

(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12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/248115 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/00 (2006.01) C08K 5/15 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019967

(22) 国際出願日: 2024年5月31日(31.05.2024)

(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 2023-091552 2023年6月2日(02.06.2023) JP
特願 2023-091554 2023年6月2日(02.06.2023) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:佐近 和樹(SAKON Kazuki); 〒3050841
茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会
社クラレ内 Ibaraki (JP). 高井 順矢(TAKAI
Junya); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘
4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 福
原 忠仁(FUKUHARA Tadahito); 〒3050841 茨
城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会
社クラレ内 Ibaraki (JP). 今松 将也(IMAMATSU
Masaya); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が
丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
小西 啓之(KONISHI Hiroyuki); 〒3050841 茨
城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式
会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S
ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: The resin composition contains a block copolymer (I) and a cyclic ester compound (II). The block copolymer (I) comprises: a block structural unit (A) containing a polylactic acid unit (a) as a main component; and a block structural unit (B) for which a main component is a polyester unit (b) that contains a unit derived from an aliphatic diol (b1) and an aliphatic dicarboxylic acid (b2). The content of the cyclic ester compound (II) is 0.01-15 mass% with respect to 100 mass% for the total of the block copolymer (I) and the cyclic ester compound (II).

(57) 要約: ブロック共重合体 (I) と、環状エステル化合物 (II) とを含有する樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体 (I) が、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、脂肪族ジオール (b1) 及び脂肪族ジカルボン酸 (b2) に由来する単位を含有するポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) とを含み、前記ブロック共重合体 (I) と前記環状エステル化合物 (II) の合計 100 質量% に対し、前記環状エステル化合物 (II) の含有量が 0.01~15 質量% である、樹脂組成物。

WO 2024/248115 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、引張特性の低下及び透明性の低下が抑制され、結晶化度及び融点が向上し、耐熱特性に優れる樹脂組成物に関する。また、生分解性、耐熱性、及び透明性バランスに優れる樹脂組成物に関する。

背景技術

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

しかし、ポリ乳酸は、石油系プラスチックと比べると脆く、粘性、柔軟性、耐衝撃性、及び耐熱性等に劣り、さらに加水分解しやすいことが知られている。そのため、ポリ乳酸は、樹脂材料としての使用が制限されることがある。ポリ乳酸の欠点を改良する試みとして、例えば、特定の可塑剤や結晶核剤を利用する技術が検討されている（例えば、特許文献1）。また、特定の炭素数を有するモノマーを用いたポリエステルとポリ乳酸とを共重合する技術が検討されている（例えば、特許文献2）。また、特定の可塑剤や結晶核剤を利用する技術が検討されている（例えば特許文献3）。また、特定のポリエステルとポリ乳酸とを共重合したブロック共重合体とポリ乳酸の組成物を利用する技術が検討されている（例えば、特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-044984号公報

特許文献2：特開平8-157577号公報

特許文献3：特開2018-62573号公報

特許文献4：特開2001-335623号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１～４に記載された技術により、ポリ乳酸の欠点はある程度改善されるものの、十分に満足できるものではなかった。

特に、バイオプラスチック材料からなる最終製品には、汎用性の観点から、広範囲条件での生分解性特性を有しつつ、耐熱性に優れるものや、生分解性特性を有しつつ、耐衝撃性や耐熱性に優れ、さらに透明性に優れるものが望まれる。しかし、耐熱性の向上を目的としてポリ乳酸の結晶化度を向上させた場合、引張特性や透明性が低下する傾向があった。

[0005] そこで本発明は、広範囲条件で生分解性特性を有し、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる樹脂組成物を提供することを課題とする。また、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れる樹脂組成物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

[0006] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは下記本発明を想到し、当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0007] [１] ブロック共重合体（１）と、環状エステル化合物（１１）とを含有する樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体（１）が、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、脂肪族ジオール（b１）及び脂肪族ジカルボン酸（b２）に由来する単位を含有するポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含み、前記ブロック共重合体（１）と前記環状エステル化合物（１１）の合計１００質量％に対し、前記環状エステル化合物（１１）の含有量が０．０１～１５質量％である樹脂組成物。

[２] 前記環状エステル化合物（１１）が、脂肪族ジオール（c１）と脂肪族ジカルボン酸（c２）に由来する構造を含む、上記[１]に記載の樹脂組成物。

〔３〕 前記脂肪族ジオール（ｃ１）及び前記脂肪族ジオール（ｂ１）は同一であり、前記脂肪族ジカルボン酸（ｃ２）及び前記脂肪族ジカルボン酸（ｂ２）は同一である、上記〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕 前記脂肪族ジオール（ｂ１）が、アルキル基を分岐鎖として有する炭素数が４以上の脂肪族ジオールである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕 前記ブロック共重合体（Ⅰ）の数平均分子量が２，０００～２００，０００である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕 前記ブロック構造単位（Ｂ）の数平均分子量が８０，０００未満である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕 前記脂肪族ジカルボン酸（ｂ２）の炭素数が４以上１２以下である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕 前記脂肪族ジオール（ｂ１）の炭素数が９以下である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕 前記脂肪族ジオール（ｂ１）における分岐鎖がメチル基である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１０〕 融点が１１０℃以上１８０℃未満である、上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１１〕 脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）をさらに含み、前記ブロック共重合体（Ⅰ）と前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）と前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）の合計１００質量％に対し、前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）の含有量が０．００５～１０質量％である、上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１２〕 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）が、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種である、上記〔１１〕に記載の樹脂組成物。

〔１３〕 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）が、ポリ乳酸系樹脂である、上記〔１１〕又は〔１２〕に記載の樹脂組成物。

[14] 前記ブロック共重合体 (I) の数平均分子量が 5,000～40,000 である、上記 [1]～[4]、及び [6]～[13] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[15] 前記ブロック構造単位 (B) の数平均分子量が 1,000 以上 300,000 未満である、上記 [1]～[5]、及び [7]～[14] のいずれかに記載の樹脂組成物。

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

[17] 前記ブロック共重合体 (I) のガラス転移温度が -80°C 以上 -45°C 以下である、上記 [1]～[16] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[18] 前記ブロック共重合体 (I) の融点が 110°C 以上 180°C 未満である、上記 [1]～[17] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[19] 前記ブロック構造単位 (A) が、ポリ L-乳酸に由来する構造単位又はポリ D-乳酸に由来する構造単位を含有する、上記 [1]～[18] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[20] 前記ブロック構造単位 (A) と前記ブロック構造単位 (B) の合計 100 質量% に対し、前記ブロック構造単位 (A) が 5 質量% 以上 95 質量% 以下である、上記 [1]～[19] のいずれかに記載の樹脂組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、広範囲条件で生分解性特性を有し、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れる樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施態様の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

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

なお、本明細書において、「XX～YY」との数値範囲の記載がある場合、「XX以上YY以下」を意味する。

本明細書において、「～単位」（ここで「～」は重合体を示す）とは「～に由来する構造単位」を意味する。例えば「ポリ乳酸単位」とは「ポリ乳酸に由来する構造単位」を意味し、「ポリエステル単位」とは「ポリエステルに由来する構造単位」を意味する。

本明細書において、「主鎖」とは、分子中において最も長い分子鎖を意味する。また、「分岐鎖」とは、分子中における主鎖以外の分子鎖を意味する。

本明細書において、「L-乳酸単位」とは、ブロック構造単位（A）における、L-乳酸に由来する構造単位を意味する。なお、ブロック構造単位（A）がラクチドに由来する構造単位を含み、かつ該ラクチドに由来する構造単位中に、L-乳酸に由来する構造単位が含まれる場合、該L-乳酸に相当する部分も、L-乳酸単位に含まれる。

本明細書において、「D-乳酸単位」とは、ブロック構造単位（A）における、D-乳酸に由来する構造単位を意味する。なお、ブロック構造単位（A）がラクチドに由来する構造単位を含み、かつ該ラクチドに由来する構造単位中に、D-乳酸に由来する構造単位が含まれる場合、該D-乳酸に相当する部分も、D-乳酸単位に含まれる。

本明細書において、「ポリDL-乳酸」とは、L-乳酸単位及びD-乳酸単位を含有するポリ乳酸を意味する。ポリDL-乳酸としては、ポリL-乳酸ブロック及びポリD-乳酸ブロックを含むブロック共重合体、L-乳酸単位及びD-乳酸単位をランダムに含むランダム共重合体等が挙げられる。

本明細書において、「DL-乳酸」とは、D-乳酸とL-乳酸との混合物

を意味する。本明細書において、「D Lーラクチド」とは、DーラクチドとLーラクチドとの混合物を意味する。本明細書において、「m e s oーラクチド」とは、Dー乳酸とLー乳酸のそれぞれ1つずつの単位から形成されるラクチドを意味する。

本明細書において、「融点」とは、融解ピーク温度を意味し、融解ピークが複数ある場合には最も高温側に存在する融点ピークにおける融解ピーク温度を意味する。融点は、示差走査熱量計によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0010] [樹脂組成物]

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(1)と、環状エステル化合物(11)とを含有する樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体(1)が、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、脂肪族ジオール(b1)及び脂肪族ジカルボン酸(b2)に由来するポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)とを含む。そして、樹脂組成物は、前記ブロック共重合体(1)と前記環状エステル化合物(11)の合計100質量%に対し、前記環状エステル化合物(11)の含有量が0.01~15質量%である。

本発明者らは、広範囲条件での生分解性特性を有し、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる樹脂組成物について種々検討を行った。その結果、本発明者らは、ブロック構造単位(A)とブロック構造単位(B)とを含む特定のブロック共重合体(1)、及び特定量の環状エステル化合物(11)を含む樹脂組成物が、前述の特性を満たせることを見出した。

[0011] 本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物が、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる理由は定かではなく、様々な要因が複合するが、以下のように推測される。

環状エステル化合物(11)はエステル構造を含むことから、同様にエステル構造を含むブロック共重合体(1)と相容性が高い。それにより、樹脂

組成物の結晶化度が向上した場合においても、引張特性の低下及び透明性の低下が抑制される。また、環状エステル化合物（ⅠⅠ）は、環状であることから、分子的な自由度は低く結晶核剤的な効果、すなわち結晶化度向上や融点向上（耐熱性向上）にも寄与する。上記理由により、第１の実施形態に係る樹脂組成物は、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れるものと推測される。

[0012] 本発明の第２の実施形態に係る樹脂組成物は、前記第１の実施形態に係る樹脂組成物がさらに脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）を含み、前ブロック共重合体（Ⅰ）と前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）と前記脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）の合計１００質量％に対し、前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）の含有量が０．００５～１０質量％である。

本発明者らは、種々検討を行った結果、特定のブロック共重合体（Ⅰ）と、特定量の環状エステル化合物（ⅠⅠ）と、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）とを含有する第２の実施形態に係る樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れることを見出した。

[0013] 本発明の第２の実施形態に係る樹脂組成物が、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れる理由は定かではなく、様々な要因が複合するが、以下の様に推測される。

環状エステル化合物（ⅠⅠ）はエステル構造を含むことから、同様にエステル構造を含むブロック共重合体（Ⅰ）や脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）と相容性が高い。それにより、樹脂組成物の結晶化度が向上した場合においても、透明性低下が抑制される。また、環状エステル化合物（ⅠⅠ）は、環状であることから、分子的な自由度は低く結晶核剤的な効果、すなわち結晶化度向上やガラス転移温度向上（耐熱性向上）にも寄与する。上記理由により、第２の実施形態に係る樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れるものと推測される。

[0014] ＜ブロック共重合体（Ⅰ）＞

ブロック共重合体（Ⅰ）は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック

構造単位（A）と、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）に由来する単位を含有するポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含む。

[0015] 《ブロック構造単位（A）》

〈ポリ乳酸単位（a）〉

ブロック構造単位（A）は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とする。

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

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

[0016] ポリ乳酸単位（a）を構成するポリ乳酸は、乳酸の直接縮合法によって調整してもよく、ラクチドの開環重合法によって調整してもよい。上記乳酸としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、及びDL-乳酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。上記ラクチドとしては、例えば、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、及びmeso-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

