

(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10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号  
**WO 2024/225357 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08L 67/04* (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)  
*C08G 63/08* (2006.01)

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016168

(22) 国際出願日: 2024年4月24日(24.04.2024)

(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 2023-071862 2023年4月25日(25.04.2023) 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).

(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))

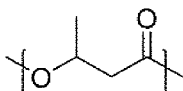
(72) 発明者:偉士大宗紀(ISHIO Muneki); 〒3050841  
茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社ク  
ラレ内 Ibaraki (JP). 稲田 翼(INADA Tsubasa);  
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地  
株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐藤 悠(SATO  
Yu); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1  
番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(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,

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物



(57) Abstract: A resin composition containing: a polyhydroxyalkanoate polymer contain-  
(M)ing more than 99.0 mol% of a monomer unit represented by general formula (M); and a  
 $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolactone polymer.

(57) 要約: 下記一般式 (M) で表されるモノマー単位を99.0モル%  
超含むポリヒドロキシアルカノエート系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -  
バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。



WO 2024/225357 A1

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含有する樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 地球環境保全の見地から、幅広い分野において、製品に用いられるプラスチック材料に対し環境負荷低減が求められている。環境負荷を低減すべく、「生分解性プラスチック」の一つであるポリ乳酸を用いるプラスチック材料の開発が盛んに行われている。しかし、ポリ乳酸からなる成形体は、石油系プラスチックと比べると脆く、粘性、柔軟性、及び耐熱性等に劣る傾向があり、さらに加水分解しやすいため、樹脂材料としての使用が制限されることがある。

ポリ乳酸以外の生分解性プラスチックとして、ポリヒドロキシブチレートを用いた樹脂組成物も知られている。例えば、特許文献1には、所定量のポリヒドロキシブチレートと、エチレン-酢酸ビニルコポリマーとを含む樹脂組成物が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-316172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には、上述したように、ポリヒドロキシブチレートを用いることが記載されている。しかし、特許文献1には、ポリヒドロキシブチレートのようなポリヒドロキシアルカノエート系重合体とアルキル- $\delta$ -バレロラクトン系ポリエステルとを含有する樹脂組成物についての記載はない。また、特許文献1には、3-ヒドロキシブタン酸に由来する構造単位を含むポリ

ヒドロキシアルカノエート系重合体に対する、アルキル- $\delta$ -バレロラクトン系ポリエステル改質効果に関し、何ら言及されていない。

[0005] そこで本発明は、引張破断伸度及び広い温度範囲における耐衝撃性が向上し、構成成分のブリードアウトが抑制された、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体を含む樹脂組成物を提供する。

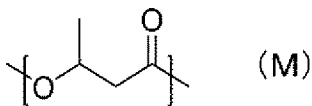
### 課題を解決するための手段

[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に想到し、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。

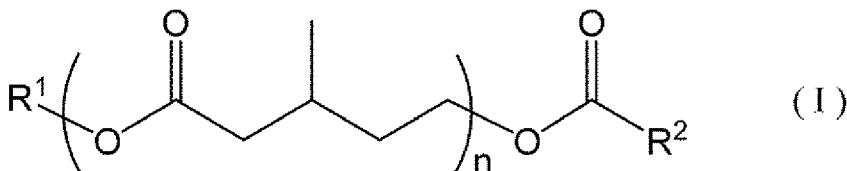
[1] 下記一般式 (M) で表されるモノマー単位を 99.0 モル% 超含むポリヒドロキシアルカノエート系重合体及び  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。

[化1]



[2] 前記  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体が、下記一般式 (I) で表される、前記 [1] に記載の樹脂組成物。

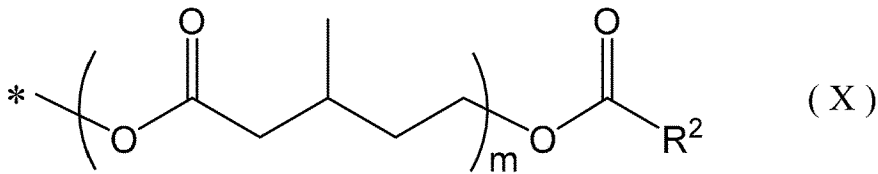
[化2]



[一般式 (I) 中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数 1~20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3~20 の分岐状アルキル基、炭素数 2~20 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3~20 の分岐状アルケニル基、炭素数 6~12 のアリアル基、炭素数 7~12 のアリアルアルキル基、炭素数 1~20 の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する 1 つの水素原子が下記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数 3~20 の分岐状アルキル基の少なくとも 1 つの末端の炭素原子に結合する 1 つの水素原子が下

記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式 (X) 中、\*で示される結合手は、前記炭素数 1～20 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3～20 の分岐状アルキル基と結合する。

[化3]



R<sup>2</sup>は、炭素数 1～20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3～20 の分岐状アルキル基、炭素数 2～20 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3～20 の分岐状アルケニル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は、炭素数 7～12 のアリールアルキル基を示す。

n は 2～1, 000 であり、m は 2～1, 000 である。

R<sup>2</sup>及びmが、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。]

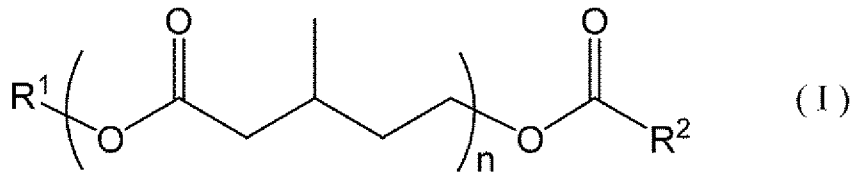
[3] 前記ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 100 質量部に対し、前記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を、0.1 質量部以上 100 質量部以下含有する、前記 [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[4] 前記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、500 以上 100,000 以下である、前記 [1]～[3] のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

[5] 前記 [1]～[4] のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物からなる成形体。

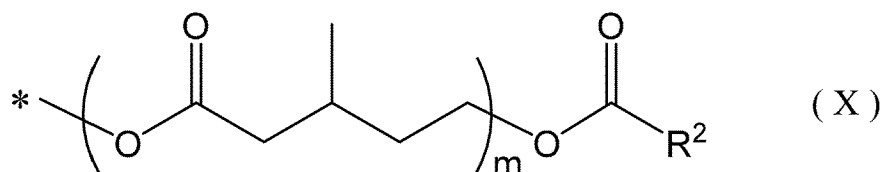
[6] 下記一般式 (1) で表されるβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体からなる、前記 [1]～[4] のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物に含まれるポリヒドロキシアルカノエート系重合体用の改質剤。

[化4]



[一般式 (I) 中、 $R^1$ は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアリールアルキル基、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式 (X) 中、\*で示される結合手は、前記炭素数1～20の直鎖状アルキル基又は炭素数3～20の分岐状アルキル基と結合する。

[化5]



$R^2$ は、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数7～12のアリールアルキル基を示す。

$n$ は2～1,000であり、 $m$ は2～1,000である。

$R^2$ 及び $m$ が、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。]

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、引張破断伸度及び広い温度範囲における耐衝撃性が向上し、構成成分のブリードアウトが抑制された、ポリヒドロキシャルカノエー

ト系重合体を含有する樹脂組成物を提供する。

### 発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施態様の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

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。

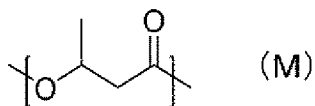
なお、本明細書において、「XX～YY」との数値範囲の記載がある場合、「XX以上YY以下」を意味する。

[0009] <樹脂組成物>

[ポリヒドロキシアルカノエート系重合体（3-ヒドロキシブタン酸系重合体）]

本実施態様において用いられるポリヒドロキシアルカノエート系重合体は、下記一般式（M）で表されるモノマー単位を99.0モル%超含む重合体である。

[化6]



本実施形態で用いられる上記ポリヒドロキシアルカノエート系重合体は、3-ヒドロキシブタン酸に由来する上記モノマー単位を含むことから、以下において、「3-ヒドロキシブタン酸系重合体」とも称する。

[0010] 上記3-ヒドロキシブタン酸系重合体は、後述するβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体と高い相溶性を示す。このため、生分解性を有しながら、β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体が備えている優れた物性を樹脂組成物に発現させやすい。

