(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
2012 年 2 月 9 日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/017859 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 53/00 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066926

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011)

(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 2010-173945 2010 年 8 月 2 日(02.08.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人日本大学 **(NIHON University)** [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目８番２４号 Tokyo (JP). 株式会社三栄興業 **(San-ei Kougyou Corporation)** [JP/JP]; 〒3410044 埼玉県三郷市戸ヶ崎３丁目３４７番地 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤口 孝志 **(SAWAGUCHI Takashi)** [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目８番２４号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 佐々木 大輔 **(SASAKI Daisuke)** [JP/JP]; 〒3410044 埼玉県三郷市戸ヶ崎３丁目３４７番地 株式会社三栄興業内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 江村 美彦, 外 **(EMURA Yoshihiko** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番２号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ＆アインゼル法律特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

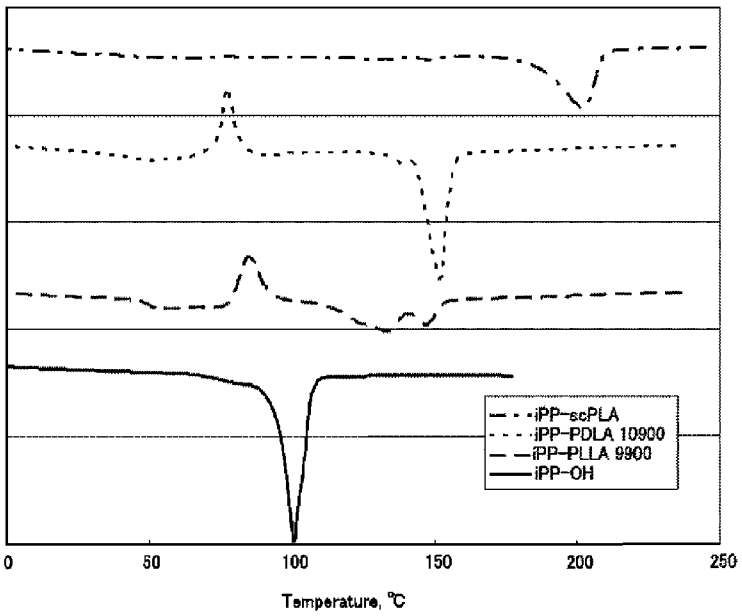
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

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

(54) 発明の名称 : ステレオコンプレックス体及びその製造方法

[図3]



(57) **Abstract**: Provided is a stereocomplex having a novel structure, that is, a stereocomplex comprising polymer having poly-(D or L)-lactide blocks and other polymer blocks. The stereocomplex is obtained from polymer (A) having poly(D-lactide) blocks and polyolefin blocks, and polymer (B) having poly(L-lactide) blocks and polyolefin blocks.

(57) 要約: 新規な構造を有するステレオコンプレックス体、すなわち、ポリ（Ｄ又はＬ）－乳酸ブロック及び他の重合体ブロックを有するポリマーによるステレオコンプレックス体を提供する。 ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ａ）と、ポリ（Ｌ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ｂ）と、から得られるステレオコンプレックス体。

WO 2012/017859 A1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ステレオコンプレックス体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物の技術分野に属し、特に、優れた耐熱性を有するステレオコンプレックス体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境問題に強い関心が寄せられるようになり、地球温暖化問題における原因とされる温室効果ガスについて、その排出量を抑制する動きが活発になってきている。また、有限な埋蔵資源である石油の枯渇についても、深刻な不足となることが懸念されている。

[0003] 石油を原料とした従来型のポリマーにおいては、その原料が不足すること及び消費・廃棄段階での温室効果ガス発生を抑制することは、当業界において重要な課題となっている。そのような状況の中で、非石油系原料を用いたポリ乳酸が一躍脚光を浴びている。

[0004] ポリ乳酸の原料である乳酸は、農作物からの乳酸発酵を経て得ることが出来るので、枯渇の心配はない。また、乳酸を構成する炭素は、植物によって大気中の炭酸ガスを固定化したものであることから、ポリ乳酸が焼却等により廃棄処分されても、大気中の炭酸ガス全体量への影響は無いと見なすことが出来る。このことから、現在さまざまな用途において活発な技術開発が進められており、いくつかの商品も生まれている。

[0005] しかしながら、ポリ乳酸はその分子構造上、分子間力が小さい事から、熱によって容易に変形してしまうという問題がある。

[0006] これを解決する手段として、光学異性体であるＬ－乳酸とＤ－乳酸をそれぞれ別々に重合したポリ（Ｄ－乳酸）とポリ（Ｌ－乳酸）を混合・成形することで、ステレオコンプレックス結晶を形成し、耐熱性が向上することが知られている（例えば、非特許文献１参照）。

[0007] また、ポリ（Ｄ－乳酸）とポリ（Ｌ－乳酸）によるステレオコンプレック

ス結晶の熱特性（融点等）、力学的特性（強度等）などを改善することを目的として、種々の試みがなされている（特許文献１～３参照）。ステレオコンプレックス結晶とは、分子鎖の螺旋の方向が異なる、ポリ（Ｌ－乳酸）及びポリ（Ｄ－乳酸）が相補的に充填されて複合体を形成してなるものである。

[0008] ステレオコンプレックス結晶を形成することにより、ホモ結晶と比較して融点が４０℃程度上昇し、耐熱性が向上することが報告されている。

[0009] しかしながら、これら特許文献及び非特許文献に開示された試みは、いずれもポリ（Ｄ－乳酸）とポリ（Ｌ－乳酸）によるステレオコンプレックス体に向けられており、ポリ（Ｄ又はＬ）－乳酸ブロックとポリ（Ｄ又はＬ）－乳酸ブロック以外の重合体ブロックを有するポリマーによるステレオコンプレックス体については、ほとんど報告例が無い。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００６－２４１６０７号公報