また、ポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリDL-乳酸、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを混合することによって得られる分子内ステレオコンプレックス、分子間ステレオコンプレックスポリ乳酸を用いることができる。コスト、原料の入手性、及びブロック共重合体（I）の取り扱い易さの観点から、ポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、及びポリDL-乳酸が好ましく、ポリL-乳酸及びポリD-乳酸がより好ましい。

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

より一層優れた生分解性及び耐加水分解性の観点から、ブロック構造単位（A）は、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位を含有することが好ましい。

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

[0017] 〈ポリ乳酸単位（a）以外の単位（a'）〉

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

単位（a'）を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されないが、二分子間環状エステル、ラクトン等が挙げられる。

二分子間環状エステルを形成する α -ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体等を挙げることができる。ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

ブロック構造単位（A）における、単位（a'）の含有割合は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15

質量%以下、よりさらに好ましくは10質量%以下である。

[0018] 〈ブロック構造単位（A）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、本発明の効果を損なわない限りに制限されない。一方、生産性、生分解性、力学物性、ガラス転移温度、結晶融解エンタルピー等の観点から、ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、さらに好ましくは1,500以上、よりさらに好ましくは3,000以上、よりさらに好ましくは5,000以上、よりさらに好ましくは10,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、さらに好ましくは100,000以下、よりさらに好ましくは50,000以下、よりさらに好ましくは30,000以下、よりさらに好ましくは20,000以下である。すなわちブロック構造単位（A）の数平均分子量は、好ましくは500～200,000、より好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは1,500～100,000、よりさらに好ましくは3,000～50,000、よりさらに好ましくは5,000～30,000、よりさらに好ましくは5,000～20,000、よりさらに好ましくは10,000～20,000である。上記数値範囲内であれば、ブロック共重合体（I）を合成する際の生産性がよい。なお、ブロック共重合体（I）が複数のブロック構造単位（A）を有する場合、ブロック構造単位（A）の数平均分子量とは、全てのブロックの合計を意味する。

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

[0019] ≪ブロック構造単位（B）≫

ブロック構造単位（B）は、ポリエステル単位（b）を主成分とする。

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

ブロック構造単位（B）における、ポリエステル単位（b）の含有割合は

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

ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）に由来する単位を含有する。具体的には、ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）と脂肪族ジカルボン酸（b2）とを反応させて得られるポリエステルに由来する単位を含有する。ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）以外の単量体に由来する単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）以外の単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ポリエステル単位（b）における、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）の総量は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上、100モル%であってもよい。

[0020] 〈脂肪族ジオール（b1）〉

脂肪族ジオール酸（b1）の炭素数は、本発明の効果を損なわない限りに制限されない。なお、上記「炭素数」は、上記アルキル基を成す炭素数を含む脂肪族ジオール（b1）全体の炭素数である。一方、本発明の第1の実施形態において、モノマーの入手性、耐加水分解性、生分解性等の観点から、脂肪族ジオール（b1）の炭素数は、好ましくは4～12、より好ましくは5～10、さらに好ましくは6～9、よりさらに好ましくは6である。また、本発明の第2の実施形態において、優れた耐衝撃性（特に低温での耐衝撃性）を発揮する観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上であり、より一層優れた生分解性を発揮する観点から、好ましくは30以下、より好ましくは18以下、さらに好ましくは9以下で

ある。すなわち、本発明の第2の実施形態において、脂肪族ジオール（b1）の炭素数は、好ましくは4～30、より好ましくは5～18、さらに好ましくは6～9である。

[0021] 脂肪族ジオール（b1）が、アルキル基を分岐鎖として有すると、ブロック構造単位（B）が柔軟になり、ブロック共重合体（I）は優れた引張特性、生分解性、及び耐衝撃性を発揮し、耐加水分解性が向上する。よって、脂肪族ジオール（b1）は、アルキル基を分岐鎖として有することが好ましく、アルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールであることがより好ましい。

ここで、脂肪族ジオール（b1）における「分岐鎖」とは、脂肪族ジオール（b1）における「主鎖」から枝分かれしている部分構造を指し、その末端に水酸基は結合していない。

[0022] また、脂肪族ジオール（b1）が、アルキル基を分岐鎖として有すると、ブロック構造単位（B）が非晶性ポリマーになり易くなるため、ブロック構造単位（B）が生分解する際に、微生物がポリマー構造へ入り込み易くなり、広範囲条件で生分解性を有し易くなると考えられる。一方、ブロック構造単位（B）が非晶性ポリマーでない場合、生分解する際に微生物がポリマー構造に入り込みにくくなると考えられる。しかしながら、非晶性ポリマーであることは生分解性に影響を及ぼす一つの要因でしかない。微生物が非晶性構造を餌として認識するかどうか、酵素や微生物が近づきやすいか、主鎖の立体障害、融点、結晶化度等の様々な要因が複合して生分解及び加水分解すると考えられるためである。よって、非晶性ポリマーを含むブロック共重合体（I）を含む樹脂組成物であれば、良好な生分解性を有するというわけではない。

[0023] 脂肪族ジオール（b1）において、分岐鎖の数は、好ましくは1つ又は2つ、より好ましくは1つである。また、分岐鎖は、好ましくはメチル基、エチル基、及びプロピル基、より好ましくはメチル基及びエチル基、さらに好ましくはメチル基である。また、脂肪族ジオール（b1）が分岐鎖を複数有

する場合、それぞれの分岐鎖は同一であってもよく、異なってもよい。

ジカルボン酸と反応しやすく、トリブロック共重合体を容易に製造できる観点、並びに生分解性及び耐加水分解性により一層優れる観点から、脂肪族ジオール（b 1）は、主鎖の両末端に水酸基を有することが好ましい。

[0024] 脂肪族ジオール（b 1）は、例えば、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 3-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等が挙げられる。脂肪族ジオール（b 1）は、好ましくは2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールであり、より好ましくは3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。

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

[0025] 〈脂肪族ジカルボン酸（b 2）〉

脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数は、本発明の効果を損なわない限りに制限されない。一方、本発明の第1の実施形態において、生産性、耐加水分解性、生分解性等の観点から、脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数は、好ましくは4～12、より好ましくは5～10、さらに好ましくは6～8である。また、本発明の第2の実施形態において、優れた耐衝撃性（特に低温

での耐衝撃性)を発揮する等観点から、脂肪族ジカルボン酸(b2)の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上であり、より一層優れた生分解性を発揮する観点から、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。すなわち、本発明の第2の実施形態において、脂肪族ジカルボン酸(b2)の炭素数は、好ましくは4~12、より好ましくは5~10、さらに好ましくは6~8である。

[0026] 脂肪族ジカルボン酸(b2)は、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、デカンジカルボン酸等が挙げられる。好ましくはコハク酸、アジピン酸、及びセバシン酸であり、より好ましくはアジピン酸である。

脂肪族ジカルボン酸(b2)は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0027] <ポリエステル単位(b)における芳香族カルボン酸単位の含有割合>

ポリエステル単位(b)における芳香族カルボン酸単位の含有割合は、好ましくは20質量%以下である。当該含有量が20質量%以下であると、生分解性が向上する。

ここで、芳香族カルボン酸単位は、ヘテロ原子を含有するヘテロ芳香族カルボン酸単位も含まれる。芳香族カルボン酸単位は、ヘテロ原子を含有するヘテロ芳香族カルボン酸単位及びヘテロ原子を含有しないヘテロ芳香族カルボン酸単位的一方又は双方を含んでもよく、ヘテロ原子を含有しないヘテロ芳香族カルボン酸単位のみ含んでもよい。

当該観点から、ポリエステル単位(b)における芳香族カルボン酸単位の含有割合は、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、よりさらに好ましくは5質量%以下、よりさらに好ましくは1質量%以下であり、ポリエステル単位(b)は芳香族カルボン酸単位を含まなくてもよい。

[0028] <脂肪族ジオール(b1)と脂肪族ジカルボン酸(b2)の好ましい組み

合わせ〉

より一層優れた生分解性、耐加水分解性、引張特性、耐衝撃性、及び耐熱性等を発揮できる観点から、2-メチル-1, 3-プロパンジオールとコハク酸の組合せ、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとコハク酸の組合せ、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールとコハク酸の組合せ、2-メチル-1, 3-プロパンジオールとアジピン酸の組合せ、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せ、及び2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せが好ましい実施形態の一例であり、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとコハク酸の組合せ、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールとコハク酸の組合せ、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せ、及び2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せがより好ましい実施形態の一例であり、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の組合せがさらに好ましい実施形態の一例である。

[0029] 〈脂肪族ジオール (b 1) と脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の割合〉

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

[0030] 〈ポリエステル単位 (b) 以外の単位 (b') 〉

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

単位 (b') を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されないが、ポリアミド、ポリウレタン等が挙げられる。

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

[0031] 〈ブロック構造単位（B）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、本発明の効果を損なわない限りに制限されない。本発明の第1の実施形態において、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、生産性の観点から好ましくは200,000未満、より好ましくは100,000未満、さらに好ましくは80,000未満、よりさらに好ましくは50,000未満であり、融点及び引張特性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは4,000以上、さらに好ましくは8,000以上、よりさらに好ましくは10,000以上である。すなわち、本発明の第1の実施形態において、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは1,000以上200,000未満、より好ましくは4,000以上100,000未満、さらに好ましくは8,000以上80,000未満、よりさらに好ましくは10,000以上50,000未満である。

本発明の第2の実施形態において、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、生産性の観点から、好ましくは300,000未満、より好ましくは100,000未満、さらに好ましくは80,000未満、よりさらに好ましくは50,000未満であり、ガラス転移温度、結晶融解エンタルピー等の観点から、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは1,000以上、より好ましくは4,000以上、さらに好ましくは8,000以上、よりさらに好ましくは10,000以上、よりさらに好ましくは20,000以上である。すなわち、本発明の第2の実施形態において、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは1,000以上300,000未満、より好ましくは4,000以上100,000未満、さらに好ましくは8,000以上80,000未満、よりさらに好ましくは10,000以上50,000未満、よりさらに好ましくは20,000以上50,000未満である。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、後述するブロック共重合体（I）の数平

均分子量と、ブロック構造単位（B）の質量含有率から求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0032] <ブロック共重合体（I）構造単位割合>

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

上記ブロック構造単位（A）の割合が、5質量%以上であれば、樹脂組成物の耐熱性がより一層優れる傾向にある。また、上記ブロック構造単位（A）の割合が、95質量%以下であれば、樹脂組成物の引張特性及び生分解性がより一層優れる傾向にあり、引張特性によりさらに一層優れる。

耐熱性の観点から、上記ブロック構造単位（A）の割合は、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。また、生分解性及び引張特性の観点から、上記ブロック構造単位（A）の割合は、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下、よりさらに好ましくは70質量%以下、よりさらに好ましくは60質量%以下である。

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

[0033] また、ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計は、好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。また、ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0034] ブロック共重合体（I）は、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

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

ブロック共重合体（I）における、ブロック構造単位（A）及びブロック

構造単位（B）以外の単位の含有割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0035] 《ブロック共重合体（I）の数平均分子量》

本発明の第1の実施形態において、耐熱性及び引張特性の観点から、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは2,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは10,000以上、よりさらに好ましくは20,000以上である。

また、本発明の第1の実施形態において、樹脂組成物の加工性及びブロック共重合体（I）の生産性の観点から、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは450,000以下、より好ましくは350,000以下、さらに好ましくは250,000以下、よりさらに好ましくは200,000以下、よりさらに好ましくは150,000以下であり、100,000以下であってもよい。

すなわち、本発明の第1の実施形態において、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは2,000～450,000、より好ましくは2,000～400,000、さらに好ましくは2,000～350,000、よりさらに好ましくは2,000～250,000、よりさらに好ましくは2,000～200,000、よりさらに好ましくは5,000～150,000、よりさらに好ましくは10,000～100,000、よりさらに好ましくは20,000～100,000である。

