

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6427556号
(P6427556)

(45) 発行日 平成30年11月21日 (2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日 (2018.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
CO 8 L 67/04 (2006.01)	CO 8 L 67/04
CO 8 J 5/18 (2006.01)	CO 8 J 5/18 C F D
CO 8 L 101/16 (2006.01)	CO 8 L 101/16

請求項の数 11 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2016-505783 (P2016-505783)	(73) 特許権者	515274701
(86) (22) 出願日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		イテネ インスティトゥット テクノロヒコ
(65) 公表番号	特表2016-517903 (P2016-517903A)		デル エンバラヘ, トランスボルテ
(43) 公表日	平成28年6月20日 (2016.6.20)		イ ロヒスティカ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/056434		スペイン国 E-46980 パテルナ,
(87) 国際公開番号	W02014/161810		1, カイエ アルベルト アインスタ
(87) 国際公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)		イン, パルケ テクノロヒコ
審査請求日	平成29年3月29日 (2017.3.29)	(74) 代理人	100083806
(31) 優先権主張番号	13382126.4		弁理士 三好 秀和
(32) 優先日	平成25年4月4日 (2013.4.4)	(74) 代理人	100095500
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100111235
			弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための組成物、得られる材料、およびその応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A) と、
 i i) ポリ (L - ラクチド - b - - カプロラクトン) ジブロック共重合体 (C P B)
 であって、
(1) L - ラクチドブロックの数平均分子量が 2 0 , 0 0 0 g / m o l ~ 2 0 0 , 0 0 0 g / m o l であること、
(2) - カプロラクトンブロックの数平均分子量が 1 0 , 0 0 0 g / m o l ~ 1 0 0 , 0 0 0 g / m o l であること、
(3) L - ラクチドブロックの数平均分子量と - カプロラクトンブロックの数平均分子量との間の比が 2 : 1 であること、および
(4) 1 つ以上の L - ラクチド立体異性体モノマーユニットを有する 1 つの L - ラクチドブロックと、1 つ以上の - カプロラクトンモノマーユニットを有する 1 つの - カプロラクトンブロックとからなること

という条件をいずれも満たす、ジブロック共重合体 (C P B) と
 のポリマー二成分混合物を含み、他のポリマーを含まないことを特徴とする、ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物。

【請求項 2】

前記ジブロック共重合体 (C P B) は、L - ラクチドブロックの数平均分子量が 4 0 , 0 0 0 g / m o l であり、
 - カプロラクトンブロックの数平均分子量が 2 0 , 0 0 0 g

10

20

/molである、請求項1に記載の生分解性組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、

a) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%のポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)の溶液を調製すること；

b) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%の、ポリ(L-ラクチド-b- -カプロラクトン)ジブロック共重合体(CPB)の溶液を調製すること；

c) 段階a)およびb)で調製された溶液を、温度を一定に保ちながら混合物の成分が均質になるまで混合すること； 10

d) 段階c)で得られた混合物を平坦な表面上に注ぎ出して、フィルムが形成するまで室温にて溶媒を蒸発させること；そして最後に、

e) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムを前記平坦な表面から外すことを含む方法。

【請求項4】

請求項1または2に記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、

a) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムを、

a.1) (ア) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%のポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)の溶液を調製すること；(イ) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%の、ポリ(L-ラクチド-b- -カプロラクトン)ジブロック共重合体(CPB)の溶液を調製すること；(ウ) 段階(ア)および(イ)で調製された溶液を、温度を一定に保ちながら混合物の成分が均質になるまで混合すること；エ) 段階(ウ)で得られた混合物を平坦な表面上に注ぎ出して、フィルムが形成するまで室温にて溶媒を蒸発させることを含む溶解および蒸発の方法によって、または 20

a.2) ペレットの形態をとるポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)とポリ(L-ラクチド-b- -カプロラクトン)ジブロック共重合体(CPB)とのポリマー二成分混合物を得た後、乾燥、および、2つのプレート間でフィルムが得られるまで圧力サイクルを適用することによる混合物の圧縮を経ることによって 30

取得すること；

b) 不活性ガスを用いて、段階a)で得られたフィルムを凍結すること；

c) 前記フィルムを製粉して粒径50μm~150μmの粉末を得ること；ならびに

d) 前記粉末を2つのプレートの間に置き、厚さ175~225μmのナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムが得られるまで圧力のサイクルを適用することにより、混合物を2つのプレートの間で成型することを含む方法。