特許文献2：特開２００８－２４８０２２号公報

特許文献3：特開２００８－１６３１１１号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Ｔａｋａｓａｋｉ，ｅｔ．ａｌ．，Ｆｉｂｅｒ Ｐｒｅｐｒｉｎｔｓ（Ａｎｎｕａｌ Ｍｅｅｔｉｎｇ）Ｊａｐａｎ，Ｖｏｌ．５６，Ｎｏ．１（２００１）． 第６７頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] そこで、本発明は、新規な構造を有するステレオコンプレックス体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決すべく、本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、ホモポリ乳

酸ブロック及びポリオレフィンブロックを有する重合体、並びに前記ホモポリ乳酸と逆不斉のホモポリ乳酸及び／又は前記ホモポリ乳酸と逆不斉のホモポリ乳酸ブロック及びポリオレフィンブロックを有する重合体がステレオコンプレックス体を形成し得ることを見出し、本発明を完成させた。特に、本発明は、以下の（１）～（５）に関する。

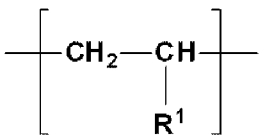
[0014] （１）ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックと、ポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ａ）と、ポリ（Ｌ－乳酸）ブロックと、ポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ｂ）と、から得られるステレオコンプレックス体。

[0015] （２）前記重合体（Ａ）が、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｄ－乳酸及び／又はＤ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体であり、

前記重合体（Ｂ）が、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｌ－乳酸及び／又はＬ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体である、（１）記載のステレオコンプレックス体。

[0016] （３）前記官能性ポリオレフィンが、下記一般式（ｉ）で表される構成単位から選択される少なくとも一種を構成単位とするポリオレフィンの熱分解によって得られ、１分子当たりの平均末端ビニリデン基数が１．５～１．９、数平均分子量（Ｍｎ）が１０００～１０００００、分子量分布の分散度（Ｍｗ／Ｍｗ）が３．０以下である末端ビニリデン基含有ポリオレフィンをヒドロキシル化して得られる官能性ポリオレフィンである、（２）記載のステレオコンプレックス体。

[0017] [化1]



(i)

（但し、式中、Ｒ１は、水素原子、－ＣＨ３、－Ｃ２Ｈ５又は－ＣＨ２ＣＨ（ＣＨ

$_3$）$_2$を意味する。）

[0018] （４）分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｄ－乳酸及び／又はＤ－ラクチドを重合させることによりポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を調製する工程と、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｌ－乳酸及び／又はＬ－ラクチドを重合させることによりポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を調製する工程と、前記ポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体と前記ポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を混合し、次いで該混合物を加熱により溶融し、さらに冷却することにより結晶化させる工程と、を有することを特徴とする、ステレオコンプレックス体の製造方法。

[0019] （５）さらに、前記官能性ポリオレフィンを得る工程として、ポリプロピレン、ポリ１－ブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１－ブテン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、及びポリ４－メチル－１－ペンテンからなる群から選択される一種又は二種以上のポリオレフィンを溶融させ、減圧下、不活性ガスをバブリングしつつ熱分解し、続いて当該熱分解生成物をヒドロキシル化する工程を有する、（４）に記載の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明により提供されるステレオコンプレックス体は、ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックとポリ（Ｌ－乳酸）ブロックとがステレオコンプレックスを形成していると推定され、係るコンプレックス構造により優れた耐熱性を有する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]参照例１で得られたｉＰＰ－ＯＨの１Ｈ－ＮＭＲチャート

[図2]参照例３で得られたｉＰＰ－ＰＬＬＡの１Ｈ－ＮＭＲチャート

[図3]実施例１の結果を示すＤＳＣチャート

[図4]実施例２の結果を示すＤＳＣチャート

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を、実施形態に即して詳細に説明する。なお、本発明におい

て、「ポリ」と表記した場合においては、「オリゴ」の概念も含まれるものとする。

[0023] 本発明に係るステレオコンプレックス体は、ホモポリ乳酸ブロック及びポリオレフィンブロックを有する重合体、並びに前記ホモポリ乳酸と逆不斉のホモポリ乳酸及び／又は前記ホモポリ乳酸と逆不斉のホモポリ乳酸ブロック及びポリオレフィンブロックとを有する重合体から構成されているものである（場合により、さらに前記ホモポリ乳酸と同不斉のホモポリ乳酸を含んでも良い）。なお、ここで、「ホモポリ乳酸」とは、Ｌ体又はＤ体の光学純度が９７％以上のもの、好ましくは１００％のものを重合してなるものをいうものとする。

[0024] 本発明に係るステレオコンプレックス体の具体例としては、以下の通りである。

・ポリ（Ｄ－乳酸）ブロック及びポリオレフィンブロックを有する重合体、並びにポリ（Ｌ－乳酸）を混合して得られるステレオコンプレックス体（場合により、ポリ（Ｄ－乳酸）をさらに混合しても良い）。

・ポリ（Ｄ－乳酸）、並びに、ポリ（Ｌ－乳酸）ブロック及びポリオレフィンブロックを有する重合体を混合して得られるステレオコンプレックス体（場合により、ポリ（Ｌ－乳酸）をさらに混合しても良い）。

・ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ａ）と、ポリ（Ｌ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ｂ）と、を混合して得られるステレオコンプレックス体（場合により、ポリ（Ｄ－乳酸）及び／又はポリ（Ｌ－乳酸）をさらに混合しても良い）。

なお、本発明において、上記ステレオコンプレックス体と相溶可能なポリオレフィン等を適宜共存させても良いことは言うまでもない。

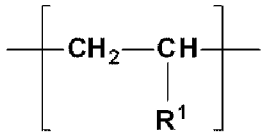
[0025] これらのうち、本出願に係る、ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ａ）と、ポリ（Ｌ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ｂ）と、から構成されるステレオコン