[0011] 上記3-ヒドロキシブタン酸系重合体は、β-メチルーδ-バレロラクト

ンとの相溶性を高めやすくする等の観点から、上記一般式 (M) で表されるモノマー単位を、好ましくは99.5モル%以上、より好ましくは99.8モル%含む。上限に特に限定はなく100モル%であってもよいが、製造容易性の観点から100モル%未満であることが好ましい。換言すれば、上記3-ヒドロキシブタン酸系重合体は、上記一般式 (M) で表されるモノマー単位を、好ましくは99.0モル%超100モル%以下含み、より好ましくは99.0モル%超100モル%未満含む。

[0012] 本実施形態の樹脂組成物に用いられる3-ヒドロキシブタン酸系重合体の重量平均分子量 (Mw) としては、射出成型時の流動性と結晶化速度の観点から、10万~100万が好ましく、15万~70万が更に好ましい。

本明細書において、3-ヒドロキシブタン酸系重合体の重量平均分子量は、溶離液としてクロロホルムを使用し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。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。

[0013] [ $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体]

本実施態様において用いられる $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体としては、下記一般式 (1) で表される重合体が好ましい。

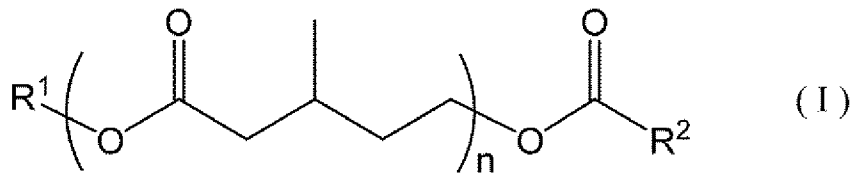
下記重合体は、一般式 (1) で表される構造を有することにより、3-ヒドロキシブタン酸系重合体に対してより優れた改質剤となる。

下記重合体は、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトンを開環重合した重合体であって、分子末端にある少なくとも1つの水酸基が他の官能基に変性されているため、熱分解性の低下が抑制された重合体となり、樹脂組成物のガラス転移温度低下を抑制することができる。また、下記重合体は、分子末端の構造及び末端数により、樹脂組成物の引張破断伸度を向上することができ、加えて結晶化速度の向上、耐衝撃性の向上、耐加水分解性の向上、その他機能、及び取り扱い性のバランスが良好な性状を発現できることが期待される。

さらに、下記一般式 (1) で表される重合体の原料は $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトンであるから、本実施態様の樹脂組成物は、良好な生分解性を有

することが考えられる。

[0014] [化7]



[0015] 一般式 (I) 中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアリールアルキル基、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が後述の式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が後述の式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す

[0016] 炭素数1～20の直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、及びn-イコシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0017] 炭素数1～20の直鎖状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数1～16の直鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10の直鎖状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～5の直鎖状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、及びn-ペンチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0018] 炭素数3～20の分岐状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、t-ブチル基、1,1-ジ

メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-エチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-プロピルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、1-ブチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1-プロピルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、1-ブチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、6, 6-ジメチルヘプチル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、1-プロピルヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、3-プロピルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、1-エチルオクチル基、2-エチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、8-メチルノニル基、及び3, 5, 5-トリメチルヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも

1種が挙げられる。

[0019] 炭素数3～20の分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数3～16の分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数3～10の分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3～5の分岐状アルキル基である。具体的には、イソプロピル基、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、及び2, 2-ジメチルプロピル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0020] 炭素数2～20の直鎖状アルケニル基としては、例えば、エテニル基、n-プロペニル基、n-ブテニル基（例えば、2-ブテニル基及び3-ブテニル基）、n-ペンテニル基（例えば、3-ペンテニル基及び4-ペンテニル基）、n-ヘキセニル基（例えば、1-ヘキセニル基及び5-ヘキセニル基）、n-ヘプテニル基（例えば、1-ヘプテニル基及び1, 3-ヘプタジエニル基）、n-オクテニル基（例えば、7-オクテニル基及び2, 7-オクタジエニル基）、n-ノネニル基（例えば、3-ノネニル基及び3, 6-ノナジエニル基）、n-デセニル基（例えば、1, 3-デカジエニル基及び1, 3, 5-デカトリエニル基）、n-ウンデセニル基（例えば、2-ウンデセニル基及び2, 4-ウンデカジエニル基）、n-ドデセニル基（例えば、2-ドデセニル基）、n-トリデセニル基（例えば、2-トリデセニル基）、n-テトラデセニル基（例えば、2-テトラデセニル基）、n-ペンタデセニル基（例えば、2-ペンタデセニル基）、n-ヘキサデセニル基（例えば、2-ヘキサデセニル基）、n-ヘプタデセニル基（例えば、2-ヘプタデセニル基）、n-オクタデセニル基（例えば、2-オクタデセニル基）、n-ノナデセニル基（例えば、2-ノナデセニル基）、及びn-イコセニル基（例えば、2-イコセニル基）からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0021] 炭素数2～20の直鎖状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数2～15の直鎖状アルケニル基であり、より好ましくは3～10の直鎖状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3～6の直鎖状アル

ケニル基である。

[0022] 炭素数3～20の分岐状アルケニル基としては、例えば、イソプロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、t-ブテニル基、1, 1-ジメチルプロペニル基、2, 2-ジメチルプロペニル基、1, 2-ジメチルプロペニル基、1-エチルプロペニル基、2-エチルプロペニル基、1, 1-ジエチルプロペニル基、1-メチルブテニル基、2-メチルブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチルブテニル基、2, 2-ジメチルブテニル基、3, 3-ジメチルブテニル基、1, 3, 3-トリメチルブテニル基、1-エチルブテニル基、2-エチルブテニル基、3, 3-ジメチルブテニル基、1-プロピルブテニル基、1-メチルペンテニル基、2-メチルペンテニル基、3-メチルペンテニル基、4-メチルペンテニル基、4, 4-ジメチルペンテニル基、1-エチルペンテニル基、2-エチルペンテニル基、3-エチルペンテニル基、4-エチルペンテニル基、1-プロピルペンテニル基、2-プロピルペンテニル基、1-ブチルペンテニル基、1-メチルヘキセニル基、2-メチルヘキセニル基、3-メチルヘキセニル基、4-メチルヘキセニル基、5-メチルヘキセニル基、5, 5-ジメチルヘキセニル基、1-エチルヘキセニル基、2-エチルヘキセニル基、3-エチルヘキセニル基、4-エチルヘキセニル基、1-プロピルヘキセニル基、2-プロピルヘキセニル基、3-プロピルヘキセニル基、1-ブチルヘキセニル基、2-ブチルヘキセニル基、1-メチルヘプテニル基、2-メチルヘプテニル基、3-メチルヘプテニル基、4-メチルヘプテニル基、5-メチルヘプテニル基、6-メチルヘプテニル基、6, 6-ジメチルヘプテニル基、1-エチルヘプテニル基、2-エチルヘプテニル基、3-エチルヘプテニル基、4-エチルヘプテニル基、5-エチルヘプテニル基、1-プロピルヘプテニル基、2-プロピルヘプテニル基、3-プロピルヘプテニル基、1-メチルオクテニル基、2-メチルオクテニル基、3-メチルオクテニル基、4-メチルオクテニル基、5-メチルオクテニル基、6-メチルオクテニル基、7-メチルオクテニル基、7, 7

ージメチルオクテニル基、1-エチルオクテニル基、2-エチルオクテニル基、3-エチルオクテニル基、4-エチルオクテニル基、5-エチルオクテニル基、6-エチルオクテニル基、1-メチルノネニル基、2-メチルノネニル基、3-メチルノネニル基、4-メチルノネニル基、5-メチルノネニル基、6-メチルノネニル基、7-メチルノネニル基、8-メチルノネニル基、及び3, 5, 5-トリメチルヘキセニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0023] 炭素数3~20の分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数3~15の分岐状アルケニル基であり、より好ましくは炭素数3~10の分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3~6の分岐状アルケニル基である。

