソシアネートを反応させて得られる。必要に応じて、本実施形態のコポリエステル以外のポリオールや鎖伸長剤、鎖停止剤、化架橋剤を併用してもよい。前記ポリウレタンを得るための本実施形態のコポリエステルは、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

具体的には、本実施形態に係るポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートを反応することにより得られ、ポリオールとして、少なくとも本実施形態のコポリエステルが用いられる。従って、ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートの反応により得られる反応生成物であり、ポリウレタンは、ポリオール由来の構成単位及びポリイソシアネート由来の構成単位を有し、少なくとも本実施形態のコポリエステル由来の構成単位を有する。

本実施形態のコポリエステルは、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

[0083] 前記鎖伸長剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ポリオール化合物；ビスフェノールＡ、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビ

スフェノールＡ、ハイドロキノン等の芳香族ポリオール化合物；水；エチレンジアミン、１，２－プロパンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、１，２－シクロヘキサンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物を用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。なかでも、脂肪族ポリオール化合物が好ましく、ネオペンチルグリコールがより好ましい。

[0084] 前記ポリウレタン合成に用いる全ポリオール１００質量％中の本実施形態のコポリエステルの含有量は、好ましくは１０～１００質量％、より好ましくは５０～１００質量％である。

[0085] ポリイソシアネートとしては、例えば、１，３－及び１，４－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，６－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，５－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，６－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－３，５－フェニレンジイソシアネート、１－エチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１－イソプロピル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１，３－ジメチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１，３－ジメチル－４，６－フェニレンジイソシアネート、１，４－ジメチル－２，５－フェニレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート、１－メチル－３，５－ジエチルベンゼンジイソシアネート、３－メチル－１，５－ジエチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、１，３，５－トリエチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、１－メチル－ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、ナフタレン－２，

７－ジイソシアネート、１，１－ジナフチル－２，２’－ジイソシアネート、ビフェニル－２，４’－ジイソシアネート、ビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３－３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，４－ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；１，３－シクロペンチレンジイソシアネート、１，３－シクロヘキシレンジイソシアネート、１，４－シクロヘキシレンジイソシアネート、１，３－ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，２’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなどを使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートがより好ましい。

[0086] 得られるポリウレタンの分子量を制御する目的で、必要に応じて１個の活性水素基を持つ鎖停止剤を使用することもできる。これらの鎖停止剤としては、水酸基を有するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール及びヘキサノール等の脂肪族モノヒドロキシ化合物、並びにアミノ基を有するモルホリン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等の脂肪族モノアミンが例示される。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0087] 得られるポリウレタンの耐熱性や強度を上げる目的で、必要に応じて３個

以上の活性水素基やイソシアネート基を持つ架橋剤を使用することができる。

[0088] 本実施形態に係るポリウレタンは、公知のポリウレタンの製造方法により得ることができる。具体的には、例えば、ポリオールとポリイソシアネートと前記鎖伸長剤とを仕込み、反応させることによって製造する方法が挙げられる。これらの反応は、例えば、５０～１００℃の温度で、３～１０時間行うことが好ましい。また、反応は、有機溶剤中で行ってもよい。

[0089] 有機溶剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸イソブチル、酢酸第２ブチル等のエステル溶剤；などを用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0090] 本実施形態に係るポリウレタン１００質量％中の本実施形態のコポリエステル由来の構成単位の含有量は、好ましくは１０～９８質量％、より好ましくは２０～９８質量％である。

これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

本明細書において、ポリウレタン中の各構成単位の含有量は、ＮＭＲにより測定される。

[0091] 本実施形態に係るポリウレタンの数平均分子量（Ｍｎ）は、下限は５，０００以上でもよく、６，０００以上でもよく、７，０００以上でもよく、８，０００以上でもよく、１０，０００以上でもよく、上限は１，０００，０００以下でもよく、５００，０００以下でもよく、１００，０００以下でもよく、５００，０００以下でもよく、１５，０００以下でもよい。これらの上限と下限はいずれの組み合わせでも用いられる。

ポリウレタンの数平均分子量（Ｍｎ）は、５，０００～１，０００，０００でもよく、６，０００～５００，０００でもよく、７，０００～１００，

０００でもよく、８，０００～５００，０００でもよく、１０，０００～１５，０００でもよい。

上記範囲であれば、効果がより好適に得られる傾向がある。なお、本明細書において、ポリウレタンの数平均分子量（Ｍｎ）はＧＰＣにより測定される値である。

[0092]（樹脂組成物）

本実施形態の樹脂組成物として、前述の本実施形態のコポリエステル、ポリウレタンを含む熱可塑性樹脂組成物、または、熱硬化性樹脂組成物などが挙げられる。

[0093]＜熱可塑性樹脂組成物＞

本実施形態の樹脂組成物が、熱可塑性樹脂組成物である場合、例えば、必要に応じて、更に、他の樹脂、結晶化核剤、熱安定剤、加水分解防止剤、その他の添加剤などを含んでも良い。

[0094]［結晶化核剤］

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物に用いられる結晶化核剤は、ポリ乳酸やポリブチレンサクシネート等のバイオマス資源由来の熱可塑性樹脂に用いられる結晶化核剤であれば、どのようなものでもよい。例えば、タルク系核剤、フェニル基を持つ金属塩系材料からなる核剤、ベンゾイル化合物系からなる核剤などが好ましく用いられる。その他公知の結晶化核剤、例えば乳酸塩、安息香酸塩、シリカ、リン酸エステル塩系などを用いてもよい。