【請求項5】

請求項1または2に記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、 40

a) 組成物の成分を乾燥すること；および

b) 乾燥した成分を、フィルムを得るように構成されたノズルを有するツインスクリー型押出機において処理することを含む方法。

【請求項6】

請求項1または2に記載の組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料。

【請求項7】

互いに自己会合した2つの相のナノ構造であって、1つの相がジブロック共重合体のポリ(L-乳酸)とポリ乳酸のマトリックスとにより形成され、もう1つの相が、ポリ(50

- カプロラクトン) ブロックにより形成されたナノ構造を有する、請求項 6 に記載のナノ構造生分解性ポリマー材料。

【請求項 8】

ポリ(- カプロラクトン) ブロックにより形成される前記相が、球状ミセル、相互接続ミセル、およびびも状ミセルから選択されるナノメートル性形態を有する、請求項 7 に記載のナノ構造生分解性ポリマー材料。

【請求項 9】

酸素および水蒸気の浸透性を低減させる容器または生物医学的アプリケーションにおける使用のためのフィルムの製造用の、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のナノ構造生分解性ポリマー材料。

10

【請求項 10】

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のナノ構造生分解性ポリマー材料を含む、フィルム。

【請求項 11】

$370 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日} \sim 80 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の酸素浸透性、および $150 \text{ mg} / \text{m}^2 \cdot \text{日} \sim 30 \text{ mg} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の水蒸気浸透性を有し、前記酸素浸透性は ASTM : D 3985 に従って測定されるものであり、前記水蒸気浸透性は ASTM : F 1249 に従って測定されるものである、請求項 1 に記載の生分解性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、新規のナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための組成物、この組成物から得られる材料、それを得るための方法、および、この生分解性ポリマー材料の応用に関する。このナノ構造生分解性ポリマー材料は、包装の分野、特に食品包装において特別な応用を有する。本発明はまた、コーティングの分野、例えば生物医学的適用を有する生体材料のコーティングにおいて応用を有する。上記組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、フィルムあるいは透明薄シートの形態で提供される。

【背景技術】

【0002】

現技術水準において生分解性樹脂が知られており、これらは環境的利点および多用途性のために興味を引くものである。生分解性ポリエステルファミリーの一員として、ポリ乳酸あるいは PLA は、その諸特性および生産の容易さのために最も魅力的である。ポリ乳酸は、ポリマー鎖の成分として、そして調製技術に依存して、2つのエナンチオマーを含むかまたは含み得る(すなわちポリ(D-乳酸)および/またはポリ(L-乳酸))、脂肪族ポリエステルである。PLA は、低い引火性、紫外線に対する高い抵抗性、および生体適合性のような、多くの有用な特性を有する。PLA はまた生物学的に分解可能であり、これによりプラスチック産業にとって魅力的なポリマー材料となっている。

30

【0003】

しかしながら、PLA は、その脆弱性が高いこと、切断に至るまでの伸長性が低いこと、および、硬性が要求されるある種の適用のためには機械的特性が不十分であることのために、その使用の可能性が制限されている。さらに、PLA は、他の従来型ポリマー材料と比べて、酸素および水蒸気に対する障壁性が比較的低いという特性を有する。従って、市販の純粋 PLA グレードと比較して、熱的変形に対するより大きな強度および改善された物理的機械的特性とともに改善された障壁特性を有する PLA を提供する必要性が存在する。この方向で、改善された特性を有する PLA に基づく新しいプラスチックを開発するための多くの試みがなされてきた。しかしながら、今日までに見出されてきた解決法は、製品の生産をより高価にすることに加えて、改善を得るために別のポリマーおよび/または添加物の添加または混合を常に要することから、いまだ満足できるものではない。

40

【0004】

純粋な PLA の機械的特性を改善させるための現技術水準において記述されている 1 つの試みは、PLA を他の熱可塑性材料と混合して(例えば the journal of Polymer Degra

50

dation and Stability, Vol. 95, 262-269 (2010), V. Berthe et al, "extrusion of mixtures of poly(L-lactic acid) with poly(ε-caprolactone)"参照)、水蒸気障壁特性を向上させることであった。しかしながら、混合物の使用は一般的に不利であり、あるいは使用の制約を受ける。PLAと他の熱可塑性物質との混合物は、良好な均質性を確保するために高温で調製しなければならない、このことによって、一方ではPLAと組み合わせる熱可塑性材料の種類が制限され、他方では、PLAは180℃を超える温度では分解し始めるので、温度制御が必要となる。さらに、市場に出ている生分解性ポリマーの大部分はPLAとは非混和性であり、このことはすなわち相溶化剤が使用されることを意味し、PLAと他の熱可塑性物質との混合物の調製において考慮に入れるべき制約となる。