[0036] 本発明の第2の実施形態において、耐熱性の観点から、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上、よりさらに好ましくは20,000以上であり、製造容易性、及び加工性の観点から、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは400,000以下、より好ましくは200,000以下、さらに好ましくは100,000以下である。

すなわち、本発明の第2の実施形態において、ブロック共重合体（I）の数平均分子量は、好ましくは5,000～400,000、より好ましくは

10,000~200,000、さらに好ましくは15,000~100,000である。

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

[0037] 《ブロック共重合体(Ⅰ)の結合形式》

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

[0038] 《ブロック共重合体(Ⅰ)の融点》

ブロック共重合体(Ⅰ)の融点は、110℃以上180℃未満であることが好ましい。

ブロック共重合体(Ⅰ)の融点が110℃以上であると、ブロック共重合体(Ⅰ)のガラス転移温度以上の温度でも軟化し難く、樹脂組成物は耐熱性に優れたものとなる。また、ブロック共重合体(Ⅰ)の融点が180℃未満であると、融点が高くなり過ぎず、例えば、溶融加工がし易くなる等、加工性に優れる。そのため、ブロック共重合体(Ⅰ)の融点は、好ましくは115℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは125℃以上であり、そして、好ましくは175℃以下、より好ましくは170℃以下、さらに好ましくは160℃以下、よりさらに好ましくは155℃以下である。すなわち、ブロック共重合体(Ⅰ)の融点は、好ましくは115℃以上175℃以下、より好ましくは115℃以上170℃以下、さらに好ましくは120℃以上160℃以下、よりさらに好ましくは125℃以上155℃以下である。

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

[0039] 《ブロック共重合体（１）のガラス転移温度》

本発明の一態様において、ブロック共重合体（１）のガラス転移温度は、好ましくは -80°C 以上 15°C 以下であり、より好ましくは -80°C 以上 -10°C 以下、さらに好ましくは -80°C 以上 -15°C 以下である。上記数値範囲内であれば、樹脂組成物は、柔軟性や耐衝撃性に優れる傾向にある。

低温での耐衝撃性の観点から、ブロック共重合体（１）のガラス転移温度は、好ましくは -20°C 以下、より好ましくは -25°C 以下、さらに好ましくは -30°C 以下であり、 -35°C 以下であってもよく、 -45°C 以下であってもよい。

ブロック共重合体（１）のガラス転移温度は -80°C 以上であることが好ましく、下限値は低い方が好ましいが、例えば、 -70°C 以上であってもよく、 -60°C 以上であってもよく、 -50°C 以上であってもよい。

本発明の他の態様において、ブロック共重合体（１）のガラス転移温度は、好ましくは -80°C 以上 -20°C 以下、より好ましくは -80°C 以上 -25°C 以下、さらに好ましくは -80°C 以上 -30°C 以下、よりさらに好ましくは -80°C 以上 -35°C 以下、よりさらに好ましくは -80°C 以上 -45°C 以下である。

本発明のさらに他の態様において、ブロック共重合体（１）のガラス転移温度は、好ましくは -70°C 以上 -20°C 以下、より好ましくは -70°C 以上 -30°C 以下である。

[0040] 本発明の他の態様において、 -60°C 以上 -10°C 以下であってもよく、 -60°C 以上 -20°C 以下であってもよく、 -60°C 以上 -30°C 以下であってもよく、 -50°C 以上 -30°C 以下であってもよく、 -50°C 以上 -35°C 以下であってもよく、 -50°C 以上 -45°C 以下であってもよい。

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

[0041] ＜ブロック共重合体（１）の製造方法＞

ブロック共重合体（１）の製造方法は、公知の製造方法を採用することが

できる。

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

上記ポリエステルは、公知の方法で合成することができる。例えば、脂肪族ジオール (b 1) と脂肪族ジカルボン酸 (b 2) とを、エステル化触媒 (例えば、オクチル酸スズ、塩化スズ、酸化スズ) を用いて反応させ、ポリエステルを合成することができる。

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

[0042] (2) また、ブロック共重合体 (1) の公知の製造方法は、例えば、ポリ乳酸単位 (a) を構成するポリ乳酸と、ポリエステル単位 (b) を構成するポリエステルとを、それぞれ合成し、当該ポリ乳酸と当該ポリエステルとを反応させる方法であってもよい。

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

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

[0043] <環状エステル化合物 (11)>

環状エステル化合物 (11) は特に限定されるものではなく、 α -ヒドロキシカルボン酸、 γ -ヒドロキシカルボン酸、3-ヒドロキシカルボン酸等の二分子間環状エステル等のヒドロキシカルボン酸の環化物であってもよく、ラクトン等のアルコールとカルボン酸の縮合環化物であってもよく、その

他のエステル構造を有する環状化合物であってもよい。

二分子間環状エステルを形成する α -ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、L-及び/またはD-乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体等を挙げることができる。

ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

その他のエステル構造を有する環状化合物としては、例えば、トリメチレンカーボネート等のジオキサノン等を挙げることができる。環状エステルは、不斉炭素を有する場合、D体、L体、及びラセミ体のいずれでもよい。

これらの環状エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0044] 環状エステル化合物(11)は、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスにより優れる樹脂組成物とする観点、並びに生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスにより優れる樹脂組成物とする観点から、脂肪族ジオール(c1)と脂肪族ジカルボン酸(c2)に由来する構造を含むことが好ましく、すなわち脂肪族ジオール(c1)と脂肪族ジカルボン酸(c2)とを反応させて得られる環状エステル化合物であることが好ましい。

[0045] 脂肪族ジオール(c1)は、特に限定されるものではないが、例えば、上記脂肪族ジオール(b1)と同様のものが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸(c2)は、特に限定されるものではないが、例えば、上記脂肪族ジカルボン酸(b2)と同様のものが挙げられる。

脂肪族ジオール(c1)及び脂肪族ジカルボン酸(c2)に由来する構造を含む環状エステル化合物(11)の具体例としては、例えば、前述した脂

肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）とを反応させて得られる環状エステル化合物等が挙げられる。

脂肪族ジオール（c 1）と脂肪族ジカルボン酸（c 2）の好ましい組み合わせは、上記脂肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）の好ましい組み合わせと同様である。

脂肪族ジオール（c 1）及び脂肪族ジカルボン酸（c 2）に由来する構造を含む環状エステル化合物（11）は、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスにより優れる樹脂組成物とする観点から、3－メチルー1，5－ペンタンジオール及びアジピン酸を反応させて得られる環状エステル化合物であることが好ましい。

また、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスにより優れる樹脂組成物とする観点から、脂肪族ジオール（c 1）及び脂肪族ジオール（b 1）は同一であり、脂肪族ジカルボン酸（c 2）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）は同一であることが好ましい。

[0046] 環状エステル化合物（11）の製造方法は特に限定されるものではないが、ヒドロキシカルボン酸やアルコールとカルボン酸を原料とした公知の縮合反応により製造することができる。

[0047] <脂肪族ポリエステル系樹脂（111）>

本実施形態において、脂肪族ポリエステル系樹脂（111）は、環境保護の観点から、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

脂肪族ポリエステル系樹脂（111）としては、例えば、ポリ乳酸（PLA）、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ（カプロラクトン／ブチレンサクシネート）（PCLBS）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリ（ブチレンサクシネート／アジペート）（PBSA）、ポリ（ブチレンサクシネート／カーボネート）（PEC）、ポリ（エチレンテレフタレート／サクシネート）（PETS）、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）（PBAT）、ポリ（テトラメチレンアジペート／テレフタレート）（PT

MT)、ポリエチレンサクシネート(PES)、ポリグリコール酸(PGA)、ポリエチレンフラノエート(PEF)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)〔例えば、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリヒドロキシブチレートバリレート(PHBV)等〕、及びこれらを含む共重合体が挙げられる。

脂肪族ポリエステル系樹脂(111)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] 脂肪族ポリエステル系樹脂(111)は、より一層優れた耐熱性、引張特性、及び生分解性を発揮する観点から、PLA、PBS、PBSA、PBATが好ましく、PLA及びその共重合体、すなわちポリ乳酸系樹脂がより好ましい。

[0049] 脂肪族ポリエステル系樹脂(111)の融点は、より一層優れた耐熱性を発揮する観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは130℃以上、よりさらに好ましくは140℃以上、よりさらに好ましくは155℃以上、よりさらに好ましくは170℃以上である。また、脂肪族ポリエステル系樹脂(111)の融点は、成形性の観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは270℃以下、さらに好ましくは240℃以下、よりさらに好ましくは220℃以下、よりさらに好ましくは200℃以下である。

[0050] 脂肪族ポリエステル系樹脂(111)としてポリ乳酸系樹脂を用いる場合、ポリ乳酸系樹脂としては、例えば、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸との共重合体、DL-乳酸のホモポリマー、DL-乳酸とL-乳酸との共重合体、DL-乳酸とD-乳酸との共重合体、及び乳酸の環状2量体であるラクチドの重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

また、ポリ乳酸系樹脂は、乳酸と、乳酸以外の他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、及び芳香族ジカルボン酸等との共重合体であってもよい。上記共重合体は、乳酸に由来する構造単位を

、70モル%以上含有することが好ましく、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

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

ポリ乳酸系樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] ポリ乳酸系樹脂は市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、ネイチャーワークス社製「商品名INGEOシリーズ」、TOTAL CORBION社製「商品名Luminyシリーズ」、Zhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd製「Revode」シリーズ、SUPLA Material Technology Co., Ltd製「商品名SUPLA」が挙げられる。

[0052] ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、耐熱性の観点から、好ましくは50,000以上、より好ましくは100,000以上、さらに好ましくは150,000以上であり、成形加工性及びブロック共重合体(1)との相容性の観点から、好ましくは600,000以下、より好ましくは550,000以下、さらに好ましくは500,000以下である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは50,000～600,000、より好ましくは100,000～550,000、さらに好ましくは150,000～500,000である。

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

[0053] <含有割合>

《第1の実施形態》

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(1)と環状エステル化合物(11)の合計100質量%に対し、ブロック共重合体

(I) を、好ましくは85質量%以上100質量%未満、より好ましくは90質量%以上100質量%未満、さらに好ましくは92質量%以上100質量%未満、よりさらに好ましくは96質量%以上100質量%未満、よりさらに好ましくは98質量%以上100質量%未満、よりさらに好ましくは98質量%以上100質量%未満含有する。上記含有割合であれば、耐熱性、引張特性、及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0054] 本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)の合計100質量%に対し、環状エステル化合物(II)を0.01～15質量%含有する。結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる樹脂組成物とする観点から、第1の実施形態に係る樹脂組成物におけるブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)の合計100質量%に対する環状エステル化合物(II)の含有量は、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.04質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、よりさらに好ましくは0.2質量%以上、よりさらに好ましくは0.3質量%以上であり、好ましくは12質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下、よりさらに好ましくは3質量%以下、よりさらに好ましくは1質量%以下である。環状エステル化合物(II)の含有量は、ガスクロマトグラフィーによって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。すなわち、第1の実施形態に係る樹脂組成物におけるブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)の合計100質量%に対する環状エステル化合物(II)の含有量は、好ましくは0.02質量%以上12質量%以下、より好ましくは0.04質量%以上8質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以上4質量%以下、よりさらに好ましくは0.2質量%以上3質量%以下、よりさらに好ましくは0.3質量%以上1質量%以下である。

[0055] 本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)の合計100質量%に対し、ブロック構造単位(A)を、好ましくは4～95質量%、より好ましくは8～80質量%、さ

らに好ましくは12～70質量%、よりさらに好ましくは17～60質量%含有する。上記含有割合であれば、耐熱性及び引張特性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0056] 本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(ⅠⅠ)の合計100質量%に対し、ブロック構造単位(B)を、好ましくは4～95質量%、より好ましくは8～80質量%、さらに好ましくは12～70質量%、よりさらに好ましくは17～60質量%含有する。上記含有割合であれば、耐熱性及び引張特性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0057] 本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物における、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(ⅠⅠ)の合計含有割合は、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上である。第1の実施形態に係る樹脂組成物における、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(ⅠⅠ)の合計含有割合は、100質量%以下であってもよい。上記含有割合であれば、本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0058] ≪第2の実施形態≫