[0095]［熱安定剤及び加水分解防止剤］

本実施形態の熱可塑性ポリエステル組成物は、樹脂組成物の熱安定剤として、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤などを含んでいることが好ましい。また、本実施形態の熱可塑性ポリエステル組成物は、加水分解防止剤としてカルボジイミド化合物系加水分解防止剤、例えば、ポリカルボジイミド樹脂（商品名：カルボジライト、日清紡ケミカル株式会社製）などを含んでいることが好ましい。添加する熱安定剤及び加水分解防止剤は、上記３種の添加剤のうちから選択される一つでもよいが、上記２種の熱安

定剤及び加水分解防止剤は、それぞれ機能が異なっており、それぞれの添加剤がともに加えられたものが好ましい。熱安定剤及び加水分解防止剤の添加量は、種類により異なるが、一般的には、それぞれ熱可塑性ポリエステル組成物１００質量部に対し、０．１質量部から５質量部程度が好ましい。

[0096] ［その他の添加剤］

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、更にシリコーン系難燃剤、有機金属塩系難燃剤、有機リン系難燃剤、金属酸化物系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤等を添加することが好ましい。これにより、難燃性が向上して延焼が抑制できるとともに、生分解性樹脂組成物の流動性が向上するため、より優れた成形性を確保することができる。

[0097] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、充填剤を添加することができる。充填剤としては、タルク、マイカ、モンモリロナイト、カオリン等を挙げることができる。これらの充填剤が結晶核となることにより、コポリエステルの結晶化が促進され、成形体の衝撃強度および耐熱性が向上する。また、成形体の剛性も大きくできる。

[0098] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、着色剤、難燃剤、離型剤、防曇剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、滑剤、分散助剤や各種界面活性剤、可塑剤、相溶化剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、加工助剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、離型剤等の各種添加剤を適宜配合することもできる。可塑剤としては、一般にポリマーの可塑剤として用いられる公知のものを特に制限なく用いることができ、例えばポリエステル可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤およびエポキシ系可塑剤などを挙げることができる。相溶化剤は、共重合体Ａと共重合体Ｂの相溶化剤として機能するものであれば特に制限はない。相溶化剤としては、無機充填剤、グリシジル化合物、酸無水物をグラフト若しくは共重合した高分子化合物、及び有機金属化合物が挙げられ、これらの一種または二種以上を用いてもよい。これらの混練により、耐熱性、曲げ強度、衝撃強度、難燃性等も改善されるため、更にノ

ートパソコン、携帯電話等を代表とする電子機器用筐体等の成形体への適用が促進される。

[0099] また、充填剤として、従来公知の各種フィラーを配合することも出来る。機能性添加剤としては、化成肥料、土壌改良剤、植物活性剤なども添加することができる。そのフィラーは、無機系フィラーと有機系フィラーとに大別される。これらは一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。

[0100] 無機系フィラーとしては、無水シリカ、雲母、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ藻土、アロフェン、ベントナイト、チタン酸カリウム、ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、カオリン、カオリナイト、ガラス、石灰石、カーボン、ワラステナイト、焼成パーライト、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム等の珪酸塩、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸第二鉄、酸化亜鉛、酸化鉄、リン酸アルミニウム、硫酸バリウム等の塩類等が挙げられる。無機系フィラーの含有量は、全組成物中、通常１～８０重量％であり、好ましくは３～７０重量％、より好ましくは５～６０重量％である。

有機系フィラーとしては、生澱粉、加工澱粉、パルプ、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、木材粉末、竹粉末、樹皮粉末、ケナフや藁等の粉末などが挙げられる。これらは一種または二種以上の混合物として使用することも出来る。有機系フィラーの添加量は、全組成物中、通常、０．０１～７０重量％である。

[0101] 組成物の調製は、従来公知の混合／混練技術は全て適用できる。混合機としては、水平円筒型、Ｖ字型、二重円錐型混合機やリボンブレンダー、スーパーミキサーのようなブレンダー、また各種連続式混合機等を使用できる。また混錬機としては、ロールやインターナルミキサーのようなバッチ式混錬機、一段型、二段型連続式混錬機、二軸スクリュー押し出し機、単軸スクリュー押し出し機等を使用できる。混練の方法としては、加熱溶融させたところに各種添加剤、フィラー、熱可塑性樹脂を添加して配合する方法などが挙げられる。また、前記の各種添加剤を均一に分散させる目的でブレンド用オ

イル等を使用することも出来る。

[0102] ＜熱硬化性樹脂組成物＞

本実施形態の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物である場合、例えば、他の樹脂、水酸基、カルボキシル基等の反応性基を有する本実施形態のコポリエステルを熱硬化性樹脂主剤として含み、更に、前記反応性基と熱反応しうるイソシアネート硬化剤やポリアミン硬化剤等の硬化剤を含む。

[0103] 本実施形態にかかる硬化剤の例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのイソシアネート基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；これらのポリイソシアネートに由来するアロファネート化合物；イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネート；１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、及びこのアロファネート化合物；これらのポリイソシアネートのイソシアヌレート体；これらのポリイソシアネートに由来するアロファネート体；これらのポリイソシアネートに由来するビゥレット体；トリメチロールプロパン変性したアダクト体；前記した各種のポリイソシアネートとポリオール成分との反応生成物であるポリイソシアネート等の多官能イソシアネートや、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘプタエチレンオクタミン、オクタエチレンノナミン、ノナエチレンデカミン、ピペラジンあるいは、炭素原子数が２～６のアルキル鎖を有するＮ－アミノアルキルピペラジン等のポリエチレンポリアミンや、３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルアミン（イソ