[0024] 炭素数6~12のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、及び2-ナフチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましくはフェニル基である。

炭素数7~12のアリールアルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、ナフチルメチル基、及びナフチルエチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましくはフェニルメチル基である。

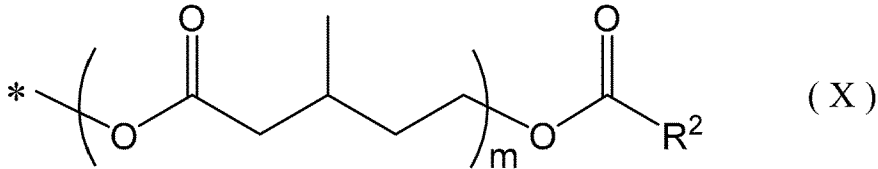
[0025] 式(1)において、nは平均繰り返し数を示す。

nは、2~1, 000であり、好ましくは4~800、より好ましくは6~600、さらに好ましくは8~500、よりさらに好ましくは10~300である。nが2以上であれば、より一層優れた改質効果が得られる。また、nが1, 000以下であれば、良好な成形性及び生産性が得られる。

[0026] 炭素数1~20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、及び炭素数3~20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭

素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基において、下記式(X)中、\*で示される結合手は、前記炭素数1~20の直鎖状アルキル基又は前記炭素数3~20の分岐状アルキル基と結合する。

[0027] [化8]



[0028] 上記式(X)中のR<sup>2</sup>は、後述するR<sup>2</sup>と同義である。

上記式(X)と結合する炭素数1~20の直鎖状アルキル基は、前述した「炭素数1~20の直鎖状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。上記式(X)と結合する炭素数1~20の直鎖状アルキル基は、好ましくは炭素数1~15の直鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数2~10の直鎖状アルキル基であり、よりさらに好ましくは炭素数2~5の直鎖状アルキル基である。

[0029] 上記式(X)と結合する炭素数3~20の分岐状アルキル基は、前述した「炭素数3~20の分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。上記式(X)と結合する炭素数3~20の分岐状アルキル基は、好ましくは炭素数3~15の分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数3~10の分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3~6の分岐状アルキル基であり、炭素数3~5の分岐状アルキル基であってもよい。

また、炭素数3~20の分岐状アルキル基の全ての末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が、上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基であってもよいし、炭素数3~20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が、上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基であってもよい。

[0030] 式(X)において、mは平均繰り返し数を示す。

mは、2～1,000であり、好ましくは4～800、より好ましくは6～500、さらに好ましくは8～300であり、10～100であってもよく、10～80であってもよく、10～60であってもよい。mが2以上であれば、より一層優れた改質効果が得られる。また、mが1,000以下であれば、良好な成形性及び生産性が得られる。

[0031] 各平均繰り返し数 (nとm) は、<sup>1</sup>H-NMR測定により求めたβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の全体の重合度から算出できる。より詳細には、実施例に記載の方法により算出できる。

β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の全体の重合度は、重合体に含まれる各平均繰り返し数の総和である。

[0032] β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体における全体の重合度は、好ましくは2～10,000であり、より好ましくは4～6,000、さらに好ましくは6～3,000、よりさらに好ましくは8～2,000、さらにより好ましくは10～1,600である。

[0033] R<sup>1</sup>において、上記式(X)で表される基が複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。

上記一般式(1)において、R<sup>2</sup>及びmは複数存在することがある。すなわち、上記式(1)において、式(X)で表される基が2つ以上存在することがある。R<sup>2</sup>が複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。また、mが複数存在する場合、すなわち、平均繰り返し数mで表される繰り返し単位が2つ以上存在する場合は、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。

[0034] R<sup>1</sup>が、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(1)として具体的に次の構造が例示できる。

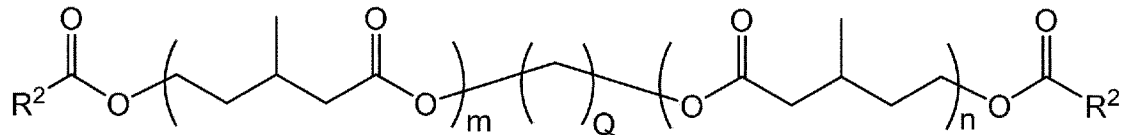
〈例1〉

R<sup>1</sup>が、炭素数Qの直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1

つの水素原子が上記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式 (I) は次の一般式 (I-a) で表される。ただし、Q は 1 ~ 20 である。

[0035] [化9]

一般式 (I-a)

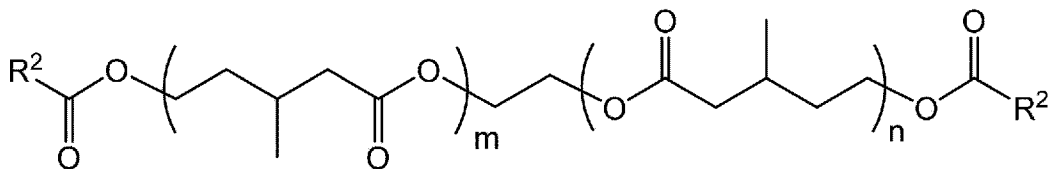


[0036] <例2>

R<sup>1</sup>が、エチル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式 (I) は次の一般式 (I-b) で表される。

[0037] [化10]

一般式 (I-b)



[0038] R<sup>1</sup>が、炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式 (I) として具体的に次の構造が例示できる。

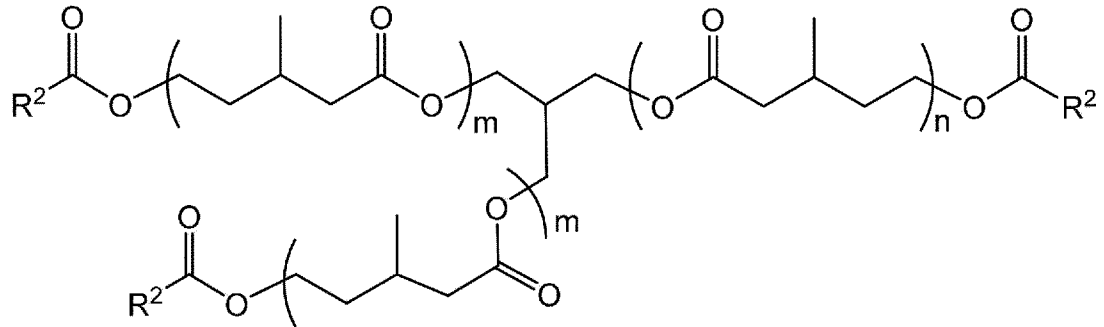
<例3>

R<sup>1</sup>が、2-メチルプロピル基の全ての末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式 (I) は次の一般式 (I-c) で表される。

[0039]

[化11]

一般式 (I-c)

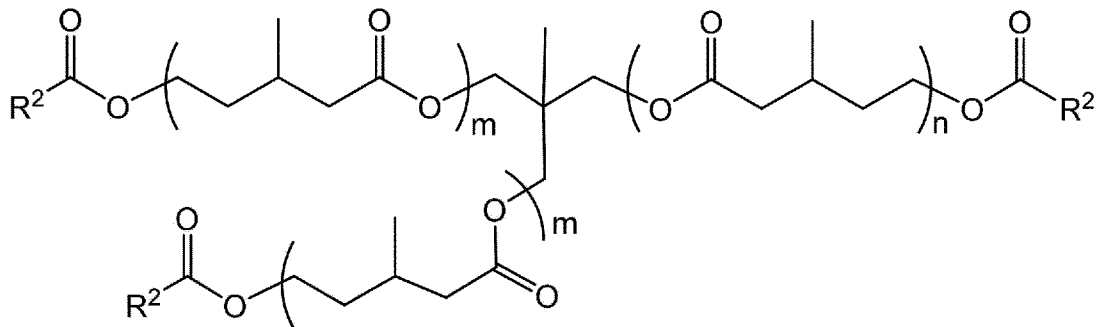


[0040] 〈例4〉

R<sup>1</sup>が、2, 2-ジメチルプロピル基の2つの末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(I)は次の一般式(I-d)で表される。

[0041] [化12]

一般式 (I-d)