本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(ⅠⅠ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)の合計100質量%に対し、ブロック共重合体(Ⅰ)を、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは1～40質量%、さらに好ましくは1.5～30質量%、よりさらに好ましくは2～20質量%含有する。上記含有割合であれば、生分解性、耐熱性、及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0059] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)の合計100質量%に対し、ブロック共重合体(Ⅰ)を、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは1～4

0質量%、さらに好ましくは1.5～30質量%、よりさらに好ましくは2～20質量%含有する。上記含有割合であれば、生分解性、耐熱性、及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0060] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスにより優れる樹脂組成物とする観点から、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(Ⅱ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)の合計100質量%に対し、環状エステル化合物(Ⅱ)を、好ましくは0.005～10質量%、より好ましくは0.01～10質量%、さらに好ましくは0.015～5質量%、よりさらに好ましくは0.025～3質量%、よりさらに好ましくは0.03～2質量%含有する。

なお、環状エステル化合物(Ⅱ)の含有量は、ガスクロマトグラフィーによって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0061] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(Ⅱ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)の合計100質量%に対し、脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)を、好ましくは50～99.5質量%、より好ましくは60～99質量%、さらに好ましくは70～98.5質量%、よりさらに好ましくは80～98質量%含有する。上記含有割合であれば、生分解性、耐熱性及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0062] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)の合計100質量%に対し、脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)を、好ましくは50～99.5質量%、より好ましくは60～99質量%、さらに好ましくは70～98.5質量%、よりさらに好ましくは80～98質量%含有する。上記含有割合であれば、生分解性、耐熱性及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0063] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体(Ⅰ)と環状エステル化合物(Ⅱ)と脂肪族ポリエステル系樹脂(Ⅲ)の合計

100質量%に対し、ブロック構造単位（A）を、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.3～30質量%、さらに好ましくは0.5～25質量%、よりさらに好ましくは1～15質量%含有する。上記含有割合であれば、耐熱性及び透明性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0064] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、ブロック共重合体（I）と環状エステル化合物（II）と脂肪族ポリエステル系樹脂（III）の合計100質量%に対し、ブロック構造単位（B）を、好ましくは0.2～40質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%、よりさらに好ましくは1.5～15質量%含有する。上記含有割合であれば、生分解性及び耐熱性により一層優れた樹脂組成物とすることができる。

[0065] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物における、ブロック共重合体（I）と環状エステル化合物（II）と脂肪族ポリエステル系樹脂（III）の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上である。本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物における、ブロック共重合体（I）と環状エステル化合物（II）と脂肪族ポリエステル系樹脂（III）の合計含有量は、100質量%以下であってもよい。上記含有割合であれば、本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0066] <その他の成分>

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物には、ブロック共重合体（I）及び環状エステル化合物（II）以外に、可塑剤、ブロック共重合体（I）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（III）以外の樹脂、添加剤等を含有させてもよい。また、本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物には、ブロック共重合体（I）、環状エステル化合物（II）、及び脂肪族ポリエステル系樹脂（III）以外に、可塑剤、ブロック共重合体（I）及び脂肪族ポリエ

ステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）以外の樹脂、添加剤等を含有させてもよい。

[0067] 《可塑剤》

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

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

[0068] 《ブロック共重合体（Ⅰ）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）以外の樹脂》

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

上記ブロック共重合体（Ⅰ）及び脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）以外の樹脂を用いる場合、樹脂組成物中の該樹脂の含有量は、樹脂組成物の所望する物性に応じて適宜決めればよい。

[0069] 《添加剤》

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

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

[0070] <樹脂組成物の結晶融解エンタルピー>

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の結晶融解エンタルピーは、耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)の結晶融解エンタルピーより高いことが好ましい。ブロック共重合体(1)の結晶融解エンタルピー($\Delta H_m 1$)に対する本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の結晶融解エンタルピー($\Delta H_m 2$)の上昇率($(\Delta H_m 2 / \Delta H_m 1) \times 100 - 100$ (%))は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは2.0%以上、よりさらに好ましくは5.0%以上、よりさらに好ましくは10.0%以上である。前記上昇率の上限特に制限はなく、500%以下であってもよく、300%以下であってもよく、200%以下であってもよく、100%以下であってもよく、50%以下であってもよく、20%以下であってもよい。

[0071] 本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物の結晶融解エンタルピーは、耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)との混合物(比較対象である樹脂組成物に含まれるブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)と同じ比率で、ブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)を混合したもの)の結晶融解エンタルピーより高いことが好ましい。前記混合物の結晶融解エンタルピー($\Delta H_m 1$)に対する本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物の結晶融解エンタルピー($\Delta H_m 2$)の上昇率($(\Delta H_m 2 / \Delta H_m 1) \times 100 - 100$ (%))は、好ましくは0.2%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1.0%以上、よりさらに好ましくは3.0%以上、よりさらに好ましくは5.0%以上である。前記上昇率の上限は特に制限はなく、300%以下であってもよく、200%以下であってもよく、100%以下であってもよく、50%以下であってもよく、20%以下であってもよく、10%以下であってもよい。

樹脂組成物の結晶融解エンタルピーは、示差走査熱量計によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0072] <樹脂組成物の融点>

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の融点は、耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)の融点に比べて、好ましくは0.1℃以上、より好ましくは0.3℃以上、さらに好ましくは0.5℃以上、よりさらに好ましくは0.8℃以上、よりさらに好ましくは1.0℃以上、よりさらに好ましくは1.5℃以上、よりさらに好ましくは2.0℃以上高い温度である。

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の融点と、ブロック共重合体(1)の融点との差の上限は特に制限はなく、70℃以下であってもよく、50℃以下であってもよく、30℃以下であってもよく、10℃以下であってもよく、5℃以下であってもよい。

樹脂組成物の融点は、示差走査熱量計によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0073] <樹脂組成物のガラス転移温度>

本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物のガラス転移温度は、脂肪族ポリエステル系樹脂(111)がポリ乳酸系樹脂である場合、耐熱性の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上、さらに好ましくは58℃以上、よりさらに好ましくは59℃以上、よりさらに好ましくは60℃以上であり、加工性の観点から、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下である。また、耐熱性の観点から、ブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)との混合物(比較対象である樹脂組成物に含まれるブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)と同じ比率で、ブロック共重合体(1)と脂肪族ポリエステル(111)を混合したもの)のガラス転移温度に比べて、好ましくは0.1℃以上、より好ましくは0.3℃以上、さらに好ましくは0.5℃以上、よりさらに好ましくは1.0℃以上高い温度である。

本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物のガラス転移温度と、ブロック

共重合体（１）のガラス転移温度との差の上限は特に制限はなく、５０℃以下であってもよく、３０℃以下であってもよく、１０℃以下であってもよく、５℃以下であってもよく、３℃以下であってもよい。

樹脂組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量計によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0074] ＜樹脂組成物の破断伸び＞

下記式（１）により求められる、本発明の第１の実施形態に係る樹脂組成物の破断伸び維持率は、成形性の観点から、好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上、さらに好ましくは９７％以上、よりさらに好ましくは９９％以上、よりさらに好ましくは１００％以上であり、上限は特に制限はなく、３０００％以下であってもよく、２０００％以下であってもよく、１０００％以下であってもよく、５００％以下であってもよく、３００％以下であってもよく、２００％以下であってもよく、１５０％以下であってもよく、１２０％以下であってもよい。

本発明の第１の実施形態に係る樹脂組成物の破断伸び（Ｔ２）／ブロック共重合体（１）の破断伸び（Ｔ１）×１００（％） （１）

なお、本明細書において、「破断伸び」とは、樹脂組成物、又はブロック共重合体（１）を用いて、１４０℃、４０ｋＮ、１ｍｉｎにて、厚さが１００μｍのプレスシートを作製し、そのプレスシートを１１０℃で３時間アニールした後、ダンベル状３号型に打抜いて試験片を作製した後、該試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ７１６１－１：２０１４に準拠して、引張速度５ｍｍ／分にて測定することによって得られるものであり、実施例に記載の方法により測定できる。

[0075] ≪樹脂組成物のヘーズ変化率≫

ブロック共重合体（１）のヘーズ（絶対値）に対する本発明の第１の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ（絶対値）の変化率（％）は、視認性の観点から、好ましくは９９％以下、より好ましくは９７％以下、さらに好ましくは９５％以下、よりさらに好ましくは９０％以下、よりさらに好ましくは８

５％以下である。下限は特に制限はなく、０．１％以上であってもよく、より好ましくは１％以上であってもよく、さらに好ましくは１０％以上であってもよく、さらに好ましくは５０％以上であってもよく、さらに好ましくは８０％以上であってもよい。

なお、本明細書において、ブロック共重合体（１）のヘーズ（絶対値）に対する本発明の第１の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ（絶対値）の変化率（％）とは、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）の方法により測定及び算出したものである。

（ｉ）第１の実施形態に係る樹脂組成物を用いて、１４０℃、４０ｋＮ、１ｍｉｎにて、厚さが１２５μｍのプレスシートを作製し、測定用シート（ｓ２）を得る。また、ブロック共重合体（１）についても、同様の方法により測定用シート（ｓ１）を得る。

（ｉｉ）得られた測定用シート（ｓ１）及び（ｓ２）のヘーズを、ヘーズメーター「ＨＺ－１」（スガ試験機株式会社製）を用いてＪＩＳ Ｋ ７ １ ３ ６：２ ０ ０ ０に準拠してそれぞれ測定する。

（ｉｉｉ）得られた測定用シート（ｓ１）のヘーズ（測定用シート（Ｓ１））及び測定用シート（ｓ２）のヘーズ（測定用シート（Ｓ２））を用いて、下記式（２）からブロック共重合体（１）のヘーズ（絶対値）（測定用シート（Ｓ１））に対する本発明の第１の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ（絶対値）（測定用シート（Ｓ２））の変化率（％）を求める。

$$\left(\frac{\text{測定用シート（Ｓ２）}}{\text{測定用シート（Ｓ１）}} \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

ブロック共重合体（１）と脂肪族ポリエステル（１１１）との混合物（比較対象である本発明の第２の実施形態に係る樹脂組成物に含まれるブロック共重合体（１）と脂肪族ポリエステル（１１１）と同じ比率で、ブロック共重合体（１）と脂肪族ポリエステル（１１１）を混合したもの）のヘーズ（絶対値）に対する本発明の第２の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ（絶対値）の変化率（％）は、視認性の観点から、好ましくは９９％以下、より好

ましくは97%以下、さらに好ましくは95%以下、よりさらに好ましくは90%以下、よりさらに好ましくは85%以下である。下限は特に制限はなく、0.1%以上であってもよく、1%以上であってもよく、10%以上であってもよく、50%以上であってもよく、80%以上であってもよい。

なお、本明細書において、ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル(ⅠⅠⅠ)との混合物のヘーズ(絶対値)に対する本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ(絶対値)の変化率(%)とは、下記(i v)～(v i)の方法により測定及び算出したものである。

(i v)第2の実施形態に係る樹脂組成物を、減圧熱プレス装置(株式会社井元製作所製「IMC-183B」)を用い、油回転ポンプを使用して0.1 MPa Gまで減圧し、200℃で5分予熱後、40 kNで1分プレスする。その後、水流冷却を備えた冷却プレス装置にて20 kgf/cm²で1分プレスし、厚みが0.125 mmのプレス板を作製する。得られたプレス板から50×50 mmの正方形片を切り出し、110℃恒温槽にて3時間結晶化处理して、測定用シート(s 2')を得る。ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル(ⅠⅠⅠ)との混合物(比較対象である本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物に含まれるブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル(ⅠⅠⅠ)と同じ比率で、ブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル(ⅠⅠⅠ)を混合したもの)についても、同様の方法により測定用シート(s 1')を得る。

(v)得られた測定用シート(s 1')及び(s 2')のヘーズを、日本電色工業株式会社製「Spectral Haze Meter SH7000」、光源D65)を使用し、JIS-K7136:2000に準拠してそれぞれ測定する。