ホロンジアミン、もしくはＩＰＤＡ）等のアミン化合物が挙げられる。

[0104] ＜樹脂組成物の硬化物＞

本実施形態の樹脂組成物の硬化物は、前述の熱可塑性樹脂組成物としての樹脂組成物、又は前述の熱硬化性樹脂組成物としてのポリエステル組成物の硬化物である。

[0105] 本実施形態のコポリエステルは、様々な用途に使用できる。具体的には、人工皮革、合成皮革、靴、熱可塑性樹脂、発泡樹脂、熱硬化性樹脂、塗料、ラミネート接着剤、弾性繊維、ウレタン原料、自動車部品、スポーツ用品など、広範囲な用途に使用できる。生分解性に優れた本実施形態のコポリエステルを用いるので、前記用途の製品は、優れた生分解性を有する。

[0106] 本実施形態のポリウレタンは、様々な用途に使用できる。具体的には、人工皮革、合成皮革、靴、熱可塑性樹脂、発泡樹脂、熱硬化性樹脂、塗料、ラミネート接着剤、防振材、制振材、自動車部品、スポーツ用品、繊維処理剤、バインダーなど、広範囲な用途に使用できる。生分解性に優れた本実施形態のコポリエステルを用いるので前記用途の製品は、優れた生分解性を有する。

[0107] 本実施形態の樹脂組成物は、様々な用途に使用できる。具体的には、人工皮革、合成皮革、靴、熱可塑性樹脂、発泡樹脂、熱硬化性樹脂、塗料、ラミネート接着剤、防振材、制振材、自動車部品、スポーツ用品、繊維処理剤、バインダーなど、広範囲な用途に使用できる。生分解性に優れた本実施形態のコポリエステルを用いるので、前記用途の製品は、優れた生分解性を有する。

[0108] （コーティング剤）

コーティング剤は、本実施形態のコポリエステルを含有し、更に必要に応じて、その他の樹脂、水、有機溶剤などのその他の成分を含有する。

[0109] コーティング剤は、種々の基材上に適用できる。コーティング剤の用途の一例について説明する。

コーティング剤は、例えば、食品包装容器の基材の表面コートに用いられ

る。基材としては、例えば、スチレン系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ナイロン系樹脂フィルム等のプラスチックフィルム、またはこれらの積層体などが挙げられる。基材としては、例えば、紙、金属蒸着フィルム、アルミニウム箔等が挙げられる。コーティング剤は、生分解性の基材に対して好適に用いられる。生分解性の基材とは、例えば、紙、ポリエステル系のフィルム、ポリオレフィン系のフィルム、デンプン系フィルム等が挙げられる。

コーティング剤は、インキ、または接着剤等として用いることができる。

[0110] （インキ）

インキは、本実施形態のコポリエステルと、着色剤とを含有し、更に必要に応じて、顔料分散剤、水、有機溶剤などのその他の成分を含有する。

インキは、例えば、印刷インキである。

インキは、例えば、水性インキであってもよいし、水を含有しないインキ（溶剤系インキ）であってもよい。

[0111] （接着剤）

接着剤は、本実施形態のコポリエステルを含有し、更に必要に応じて、その他の樹脂、硬化剤、有機溶剤などのその他の成分を含有する。

接着剤は、上記の各種基材にラミネートして、主として食品、医薬品、洗剤等の包装材料に使用する複合フィルムを製造する際に用いるラミネート用接着剤組成物としても使用可能である。

そのような接着剤は、例えば、本実施形態のコポリエステルと、ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートとを含有する２液硬化型接着剤や、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体からなる１液型接着剤が使用できる。これらの接着剤は溶剤型、無溶剤型、水性型、アルコール型接着剤を必要に応じて使用できる。

[0112] （シート）

シートは、前述本実施形態の樹脂組成物を用いてなる。樹脂組成物は、本実施形態のコポリエステルの他に、他の樹脂、各種添加剤を含有していても

よい。各種添加剤としては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、熱安定化剤などが挙げられる。

シートとしては、例えば、無延伸シート、二軸延伸シート、発泡シートなどが挙げられる。

[0113] 本実施形態の樹脂組成物からなるシート、フィルム、積層体、成形体は、ボトル、フィルム又はシート、中空管、積層体、真空（圧空）成形容器、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布、発泡体を、更に加工して，包装容器資材、農業・土木・水産用資材などに用いられる。

包装容器資材としては、例えば、ショッピングバッグ、シュリンクフィルム、包装用バンド、粘着テープ、テープ、食品包装用容器、食品包装用蓋材、食品包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品用容器、おむつ・生理用ナプキン包装用フィルム、医薬品包装用フィルム、製薬用フィルム，外科用貼付薬用ラップフィルム、記録材料用ディスク製品包装用フィルムなど、食品、化粧品、医療、薬品、電子等の各種包装用容器・蓋材・フィルムが挙げられる。

農業・土木・水産用資材としては、例えば、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、防水シート、肥料用袋、育苗ポット、土嚢用袋、建築用フィルム、雑草防止シート、テープやヤーンからなる植生ネットなどの農業・土木・水産分野で用いられる資材が挙げられる。その他、ゴミ袋、コンポストバッグなども挙げられ、広範囲における材料として好適に使用できる。

[0114] （フィルム）

フィルムは、前述本実施形態の樹脂組成物を用いてなる。樹脂組成物は、本実施形態のコポリエステルの他に、他の樹脂、各種添加剤を含有していてもよい。各種添加剤としては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、熱安定化剤などが挙げられる。

フィルムとしては、例えば、無延伸フィルム、二軸延伸フィルム、一軸延伸フィルムなどが挙げられ、例えば、フィルム原材料のペレットを押出機で

溶融後、Ｔ－ダイやインフレーション法により成膜することで作製できる。Ｔ－ダイ法の場合、ロールの速度差で縦延伸を、テンターを用いて横延伸を行うことにより二軸延伸フィルムが得られる。