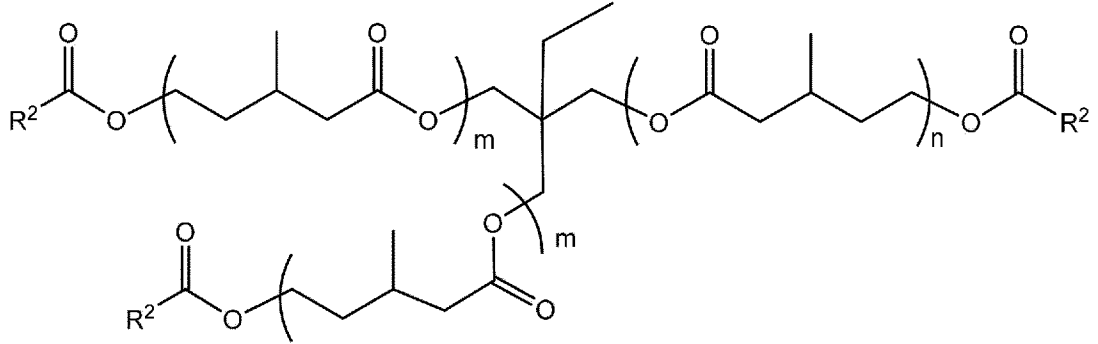
[0042] 〈例5〉

R<sup>1</sup>が、2, 2-ジメチルブチル基の2つの末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(I)は次の一般式(I-e)で表される。

[0043]

[化13]

一般式 (I-e)

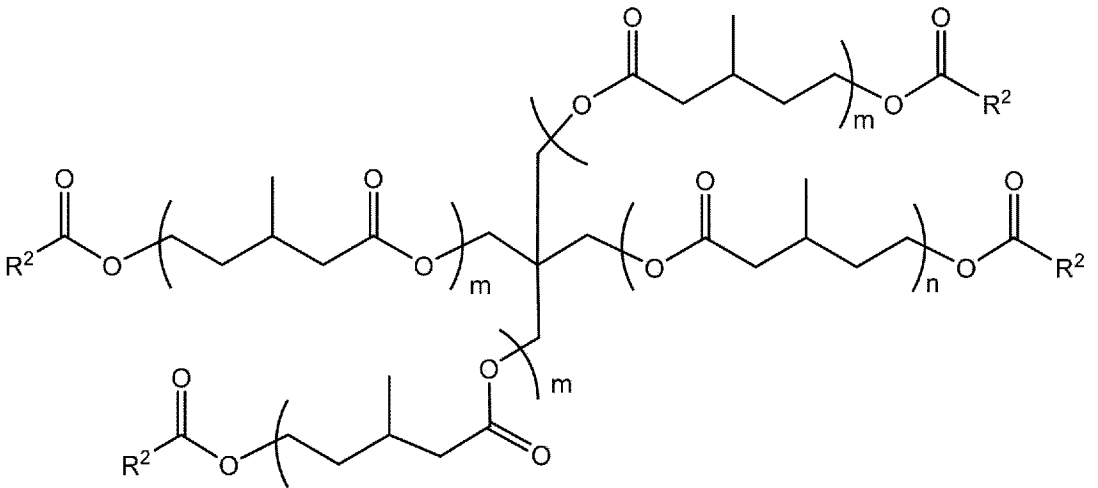


[0044] 〈例6〉

R<sup>1</sup>が、2, 2-ジメチルプロピル基の全ての末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(I)は次の一般式(I-f)で表される。

[0045] [化14]

一般式 (I-f)



[0046] R<sup>1</sup>は、改質効果を得られやすい観点から、炭素数1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐状アルキル基、炭素数2~20の直鎖状アルケニル基、炭素数3~20の分岐状アルケニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアリールアルキル基、炭素数1~20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表

される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基であることが好ましい。

[0047] 一般式(1)及び一般式(1-a)～(1-f)中、 $R^2$ は、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数7～12のアリールアルキル基を示す。

$R^2$ が示す、炭素数1～20の直鎖状アルキル基は、前述した「炭素数1～20の直鎖状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。

$R^2$ が示す、炭素数1～20の直鎖状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数1～15の直鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10の直鎖状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～5の直鎖状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、及び*n*-ペンチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

$R^2$ が示す、炭素数3～20の分岐状アルキル基は、前述した「炭素数3～20の分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。

$R^2$ が示す、炭素数3～20の分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数3～15の分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数3～10の分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3～5の分岐状アルキル基である。具体的には、イソプロピル基、1-メチルブチル基、及び2, 2-ジメチルプロピル基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0048]  $R^2$ が示す、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基は、前述した「炭素数2～20の直鎖状アルケニル基」として例示した基を同様に例示できる。 $R^2$ が示す、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数2～15の直鎖状アルケニル基であり、より好ましくは3～

10の直鎖状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3～6の直鎖状アルケニル基である。

R<sup>2</sup>が示す、炭素数3～20の分岐状アルケニル基は、前述した「炭素数3～20の分岐状アルケニル基」として例示した基を同様に例示できる。R<sup>2</sup>が示す、炭素数3～20の分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数3～15の分岐状アルケニル基であり、より好ましくは3～10の分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3～6の分岐状アルケニル基である。

R<sup>2</sup>が示す、炭素数6～12のアリール基は、前述した「炭素数6～12のアリール基」として例示した基を同様に例示できる。R<sup>2</sup>が示す、炭素数6～12のアリール基は、フェニル基が好ましい。

R<sup>2</sup>が示す、炭素数7～12のアリールアルキル基は、前述した「炭素数7～12のアリールアルキル基」として例示した基を同様に例示できる。R<sup>2</sup>が示す、炭素数7～12のアリールアルキル基は、フェニルメチル基が好ましい。

R<sup>2</sup>は、改質効果を得られやすい観点から、炭素数1～10の直鎖状アルキル基、又は、炭素数6～12のアリール基であることが好ましい。

[0049] (数平均分子量)

上記β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量は、より一層優れた改質効果を得られやすい観点から、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2,000以上である。また、成形性及び生産性の観点から、上記の数平均分子量は、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、さらに好ましくは50,000以下である。すなわち、上記β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量は、好ましくは500～100,000、より好ましくは1,000～80,000、さらに好ましくは1,500～80,000、よりさらに好ましくは2,000～50,000である。

本明細書において、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。詳細な測定方法は、実施例に記載の方法に従うことができる。

[0050] （重量平均分子量）

上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,500以上200,000以下である。重量平均分子量が1,500以上であればより一層優れた改質効果を発現しやすい。重量平均分子量が200,000以下であれば成形時の取り扱い性及び生産性に優れやすくなる。上記の重量平均分子量は、より好ましくは2,200以上、さらに好ましくは3,000以上である。また、上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の重量平均分子量は、より好ましくは160,000以下、さらに好ましくは125,000以下、よりさらに好ましくは100,000以下である。すなわち、上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,500~200,000、より好ましくは2,200~160,000、さらに好ましくは3,000~125,000、よりさらに好ましくは3,000~100,000である。

本明細書において、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。詳細な測定方法は、実施例に記載の方法に従うことができる。

[0051] （分子量分布（ $M_w/M_n$ ））

$\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、好ましくは1.0~3.0、より好ましくは1.0~2.6、さらに好ましくは1.1~2.5、よりさらに好ましくは1.1~2.0、よりさらに好ましくは1.2~1.8である。

本明細書に記載の「 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の分子量分布」は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポ

リスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量から求めた値である。数平均分子量及び重量平均分子量の詳細な測定方法は、実施例に記載の方法に従うことができる。

[0052] (粘度)

本発明において「粘度」とは、重合体をE型粘度計で測定する粘度である。測定温度は、分子量等に応じて最適化することができる。

上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の粘度は、より一層優れた改質効果が発現される観点から、測定温度80℃で10mPa・s以上であることが好ましく、測定温度80℃で50mPa・s以上であることがより好ましい。また、成形性及び生産性の観点から、測定温度80℃で200,000mPa・s以下であることが好ましく、測定温度80℃で150,000mPa・s以下であることがより好ましい。すなわち、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の粘度は、測定温度80℃で好ましくは10~200,000mPa・sであり、より好ましくは50~150,000mPa・sである。