プレックス体について、以下詳細に説明する。

[0026] 重合体（Ａ）としては、特に制限されるものではないが、下記一般式（ｉ）で表される群から選択される少なくとも一種を構成単位とし、かつ、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｄ－乳酸及び／又はＤ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体が好ましい。

[0027] また、重合体（Ｂ）としては、特に制限されるものでないが、重合体（Ｂ）が、下記一般式（ｉ）で表される構成単位の少なくとも一種を有し、かつ、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｌ－乳酸及び／又はＬ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体が好適である。

[0028] [化2]



(i)

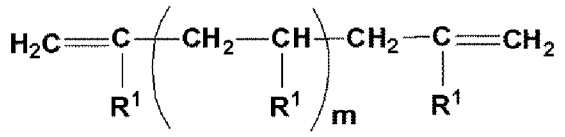
[0029] （但し、式（ｉ）中、R^1は、水素原子、$-CH_3$、$-C_2H_5$又は$-CH_2CH(CH_3)_2$を表す。）

[0030] 上記一般式（ｉ）で表される構成単位の少なくとも一種を有し、かつ、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンとしては、本発明者等により、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，　２８，　７９７３（１９９５）に報告された高度制御熱分解技術を使用して得られる末端ビニリデン基含有ポリオレフィンを、ヒドロキシル化することにより得られるものが好適である。

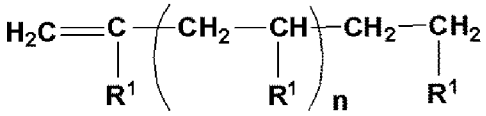
[0031] 高度制御熱分解法によって得られるポリオレフィンの熱分解生成物（末端ビニリデン基含有ポリオレフィン）は、下記一般式（ｉｉ）で表される、分子鎖両末端にビニリデン基を有するポリオレフィン、及び、下記一般式（ｉｉｉ）で表される、分子鎖片末端にビニリデン基を有するポリオレフィンの混合物であり、通常、数平均分子量（Ｍｎ）が１０００～１００００００、分

散度（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下、１分子当たりのビニリデン基の平均数が１．５～１．９の範囲であり、分解前の原料ポリオレフィンの立体規則性を保持しているという特性を有している。

[0032] [化3]



(ii)



(iii)

（上記一般式（ｉｉ）及び一般式（ｉｉｉ）において、各Ｒ^{1}は、それぞれ独立して、水素原子、－ＣＨ$_3$、－Ｃ$_2$Ｈ$_5$又は－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$を表し、ｍ及びｎは、それぞれ独立して、１０～２０００の整数を表す。）

[0033] 分解前の原料のポリオレフィンの数平均分子量は、好ましくは１万～１００万の範囲内、より好ましくは５万～７０万の範囲内、さらに好ましくは１０万～５０万の範囲内である。また、重量平均分子量は、好ましくは１万～１００万の範囲内、さらに好ましくは２０万～８０万の範囲内である。

[0034] 熱分解装置としては、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ＰｏｌｙｍｅｒＳｃｉｅｎｃｅ：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｅｄｉｔｉｏｎ，２１，７０３（１９８３）に開示された装置を用いることができる。パイレックス（Ｒ）ガラス製熱分解装置の反応容器内に、例えばポリプロピレンを入れて、減圧下、溶融ポリマー相を窒素ガスで激しくバブリングし、揮発性生成物を抜き出すことにより、２次反応を抑制しながら、所定温度で所定時間、熱分解反応させる。熱分解反応終了後、反応容器中の残存物を熱キシレンに溶解し、熱時濾過後、アルコールで再沈殿させ精製する。再沈物を濾過回収して、真空乾燥することにより末端ビニリデン基含有ポリプロピレンが得られる。

[0035] 熱分解条件は、分解前のポリオレフィンの分子量と最終目的物のブロック

共重合体の１次構造から生成物の分子量を予測し、予め実施した実験の結果を勘案して調整する。熱分解温度は３００℃～４５０℃の範囲が好ましい。３００℃より低い温度では、ポリオレフィンの熱分解反応が充分に進行しない恐れがあり、４５０℃より高い温度では、熱分解生成物の劣化が進行する恐れがある。

[0036] 熱分解するポリオレフィンとしては、特に制限されるものではないが、ポリプロピレン、ポリ１－ブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１－ブテン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、及びポリ４－メチル－１－ペンテンが好適である。

[0037] また、ポリオレフィンの立体規則性についても特に制限されるものではなく、イソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックオリゴプロピレン及びアタクチックポリプロピレン等、種々のポリオレフィンを熱分解することが出来る。また、エチレン・プロピレン共重合体等の共重合体に関しては、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであっても良い。

[0038] ヒドロキシル化は、上記方法に従って得られた末端ビニリデン基含有ポリオレフィンの二重結合を、ヒドロホウ素化に続く、酸化反応によってヒドロキシル化することにより達成される。例えば、テトラヒドロフランを溶媒とし、まずホウ素化試薬を加えてヒドロホウ素化する。ホウ素化試薬としては、９－ボランビシクロノナンやボラン－テトラヒドロフラン錯体を用いることができる。ヒドロホウ素化後の反応溶液に過酸化水素水を加え、酸化反応させると官能性ポリオレフィンが得られる。なお、１分子当たりの末端ヒドロキシ基の平均数は、上記ビニリデン基の平均数に依存するものであり、１．５～１．９の範囲となる。

[0039] 上述のようにして得られた官能性ポリオレフィンの存在下、乳酸及び／又はラクチドを重合させる条件としては、特に制限されるものではなく、通常公知の条件を採用することが出来る。具体的には、重合触媒として金属誘導体を使用する方法である。