[0115]（積層体）

積層体は、本実施形態のシート及びフィルムから選ばれる少なくとも１種を有し、更に必要に応じて印刷層、樹脂フィルムなどのその他の構成を有する。

積層体は、例えば、本実施形態のシート及びフィルムから選ばれる少なくとも１種の片面又は両面に、機械強度や耐薬性の向上付与などのためにフィルムやシートを貼り合わせて得られる。具体的には、シートやフィルムの表面側及び裏面側の少なくともいずれかにポリスチレン系インフレーションフィルムを熱ラミネーションしたり、オレフィン系フィルム（ＣＰＰ）を、接着剤を用いて貼り合わせたりして得られる。

使用される接着剤としては、特に限定されないが、例えば、本実施形態の接着剤であってもよいし、公知の接着剤であってもよい。

[0116]（成形体）

成形体は、本実施形態のシート、フィルム及び積層体から選ばれる少なくとも１種を成形して得られる。

成形体は、例えば、本実施形態のシート、フィルム及び積層体を熱成形して得られる。熱成形方法としては、例えば、熱板接触加熱成形法、真空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト成形法等が挙げられ、特に熱源に赤外線ヒーターを用いた間接加熱成形を好ましく用いることができる。

実施例

[0117] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0118]＜化学構造の評価＞

実施例及び比較例において樹脂の化学構造は核磁気共鳴（^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ）を用い、下記の条件により同定した。

測定装置：ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ製「ＪＮＭ－ＥＣＭ４００Ｓ」

磁場強度：１００ＭＨｚ

積算回数：１０００回

溶媒：重水素化クロロホルム

試料濃度：２００ｍｇ／１．０ｍＬ

[0119] ［ピーク積分値の算出］

得られた^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルをＪＥＯＬ　Ｄｅｌｔａ　ｖ５．３．１ソフトウェアより波形分離処理を行い、トライアドピーク積分値を算出した。

[0120] ［コポリエステルの平均連鎖長の算出］

下記に示す式に基づき、平均連鎖長を算出した。

$L_{h-h}=1+2\times(I_{s-h-h}+I_{h-h-h})/(I_{s-h-b}+I_{h-h-b}+I_{b-s-h}+I_{h-s-h})$

Ｌ：平均連鎖長

Ｉ：トライアドピーク積分値

ｈ：６－ヘキサノエート由来の構成単位

ｓ：１，４－サクシネート由来の構成単位

ｂ：１，４－ブタノエート由来の構成単位

[0121] ＜分子量の評価：数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定＞

実施例及び比較例において樹脂の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）を用い、下記の条件により測定した値である。

測定装置：

システムコントローラー　Ｗａｔｅｒｓ　６００　Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｒ

送液ポンプ　Ｗａｔｅｒｓ　Ｍｏｄｅｌ　Ｃｏｄｅ　６０Ｆ

ＲＩ（示差屈折計）検出器　Ｗａｔｅｒｓ　２４１４

オートサンプラー　Ｗａｔｅｒｓ　７１７ｐｌｕｓ　Ａｕｔｏｓａｍｐｌｅｒ

データ処理：Ｗａｔｅｒｓ　Ｅｍｐｏｗｅｒ３

測定条件

測定条件：カラム温度　４０℃

溶離液　クロロホルム（$CHCl_3$）

流速　１．０ｍｌ／分

標準：ポリスチレン

カラム：　Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＬＦ－Ｇ　１本

Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＬＦ－８０４　４本

試料：樹脂固形分換算で０．４質量％のクロロホルム溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（１００μｌ）

[0122] ＜酸価の評価＞

実施例及び比較例において下記の手順で樹脂の酸価を算出した。

栓三角フラスコ中に試料約１ｇを量り採り、アセトン２０ｍＬを加えて溶解し、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、３０秒間保持した。その後、溶液が淡紅色を呈するまで０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液で滴定し、下記式により酸価を求めた。

酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝（５．６１１×ａ×Ｆ）／Ｓ

Ｓ：試料の採取量（ｇ）

ａ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍＬ）

Ｆ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液のファクター

[0123] ＜融点測定＞

測定装置：Ｍｅｔｔｌｅｒ社製ＤＳＣ８２２

測定条件：窒素気流下、昇降温度速度５℃／ｍｉｎ、測定温度範囲－６０℃～１８０℃

[0124] ＜生分解性の評価＞

実施例及び比較例において下記の手順で生分解度を算出し、生分解度の値から生分解性を評価した。

[0125] ［海水生分解性の評価］

植種源：茜湾の沿岸（千葉県県習志野市茜浜付近）で採取した海水を採取

植種源とした。

生分解度測定方法：試験瓶にソーダライム（二酸化炭素吸収剤）および圧力センサー（ＷＴＷ社製、ＯｘｉＴｏｐ－ＩＤＳ（登録商標））を取付け、下記の条件下でＢＯＤ（生物化学的酸素要求量）を測定し、生分解度を算出した。