また、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体をE型粘度計で測定する際、測定温度は分子量等に応じて設定することができる。上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体は、例えば、測定温度30℃で好ましくは100~150,000mPa・sの粘度、より好ましくは400~150,000mPa・sの粘度、さらに好ましくは600~100,000mPa・sの粘度を有することも好ましい実施態様である。また、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体は、例えば、測定温度60℃で好ましくは50~150,000mPa・sの粘度、より好ましくは200~150,000mPa・sの粘度、さらに好ましくは600~120,000mPa・sの粘度を有することも好ましい実施態様である。

[0053] (β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の製造方法)

上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の製造方法としては、生産性及び簡便性の観点、あるいは、高分子量の重合体を製造する場合、β-メ

チル- $\delta$ -バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させた反応液に、末端変性剤を添加して末端変性反応を行う工程（以下、「反応工程」ともいう）を含む、製造方法を採用することが好適である。

上記製造方法は、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させた反応液に、直接、末端変性剤を添加することを特徴とする。すなわち、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを開環重合した後、一旦開環重合体を取り出すことなく、開環重合を行った反応器に末端変性剤を添加して、開環重合体の末端変性を行うことができる。反応工程は、開環重合反応と末端変性反応をワンポットで行うため、上記製造方法は、簡略化されたプロセスであるといえる。

なお、上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体は、上記製造方法に限定されて製造されるものではない。

[0054] <アルコール化合物又は水>

本実施態様において用いることができるアルコール化合物としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されない。

アルコール化合物としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状脂肪族炭化水素のアルコール、炭素数6~12の芳香族炭化水素のアルコール、及び炭素数7~12のアルキル芳香族炭化水素のアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらアルコール化合物は、飽和又は不飽和炭化水素基を有してもよい。なお、上記「分岐状脂肪族炭化水素のアルコール」の場合、炭素数は3~20である。つまり、アルコール化合物としては、例えば、炭素数1~20の直鎖状脂肪族炭化水素のアルコール、炭素数3~20の分岐状脂肪族炭化水素のアルコール、炭素数6~12の芳香族炭化水素のアルコール、及び、炭素数7~12のアルキル芳香族炭化水素のアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらアルコール化合物は、飽和又は不飽和炭化水素基を有してもよい。

また、アルコール化合物は、一価のアルコールであってもよく、二価のアルコール及び三価のアルコール等の多価アルコールであってもよい。

本実施態様において用いることができる水としては、本発明の効果が得られる限りにおいて特に限定されない。上記水としては、水道水、蒸留水、イオン交換水、工業用水、及び脱イオン水からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

[0055] <塩基触媒>

本実施態様において用いることができる塩基触媒としては、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物等の金属触媒、並びに、有機塩基化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。塩基触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

アルカリ金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物、水酸化アルカリ金属化合物、及び水素化アルカリ金属化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、中でもブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

有機塩基化合物としては、例えば、アミジン骨格又はグアニジン骨格を有するアミン化合物が挙げられる。

また、塩基触媒として、有機マグネシウム化合物及び有機亜鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属触媒を用いることもできる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、塩基触媒を0.005～1.5モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、塩基触媒を0.005～3モル当量添加することが好ましい。

[0056] < $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン>

本実施態様において用いることができる $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンとしては、公知の方法により製造したものをを用いることができる。例えば、2-ヒドロキシー-4-メチルテトラヒドロピランを原料として、公知の方法により製造することができる（特公平6-53691号等）。

また、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンは、市販品を用いることもできるし、石化由来であるか、バイオ由来であるかを問わず用いることができる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -

バレロラク톤を5～1, 500モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を5～1, 500モル当量添加することが好ましい。

[0057] <末端変性剤>

本実施態様において用いることができる末端変性剤としては、酸無水物及び酸ハロゲン化物（酸ハロゲン化物は「ハロゲン化エステル」ともいう）からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。酸無水物及び酸ハロゲン化物（ハロゲン化エステル）としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されない。例えば、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、及び炭素数7～12のアリールアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有する酸無水物及び酸ハロゲン化物（ハロゲン化エステル）を用いることができる。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は3～20であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は3～20である。つまり、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、及び炭素数7～12のアリールアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有する酸無水物及び酸ハロゲン化物（ハロゲン化エステル）を用いることができる。

[0058] 酸無水物として具体的には、無水酢酸、無水シュウ酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水メタクリル酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、1, 8-ナフタル酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、及びシクロヘキサンカルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

酸ハロゲン化物（ハロゲン化エステル）として具体的には、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチロイル、塩化トリフルオロアセチル、塩化ベンゾイル、2-フロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、フェニルアセチル

ルクロリド、臭化アセチル、臭化プロピオニル、及び臭化ベンゾイルからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、末端変性剤を1～20モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、末端変性剤を1～20モル当量添加することが好ましい。

[0059] <助触媒>

反応工程において、必要に応じ、助触媒を添加してもよい。

助触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、イミダゾール、ピリジン、アミノピリジン、及び4-ジメチルアミノピリジンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を用いることができる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、助触媒を0.001～10モル当量添加することができる。また、水を用いる場合、水に対し、助触媒を0.001～10モル当量添加することができる。

[0060] <溶媒>

反応工程は、開環重合反応に不活性な溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、及び*n*-ペンタン等の脂肪族炭化水素；並びに、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0061] <反応条件>

反応工程において、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させる際の反応温度は通常20～100℃であればよく、反応時間は通常1分～24時間である。

また、反応工程において反応液に末端変性剤を添加した後、末端変性反応を行う際の反応温度は通常20～80℃であればよく、反応時間は通常1分～24時間である。

[0062] <後処理工程>

上記反応工程を経ることにより、上記一般式（1）で表される重合体を製造することができる。必要に応じて、製造した重合体を単離するために後処理工程を行ってもよい。

後処理工程としては、公知の方法から好適な方法を採用することができる。例えば、反応工程後の反応混合物を、反応溶媒や水を用いて洗浄した後、濃縮し、蒸留等の通常の有機化合物の分離精製に用いられる方法により精製することができる。

[0063] [含有割合]

本実施態様の樹脂組成物は、3-ヒドロキシブタン酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を、好ましくは0.1質量部以上100質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上50質量部以下、さらに好ましくは1質量部以上30質量部以下含有する。上記含有割合であれば、引張破断伸度の向上に、より一層優れた樹脂組成物にすることができる。また、引張破断伸度の向上が顕著に発現される観点から、本実施態様の樹脂組成物は、3-ヒドロキシブタン酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の含有量を2質量部以上30質量部以下にすることもできる。

[0064] また、本実施態様の樹脂組成物における、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の合計含有割合は、好ましくは50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、よりさらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上である。本実施態様の樹脂組成物における、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の合計含有割合は、100質量%以下であってもよい。すなわち、本実施態様の樹脂組成物における、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の合計含有割合は、好ましくは50~100質量%、より好ましくは80~100質量%、さらに好ましくは90~100質量%、よりさらに好ましくは95~100質量%、さらにより好ましくは98~

100質量%である。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。

[0065] 本実施態様の樹脂組成物における、3-ヒドロキシブタン酸系重合体の含有割合は、好ましくは60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%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは97質量%以下である。すなわち、本実施態様の樹脂組成物における、3-ヒドロキシブタン酸系重合体の含有割合は、好ましくは60~99質量%、より好ましくは70~99質量%、さらに好ましくは70~98質量%、よりさらに好ましくは80~97質量%である。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] 本実施態様の樹脂組成物における、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体の含有割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、また、好ましくは40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%以下である。すなわち、本実施態様の樹脂組成物における、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体の含有割合は、好ましくは1~40質量%、より好ましくは2~30質量%、さらに好ましくは3~30質量%、よりさらに好ましくは3~20質量%である。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。

[0067] 本実施態様の樹脂組成物には、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及び $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体以外の、バイオマス樹脂及び生分解性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一方の樹脂成分が含まれていてもよい。