(v i)得られた測定用シート(s 1')のヘーズ(測定用シート(S 1'))及び測定用シート(s 2')のヘーズ(測定用シート(S 2'))を用いて、下記式(3)からブロック共重合体(Ⅰ)と脂肪族ポリエステル(ⅠⅠⅠ)との混合物(比較対象である本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物

に含まれるブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル（ⅠⅠⅠ）と同じ比率で、ブロック共重合体（Ⅰ）と脂肪族ポリエステル（ⅠⅠⅠ）を混合したもの）のヘーズ（絶対値）（測定用シート（S 1'））に対する本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ（絶対値）（測定用シート（S 2'））の変化率（％）を求める。

$$\left(\text{測定用シート（S 2'）} / \text{測定用シート（S 1'）} \right) \times 100 (\%)$$

（3）

ヘーズは、具体的には、実施例に記載の方法により測定できる。

[0076] [樹脂組成物の製造方法]

本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、ブロック共重合体（Ⅰ）、環状エステル化合物（ⅠⅠ）、及び必要に応じて添加剤を均一に混合すればよい。

また、本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、ブロック共重合体（Ⅰ）、環状エステル化合物（ⅠⅠ）、脂肪族ポリエステル系樹脂（ⅠⅠⅠ）、及び必要に応じて添加剤を均一に混合すればよい。

第1の実施形態及び第2の実施形態において、環状エステル化合物（ⅠⅠ）は、ブロック共重合体（Ⅰ）の合成中に同時に合成し、ブロック共重合体（Ⅰ）と混合してもよい。

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

また、溶融混練する前にプレブレンドしてもよい。プレブレンドする方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混合機を用いる方法が挙げられる。溶融混練時の温度は、ブロック共重合体（Ⅰ）及び環状エステル化合物（ⅠⅠ）の融点と分解温度を考慮し、好ましくは14

0～220℃の範囲で任意に選択することができる。

実施例

[0077] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0078] 実施例及び比較例で使用した化合物は以下のとおりである。

3-メチルー1, 5-ペンタンジオール（株式会社クラレ製）

アジピン酸（東京化成工業株式会社製）

オクチル酸スズ（東京化成工業株式会社製）

トルエン（キシダ化学株式会社製）

レーラクチド（東京化成工業株式会社製）

メタノール（富士フイルム和光純薬株式会社製）

2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール（東京化成工業株式会社製）

2-メチルー1, 3-プロパンジオール（東京化成工業株式会社製）

コハク酸（東京化成工業株式会社製）

1, 4-ブタンジオール（東京化成工業株式会社製）

プロピレングリコール（東京化成工業株式会社製）

Di-n-alkyl Adipate [Plasticizer]
（東京化成工業株式会社製）

N, N'-Ethylenebisoctadecanamide [mixture of fatty acid amides] [consists of C₁₄, C₁₆ and C₁₈] （東京化成工業株式会社製）

[0079] 実施例及び比較例における重合体及び樹脂組成物の物性は、次の方法により測定又は評価した。

（1）数平均分子量（M_n）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、重合体の数平均分子量（M_n）を標準ポリスチレン換算で求めた。また、ブロック構

造単位（B）のM_nは、ブロック共重合体（I）のM_nと、ブロック構造単位（B）の質量含有率から求めた。

〈GPCの測定条件〉

装置：東ソー株式会社製 GPC装置「HLC-8220」

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

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

溶離液流量：0.35 mL／分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）

注入量：10 μL

濃度：1 mg／1 mL（ブロック共重合体又は重合体／THF）

[0080] （2）ハード比率（質量％）（ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）の質量含有率）

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

〈¹H-NMRの測定条件〉

装置：日本電子株式会社製 核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」

溶媒：重クロロホルム

測定温度：50℃

積算回数：1024回

測定条件：昇温速度10℃／min

[0081] (3) 生分解性 (コンポスト)

ISO 14855-2:2018に準拠して、コンポスト中での生分解性を測定した。

実施例1～10及び比較例1～10においては、15日経過時における分解率が20質量%以上であればA、10質量%以上20質量%未満であればB、5質量%以上10質量%未満であればCと評価した。

実施例11～24及び比較例11～15においては、15日経過時における分解率が10質量%以上であればA、10質量%未満であればBと評価した。

[0082] (4) 生分解性 (活性汚泥)

ISO 14851:2019に準拠して、活性汚泥中での生分解性を測定した。90日経過時における分解率が5質量%以上であればA、5質量%未満であればBと評価した。

[0083] (5) 破断伸び

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を用いて、140℃、40kN、1minにて、厚さが100μmのプレスシートを作製し、そのプレスシートを110℃で3時間アニールした後、ダンベル状3号型に打抜いて試験片を作製した。その試験片を用いてJIS K7161-1:2014に準拠して、引張速度5mm/分にて測定を行った。また、実施例及び比較例で得られたブロック共重合体(Ⅰ)及び重合体についても、同様に試験片を作製し、同様に測定を行った。

また、実施例1～12、並びに比較例6及び7については、下記式(Ⅰ-i)から破断伸び維持率を算出した。

樹脂組成物の破断伸び(T2)／樹脂組成物に含まれるブロック共重合体のみの破断伸び(T1)×100(%) (Ⅰ-i)

[0084] (6) ガラス転移温度(℃)、融点(℃)及び結晶融解エンタルピー(J/g)

ブロック共重合体、重合体、樹脂組成物、及びブロック共重合体と脂肪族

ポリエステルとの混合物A（比較対象である樹脂組成物に含まれるブロック共重合体と脂肪族ポリエステルと同じ比率で、ブロック共重合体と脂肪族ポリエステルを混合したもの）のガラス転移温度、融点及び結晶融解エンタルピーを、JIS K 7121:2012に準拠して、示差走査熱量計により測定した。具体的には、下記の測定条件における2nd runにて、ガラス転移温度（℃）、融点（℃）及び結晶融解エンタルピー（J/g）を測定した。なお、本明細書においては、JIS K 7121:2012における中間点ガラス転移温度をガラス転移温度として、2nd run時の融解曲線における融解熱量を結晶融解エンタルピーとして、それぞれ定義する。

〈ガラス転移温度（℃）、融点（℃）及び結晶融解エンタルピー（J/g）の測定条件〉

装置：メトラー・トレド株式会社製 示差走査熱量分析装置「DSC 822」

25℃の測定試料（ブロック共重合体、重合体、又は樹脂組成物）を、10℃/minの昇温速度で200℃になるまで加熱し（1st run）、200℃の状態では5分間保持した後、200℃から10℃/minの降温速度で75℃になるまで冷却し、75℃の状態では30分間保持した（結晶化）。続いて、75℃から10℃/minの降温速度で-50℃になるまで冷却し、-50℃から5℃/minの降温速度で-75℃まで冷却し、-75℃の状態では5分間保持した。続いて、-75℃から10℃/minの昇温速度で250℃になるまで加熱した（2nd run）。

また、実施例1～24、並びに比較例6、7、13及び14については、樹脂組成物に含まれるブロック共重合体の結晶融解エンタルピー（ $\Delta H_m 1$ ）に対する、樹脂組成物の結晶融解エンタルピー（ $\Delta H_m 2$ ）の上昇率（ $(\Delta H_m 2 / \Delta H_m 1) \times 100 - 100$ （%））を算出した。

また、実施例13～24、並びに比較例13及び14については、混合物Aのガラス転移温度（ $T_g 1$ ）に対する、樹脂組成物のガラス転移温度（ $T_g 2$ ）の上昇温度（ $T_g 2 - T_g 1$ （℃））を算出した。

[0085] (8) ヘーズ

実施例1～12及び比較例1～10においては、下記(i)～(iii)の方法によりヘーズを測定し、ヘーズの変化率を算出した。

(i)得られた樹脂組成物を用いて、140℃、40kN、1minにて、厚さが125μmのプレスシートを作製し、測定用シート(s2)を得た。また、ブロック共重合体(1)についても、同様の方法により測定用シート(s1)を得た。

(ii)得られた測定用シート(s1)及び(s2)のヘーズを、ヘーズメーター「HZ-1」(スガ試験機株式会社製)を用いてJIS K7136:2000に準拠してそれぞれ測定した。

(iii)得られた測定用シート(s1)のヘーズ(測定用シート(S1))及び測定用シート(s2)のヘーズ(測定用シート(S2))を用いて、下記式(2)からブロック共重合体(1)のヘーズ(絶対値)(測定用シート(S1))に対する本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ(絶対値)(測定用シート(S2))の変化率(%)を求めた。

$$\left(\frac{\text{測定用シート}(S2)}{\text{測定用シート}(S1)} \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

実施例13～24及び比較例11～15においては、下記(iv)～(vi)の方法によりヘーズを測定し、ヘーズの変化率を算出した。

(iv)得られた樹脂組成物を、減圧熱プレス装置(株式会社井元製作所製「IMC-183B」)を用い、油回転ポンプを使用して0.1MPaGまで減圧し、200℃で5分予熱後、40kNで1分プレスした。その後、水流冷却を備えた冷却プレス装置にて20kgf/cm²で1分プレスし、厚みが0.125mmのプレス板を作製した。得られたプレス板から50×50mmの正方形片を切り出し、110℃恒温槽にて3時間結晶化处理して、測定用シート(s2')を得た。また、ブロック共重合体と脂肪族ポリエステルとの混合物A(比較対象である樹脂組成物に含まれるブロック共重合体と脂肪族ポリエステルと同じ比率で、ブロック共重合体と脂肪族ポリエステルを

混合したもの)についても、同様の方法により測定用シート(s 1')を得た。

(v)得られた測定用シート(s 1')及び(s 2')のヘーズを、日本電色工業株式会社製「Spectral Haze Meter SH7000」、光源D65)を使用し、JIS-K7136:2000に準拠してそれぞれ測定した。

(vi)得られた測定用シート(s 1')のヘーズ(測定用シート(S 1'))及び測定用シート(s 2')のヘーズ(測定用シート(S 2'))を用いて、下記式(3)から混合物Aのヘーズ(絶対値)(測定用シート(S 1'))に対する本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物のヘーズ(絶対値)(測定用シート(S 2'))の変化率(%)を求めた。

$$(\text{測定用シート}(S 2') / \text{測定用シート}(S 1')) \times 100 (\%)$$

(3)

[0086] (9) ガスクロマトグラフィー

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を用いて、下記測定条件にてガスクロマトグラフィー測定を行い、ガスクロマトグラフィー分析により、環状エステル化合物の面積割合(GC%)を求めた後、絶対検量線法により樹脂組成物中の環状エステル化合物の含有量を算出した。

〈ガスクロマトグラフィーの測定条件〉

装置：株式会社島津製作所製「GC-2014」

カラム：アジレント・テクノロジー株式会社製「DB-1」(内径0.25mm、長さ30.0m、膜厚1.00μm)

キャリアガス：ヘリウム(120.0kPaG)を流量1.36mL/分で流通させた。

検出器：FID

分析条件：Injection温度；200℃、Detection温度；250℃

昇温条件：50～110℃；10℃/min、110～180℃；40

℃/min、180～280℃；10℃/minで昇温

[0087] [実施例1]

発生する液体を留去しかつ留去物を確保できる器具及び真空ポンプを備えたフラスコに、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸をモル比で、3-メチル-1,5-ペンタンジオール／アジピン酸=1.1／1となるように仕込み、さらにオクチル酸スズを3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸の合計量に対して0.1質量%となるように加え、窒素雰囲気下、常圧、160℃で3時間加熱し、さらに、220℃で3時間加熱して水を留去させながら反応を行った。なお、留去物は、別途保管した。次に2,000Paに減圧し3時間反応させた後、80Paまで減圧して数平均分子量が9,500になるまで適宜確認しながら反応させることで、ポリエステル単位を主成分とする構造単位(B')からなるポリマーを合成した。

反応終了後常圧に戻し、温度を80℃まで冷却した後、トルエンを加え固形分量が40質量%となるように希釈してから溶液全量の2倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入した。上澄み液を捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。上澄み液を捨て、回収した不溶分を、真空乾燥機を用いて温度40℃の条件で乾燥することにより有機揮発分を除去し、ポリエステル単位(b)を主成分とする構造単位(B')からなるポリマーを得た。