培養温度：２７℃、暗所

培養期間：２８日間

生分解度の算出：

実施例又は比較例の樹脂である試料の生分解度は下記式に基づき算出した。

生分解度（％）＝（BOD_0－BOD_B）／ＴｈＯＤ×１００

BOD_0：試料の生物化学的酸素要求量（測定値：ｍｇ）

BOD_B：空試験の平均生物化学的酸素要求量（測定値：ｍｇ）

ＴｈＯＤ：試料が完全に酸化された場合に必要とされる理論的酸素要求量（計算値：ｍｇ）

評価基準：

Ａ（最優）：生分解度が５０％以上

Ｂ（優）：生分解度が４０％以上５０％未満

Ｃ（良）：生分解度が２４％以上４０％未満

Ｄ（可）：生分解度が１５％以上２４％未満（実用下限）

Ｅ（不可）：生分解度が１５％未満（実用に適さない）

[0126] ［淡水生分解性の評価］

植種源を猪名川（兵庫県池田市桃園付近）で採取した河川水とした以外は、海水生分解性の評価記載の方法と同様の操作により分解性を評価した。

[0127] ［土壌生分解性の評価］

植種源を大篠塚市民農園（千葉県佐倉市大篠塚付近）で採取した土壌とした以外は、海水生分解性の評価記載の方法と同様の操作により分解性を評価した。

[0128] ［コンポスト生分解性の評価］

ＪＩＳ　Ｋ６９５３－１：２０１１に準拠した方法により、コンポスト分解率を測定した。

培養温度：５８℃

培養期間：２８日間

評価基準：

Ａ（最優）：コンポスト分解率が５０％以上

Ｂ（優）：コンポスト分解率が４０％以上５０％未満

Ｃ（良）：コンポスト分解率が２４％以上４０％未満

Ｄ（可）：コンポスト分解率が１５％以上２４％未満（実用下限）

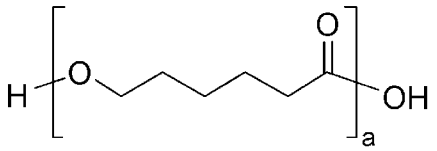
Ｅ（不可）：コンポスト分解率が１５％未満（実用に適さない）

[0129] （合成例１）

＜ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）の合成＞

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、及び水分分離器等を備えた反応容器に、ε－カプロラクトン（εＣＬ）４８７質量部、メタンスルホン酸５質量部を仕込み、窒素気流下、反応液の液温１００℃を維持しながら開環重合反応を５時間進行させ、ポリ（カプロラクトン）（ＰＣＬ）を得た。ＰＣＬの構造を式（８）に示す。

[0130] [化8]



（8）

（式（８）中、ａは正の整数を表す）

[0131] 上記記載の平均分子量の測定方法を用いて、平均分子量を測定した。数平均分子量Ｍｎが１４，６３０であり、重量平均分子量Ｍｗが２３，８８２であった。

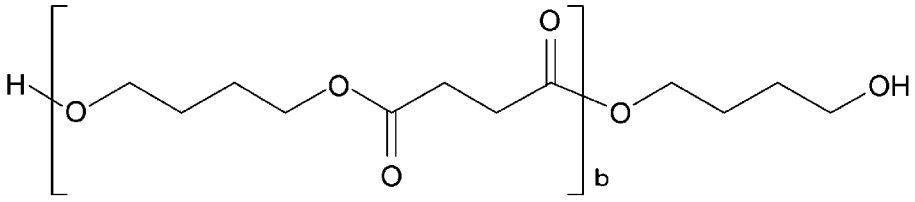
上記記載の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定方法を用いて、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定した。その結果は、以下である。

[0132] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ　δ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：１．３０－１．３８（ｍ，２Ｈ），１．５７－１．６４（ｍ，４Ｈ），２．２６（ｔ，２Ｈ），４．０１（ｔ，２Ｈ）
生分解性の評価の結果、生分解度はそれぞれ海水７８％、淡水７７％、土壌７９％であり、コンポスト分解率は８３％であった。

[0133]（合成例２）
＜ポリ（１，４－ブタンジオール／コハク酸）（Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））の合成＞

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、及び水分分離器等を備えた反応容器に、１，４ブタンジオール（ＢＧ）４４１質量部、コハク酸（ＳＡ）５５９質量部，チタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）０．２質量部を仕込み、窒素気流下、反応液の液温２２０℃、蒸気温９８℃を維持しながらエステル化反応を進行させ、反応液の酸価が２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になったところで反応を終了し、Ｐ（ＢＧ／ＳＡ）を得た。Ｐ（ＢＧ／ＳＡ）の構造を式（９）に示す。

[0134] [化9]



（９）

（式（９）中、ｂは正の整数を表す）

[0135] 上記記載の平均分子量の測定方法を用いて、平均分子量を測定した。数平均分子量Ｍｎが１２，２５４であり、重量平均分子量Ｍｗが２８，４１６であった。

上記記載の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定方法を用いて、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定した。その結果は、以下である。

[0136] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ　δ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：１．６９－１．７２（ｍ，４Ｈ），２．６２（ｓ，２４），４．１１（ｔ，４）
生分解性の評価の結果、生分解度はそれぞれ海水３％、淡水３％、土壌１０

％であり、コンポスト分解率は１３％であった。

[0137] ＜Ｃａｐａ６４００（Ｉｎｇｅｖｉｔｙ、製品ＰＣＬ）＞

平均分子量の評価の結果、数平均分子量Ｍｎが２４４００であり、重量平均分子量Ｍｗが８７７５７であった。生分解性の評価の結果、生分解度はそれぞれ海水７６％、淡水７７％、土壌７８％であり、コンポスト分解率は８１％であった。

[0138] ＜ＢｉｏＰＢＳ（三菱ケミカル、製品Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））＞

平均分子量の評価の結果、数平均分子量Ｍｎが５９４９９であり、重量平均分子量Ｍｗが１７１３３３であった。生分解性の評価の結果、生分解度はそれぞれ海水２％、淡水１％、土壌６％であり、コンポスト分解率は１２％であった。