[0040] 金属誘導体を使用する方法は、ラクチドの開環重合に好適である（Ｍａｃ

ｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０００，３３，７３９５－７４０３およびＭａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ １９９９，３２，４７９４－４８０１等を参照）。触媒として作用する金属の誘導体としては、例えば、錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウムなどの金属の誘導体が挙げられる。反応性および生成する不純物が少ないことから、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウムの使用がより好ましい。

[0041] 反応溶媒としては、アセトニトリル、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロピルエーテル、トルエン、ベンゼンなど、ラクトン重合体を溶解し、かつ酵素を失活させない溶媒であれば制限なく使用することができる。

[0042] 重合温度は、３０ないし１５０℃が可能であるが、特に４０ないし１３０℃の範囲内で行うことが好ましい。３０℃より低いと反応速度が小さくなり、また、１３０℃を超えると、反応溶液が沸騰するおそれがある。

[0043] 反応の進行は、生成物を定性的若しくは定量的に分析することにより、確認することが可能である。具体的には、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、質量分析、ＮＭＲ、ＩＲ、ＵＶ－ＶＩＳ又はこれらの組合せによる方法が挙げられる。また生成するブロック共重合体の分子量特性についてはＧＰＣ法で測定可能であり、ミクロ構造についてはＮＭＲやＩＲ分光学的方法が適用可能である。

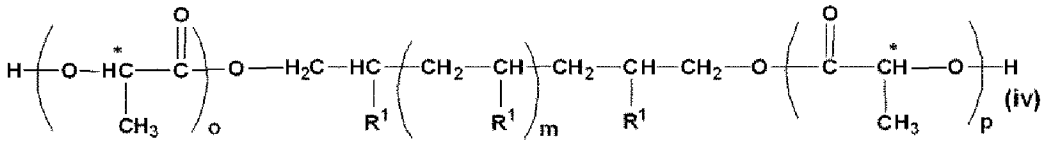
[0044] 反応終了後は、生成物の貧溶媒により再沈殿させて精製することができる。精製後は、通常、減圧乾燥により乾燥することが好ましい。

[0045] この様にして得られた重合体（Ａ）及び重合体（Ｂ）は、それぞれ、通常、数平均分子量（Ｍｎ）が５千～５０万の範囲内、好ましくは１万～２０万の範囲内である。また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常、５千～５０万の範囲内、好ましくは１万～３０万の範囲内である。更に、分散度（Ｍｎ／Ｍｗ）は、通常１～３の範囲内、好ましくは１～２の範囲内にある。

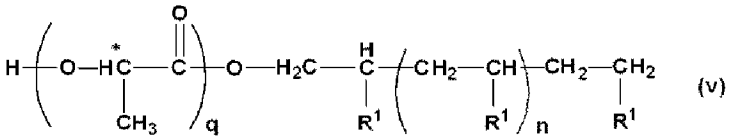
[0046] また、この様にして得られた重合体（Ａ）又は重合体（Ｂ）は、それぞれ

、下記一般式（ｉｖ）で表されるポリ（Ｄ又はＬ）－乳酸－ポリオレフィンブロック共重合体と、下記一般式（ｖ）で表されるポリ（Ｄ又はＬ）－乳酸－ポリオレフィンブロック共重合体を含む混合物である。

[0047] [化4]



(iv)



(v)

（上記式（ｉｖ）及び（ｖ）において、各Ｒ^{1}は、それぞれ独立して、水素原子、－ＣＨ$_3$、－Ｃ$_2$Ｈ$_5$又は－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$を表し、ｍ及びｎは、それぞれ独立して、１０～２０００の整数を表す。また、ｏ、ｐ、及びｑは、それぞれ独立して、１０～２０００の整数を表す。）なお、式（ｉｖ）及び式（ｖ）において、＊は、Ｄ－乳酸若しくはＤ－ラクチドによる不斉炭素箇所（重合体（Ａ）の場合）又はＬ－乳酸若しくはＬ－ラクチドによる不斉炭素箇所（重合体（Ｂ）の場合）を意味する。

[0048] ステレオコンプレックス体の形成方法としては、特に制限されるものではなく、通常公知の方法を採用することが出来る。具体的には、例えば、重合体（Ａ）及び重合体（Ｂ）のパウダーを混合し、当該混合物を加熱により溶融し、さらに冷却することにより結晶化させることが出来る。この場合、適宜、２軸押出機などの通常公知の溶融混練装置を用いることが出来る。溶融・混練温度としては、２１０～２６０℃の範囲が好ましい。溶融・混練温度が２１０℃未満であると、ステレオコンプレックスの形成が不十分になるおそれがあり、２６０℃を超えると分解や着色のおそれがある。

[0049] 本発明に係るステレオコンプレックス体は、優れた耐熱性（通常、融点が１８０～２４０℃、典型的には１９０～２３０℃）を有することから、射出成形、ブロー成形、インフレーション成形などの成形法によって、種々の製品に成形することができる。

[0050] また、本発明に係るステレオコンプレックス体の用途も特に制限されるものではなく、フィルム、シート等様々な製品に成形することが出来る。また、本発明のステレオコンプレックス体は、ポリオレフィンと、ポリー乳酸とのブレンド又はアロイを調製する際に極めて優れた相溶性を示す。特にイソタクチックポリプロピレンとポリ乳酸とのブレンドに添加することで、これらの全く極性の相違するポリマーを相溶化させることができる。

[0051] 相溶化剤としての本発明のステレオコンプレックス体の使用方法には特に制限はない。本発明のステレオコンプレックス体、ポリ乳酸及びポリオレフィンを適切な混合比で、溶融混合等により混合してブレンドを調製することが可能である。相溶性の評価は、当該ブレンドの断面を観察することで可能である。断面の観察には、ポリマーブレンド又はアロイの分野において通常使用される装置や方法が使用可能である。具体的には、ブレンドしたポリマーの一方を溶媒によって溶出して得られた試料の断面を観察することが好ましい。