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

その後、構造単位(B')からなるポリマーのトルエン溶液を80℃に冷却して、構造単位(B')からなるポリマーとL-ラクチドを、構造単位(B')からなるポリマー／L-ラクチド=50／50となるように加え、さらに上述の留去した量のトルエンを加えて、構造単位(B')からなるポリ

マー及びL-ラクチドのトルエン溶液の固形分量が50質量%になるように調整した。その後、前記溶液の温度が100℃に昇温したところで、オクチル酸スズを構造単位(B')からなるポリマーに対して0.1質量%加え、4時間反応させることでポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)及びポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(I)を合成し、当該ブロック共重合体(I)のトルエン溶液を得た。

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

得られたブロック共重合体(I)の数平均分子量(Mn)は19,000であった。

[0088] また、分液ロートに、構造単位(B')からなるポリマーを合成する際に得られた留去物、トルエン、及び水を質量比で、留去物／トルエン／水＝1／10／10となるように仕込み、留去物中に含まれる4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dioneをトルエン中に抽出した。トルエン層をナスフラスコに加えて、20℃にて一晩トルエンを風乾によって揮発させた後、20℃真空乾燥機100Paにて1時間乾燥させ、環状エステル化合物(II)である4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dioneの結晶を取得した。

[0089] 得られたブロック共重合体(I)19質量部を、トルエン80質量部に溶解させたポリマー溶液に、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピ

ン酸から成る環状エステル化合物 (I I) (4-methyl-1, 7-dioxacyclotridecane-8, 13-dione) をブロック共重合体 (I) と環状エステル化合物 (I I) の合計 100 質量部に対し、0.03 質量部となるように加え混合液を得た。その混合液を、25℃で一晩風乾させた後、40℃に設定した真空乾燥機で3時間乾燥させ、環状エステル化合物 (I I) を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0090] [実施例 2～5]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物 (I I) (4-methyl-1, 7-dioxacyclotridecane-8, 13-dione) を表1に記載の量に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I) と、環状エステル化合物 (I I) を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0091] [実施例 6]

数平均分子量が23, 800の構造単位 (B') からなるポリマーを合成して使用したこと以外は実施例5と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I) と環状エステル化合物 (I I) を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0092] [実施例 7]

環状エステル化合物 (I I) (3-methyl-1, 5-dioxac

ycloundecane-6, 11-dione) を使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I) と環状エステル化合物 (II) を含む樹脂組成物を得た。

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

[0093] [実施例 8]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに 2-メチル-1, 3-プロパンジオールを使用して表 2 に記載の構造単位 (B') からなるポリマーを合成して使用したこと、環状エステル化合物 (II) (3-methyl-1, 5-dioxacycloundecane-6, 11-dione) を使用したこと以外は、実施例 3 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I) と環状エステル化合物 (II) を含む樹脂組成物を得た。

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

[0094] [実施例 9]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに 2-メチル-1, 3-プロパンジオールを使用し、反応時間を調整して表 2 に記載の構造単位 (B') からなるポリマーを合成して使用したこと、環状エステル化合物 (II) (3-methyl-1, 5-dioxacycloundecane-6, 11-dione) を使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体 (I) と環状エステル化合物 (II) を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 2

に示す。

[0095] [実施例 1 0]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールを使用し、反応時間を調整して表2に記載の構造単位(B')からなるポリマーを合成して使用したこと以外は、実施例5と同様にして、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0096] [実施例 1 1]

アジピン酸の代わりにコハク酸を使用し、反応時間を調整して表2に記載の構造単位(B')からなるポリマーを合成して使用したこと以外は、実施例3と同様にして、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0097] [実施例 1 2]

アジピン酸の代わりにコハク酸を使用し、反応時間を調整して表2に記載の構造単位(B')からなるポリマーを合成して使用したこと以外は、実施例5と同様にして、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表2

に示す。

[0098] [比較例 1]

3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物(11)を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表3に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、融点が低い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物(11)が含まれていないためと考えられる。

[0099] [比較例 2]

3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物(11)を使用しなかったこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表3に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、結晶化度が低い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物(11)が含まれていないためと考えられる。

[0100] [比較例 3]

3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物(11)を使用しなかったこと以外は実施例8と同様にして、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表3に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、ヘーズが高い値、融点が低い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物(11)が含まれていないためと考えられる。

[0101] [比較例 4]

2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物(11)を使用しなかったこと以外は実施例10と同様にし

て、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表3に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、ヘーズが高い値、融点が高い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物(11)が含まれていないためと考えられる。

[0102] [比較例5]

3-メチルー1,5-ペンタンジオールとコハク酸からなる環状エステル化合物(11)を使用しなかったこと以外は実施例11と同様にして、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表3に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、ヘーズが高い値、融点が高い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物(11)が含まれていないためと考えられる。

[0103] [比較例6]

環状エステル化合物(11)の代わりに、環状構造を有さないエステル化合物であるD i - n - a l k y l A d i p a t e (可塑剤)を、ブロック共重合体(1)とD i - n - a l k y l A d i p a t eの合計100質量部に対し、5質量部となるように使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体とD i - n - a l k y l A d i p a t eを含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表4に示す。得られた樹脂組成物は、破断伸びが実施例で得られた樹脂組成物と比較して低い値となった。これは、環状構造を有さないエステル化合物は、分子的な自由度が高いため、樹脂組成物が柔軟になりすぎてしまったためと考えられる。

[0104] [比較例7]

環状エステル化合物(11)の代わりに、結晶核剤であるN, N' - E t

hylenebisoctadecanamideをブロック共重合体（I）と結晶核剤の合計100質量部に対し、5質量部となるように使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体と結晶核剤を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表4に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、破断伸びが低い値、ヘーズが高い値となった。これは、結晶核剤とブロック共重合体との相容性が悪かったためと考えられる。

[0105] [比較例8]

3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物（II）を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表4に示す。得られた樹脂組成物は、実施例で得られた樹脂組成物に比べて、ヘーズが高い値、融点が低い値となった。これは、樹脂組成物に環状エステル化合物（II）が含まれていないためと考えられる。

[0106] [比較例9]

ブロック共重合体（I）の代わりにポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B'）からなる重合体を使用したこと、ポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B'）からなる重合体と環状エステル化合物（II）の合計100質量部に対し、3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物（II）（4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione）を5.0質量部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーと環状エステル化合物（II）を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表4

に示す。得られた樹脂組成物は、ポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B'）からなる重合体が液状の樹脂であったため、結晶化度、融点、破断伸び及びヘーズを測定することができなかった。これは、樹脂組成物が含むブロック共重合体（I）が、ブロック構造単位（A）を含まないためであると考えられる。

[0107] [比較例10]

200℃の条件で、L-ラクチドに対しオクチル酸スズを0.1質量%加え、数平均分子量が19,000になるまで反応させ、ポリ乳酸（ポリ乳酸単位（a）を主成分とする構造単位（A）からなる重合体）を得た。

ブロック共重合体（I）の代わりに得られたポリ乳酸を使用したこと、3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる環状エステル化合物（II）（4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione）を、ポリ乳酸と環状エステル化合物（II）の合計100質量部に対し、環状エステル化合物（II）を5.0質量部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリ乳酸と環状エステル化合物（II）を含む樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表4に示す。得られた樹脂組成物は、生分解性が悪く、破断伸びが低い値、ヘーズが高い値となった。これは、樹脂組成物が柔軟なポリエステル単位（b）を主成分とする構造単位（B'）を含むブロック共重合体（I）を含まないためと考えられる。

[0108]

[表1]

表1						
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
構造	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	9,500	9,500	9,500	9,500	23,800
	ブロック共重合体(D)のMn	19,000	19,000	19,000	19,000	37,300
	ハード比率[質量%]	50	50	50	50	33
	環状エステル化合物Ⅱの種類	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione
樹脂組成物 評価	環状エステル化合物Ⅱの含有量 [質量%]*1	0.03	0.1	0.5	1.0	5.0
	結晶融解エンタルピー [J/g]	22.1	22.7	23.8	25.5	17.9
	結晶融解エンタルピー上昇率 [%]	2.3	5.1	10.2	18.1	22.0
	融点 [°C]	139.3	139.8	140.5	142.5	153.0
	融点上昇温度 [°C]	0.5	1.0	1.7	3.7	0.2
	破断伸び [%]	12.0	12.1	12.2	12.4	262.3
	破断伸び維持率 [%]	99.2	100.0	100.8	102.5	100.9
	ヘーズ [%]	52.7	49.8	46.3	38.6	37.2
	ヘーズ変化率 [%]	94.4	89.2	83.0	69.2	77.0
	コンボスト中の生分解性	A	A	A	A	A
	活性汚泥中の生分解性	A	A	A	A	A

*1:ブロック共重合体(D)と環状エステル化合物Ⅱの合計100質量%に対する環状エステル化合物Ⅱの含有量[質量%]

[表2]

表2	構造	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
		構造単位 A-B-A PLL A-MPD/AA-PLL A	PLL A-MPDiol/AA-PLL A	PLL A-MPDiol/AA-PLL A	PLL A-DEPD/AA-PLL A	PLL A-MPD/SA-PLL A	PLL A-MPD/SA-PLL A
構造	ブロック構造単位(B)のMn	9,500	9,800	9,800	9,300	9,500	9,500
	ブロック共重合体(D)のMn	19,000	18,800	18,800	19,200	19,600	19,600
	ハード比率 [質量%]	50	50	50	50	50	50
	環状エステル化合物(I)の種類	3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione	3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione	3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione	2,6-diethyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione
樹脂組成物評価	環状エステル化合物(I)の含有量 [質量%]*1	5.0	0.5	5.0	5.0	0.5	5.0
	結晶融解エンタルピー [J/g]	24.6	22.6	24.9	24.1	19.8	22.5
	結晶融解エンタルピー上昇率 [%]	13.9	2.3	12.7	13.7	2.6	16.6
	融点 [°C]	142.6	140.5	142.1	141.8	139.7	140.5
	融点上昇温度 [°C]	3.8	1.5	3.1	3.2	1.3	2.1
	破断伸び [%]	12.2	15.7	15.8	11.3	25.3	26.1
	破断伸び維持率 [%]	100.8	100.6	101.3	99.1	100.8	104.0
	ヘーズ [%]	43.2	51.2	44.9	43.1	43.2	47.3
	ヘーズ変化率 [%]	77.4	89.2	78.2	77.9	88.7	97.1
	コンボスト中の生分解性	A	A	A	A	A	A
	活性汚泥中の生分解性	A	A	A	A	A	A

*1:ブロック共重合体(D)と環状エステル化合物(I)の合計100質量%に対する環状エステル化合物(I)の含有量[質量%]

[表3]

表3			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
構造	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPDioI/AA-PLLA	PLLA-DEPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/SA-PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	9,500	23,800	9,800	9,300	9,500	19,600
	重合体のMn	19,000	37,300	18,800	19,200	19,600	
	ハード比率 [質量%]	50	33	50	50	50	50
	環状エステル化合物(I)の種類	—	—	—	—	—	—
	その他添加剤の種類	—	—	—	—	—	—
	環状エステル化合物(II)の含有量 [質量%]*1	0	0	0	0	0	0
	その他添加剤の含有量 [質量%]*2	0	0	0	0	0	0
	結晶融解エンタルピー [J/g]	21.6	14.67	22.1	21.2	19.3	
	結晶融解エンタルピー上昇率 [%]	—	—	—	—	—	
樹脂組成物 評価	融点 [°C]	138.8	152.8	139.0	138.6	138.4	
	融点上昇温度 [°C]	—	—	—	—	—	
	破断伸び [%]	12.1	260.0	15.6	11.4	25.1	
	破断伸び維持率 [%]	—	—	—	—	—	
	ヘーズ [%]	55.8	48.3	57.4	55.3	48.7	
	ヘーズ変化率 [%]	—	—	—	—	—	
	コンボスト中の生分解性	A	A	A	A	A	A
	活性汚泥中の生分解性	A	A	A	A	A	A
	*1:ブロック共重合体(I)と環状エステル化合物(II)の合計100質量%に対する環状エステル化合物(II)の含有量[質量%]						
	*2:ブロック共重合体(I)とその他添加剤の合計100質量%に対するその他添加剤の含有量[質量%]						