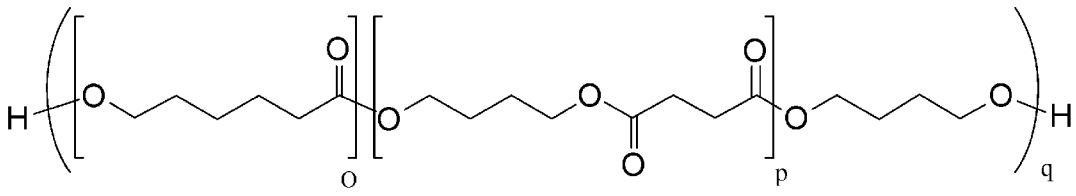
[0139] ＜Ｅｃｏｆｌｅｘ（ＢＡＳＦ、製品Ｐ（ＢＧ／ＡＡ／ｔＰＡ））＞

平均分子量の評価の結果、数平均分子量Ｍｎが２６４４５であり、重量平均分子量Ｍｗが８１４３０であった。生分解性の評価の結果、生分解度はそれぞれ海水１％、淡水１％、土壌６％であり、コンポスト分解率は１０％であった。

[0140] （実施例１）

攪拌機、窒素ガス導入管を備えたガラス容器にＣａｐａ６４００（Ｉｎｇｅｖｉｔｙ、製品ＰＣＬ）５．４質量部、ＢｉｏＰＢＳ（三菱ケミカル、製品Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））４００質量部、チタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）０．０８質量部を仕込み、減圧下、容器温度２００℃で６時間維持し、ＰＣＬ及びＢＧ／ＳＡを構成単位として含む、コポリエステルを得た。得られたコポリエステルの構造を式（１０）に示す。

[0141] [化10]



（１０）

（式（１０）中、ｏ、ｐ、及びｑは、それぞれ独立して正の整数を表す）

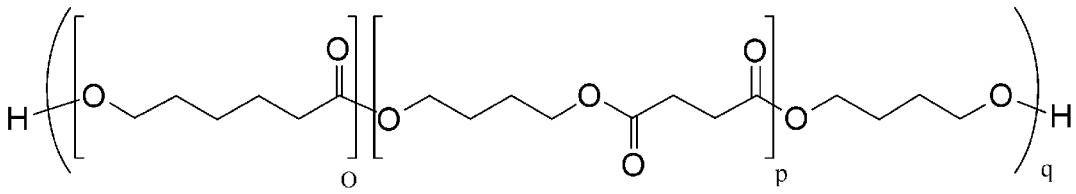
[0142] 上記記載の方法により、生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長として、ＰＣＬを構成する６－ヒドロキシヘキサン酸（６ＨＨ）由来の構成単位（６ＨＨ－Ｕ）の平均連鎖長を算出した。また、生分解性を評価し、平均分子量を測定した。

それらの結果を表１に示す。

[0143]（実施例２）

攪拌機、窒素ガス導入管を備えたガラス容器に合成例１で得たＰＣＬ　１１質量部、合成例２で得たＰ（ＢＧ／ＳＡ）４００質量部、チタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）０．０８質量部を仕込み、窒素気流下、容器温度２００℃で３時間維持し、ＰＣＬ及びＢＧ／ＳＡを構成単位として含む、コポリエステルを得た。得られたコポリエステルの構造を式（１１）に示す。

[0144] [化11]



（１１）

（式（１１）中、ｏ、ｐ、及びｑは、それぞれ独立して正の整数を表す）

[0145] 実施例１と同様な方法を用いて、平均連鎖長を算出し、生分解性を評価し、平均分子量を測定した。

それらの結果を表１に示す。

[0146]（実施例３、５、６、８～１０）

ＰＣＬ及びＰ（ＢＧ／ＳＡ）の配合量、並びに反応時間である維持時間を表１に記載の値に変更した以外は、実施例２と同様に行い、コポリエステルを得た。

実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0147] （実施例４、７、１１）

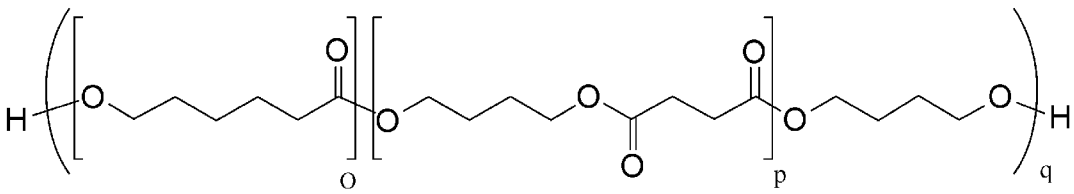
ＰＣＬ及びＰ（ＢＧ／ＳＡ）の配合量、並びに反応時間である維持時間を表１に記載の値に変更した以外は、実施例１と同様に行い、コポリエステルを得た。

実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0148] （実施例１２）

攪拌機、窒素ガス導入管を備えたガラス容器にＣａｐａ６４００（Ｉｎｇｅｖｉｔｙ、製品ＰＣＬ）１９７質量部、ＢｉｏＰＢＳ（三菱ケミカル、製品Ｐ（ＢＧ／ＳＡ））３００質量部、チタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）０．０９質量部を仕込み、窒素気流下、容器温度２００℃で５時間維持し、ＰＣＬ及びＢＧ／ＳＡを構成単位として含む、コポリエステルを得た。得られたコポリエステルの構造を式（１２）に示す。

[0149] [化12]



（１２）

（式（１２）中、ｏ、ｐ、及びｑは、それぞれ独立して正の整数を表す）

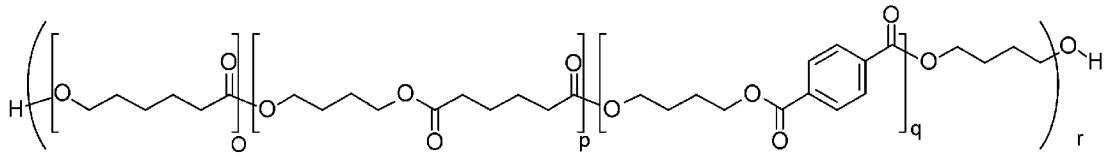
[0150] 実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0151] （実施例１３）