このようなバイオマス樹脂又は生分解性樹脂としては、例えば、ポリ乳酸（PLA）、ポリカプロラクトン（PCL）、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）、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）、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バリレート（PHBV）、及び3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシヘキサン酸共重合ポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種〕、並びに酢酸セルロース（CA）、デンプンポリエステル（Material-Bi（登録商標））からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0068] [添加剤]

本実施態様の樹脂組成物には、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体以外に添加剤を含有させてもよい。

添加剤としては、例えば、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、及び滑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。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依じて適宜決めればよい。

[0069] [樹脂組成物の製造方法]

本実施態様の樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、3-ヒドロキシブタン酸系重合体、β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体、及び必要に応じて添加剤を均一に混合すればよい。

混合方法としては、例えば、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、若しくは各種ニーダー等を用いて溶融混練する方法、又は、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、又は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、3-ヒドロキシブタン

酸系重合体の融点と分解温度を考慮し、好ましくは140～220℃の範囲で任意に選択することができる。

[0070] <成形体>

また本発明は、上記樹脂組成物からなる成形体を提供する。

上記成形体の形状は、本実施態様の樹脂組成物を用いて製造できる成形体であればよい。成形体としては、例えば、ペレット、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、ボトル、繊維状体、棒状体、微粒子状体、粒子状体、及び発泡体からなる群から選ばれる種々の形状の成形体が挙げられる。この成形体の製造方法は特に制限はなく、例えば、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形、及び3Dプリンターによる成形からなる群から選ばれる公知の各種成形法により上記成形体が得られる。

[0071] <用途>

3-ヒドロキシブタン酸系重合体は、上記一般式(1)で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体と共に混合した樹脂組成物とすることにより、引張破断伸度及び耐衝撃性を向上させることができる。よって本発明は、上記一般式(1)で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体からなる、3-ヒドロキシブタン酸系重合体用の改質剤を提供する。

また、上記一般式(1)で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の、3-ヒドロキシブタン酸系重合体用の改質剤としての使用が好適な実施態様として挙げられる。

[0072] 本実施態様の樹脂組成物は種々の用途に使用できる。

上記樹脂組成物の用途の具体例としては、

食用袋、食用キャップ、食用トレー、ストロー、カトラリー、食品容器等の食品用具；

食品、飲料、薬等を貯蔵する容器用の栓、キャップライナー；

電子部品包装材料、医薬品包装材料、食品包装材料、農業用材料、土木及び建築用材料、産業資材等の単層又は複数層のフィルム及びシート；

布帛及び不織布等の繊維；

溶剤型、ホットメルト型、熱延伸型等の粘着（付与）剤及び接着（付与）剤；  
水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型等のコーティング剤；  
3Dプリンター用フィラメント；  
現像用トナー；  
水圧破碎時の支持材、及び掘削時の逸水防止剤；  
防振ゴム、マット、シート、クッション、ダンパー、パッド、マウントゴム等の各種防振、制振部材；  
テレビ、ステレオ、掃除機、冷蔵庫等の家電用品あるいは携帯電話における筐体等の部材；  
バンパー部品、ボディーパネル、ウェザーストリップ、グロメット、インストルメントパネル等の表皮、エアバッグカバー等の自動車内装、外装部品；及び  
はさみ、ドライバー、歯ブラシ、スキーストック等の各種グリップ；  
が挙げられる。

## 実施例

[0073] 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。

[0074] <測定及び評価方法>

以下の方法により、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体及び樹脂組成物の各種物性を測定又は評価した。

[0075] [ $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の全体の重合度]

製造例において、得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の全体の重合度を、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。原料のアルコールのプロトンシグナルを基準とし、重合体における繰り返し構造のプロトンシグナルの比より、全体の重合度を算出した。なお、各平均繰り返し数  $n$ 、 $m$  は、ここで算出した全体の重合度を、原料のアルコールの水酸基の数で割った数である。

具体的な測定方法は次のとおりである。

(測定条件)

装置：400YH（日本電子株式会社製）

溶媒：重クロロホルム（ $\text{CDCl}_3$ ）

測定温度：23℃

積算回数：32回

(全体の重合度計算方法)

例えば、製造例1の場合、開始剤であるイソアミルアルコールの末端 $\text{CH}_3$ （0.90–0.92 ppm、d）のプロトン数 $X$ と繰り返し構造単位である $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンのメチル分岐 $\text{CH}_3$ （0.98–1.00 ppm、d）のプロトン数 $Y$ を用い、以下の式（1）にて全体の重合度を求めた。平均繰り返し数 $n$ は、ここで求めた全体の重合度を、原料のイソアミルアルコールの水酸基の数1で割った数となる。

$$\text{全体の重合度} = 2 \times Y / X \quad (1)$$

[0076] [ $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布]

製造例で得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体をそれぞれ試料とし、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算分子量として、以下の手順で数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）を求めた。

〈 $M_n$  15,000未満の場合〉

$M_n$ が15,000未満の試料は、以下に従い測定し、 $M_n$ 及び $M_w$ を求めた。

テトラヒドロフラン（THF）溶液を溶離液として用いた。試料を樹脂換算で10mg計量し、1mLの上記溶離液に溶解させた。該溶液を0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターを通して測定サンプルを作製した。測定条件は以下のとおりとした。

(測定条件)

装置：HLC-EcoSEC8320GPC（東ソー株式会社製）

カラム：KF-803（株式会社レゾナック製）、KF-802.5（株式会社レゾナック製）、KF-802（株式会社レゾナック製）の3本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：0.9 mL/分

サンプル注入量：30  $\mu$ L

カラム温度：40℃

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製PSt Oligomer Kit（分子量589～98,900）を用いて3次式で近似した。

検出器：RI検出器

得られた $M_n$ 及び $M_w$ から、 $M_w/M_n$ を求めた。

[0077] 〈 $M_n$  15,000以上の場合〉

$M_n$ が15,000の以上の試料は、以下に従い測定し、 $M_n$ 及び $M_w$ を求めた。

テトラヒドロフラン（THF）溶液を溶離液として用いた。試料を樹脂換算で1.0 mg計量し、1 mLの上記溶離液に溶解させた。該溶液を0.2  $\mu$ mのメンブランフィルターを通して測定サンプルを作製した。測定条件は以下のとおりとした。

（測定条件）

装置：HLC-8220GPC（東ソー株式会社製）

カラム：TSK gel（登録商標） Super Multipore HZ-M（東ソー株式会社製）2本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

サンプル注入量：10  $\mu$ L

カラム温度：40℃

標準ポリスチレン：ジーエルサイエンス株式会社製ポリスチレン分子量スタ

ンダード（分子量580～1,214,000）を用いて3次式で近似した。

検出器：RI検出器

得られた $M_n$ 及び $M_w$ から、 $M_w/M_n$ を求めた。

[0078] [粘度]

JIS K 7117-2:1999に準拠して、E型粘度計（東機産業株式会社製「TVE-25型粘度計」）を用い、表1に示す測定温度にて、製造例で得られた重合体の粘度（単位： $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を測定した。

[0079] [耐衝撃性]

(1) 耐衝撃性試験用試験片作製

実施例及び比較例で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0.1MPaGまで減圧し、200℃で5分予熱後、50kNで3分プレスした。その後水流冷却を備えた冷却プレス装置にて70kgf/cm<sup>2</sup>で3分プレスし、1.0mm厚み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、試験片とした。

(2) 耐衝撃性試験

JIS K 7211-1:2006を参考にし、耐衝撃性を評価した。具体的には、上記試験片を表2に示した試験温度（-15℃、0℃、又は23℃）に調整した低温恒温槽（ETAC社製「HIFLEX FL714C」）に10時間以上保管して調湿した。調湿後の試験片について、デュポン耐衝撃試験機（太佑機材株式会社製）を使用し、次の手順（a）～（e）にて測定を行い、耐衝撃性を評価した。

（a）下支え用の押さえ棒を用いて、支持台から0.5mの位置に1kgの重りをセットする。

（b）試験片を恒温槽から、23℃、湿度49%の環境下に取り出し、試験片を支持台と撃鉄との間に配置する。

（c）押さえ棒を引き抜き、重りを撃鉄に向けて落下させる。ここで（b）

の試験片取り出しから (c) の重り落下までを 5 秒以下で実施する。

(d) 重り落下後の試験片について「割れる」／「割れない」を確認する。

(e) (a) ～ (d) の操作を 20 枚の試験片に対して実行し、割れなかった試験片の枚数が 10 枚以上を合格 (「G」) とし、10 枚未満を不合格 (「NG」) とした。