[表4]

表4		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
構造	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	MPD/AA	PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	9,500	9,500	9,500	—	—
	重合体のMn	19,000	19,000	19,000	9,500	19,000
	ハード比率 [質量%]	50	50	50	50	100
	環状エステル化合物Ⅱの種類	—	—	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione
樹脂組成物評価	その他添加剤の種類	Di-n-alkyl Adipate	N,N'-Ethylenebis octadecanamide	—	—	—
	環状エステル化合物Ⅱの含有量 [質量%] ^{*1}	0	0	20	5.0	5.0
	その他添加剤の含有量 [質量%] ^{*2}	5.0	5.0	0	0	0
	結晶融解エンタルピー [J/g]	21.2	28.4	17.5	—	55.4
	結晶融解エンタルピー上昇率 [%]	-0.4	6.8	-4.1	—	—
	融点 [°C]	140.4	143.5	133.3	—	169.2
	融点上昇温度 [°C]	1.6	4.7	-5.5	—	—
	破断伸び [%]	9.9	3.2	8.5	—	4.6
	破断伸び維持率 [%]	81.8	26.4	70.2	—	—
	ヘーズ [%]	24.5	86.0	54.5	—	89.3
コンポスト中の生分解性	ヘーズ変化率 [%]	43.9	154.1	97.7	—	—
	コンポスト中の生分解性	A	A	A	A	B
	活性汚泥中の生分解性	A	A	A	A	B
*1:ブロック共重合体①と環状エステル化合物Ⅱの合計100質量%に対する環状エステル化合物Ⅱの含有量[質量%]						
*2:ブロック共重合体①とその他添加剤の合計100質量%に対するその他添加剤の含有量[質量%]						

[0112] 表 1 ～ 4 中の略号が表す化合物は、次のとおりである。

PLLA：ポリL-乳酸

MPD：3-メチル-1，5-ペンタンジオール

MPDiol：2-メチル-1，3-プロパンジオール

DEPD：2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール

AA：アジピン酸

SA：コハク酸

[0113] 実施例1～12で示されるように、特定のポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含むブロック共重合体（I）と、環状エステル化合物（II）とを含有する本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物は、広範囲条件での生分解性特性を有し、結晶化度、引張特性、透明性、及び耐熱性のバランスに優れる。したがって、本発明の第1の実施形態に係る樹脂組成物の工業的な有用性は極めて高い。

[0114] [実施例13]

発生する液体を留去できる器具及び真空ポンプを備えたフラスコに、3-メチル-1，5-ペンタンジオールとアジピン酸をモル比で、3-メチル-1，5-ペンタンジオール／アジピン酸＝1.1／1となるように仕込み、さらにオクチル酸スズを3-メチル-1，5-ペンタンジオールとアジピン酸の合計量に対して0.1質量％となるように加え、窒素雰囲気下、常圧、160℃で3時間加熱し、さらに、220℃で3時間加熱して水を留去させながら反応を行った。次に2,000Paに減圧し3時間反応させた後、80Paまで減圧して数平均分子量が9,500になるまで適宜確認しながら反応させることで、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーを合成した。

分液ロートに、留去物とトルエン、水を質量比で、留去物／トルエン／水＝1／10／10となるように仕込み、留去物中に含まれる4-methyl-1，7-dioxacyclotridecane-8，13-dioneをトルエン中に抽出した。トルエン層をナスフラスコに加えて、20℃

にて一晩風乾することでトルエンを揮発させた後、真空乾燥機にて20℃、100Paの条件で1時間乾燥させて環状エステル化合物(11)である4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dioneの結晶を取得した。

反応終了後常圧に戻し、温度を80℃まで冷却した後、トルエンを加え固形分量が40質量%となるように希釈してから溶液全量の2倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入した。上澄み液を捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。上澄み液を捨て、回収した不溶分を、真空乾燥機を用いて温度40℃の条件で乾燥することにより有機揮発分を除去し、ポリエステル単位(b)を主成分とする構造単位(B')からなるポリマーを得た。

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

その後、構造単位(B')からなるポリマーのトルエン溶液を80℃に冷却して、構造単位(B')からなるポリマーとL-ラクチドを、構造単位(B')からなるポリマー/L-ラクチド=50/50となるように加え、さらに上述の留去した量のトルエンを加えて、構造単位(B')からなるポリマー及びL-ラクチドのトルエン溶液の固形分量が50質量%になるように調整した。その後、前記溶液の温度が100℃に昇温したところで、オクチル酸スズを構造単位(B')からなるポリマーに対して0.1質量%加え、4時間反応させることでポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)及びポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(1-1)を合成し、当該ブロック共重合体(1-1)のトルエン溶液を得た。

この溶液に、さらにトルエンを加えて固形分量が40質量%となるように希釈してから、溶液全量の2倍量のメタノール中に上述の固形分量が40質

量%のトルエン溶液を投入して固体を析出させた。上澄みのメタノールを捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。メタノールを捨て、回収した固体を真空乾燥機で40℃の条件で乾燥することで有機揮発分を除去し、ポリ乳酸単位(a)を主成分とするブロック構造単位(A)と、ポリエステル単位(b)を主成分とするブロック構造単位(B)からなるブロック共重合体(I-1)を得た。得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表5に示す。

得られたブロック共重合体(I-1)、環状エステル化合物(II)である4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂(III)としてポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」(ネイチャーワークス社製)を、表5に示す質量比となるように混練機ラボプラストミル(株式会社東洋精機製作所製、製品名「3S150」、ローラーミキサー型式「R60」)に投入し、シリンダー温度210℃、スクリー回転数50rpmで5分間溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表5に示す。

[0115] [実施例14～17]

環状エステル化合物(II)である4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dioneの質量比を表5に記載の量に変更したこと以外は実施例13と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表5に示す。

[0116] [実施例18]

ポリエステル単位(b)を主単位とする構造単位(B')からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱

いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 10 と同様にして、ブロック共重合体 (1-2) を得た。

得られたブロック共重合体 (1-2)、環状エステル化合物 (11) である 4-methyl-1, 7-dioxacyclotridecane-8, 13-dione、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂 (111) であるポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表 5 に示す質量比となるように、実施例 13 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0117] [実施例 19]

環状エステル化合物 (11) として、4-methyl-1, 7-dioxacyclotridecane-8, 13-dione の代わりに 2-メチル-1, 3-プロパンジオールとアジピン酸の縮合環化物である 3-methyl-1, 5-dioxacycloundecane-6, 11-dione を使用したこと以外は実施例 18 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 6 に示す。

[0118] [実施例 20]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに 2-メチル-1, 3-プロパンジオールを使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 15 と同様にして、ブロック共重合体 (1-3) を得た。

得られたブロック共重合体 (1-3)、環状エステル化合物 (11) である 4-methyl-1, 7-dioxacyclotridecane-8, 13-dione、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂 (111) である

ポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表1に示す質量比となるように、実施例18と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表6に示す。

[0119] [実施例21]

実施例20で得られたブロック共重合体(1-3)、環状エステル化合物(11)である3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂(111)であるポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表5に示す質量比となるように、実施例20と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表6に示す。

[0120] [実施例22]

3-メチルー1,5-ペンタンジオールの代わりに2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオールを使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位(B')からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例18と同様にして、ブロック共重合体(1-4)を得た。

得られたブロック共重合体(1-4)、環状エステル化合物(11)である2,6-diethyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione(2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸の縮合環化物)、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂(111)であるポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表6に示す質量比となるように、実施例18と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表6

に示す。

[0121] [実施例 23]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりにプロピレングリコールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 18 と同様にして、ブロック共重合体 (I-5) を得た。

得られたブロック共重合体 (I-5)、環状エステル化合物 (II) である 2-methyl-1, 4-dioxacyclooctane-5, 8-dione (プロピレングリコールとコハク酸の縮合環化物)、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂 (III) であるポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表 6 に示す質量比となるように、実施例 18 と同様の手順で熔融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 6 に示す。

[0122] [実施例 24]

3-メチル-1, 5-ペンタンジオールの代わりに 1, 4-ブタンジオールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主単位とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、及び合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 18 と同様にして、ブロック共重合体 (I-6) を得た。

得られたブロック共重合体 (I-6)、環状エステル化合物 (II) である 1, 6-dioxacyclodecane-7, 10-dione (1, 4-ブタンジオールとコハク酸の縮合環化物)、並びに脂肪族ポリエステル系樹脂 (III) であるポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」を、表 6 に示す質量比となるように、実施例 15 と同様の手順で熔融混練し

て樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表6に示す。

[0123] [比較例 1 1]

環状エステル化合物 (11) を使用しなかったこと以外は実施例 1 3 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表7に示す。

[0124] [比較例 1 2]

環状エステル化合物 (11) を使用しなかったこと以外は実施例 1 8 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表7に示す。

[0125] [比較例 1 3]

環状エステル化合物 (11) の代わりに、環状構造を有さないエステル化合物である *D i - n - a l k y l A d i p a t e (P l a s t i c i z e r)* を使用したこと以外は実施例 1 3 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表7に示す。

[0126] [比較例 1 4]

環状エステル化合物 (11) の代わりに、結晶核剤である *N, N' - E t h y l e n e b i s o c t a d e c a n a m i d e* を使用したこと以外は実施例 1 3 と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表7に示す。

[0127] [比較例 1 5]

環状エステル化合物 (11) である *4 - m e t h y l - 1, 7 - d i o x*

acyclotridecane-8, 13-dioneの質量比を表7に記載の量に変更したこと以外は実施例13と同様の手順で溶融混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、上述の測定及び評価を行った。結果を表7に示す。

[0128]

[表5]

表5	ブロック共重合体(I)	種類	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
		構造単位 A-B-A	ブロック共重合体(I-I)	ブロック共重合体(I-I)	ブロック共重合体(I-I)	ブロック共重合体(I-I)	ブロック共重合体(I-I)	ブロック共重合体(I-2)
		ブロック構造単位(B)のMn	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA
		ブロック共重合体(I)のMn	9,500	9,500	9,500	9,500	9,500	28,600
		ハード比率[質量%]	19,000	19,000	19,000	19,000	19,000	38,000
		融点[°C]	50	50	50	50	50	30
		ガラス転移温度[°C]	141	141	141	141	141	157
		(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	-60	-60	-60	-60	-60	-60
			10	10	10	10	10	7.5
			2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP
脂肪族ポリエステル系 樹脂(III)	種類	(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	90	90	90	90	90	92.5
			2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP
環状エステル 化合物(II)	種類	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione
		組成物中の含有量[質量%]	0.01	0.02	0.03	0.1	1.0	0.03
樹脂組成物評価	生分解性(コンポスト)	A	A	A	A	A	A	A
		ガラス転移温度[°C]	58.9	59.3	59.5	59.0	60.2	61.4
	ガラス転移温度 上昇温度[°C]	0.6	1.0	1.2	0.7	1.9	1.1	1.1
		結晶融解エンタルピー[J/g]	38.1	39.9	39.9	39.7	39.6	40.3
	結晶融解エンタルピー 上昇率 [%]	0.3	5.0	5.0	4.5	4.2	5.5	5.5
		ヘーズ[%]	42.8	36.6	37.0	36.7	39.8	37.6
	ヘーズ変化率 [%]	98.8	84.5	85.5	84.8	91.9	85.3	85.3

[0129] [表6]