原料として、Ｃａｐａ６４００（Ｉｎｇｅｖｉｔｙ、製品ＰＣＬ）５２質量部、Ｅｃｏｆｌｅｘ（ＢＡＳＦ、製品Ｐ（ＢＧ／ＡＡ／ｔＰＡ））３５１質量部、チタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）０．０８質量部を用い、実施例１と同様に行い、コポリエステルを得た。得られたコポリエステルの構造を式（１３）に示す。

[0152]

[化13]



（１３）

（式（１３）中、ｏ、ｐ、ｑ及びｒは、それぞれ独立して正の整数を表す）

[0153] 実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0154] （比較例１）

合成例２で得られたＰ（ＢＧ／ＳＡ）を用いた。

実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0155] （比較例２，３）

ＰＣＬ及びＰ（ＢＧ／ＳＡ）の配合量、並びに反応時間である維持時間を表１に記載の値に変更した以外は、実施例１と同様に行い、コポリエステルを得た。

実施例１と同様な評価を行った。その結果を表１に示す。

[0156]

[表1]

	原料				反応時間[h]	コポリエステル							
	生分解性ブロック(X)	非生分解性ブロック(Y)				分子量[Mn]	分子量[Mw]	生分解性ブロック(X)の平均連鎖長	海水分解性	淡水分解性	土壌分解性	コンポスト分解性	融点[℃]
	PCL[質量部]	P(BG/SA)[質量部]	P(BG/AA/tPA)[質量部]	生分解性ブロック(X)のモル比率[%]				PCL					
実施例1	5	400	–	1.0	6	91860	228003	48.2	C	C	B	A	118
実施例2	11	400	–	2.0	3	9202	25928	12.3	C	C	B	A	118
実施例3	11	400	–	2.0	6	9948	31047	2.5	B	B	A	A	110
実施例4	29	400	–	5.2	6	70238	177818	55.0	C	C	B	A	111
実施例5	29	400	–	5.2	3	9202	25928	3.3	B	B	A	A	108
実施例6	66	400	–	11.1	24	5323	16701	1.5	C	C	B	A	103
実施例7	66	400	–	11.1	7	29536	137498	5.3	C	C	B	A	109
実施例8	99	350	–	17.6	24	7276	44846	1.8	A	A	A	A	99
実施例9	99	350	–	17.6	3	6965	20331	3.5	C	C	B	A	85
実施例10	197	300	–	33.1	24	7106	36143	4.5	C	C	B	A	65
実施例11	197	300	–	33.1	6	48046	196154	5.9	C	C	B	A	69
実施例12	197	300	–	33.1	5	18515	56067	16.3	B	B	A	A	110
実施例13	52	–	351	12.0	7	17704	47564	3.7	C	C	B	A	121
比較例1	–	1000	–	0.0	–	12254	28416	–	E	E	E	D	114
比較例2	5.4	400	–	1.0	24	10365	33678	1.1	E	E	D	D	124
比較例3	29	400	–	5.2	7	9889	32340	1.2	E	E	D	D	111

[0157] 表1中の符号の説明：

ＰＣＬ：ポリカプロラクトン

ＢＧ：ブタンジオール

ＳＡ：コハク酸

ＡＡ：アジピン酸

ｔＰＡ：テレフタル酸

Ｐ（ＢＧ／ＳＡ）：ポリ（１，４－ブタンジオール／コハク酸）、１，４－ブタンジオールとコハク酸のポリエステル

Ｐ（ＢＧ／ＡＡ／ｔＰＡ）：ポリ（ブタンジオール／アジピン酸／テレフタル酸）、タンジオールとアジピン酸とテレフタル酸のコポリエステル

生分解性ブロック（Ｘ）のモル比率（％）：生分解性ブロック（Ｘ）と非生分解性ブロック（Ｙ）との合計１００モル％に対する生分解性ブロック（Ｘ）の割合。生分解性ブロック（Ｘ）のモル比率（％）がＰ％である場合、生分解性ブロック（Ｘ）と非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）がＰ／（１００－Ｐ）である。

[0158] （考察）

生分解性が高いポリ（カプロラクトン）構造に由来する生分解性ブロックを特定の割合で、特定の平均連鎖長で配列すると、環境中の微生物が分泌する酵素により生分解性ブロック部位の切断が進行する。そのことで、コポリエステルが微生物による代謝が可能なオリゴマーになり、コポリエステル全体が生分解する。また、同時にポリマー鎖の分子間力が減少することで融点を下げる。

産業上の利用可能性

[0159] 本実施形態のコポリエステルは、融点が１８０℃以下であり成型時の熱エネルギーを抑制でき、複数環境（海水、淡水、土壌、コンポスト）において生分解性を有し、生分解性と融点などの熱物性を両立したため、本実施形態のコポリエステルを含む樹脂組成物は、サステナブルな製品群（包装材料、フィルム）などの種々の用途に使用することが期待される。

請求の範囲

[請求項1] 生分解性ブロック（Ｘ）と、非生分解性ブロック（Ｙ）と、を含むコポリエステルであって、

前記生分解性ブロック（Ｘ）が、生分解性を有するポリ（カプロラクトン）の構成単位を１単位以上含有するブロックであり、

前記非生分解性ブロック（Ｙ）が、非生分解性を有するポリマー（ｙ）の構成単位を１単位以上含有するブロックであり、

前記生分解性ブロック（Ｘ）と前記非生分解性ブロック（Ｙ）とのモル比（Ｘ／Ｙ）が、１／９９～５０／５０であり、

前記生分解性ブロック（Ｘ）の平均連鎖長が１．２を超えるコポリエステル。

[請求項2] 前記ポリマー（ｙ）は、ジカルボン酸（ＤＡ）及びジオール（ＤＯ）とのポリエステルである、請求項１に記載のコポリエステル。

[請求項3] 前記ポリマー（ｙ）は、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンアジペートテレフタレートである、請求項１に記載のコポリエステル。