実施例

[0052] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各実施例において分子量の測定条件及びＮＭＲの測定条件は以下の通りである。

[0053] ＜分子量測定条件＞

測定装置：ＧＰＣ分析装置（ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー（株）製））

カラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ，Ｇ３０００ＨＸＬ，Ｇ２０００ＨＸＬ

流速：１ｍＬ／ｍｉｎ

溶媒：ＴＨＦ

溶質濃度：１ｍｇ／ｍｌ

標準物質：ポリスチレン

温度：４０℃

＜ＮＭＲ＞

測定装置：ＦＴ－ＮＭＲ：ＪＮＭ－ＧＸ４００（日本電子（株）製）

溶媒：$CDCl_3$

＜末端ビニリデン基数の測定方法＞

末端ビニリデン基数の測定は１３Ｃ－ＮＭＲにより行い、２１．５ｐｐｍの末端ビニリデン基隣接メチル炭素と１２．５ｐｐｍの飽和末端メチル炭素のシグナル強度よりもとめた。例えば、末端二重結合含有ポリプロピレン（０．４ｇ）、１，２，４－トリクロロベンゼン（２．１ｍＬ）、重水素化ベンゼン（０．７ｍＬ）、基準物質としてＨＭＤＳを用いて、１０ｍｍ管で１２０℃で測定した。

[0054] （合成例１）：官能性ポリプロピレン（ｉＰＰ－ＯＨ）の合成

熱分解装置として試料量最大５ｋｇのラボスケール高度制御熱分解装置を使用した。市販のイソタクチックポリプロピレン（ノバテックＰＰ（日本ポリプロピレン株式会社製）、グレード：ＥＡ９Ａ、メルトフローインデックス（ＭＦＲ）：０．５ｇ／１０ｍｉｎ）２ｋｇを反応器に仕込み、系内を窒素置換後、２ｍｍＨｇに減圧して、反応器を２００℃に加熱して溶融した。その後、３９０℃に設定されたメタルバスに反応器を沈め、熱分解を行った。熱分解中は、系内を２ｍｍＨｇ程度の減圧状態に保ち、溶融ポリマーに導キャピラリーを導入し、該キャピラリーから排出される窒素ガスのバブリングによって攪拌した。２時間経過後、反応器をメタルバスからあげ、室温まで冷却した後、反応系を常圧にし、反応器内の残渣を熱キシレンにて溶解した後、メタノールに滴下して再沈殿精製した。得られたポリマーは収率９６％、数平均分子量（Ｍｎ）が３５０００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．９、一分子当たりの末端二重結合の平均数（ｆＴＶＤ）が１．７であった。

[0055] 上記のような高度制御熱分解によって得られた末端二重結合含有ポリプロピレン（Ｍｎ：１０００、Ｍｗ／Ｍｎ：１．１、ｆＴＶＤ：１．８）２０ｇおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２００ｍｌを反応器に仕込み、窒素置換後、６０ｍｌのボラン－テトラヒドロフラン錯体（ＢＨ３－ＴＨＦ）ＴＨ

Ｆ溶液（１Ｍ）を加え、環流下で５時間加熱した。その後、氷浴中で５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液６０ｍｌを加え、続いて、３０％過酸化水素水溶液６０ｍｌを加え、環流下で１２時間加熱した。反応後、反応混合物をメタノールに注ぎ、再沈殿精製し、官能性ポリプロピレン（ｉＰＰ－ＯＨ）を得た。図１に、ｉＰＰ－ＯＨの１Ｈ－ＮＭＲチャートを示す。図１から明らかなとおり、二重結合によるピークが観測されていないことから、すべての末端ビニリデン基がヒドロキシル基に変換されたことが分かる。

[0056] （合成例２）：重合体（Ａ）（ｉＰＰ－ＰＤＬＡ）の合成

上記の官能性ポリプロピレン（Ｍｎ：１０００）０．１ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、トルエン３ｍｌを加えて加熱して溶解した後、トリエチルアルミニウム／トルエン１Ｍ溶液を０．２ｍｌ加え、１０分間攪拌後、Ｄ－ラクチド１ｇを加え、１００℃で１２時間攪拌した。反応後、停止剤として１ＮＨＣｌ水溶液０．５ｍｌを加え、２００ｍｌのメタノールで再沈殿精製した。得られた共重合体をＧＰＣを用いて分析した結果、Ｍｎが９９００、Ｍｗ／Ｍｎが１．２２であった。

[0057] （合成例３）：重合体（Ｂ）（ｉＰＰ－ＰＬＬＡ）の合成

上記の官能性ポリプロピレン（Ｍｎ：１０００）０．１ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、トルエン３ｍｌを加えて加熱して溶解した後、トリエチルアルミニウム／トルエン１Ｍ溶液を０．２ｍｌ加え、１０分間攪拌後、Ｌ－ラクチド１ｇを加え、１００℃で１２時間攪拌した。反応後、停止剤として１ＮＨＣｌ水溶液０．５ｍｌを加え、２００ｍｌのメタノールで再沈殿精製した。得られた共重合体をＧＰＣを用いて分析した結果、Ｍｎが１０９００、Ｍｗ／Ｍｎが１．２６であった。図２は、参照例３で得られたｉＰＰ－ＰＬＬＡの１Ｈ－ＮＭＲチャートを示す（なお、参照例２に係るｉＰＰ－ＰＤＬＡについても同様のチャートとなった）。