表6							
	種類	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
		ブロック共重合体(I-2)	ブロック共重合体(I-3)	ブロック共重合体(I-3)	ブロック共重合体(I-4)	ブロック共重合体(I-5)	ブロック共重合体(I-6)
ブロック共重合体(I)	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPDol/AA-PLLA	PLLA-MPDol/AA-PLLA	PLLA-DEPD/AA-PLLA	PLLA-PG/SA-PLLA	PLLA-1,4-BD/SA-PLLA
	ブロック構造単位(B)のMn	26,600	26,600	26,600	26,600	26,600	26,600
	ブロック共重合体(I)のMn	38,000	38,000	38,000	38,000	38,000	38,000
	ハード比率[質量%]	30	30	30	30	30	30
	融点[℃]	157	158	158	158	158	158
	ガラス転移温度[℃]	-60	-30	-30	-55	-5	-32
	(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
脂肪族ポリエステル系樹脂(III)	種類	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP
	(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
環状エステル化合物(II)	種類	3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	3-methyl-1,5-dioxacycloundecane-6,11-dione	2,6-diethyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione	2-methyl-1,4-dioxacyclocloctane-5,8-dione	1,6-dioxacyclododecane-7,10-dione
	組成物中の含有量[質量%]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	生分解性(コンポスト)	A	A	A	A	A	A
樹脂組成物評価	ガラス転移温度[℃]	61.1	61.3	60.9	61.3	60.8	60.7
	ガラス転移温度 上昇温度[℃]	0.8	1.0	0.6	1.0	0.5	0.4
	結晶融解エンタルピー[J/g]	40.0	40.1	39.8	40.1	39.6	39.8
	結晶融解エンタルピー 上昇率 [%]	4.7	5.0	4.2	5.0	3.7	4.2
	ヘーズ[%]	36.4	37.2	35.8	37.2	35.2	35.8
	ヘーズ変化率 [%]	82.5	84.4	81.2	84.4	79.8	81.2

[表7]

	種類	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
		ブロック共重合体 (I-1) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体 (I-2) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体 (I-1) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体 (I-1) PLLA-MPD/AA-PLLA	ブロック共重合体 (I-1) PLLA-MPD/AA-PLLA
ブロック共重合体 (I)	構造単位 A-B-A	9,500	26,600	9,500	9,500	9,500
	ブロック構造単位 (B) のMn	19,000	38,000	19,000	19,000	19,000
	ハード比率[質量%]	50	30	50	50	50
	融点[°C]	141	157	141	141	141
	ガラス転移温度[°C]	-60	-60	-60	-60	-60
脂肪族ポリエステル系樹脂(III)	(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	10	7.5	10	10	10
	樹脂種	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP	2500HP
	(I)と(II)の合計に対する含有量[質量%]	90	92.5	90	90	90
環状エステル化合物(II)	種類	—	—	—	—	4-methyl-1,7-dioxacyclotridecane-8,13-dione
	組成物中の含有量[質量%]	—	—	—	—	15
その他添加剤	種類	—	—	—	N,N'-Ethylenebisoctadecanamide	—
	組成物中のその他添加剤含有量[質量%]	0	0	2.5	2.5	0
樹脂組成物評価	生分解性 (コンポスト)	A	A	A	A	A
	ガラス転移温度 [°C]	58.3	60.3	53.2	61.3	42.8
	ガラス転移温度 上昇温度 [°C]	—	—	-5.1	3.0	-15.5
	結晶融解エンタルピー [J/g]	38.0	38.2	37.5	39.9	39.3
	結晶融解エンタルピー増加量 [J/g]	—	—	-0.5	1.9	1.3
	ヘーズ[%]	43.3	44.1	31.7	92.7	57.2
	ヘーズ変化率 [%]	—	—	73.2	214.1	132.1

[0131] 表5～7中の略号が表す化合物は、次のとおりである。

PLLA：ポリL-乳酸

MPD：3-メチル-1，5-ペンタンジオール

DEPD：2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール

MPDiol：2-メチル-1，3-プロパンジオール

1，4-BD：1，4-ブタンジオール

PG：プロピレングリコール

AA：アジピン酸

SA：コハク酸

[0132] 実施例13～24で示されるように、特定の構造を有するブロック共重合体（I）と、脂肪族ポリエステル系樹脂（III）と、環状エステル化合物（II）とを含有する本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れることが確認された。

一方、比較例11及び比較例12で得られた樹脂組成物は、環状エステル化合物（II）が含まれていないため、耐熱性に劣るものであった。

また、比較例13で得られた樹脂組成物は、環状エステル化合物（II）の代わりに環状構造を有さないエステル化合物が含まれていたため、耐熱性に劣るものであった。

また、比較例14で得られた樹脂組成物は、環状エステル化合物（II）の代わりに結晶核剤が含まれていたため、透明性に劣るものであった。

また、比較例15で得られた樹脂組成物は、環状エステル化合物（II）の含有量が多いため、ガラス転移温度が非常に低く、透明性に劣るものであった。

[0133] 上記実施例13～24の結果のとおり、本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、及び透明性のバランスに優れる。したがって、本発明の第2の実施形態に係る樹脂組成物の工業的な有用性は極めて高い。

請求の範囲

- [請求項1] ブロック共重合体（Ⅰ）と、環状エステル化合物（ⅠⅠ）とを含有する樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体（Ⅰ）が、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）に由来する単位を含有するポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含み、前記ブロック共重合体（Ⅰ）と前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）の合計100質量％に対し、前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）の含有量が0.01～15質量％である樹脂組成物。
- [請求項2] 前記環状エステル化合物（ⅠⅠ）が、脂肪族ジオール（c 1）と脂肪族ジカルボン酸（c 2）に由来する構造を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記脂肪族ジオール（c 1）及び前記脂肪族ジオール（b 1）は同一であり、前記脂肪族ジカルボン酸（c 2）及び前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）は同一である、請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールである、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ブロック共重合体（Ⅰ）の数平均分子量が2,000～200,000である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ブロック構造単位（B）の数平均分子量が80,000未満である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記脂肪族ジカルボン酸（b 2）の炭素数が4以上12以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が9以下である、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記脂肪族ジオール（b 1）における分岐鎖がメチル基である、請求項4に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] 融点が110℃以上180℃未満である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)をさらに含み、前記ブロック共重合体(Ⅰ)と前記環状エステル化合物(ⅠⅠ)と前記脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)の合計100質量%に対し、前記環状エステル化合物(ⅠⅠ)の含有量が0.005～10質量%である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)が、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項11に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 前記脂肪族ポリエステル系樹脂(ⅠⅠⅠ)が、ポリ乳酸系樹脂である、請求項11又は12に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] 前記ブロック共重合体(Ⅰ)の数平均分子量が5,000～400,000である、請求項11に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 前記ブロック構造単位(B)の数平均分子量が1,000以上300,000未満である、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。
- [請求項16] 前記ブロック共重合体(Ⅰ)のガラス転移温度が-80℃以上15℃以下である、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。
- [請求項17] 前記ブロック共重合体(Ⅰ)のガラス転移温度が-80℃以上-45℃以下である、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。
- [請求項18] 前記ブロック共重合体(Ⅰ)の融点が110℃以上180℃未満である、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。
- [請求項19] 前記ブロック構造単位(A)が、ポリL-乳酸に由来する構造単位又はポリD-乳酸に由来する構造単位を含有する、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。
- [請求項20] 前記ブロック構造単位(A)と前記ブロック構造単位(B)の合計100質量%に対し、前記ブロック構造単位(A)が5質量%以上95質量%以下である、請求項1又は11に記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 67/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/60</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/15</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/16</i> (2006.01)i FI: C08L67/00 ZBP; C08K5/15; C08G63/60; C08L101/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G63/00-64/42; C08L101/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) 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 07-173266 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 11 July 1995 (1995-07-11) claims 1-28, paragraphs [0016]-[0017], [0047], [0060], examples 1, 2, 4-9, 12-15, 17-22, 25-27	1, 5-8, 10, 14-20
Y		4, 9, 11-20
A		2-3
Y	JP 08-300570 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 19 November 1996 (1996-11-19) claim 5, paragraph [0018]	4, 9
A		1-3, 5-8, 10-20
Y	JP 09-077863 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 25 March 1997 (1997-03-25) paragraph [0036]	4, 9
A		1-3, 5-8, 10-20
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 July 2024		Date of mailing of the international search report 06 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-001261 A (NITTO DENKO CORPORATION) 09 January 2014 (2014-01-09)	11-20
A	claims 1-27, examples	1-10
Y	JP 2011-046005 A (RISU PACK CO., LTD.) 10 March 2011 (2011-03-10)	11-20
A	claims 1-8, examples	1-10
Y	JP 2004-250697 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 09 September 2004 (2004-09-09)	11-20
A	claims 1-7, examples	1-10
A	JP 10-182801 A (SHIMADZU CORPORATION) 07 July 1998 (1998-07-07)	1-20
	claims 1-9, examples	
A	JP 2011-153275 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 11 August 2011 (2011-08-11)	1-20
	claims 1-13, examples	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/019967

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	07-173266	A	11 July 1995	US 5403897 A claims 1-28, column 3, lines 21-52, column 7, lines 35-47, column 8, lines 60-68, column 9, lines 48-57, examples 1, 2, 4-9, 12-15, 17-22, 25-27 EP 618250 A1 DE 69424336 T2	
JP	08-300570	A	19 November 1996	(Family: none)	
JP	09-077863	A	25 March 1997	US 5844066 A column 6, lines 3-9	
JP	2014-001261	A	09 January 2014	(Family: none)	
JP	2011-046005	A	10 March 2011	(Family: none)	
JP	2004-250697	A	09 September 2004	(Family: none)	
JP	10-182801	A	07 July 1998	(Family: none)	
JP	2011-153275	A	11 August 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08L 67/00(2006.01)i; C08G 63/60(2006.01)i; C08K 5/15(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i
FI: C08L67/00 ZBP; C08K5/15; C08G63/60; C08L101/16

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G63/00-64/42; C08L101/16
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
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 07-173266 A（大日本インキ化学工業株式会社）11.07.1995（1995-07-11） 請求項1-28, [0016]-[0017], [0047], [0060], 実施例1, 2, 4-9, 12-15, 17-22, 25-27	1, 5-8, 10, 14-20
Y		4, 9, 11-20
A		2-3
Y	JP 08-300570 A（大日本インキ化学工業株式会社）19.11.1996（1996-11-19） 請求項5, [0018]	4, 9
A		1-3, 5-8, 10-20
Y	JP 09-077863 A（大日本インキ化学工業株式会社）25.03.1997（1997-03-25） [0036]	4, 9
A		1-3, 5-8, 10-20
Y	JP 2014-001261 A（日東電工株式会社）09.01.2014（2014-01-09） 請求項1-27, 実施例	11-20
A		1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“I” 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
29.07.2024

国際調査報告の発送日
06.08.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）

中川 裕文 4W 5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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
Y	JP 2011-046005 A (リスパック株式会社) 10.03.2011 (2011 - 03 - 10)	11-20
A	請求項1-8, 実施例	1-10
Y	JP 2004-250697 A (大日本インキ化学工業株式会社) 09.09.2004 (2004 - 09 - 09)	11-20
A	請求項1-7, 実施例	1-10
A	JP 10-182801 A (株式会社島津製作所) 07.07.1998 (1998 - 07 - 07)	1-20
A	請求項1-9, 実施例	
A	JP 2011-153275 A (三菱化学株式会社) 11.08.2011 (2011 - 08 - 11)	1-20
A	請求項1-13, 実施例	

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/JP2024/019967

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-173266	A	11.07.1995	US 5403897 A 請求項1-28, 第3欄第21行- 第52行, 第7欄第35行-47行, 第8欄第60行-68行, 第9欄第 48行-57行, 実施例1, 2, 4-9, 12-15, 17-22, 25-27 EP 618250 A1 DE 69424336 T2	
JP	08-300570	A	19.11.1996	(ファミリーなし)	
JP	09-077863	A	25.03.1997	US 5844066 A 第6欄第3行-第9行	
JP	2014-001261	A	09.01.2014	(ファミリーなし)	
JP	2011-046005	A	10.03.2011	(ファミリーなし)	
JP	2004-250697	A	09.09.2004	(ファミリーなし)	
JP	10-182801	A	07.07.1998	(ファミリーなし)	
JP	2011-153275	A	11.08.2011	(ファミリーなし)	