[0080] [引張試験]

(1) 引張試験用試験片作製

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を、射出成型機 (住友重機械工業株式会社製「SE18DU」) を用いて、シリンダー温度 200℃ の条件で射出成形し、JIS K 6251:2017 に準拠して、JIS 3 号 (ダンベル状第 3 号形) のダンベル試験片を作製した。

(2) 引張試験

作製したダンベル型試験片を、JIS K 7127:1999 に準拠して、破断伸度を測定した。具体的には、23℃、湿度 49% 下に 24 時間以上保管し、万能材料試験機 (インストロン社製「INSTRON5900R-5666」) を用い、23℃、湿度 49% にて引張速度 20 mm/分 で評価した際の、破断伸度 (破断ひずみ) (%) を測定した。測定値は 5 回平均値を採用した。

[0081] [ブリードアウト試験]

上記「引張試験用試験片作製」で作製したダンベル試験片を、80℃ 下に 16 時間以上保管した際の表面状態を目視及び触感で評価した。

V G : 明確なブリードアウト及びベタツキは確認されない。

G : わずかなブリードアウト及びわずかなベタツキからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が見受けられるが実用上差し支えないレベルである。

NG : 顕著なブリードアウト及び顕著なベタツキからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が見られ、実用に適さない。

[0082] <樹脂組成物>

以下の 3-ヒドロキシブタン酸系重合体及び  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク

トン系重合体、並びにその他成分を実施例及び比較例に用いた。

(3-ヒドロキシブタン酸系重合体)

・ALDRICH社製、商品名「Poly (3-hydroxybutyric acid)」(重量平均分子量：67万、上記一般式(M)で表されるモノマー単位の含有量：99.8モル%)

(重合体)

・製造例1~4で製造したβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体

(可塑剤)

・可塑剤1：DAIFATTY-101 大八化学工業株式会社製

[0083] [製造例1]

内容積500mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを7.9g(90ミリモル)、β-メチル-δ-バレロラクトンを231g(2.0モル)投入して60℃に昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.84mL加え、60℃で60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸11.0g(108ミリモル)と、5.5gのβ-メチル-δ-バレロラクトンに溶解させた4-ジメチルアミノピリジン0.55g(4.5ミリモル)を入れ、60℃で60分撹拌し、β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を得た。

得られたβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出と薄膜蒸発器(柴田科学株式会社製「分子蒸留装置MS-300」)を用いた蒸留により精製することで、β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体155gを得た。

また、得られたβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体(以下、「PMVL-1」と称することがある)の物性について前述の測定を行った。結果を表1に示す。

得られたPMVL-1は、前述の一般式(1)で示され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、及び全体の重合度は表1に示すとおりである。

## [0084] [製造例2]

内容積500mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを11.3g(183ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を184g(1.6モル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を1.18mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸44.2g(433ミリモル)と、20.8gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン2.23g(18.3ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤系重合体を含む反応溶液を得た。

得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤系重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出と薄膜蒸発器(柴田科学株式会社製「分子蒸留装置MS-300」)を用いた蒸留により精製することで、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤系重合体150gを得た。

また、得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤系重合体(以下、「PMVL-2」と称することがある)の物性について前述の測定を行った。結果を表1に示す。

得られたPMVL-2は、前述の一般式(1)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ 、及び全体の重合度は表1に示すとおりである。

## [0085] [製造例3]

内容積500mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを1.6g(18.2ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231g(2.0モル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.83mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸2.3g(22.5ミリモル)と1.1gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチル

アミノピリジン0.11g(0.9ミリモル)を入れ、60℃で60分攪拌し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を得た。

得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出と薄膜蒸発器(柴田科学株式会社製「分子蒸留装置MS-300」)を用いた蒸留により精製することで、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体162gを得た。

また、得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体(以下、「PMVL-3」と称することがある)の物性について前述の測定を行った。結果を表1に示す。

得られたPMVL-3は、前述の一般式(1)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、及び全体の重合度は表1に示すとおりである。

#### [0086] [製造例4]

内容積1,000mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを1.6g(18.2ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを623g(5.5モル)投入して60℃に昇温した。そこへ $n$ -ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を2.21mL加え、60℃で60分攪拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸2.2g(21.8ミリモル)と1.1gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンに溶解させた4-ジメチルアミノピリジン0.11g(0.9ミリモル)を入れ、60℃で60分攪拌し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を得た。

得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出と薄膜蒸発器(柴田科学株式会社製「分子蒸留装置MS-300」)を用いた蒸留により精製することで、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体450gを得た。

また、得られた $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体(以下、「PMVL-4」と称することがある)の物性について前述の測定を行った。結果を表1に示す。

得られたPMVL-4は、前述の一般式(1)で示され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、及び全体の重合度は表1に示すとおりである。

[0087] [表1]

表1

|      | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | n   | m | 全体の重合度 | 数平均分子量<br>Mn | 重量平均分子量<br>Mw | 分子分布<br>Mw/Mn | 粘度<br>[mPa·s] | 測定温度<br>[°C] |
|------|---|-----------------|-----|---|--------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| 製造例1 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 25  | - | 25     | 4,000        | 6,400         | 1.60          | 5,500         | 30           |
| 製造例2 | X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                 | CH <sub>3</sub> | 6   | 6 | 12     | 2,100        | 3,255         | 1.55          | 1,300         | 30           |
| 製造例3 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 90  | - | 90     | 10,300       | 22,660        | 2.20          | 38,500        | 60           |
| 製造例4 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 215 | - | 215    | 25,300       | 40,500        | 1.60          | 123,000       | 80           |

[0088] 表1中のR<sup>1</sup>の欄において、「X」は前述の式(X)を示す。

[0089] [実施例1～12及び比較例1～2]

3-ヒドロキシブタン酸系重合体、製造例で得られた重合体、及び可塑剤を、表2に示す配合で、二軸混練機(テクノベル社製、製品名「ULT nano50」)に投入し、シリンダー温度150°C、スクリー回転数50rpm、滞留時間1～10分でストランド状に押し出し、得られたストランドをペレット状に切断して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について前述の評価を行った。結果を表2に示す。なお、表2中の「PHB」は、3-ヒドロキシブタン酸系重合体を意味する。

[0090] [表2]

表2

|               |            | 実施例     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 比較例 |     |     |   |
|---------------|------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|               |            | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 1   | 2   |     |   |
| 使用量<br>[質量部]  | PHB        | 100     | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |     |   |
|               | 重合体        | 製造例-1   | 20  | 10  | 5   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |   |
|               |            | 製造例-2   | -   | -   | -   | 20  | 10  | 5   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |   |
|               |            | 製造例-3   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 20  | 10  | 5   | -   | -   | -   | -   | -   |   |
|               |            | 製造例-4   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 20  | 10  | 5   | -   | -   |   |
| 可塑剤           | 可塑剤1       | -       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 20  |     |     |   |
| 物性<br>・<br>評価 | 引張試験       | 破断伸度[%] | 152 | 48  | 18  | 170 | 62  | 22  | 41  | 24  | 10  | 48  | 23  | 11  | 5   | 166 |   |
|               | 耐衝撃性<br>試験 | 23°C    | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   |   |
|               |            | 0°C     | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | G   | NG  | G |
|               |            | -15°C   | NG  | NG  | NG  | G   | NG  | NG  | G   | G   | NG  | G   | G   | G   | G   | NG  | G |
| ブリードアウト試験     |            | G       | VG  | VG  | G   | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | VG  | NG  |   |

[0091] 実施例1～12と比較例1～2との比較から、3-ヒドロキシブタン酸系重合体及びβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を含む実施例の樹脂組成物は、引張破断伸度が著しく向上し、低温領域における耐衝撃性が向上し、比較例2で生じたような可塑剤の使用に起因するブリードアウトが抑制された樹脂組成物であることが判る。