[請求項4] 前記コポリエステルは海水生分解性と、淡水生分解性と、土壌生分解性と、コンポスト生分解性とを有する、請求項１～３のいずれか１項に記載のコポリエステル。

[請求項5] 前記コポリエステルの融点（Ｔｍ）が１８０℃以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコポリエステル。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか１項に記載のコポリエステルを製造する方法であって、

前記ポリ（カプロラクトン）と、前記ポリマー（ｙ）とをエステル交換反応させる工程を含む、コポリエステルの製造方法。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか１項に記載のコポリエステルを含む樹脂組成物。

[請求項8] 請求項７に記載の樹脂組成物からなる、シート又はフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/024415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/60(2006.01)i; ***C08L 67/04***(2006.01)i; ***C08L 101/16***(2006.01)i
FI: C08G63/60; C08L101/16; C08L67/04

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)

C08G63/60; C08L67/04; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2006-83224 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 30 March 2006 (2006-03-30) claims, paragraphs [0001], [0019], [0028], [0064], [0074], examples	1-8
X	WO 2007/111059 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 04 October 2007 (2007-10-04) claims, paragraphs [0021], [0022], [0082], [0083], examples	1-8
X	WO 2007/139104 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 06 December 2007 (2007-12-06) claims, paragraphs [0015], [0024], examples	1-8
X	JP 2002-47341 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 12 February 2002 (2002-02-12) claims, paragraphs [0011], [0012], [0041], examples	1-8
A	JP 2006-63111 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 09 March 2006 (2006-03-09) entire text	1-8

☑ 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
14 September 2023	**03 October 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

International application No.
PCT/JP2023/024415

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-206905 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 10 August 2006 (2006-08-10) entire text	1-8
A	JP 2008-297418 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 December 2008 (2008-12-11) entire text	1-8
A	CN 103642005 A (SHANGHAI JINGYU BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 19 March 2014 (2014-03-19) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/024415

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-83224 A	30 March 2006	(Family: none)	
WO 2007/111059 A1	04 October 2007	US 2009/0198020 A1 claims, paragraphs [0033], [0034], [0104], [0105], examples EP 2011827 A1 CA 2647134 A1 MX 2008012222 A KR 10-2009-0005049 A CN 101410454 A	
WO 2007/139104 A1	06 December 2007	US 2009/0186991 A1 claims, paragraphs [0020], [0041], examples EP 2022807 A1 KR 10-2009-0023655 A CN 101454374 A	
JP 2002-47341 A	12 February 2002	(Family: none)	
JP 2006-63111 A	09 March 2006	(Family: none)	
JP 2006-206905 A	10 August 2006	US 2004/0068059 A1 WO 2002/044249 A1 EP 1354908 A1 CN 1476459 A KR 10-2003-0068162 A	
JP 2008-297418 A	11 December 2008	(Family: none)	
CN 103642005 A	19 March 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/024415

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 63/60(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i
FI: C08G63/60; C08L101/16; C08L67/04

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））

C08G63/60; 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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 2006-83224 A（ダイセル化学工業株式会社）30.03.2006（2006-03-30） 特許請求の範囲、段落0001、0019、0028、0064、0074、実施例	1-8
X	WO 2007/111059 A1（ダイセル化学工業株式会社）04.10.2007（2007-10-04） 特許請求の範囲、段落0021-0022、0082-0083、実施例	1-8
X	WO 2007/139104 A1（ダイセル化学工業株式会社）06.12.2007（2007-12-06） 特許請求の範囲、段落0015、0024、実施例	1-8
X	JP 2002-47341 A（ダイセル化学工業株式会社）12.02.2002（2002-02-12） 特許請求の範囲、段落0011-0012、0041、実施例	1-8
A	JP 2006-63111 A（大日精化工業株式会社）09.03.2006（2006-03-09） 全文	1-8
A	JP 2006-206905 A（ダイセル化学工業株式会社）10.08.2006（2006-08-10） 全文	1-8
A	JP 2008-297418 A（三洋化成工業株式会社）11.12.2008（2008-12-11） 全文	1-8

☑ 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
14.09.2023	03.10.2023

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）
古妻　泰一 4J 3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	CN 103642005 A (SHANGHAI JINGYU BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 19.03.2014 (2014-03-19) 全文	1-8

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/JP2023/024415

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-83224 A	30.03.2006	（ファミリーなし）	
WO 2007/111059 A1	04.10.2007	US 2009/0198020 A1 特許請求の範囲、段落0033-0034、0104-0105、実施例 EP 2011827 A1 CA 2647134 A1 MX 2008012222 A KR 10-2009-0005049 A CN 101410454 A	
WO 2007/139104 A1	06.12.2007	US 2009/0186991 A1 特許請求の範囲、段落0020、0041、実施例 EP 2022807 A1 KR 10-2009-0023655 A CN 101454374 A	
JP 2002-47341 A	12.02.2002	（ファミリーなし）	
JP 2006-63111 A	09.03.2006	（ファミリーなし）	
JP 2006-206905 A	10.08.2006	US 2004/0068059 A1 WO 2002/044249 A1 EP 1354908 A1 CN 1476459 A KR 10-2003-0068162 A	
JP 2008-297418 A	11.12.2008	（ファミリーなし）	
CN 103642005 A	19.03.2014	（ファミリーなし）	