[0058] （合成例４）：重合体（Ａ）（ｉＰＰ－ＰＤＬＡ）及び重合体（Ｂ）（ｉＰＰ－ＰＬＬＡ）の合成

合成例１において、熱分解条件を変更することにより得られた分子量１４

，０００のｉＰＰ－ＯＨを用いて、合成例２及び合成例３と同様の方法で、ｉＰＰ－ＰＤＬＡ（ポリ－Ｄ乳酸－ｉＰＰ－ポリ－Ｄ乳酸のトリブロック共重合体と推定した場合に、Ｍｎ＝１５，０００－１４，０００－１５，０００）及びｉＰＰ－ＰＬＬＡ（ポリ－Ｌ乳酸－ｉＰＰ－ポリ－Ｌ乳酸のトリブロック共重合体と推定した場合に、Ｍｎ＝１６，０００－１４，０００－１６，０００）を合成した。

[0059] （実施例１）：ステレオコンプレックス体の調製及び融点測定１

合成例２で得られた重合体（Ａ）２．５ｍｇ及び合成例３で得られた重合体（Ｂ）２．５ｍｇを専用アルミニウムパンに入れ、セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計（ＤＳＣ６１００）を用いて、室温から２５０℃まで、１０℃／分で昇温して溶融させた。次いで、２５０℃から－７０℃まで１０℃／分で冷却することにより、ステレオコンプレックス体（ｉＰＰ－ｓｃＰＬＡ）を形成・結晶化させた。

[0060] さらに、ステレオコンプレックス体を上記示差走査熱量計中で、－７０℃の状態から２５０℃まで１０℃／分で昇温させることにより、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）を行った。また、比較として、ｉＰＰ－ＰＤＬＡ、ｉＰＰ－ＰＬＬＡ及びｉＰＰ－ＯＨについても同様にＤＳＣ測定を行った。図３は、これらの結果を示すＤＳＣチャートである。図３から、本発明に係るステレオコンプレックス体の融点は、２０２℃となっており、良好な耐熱性を有することが分かる。

[0061] （実施例２）：ステレオコンプレックス体の調製及び融点測定２

重合体（Ａ）及び重合体（Ｂ）として、合成例４で得られたものを使用した以外は、実施例１と同様な方法を用いてステレオコンプレックス体の形成及び融点測定を行った。結果を図４に示す。図４において、ｉＰＰ－ＯＨにおける１５８℃の吸熱ピークはｉＰＰの結晶融解に由来する。ｉＰＰ－ＰＬＬＡの１７１℃及び１５５℃の吸熱ピークはそれぞれＰＬＬＡ及びｉＰＰの結晶融解に由来する。ｉＰＰ－ＰＤＬＡにおける１６１℃のピーク及び１５４℃のショルダーピークはそれぞれＰＤＬＡ及びｉＰＰの結晶融解に由来す

る。これらに対して、ｉＰＰ－ｓｃＰＬＡではＰＤＬＡ及びＰＬＬＡの結晶融解に由来するピークがほぼ消失し、２２０℃に新たに吸熱ピークが出現した。これはＰＤＬＡ及びＰＬＬＡの結晶融解よりも約５０℃高く、ステレオコンプレックスに由来するとものである。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明に係るステレオコンプレックス体は、良好な耐熱性を有することから、射出成形、ブロー成形、インフレーション成形などの成形法によって、種々の製品に成形することができる。

[0063] また、本発明に係るステレオコンプレックス体を構成する重合体は、ポリオレフィンブロックを有することから、従来のポリ乳酸のみからなるステレオコンプレックス体と比較して優れた機械的物性（引張強度、曲げ強度、耐衝撃性など）を有し、種々の用途に適用することが出来る。

請求の範囲

[請求項1] ポリ（Ｄ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ａ）と、

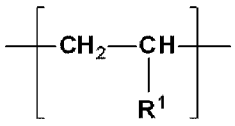
ポリ（Ｌ－乳酸）ブロックとポリオレフィンブロックとを有する重合体（Ｂ）と、から得られるステレオコンプレックス体。

[請求項2] 前記重合体（Ａ）が、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｄ－乳酸及び／又はＤ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体であり、

前記重合体（Ｂ）が、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｌ－乳酸及び／又はＬ－ラクチドを重合させることにより得られるポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体である、請求項１記載のステレオコンプレックス体。

[請求項3] 前記官能性ポリオレフィンが、下記一般式（ｉ）で表される構成単位から選択される少なくとも一種を構成単位とするポリオレフィンの熱分解によって得られ、１分子当たりの平均末端ビニリデン基数が１．５～１．９、数平均分子量（Ｍｎ）が１０００～１００００、分子量分布の分散度（Ｍｗ／Ｍｗ）が３．０以下である末端ビニリデン基含有ポリオレフィンをヒドロキシル化して得られる官能性ポリオレフィンである、請求項２記載のステレオコンプレックス体。

[化1]



(i)