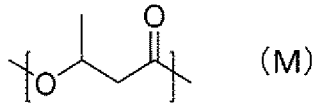
産業上の利用可能性

[0092] 本実施態様の樹脂組成物は、3-ヒドロキシブタン酸系重合体に対して引張破断伸度及び広い温度範囲における耐衝撃性が向上し、構成成分のブリードアウトが抑制された樹脂組成物であり、これらの物性が求められる用途に有用である。本実施態様の樹脂組成物は、例えば、食品用具、栓、キャップライナー、フィルム及びシート、繊維、粘着（付与）剤、接着（付与）剤、コーティング剤、3Dプリンター用フィラメント、現像用トナー、水圧破碎時の支持材、掘削時の逸水防止剤、防振部材、制振部材、自動車内装及び外装部品、又は各種グリップに利用可能である。

## 請求の範囲

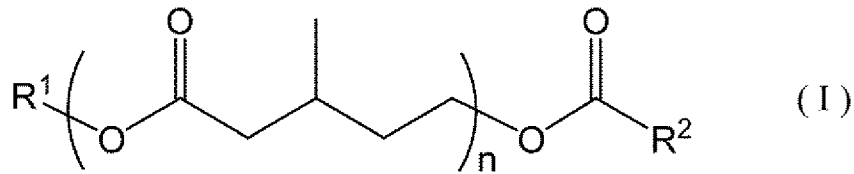
[請求項1] 下記一般式 (M) で表されるモノマー単位を99.0モル%超含むポリヒドロキシアルカノエート系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。

[化1]



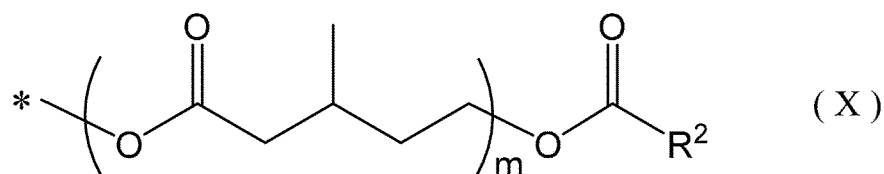
[請求項2] 前記β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体が、下記一般式 (I) で表される、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化2]



[一般式 (I) 中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアリールアルキル基、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式 (X) で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式 (X) 中、\*で示される結合手は、前記炭素数1～20の直鎖状アルキル基又は炭素数3～20の分岐状アルキル基と結合する。

[化3]



R<sup>2</sup>は、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数7～12のアリールアルキル基を示す。

nは2～1,000であり、mは2～1,000である。

R<sup>2</sup>及びmが、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。]

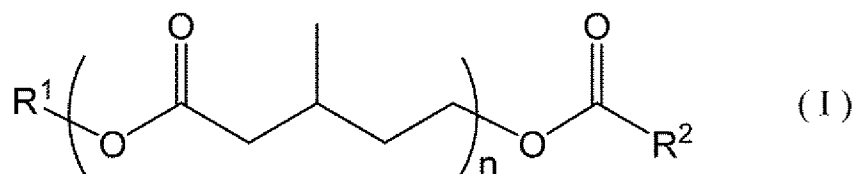
[請求項3] 前記ポリヒドロキシアルカノエート系重合体100質量部に対し、前記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を、0.1質量部以上100質量部以下含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、500以上100,000以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

[請求項6] 下記一般式(1)で表されるβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体からなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物に含まれるポリヒドロキシアルカノエート系重合体用の改質剤。

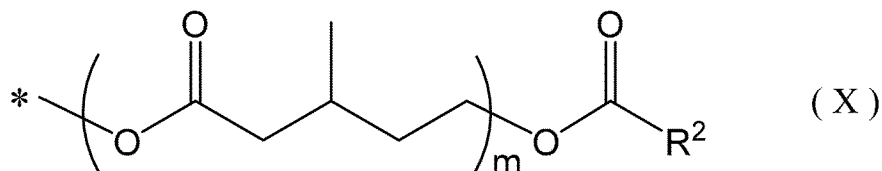
[化4]



[一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状アルケニル基、炭素数3～20の分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアリールアルキル基、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つ

の末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式(X)中、\*で示される結合手は、前記炭素数1~20の直鎖状アルキル基又は炭素数3~20の分岐状アルキル基と結合する。

[化5]



R<sup>2</sup>は、炭素数1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐状アルキル基、炭素数2~20の直鎖状アルケニル基、炭素数3~20の分岐状アルケニル基、炭素数6~12のアリール基、又は、炭素数7~12のアリールアルキル基を示す。

nは2~1,000であり、mは2~1,000である。

R<sup>2</sup>及びmが、複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016168

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |   |
|--|--|---|
| <i>C08L 67/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/00</i> (2006.01)i<br>FI: C08L67/04; C08G63/08; C08J5/00 CFD  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08L67/04; C08G63/08; C08J5/00  |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>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)<br>CAplus/REGISTRY (STN)  |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| Y  | JP 2008-303256 A (TOSOH CORP.) 18 December 2008 (2008-12-18)<br>claims, paragraphs [0001], [0005], [0024], table 1           | 1-6   |
| Y  | JP 63-225653 A (KURARAY CO., LTD.) 20 September 1988 (1988-09-20)<br>p. 2, upper left column to upper right column, examples | 1-6   |
| A  | JP 63-215720 A (KURARAY CO., LTD.) 08 September 1988 (1988-09-08)<br>entire text   | 1-6   |
| A  | JP 10-88445 A (GUNZE LIMITED) 07 April 1998 (1998-04-07)<br>entire text  | 1-6   |
| A  | JP 10-204720 A (GUNZE LIMITED) 04 August 1998 (1998-08-04)<br>entire text  | 1-6   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>25 June 2024</b>   |  | Date of mailing of the international search report<br><b>09 July 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

|   |
|---|
| International application No.<br><b>PCT/JP2024/016168</b> |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)  | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP 2008-303256                         | A 18 December 2008                | (Family: none)   |                                   |
| JP 63-225653                           | A 20 September 1988               | US 4997971 A<br>1. Field of the Invention,<br>examples<br>EP 282072 A2 |                                   |
| JP 63-215720                           | A 08 September 1988               | (Family: none)   |                                   |
| JP 10-88445                            | A 07 April 1998                   | (Family: none)   |                                   |
| JP 10-204720                           | A 04 August 1998                  | (Family: none)   |                                   |

|  |  |                |
|--|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08L 67/04(2006.01)i; C08G 63/08(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i<br>FI: C08L67/04; C08G63/08; C08J5/00 CFD   |  |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C08L67/04; C08G63/08; C08J5/00<br>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<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年<br>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）<br>CAplus/REGISTRY (STN)  |  |                |
| C. 関連すると認められる文献  |  |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y  | JP 2008-303256 A (東ソー株式会社) 18.12.2008 (2008-12-18)<br>[特許請求の範囲]、[0001]、[0005]、[0024]、[表1]  | 1-6            |
| Y  | JP 63-225653 A (株式会社クラレ) 20.09.1988 (1988-09-20)<br>2頁左上欄-右上欄、実施例  | 1-6            |
| A  | JP 63-215720 A (株式会社クラレ) 08.09.1988 (1988-09-08)<br>文献全体   | 1-6            |
| A  | JP 10-88445 A (グンゼ株式会社) 07.04.1998 (1998-04-07)<br>文献全体  | 1-6            |
| A  | JP 10-204720 A (グンゼ株式会社) 04.08.1998 (1998-08-04)<br>文献全体   | 1-6            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                |
| 国際調査を完了した日<br>25.06.2024   | 国際調査報告の発送日<br>09.07.2024   |                |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>石塚 寛和 4W 1203<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457  |                |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016168

| 引用文献             | 公表日        | パテントファミリー文献   | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2008-303256 A | 18.12.2008 | (ファミリーなし)   |     |
| JP 63-225653 A   | 20.09.1988 | US 4997971 A<br>1.Field of the Invention,<br>Examples<br>EP 282072 A2 |     |
| JP 63-215720 A   | 08.09.1988 | (ファミリーなし)   |     |
| JP 10-88445 A    | 07.04.1998 | (ファミリーなし)   |     |
| JP 10-204720 A   | 04.08.1998 | (ファミリーなし)   |     |