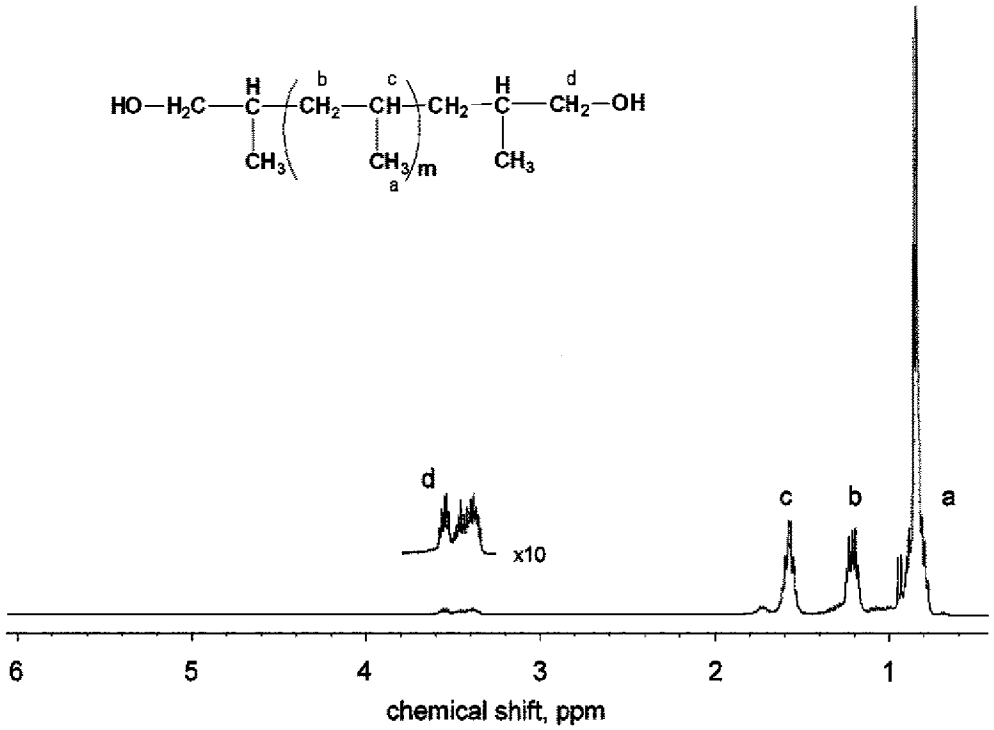
（但し、式中、R^1は、水素原子、－CH_3、－C_2H_5又は－$CH_2CH(CH_3)_2$を意味する。）

[請求項4] 分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｄ－乳酸及び／又はＤ－ラクチドを重合させることによりポリ（

Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を調製する工程と、分子鎖末端にヒドロキシル基を有する官能性ポリオレフィンの存在下、Ｌ－乳酸及び／又はＬ－ラクチドを重合させることによりポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を調製する工程と、前記ポリ（Ｄ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体と前記ポリ（Ｌ－乳酸）－ポリオレフィンブロック共重合体を混合し、次いで該混合物を加熱により溶融し、さらに冷却することにより結晶化させる工程と、を有することを特徴とする、ステレオコンプレックス体の製造方法。

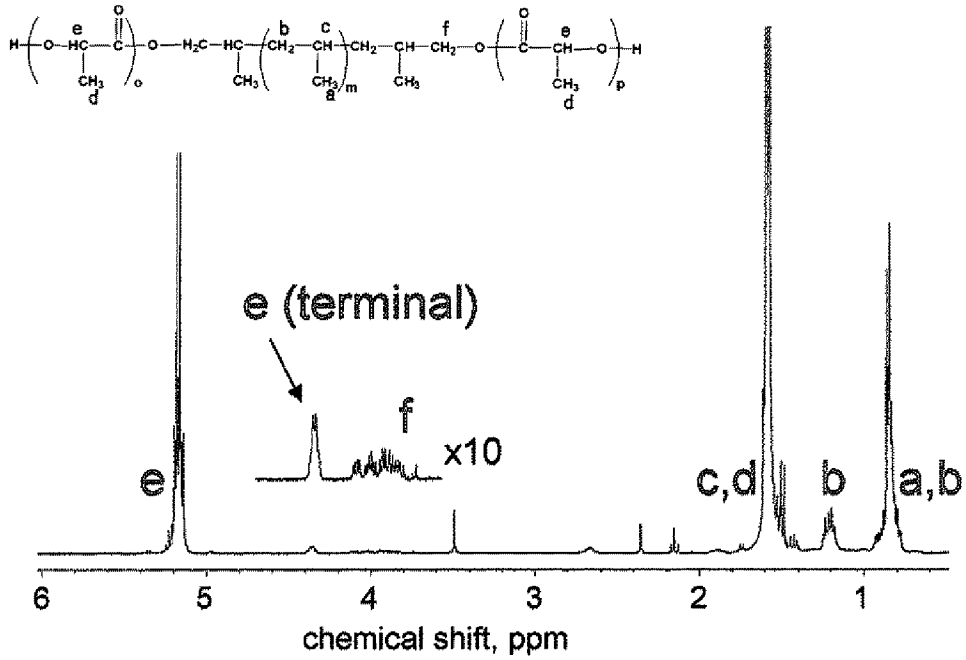
［請求項5］ さらに、前記官能性ポリオレフィンを得る工程として、ポリプロピレン、ポリ１－ブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１－ブテン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、及びポリ４－メチル－１－ペンテンからなる群から選択される一種又は二種以上のポリオレフィンを溶融させ、減圧下、不活性ガスをバブリングしつつ熱分解し、続いて当該熱分解生成物をヒドロキシル化する工程を有する、請求項４に記載の製造方法。

[図1]



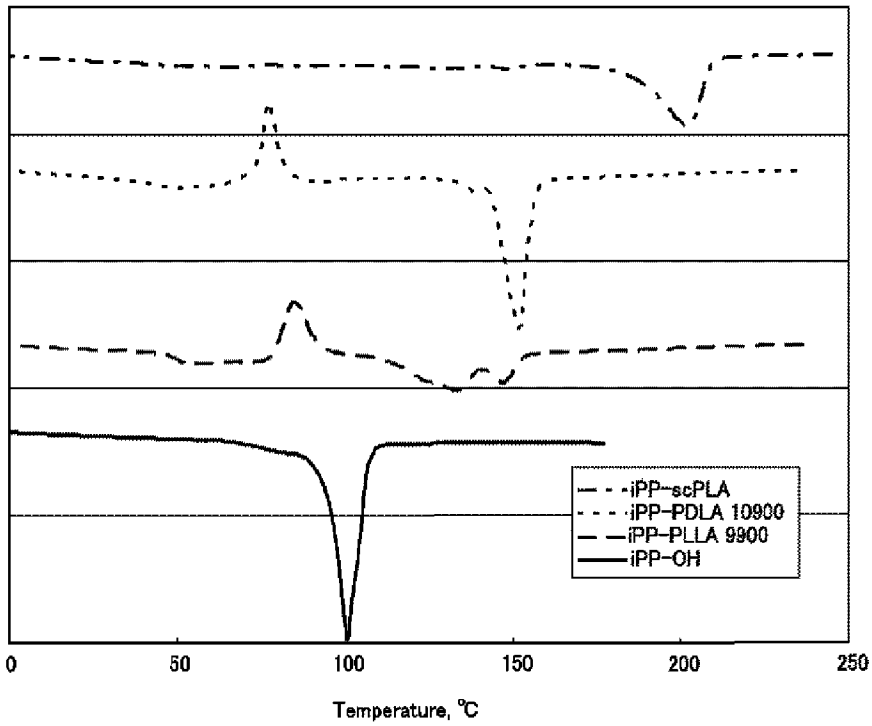
^{1}H NMR spectrum of iPP-OH

[図2]

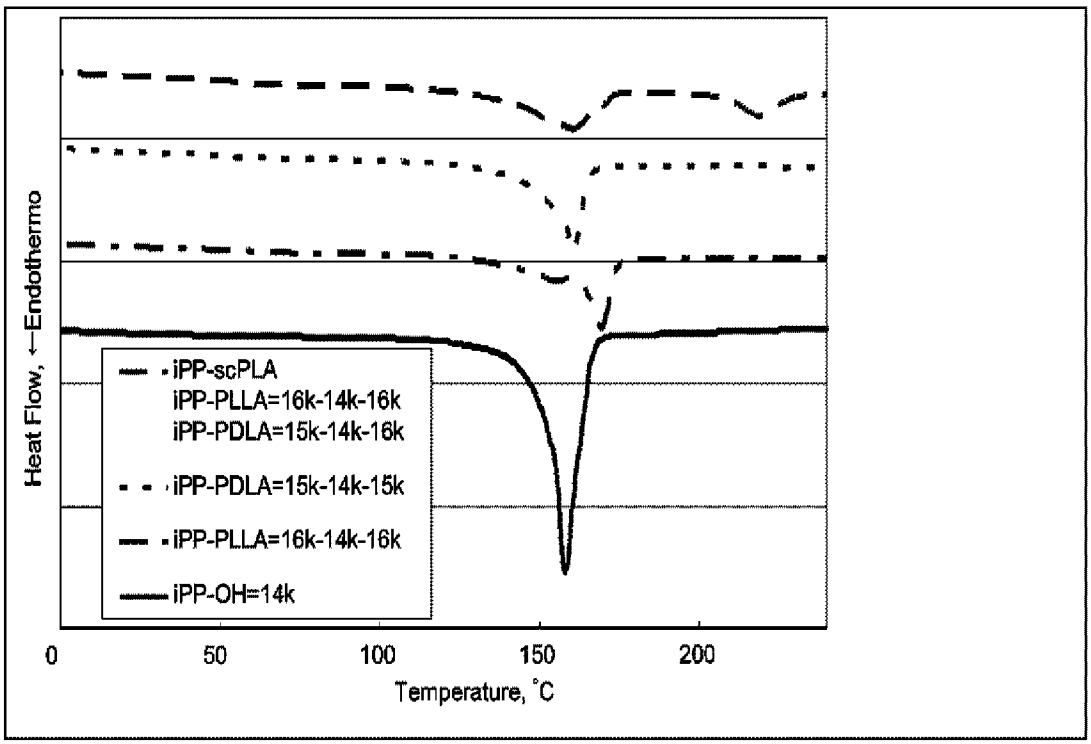


^{1}H NMR spectrum of PLA-iPP-PLA triblockcopolymer.

[図3]


iPP-scPLA
iPP-PDLA 10900
iPP-PLLA 9900
iPP-OH
0
50
100
150
200
250
Temperature, ℃

[図4]


Heat Flow, ←Endothermo
iPP-scPLA
iPP-PLLA=16k-14k-16k
iPP-PDLA=15k-14k-16k
iPP-PDLA=15k-14k-15k
iPP-PLLA=16k-14k-16k
iPP-OH=14k
0
50
100
150
200
Temperature, ˚C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L53/00(2006.01)i, *C08F8/00*(2006.01)i, *C08J3/20*(2006.01)i, *C08L23/26*(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)
C08L53/00, C08F8/00, C08J3/20, C08L23/26, 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 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/107396 A1 (Nihon University, San-ei Kogyo Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2007-177039 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 July 2007 (12.07.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2005/078017 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 August 2005 (25.08.2005), entire text & US 2007/0160861 A1 & EP 1719803 A1	1-5

☒ 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
29 August, 2011 (29.08.11)	06 September, 2011 (06.09.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066926

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-270924 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 October 2001 (02.10.2001), entire text & US 2003/0055179 A1 & EP 1275670 A1 & WO 2001/053369 A1	1-5
A	JP 2002-316954 A (Nihon University, San-ei Kogyo Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６９２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L53/00(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L23/26(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.　C08L53/00, C08F8/00, C08J3/20, C08L23/26, 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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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)

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	WO 2009/107396 A1（学校法人日本大学，株式会社三栄興業）2009.09.03，文献全体（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2007-177039 A（三井化学株式会社）2007.07.12，文献全体（ファミリーなし）	１－５
A	WO 2005/078017 A1（三井化学株式会社）2005.08.25，文献全体 & US 2007/0160861 A1 & EP 1719803 A1	１－５

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０８．２０１１	０６．０９．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４１６７
和田　勇生
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　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	JP 2001-270924 A（三井化学株式会社）2001.10.02，文献全体 & US 2003/0055179 A1 & EP 1275670 A1 & WO 2001/053369 A1	１－５
Ａ	JP 2002-316954 A（学校法人日本大学，株式会社三栄興業） 2002.10.31，文献全体（ファミリーなし）	１－５