【0005】

10

PLAの特性を改善させるための方法のもう1つは、ナノ複合材料の開発を通じたものであり、これは、純粋PLAの機械的特性と酸素および水蒸気に対する障壁特性との両方を向上させることをねらったものである。ナノ炭酸カルシウムのようなナノ粒子の使用に基づいた研究がなされている(例えば、Composites part B, Vol 45, 1646-1650 (2013), J-Z Liang et al, "Crystalline properties of poly (L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate" 参照)。この方法はPLAの牽引抵抗の機械的特性を少しだけ向上させるが、障壁特性は向上させない。

【0006】

障壁特性を向上させるために開発された引用し得る1つの方法は、国際特許出願WO 2012/017025の著者によって記述されているものであり、ここでは、純粋PLAと比べて酸素および水蒸気に対する障壁特性が改善された有機修飾層状フィロシリケートを有するPLAナノ複合材料を得るためのプロセスが記述されている。

20

【0007】

また、国際特許出願WO 2011/30766は、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸結晶を得るためのプロセスを記述している。このプロセスによって得られるPLAは、より高い含量のステレオコンプレックス型PLA結晶を含むという点において従来のポリ乳酸と異なる。この組成物は高い融点を有し、モデル体(modelled body)、合成繊維、多孔体、またはイオン導電体を作る上で有用である。

【0008】

ジブロック共重合体(コポリマー)によるナノ構造生分解性材料に関しては、現技術水準は、生物医学的応用の分野におけるジブロック共重合体の開発に限定されており、例えば、欧州特許EP 2364127は、眼の特定の領域のために構成された生分解性膜に基づく眼インプラントを記述している。柔軟な膜の形態であるこの眼インプラントは、眼内レンズと眼の後囊の表面との間に移植される活性成分を含有する。その目的は、白内障手術の後に上皮細胞の移動を抑制することである。

30

【0009】

また、国際出願WO 2012/21108は、徐放薬剤を有する生分解性眼インプラント、および眼炎症性疾患の治療方法を記述している。このインプラントは、体内で単純な加水分解によって分解するものであり、生分解性ポリマーを含有する第1層とそのポリマー中に分散または溶解された薬剤とを含む。多層型生分解性眼インプラントも記述されており、これは、上部に置かれるとされる第1層を有し、第2の生分解性ポリマーを含む第2層が第1層に隣接して配置されるものである。

40

【0010】

最後に、国際特許出願WO 2012/52186は、1つ以上のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する1つのブロックと、L-またはD-ラクチド以外の1つ以上のモノマーユニットを有する1つのブロックとを含有するブロック共重合体を記述している。この文献は、このコポリマーを使用して、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも高い熱変形耐性を有するプラスチック物品を調製することに言及している。このコポリマーは、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)のブロックを含有する。L-またはD-ラクチド以外の1つ以上のモノマーユニットを有するプロ

50

ックは、スチレン、アクリレート、特にMMA、オレフィン、特にプロピレン、およびその誘導体から選択される。この事実により、このブロック共重合体は生分解性を失っていることが示唆される。

【0011】

異なるモル比のコポリマーの合成も文献中で調べられてきており、それらの結晶化度、熱特性、および形態が研究されている。これらの材料を得るために最も頻繁に利用されてきた技術は「スピンコーティング」または「溶媒コーティング」であるが、商業的応用を有し得る巨視的特性を伴う材料は今日まで提供されてこなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

従って、改善された物理化学的特性を有するPLAに基づくポリマー材料、特に、酸素および水蒸気に対する障壁特性を適用の必要性に応じて調節することができる材料を提供することの必要性が、いまだ存在する。適用における要請に応じて調節される酸素・水蒸気に対する選択的浸透性の特性を有し、ナノ補強物の追加を通じて得られたものではないポリマー材料は、現技術水準においていまだに存在していない。透明度あるいは使用のためのその他の決定的特性のような、他の特性を損なうことなく、浸透特性におけるこの改善を得ることは、いまだ解決されていない課題であることは疑いようがない。

【0013】

従って、本発明の目的は、現技術水準における問題を解決するポリマー材料を提供することであり、これは下記の詳細な説明において記述される他の利点も提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、選択的浸透性の特性および純粋PLAと比べた改善を有し、良好な機械的特性、透明度特性、および熱安定特性も提供する、新規ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物を提供する。この組成物から得られる材料は、フィルムまたは透明薄シートの形態で提供される。

【0015】

すなわち、第1の側面において、本発明は、

- i) ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)、および、任意で、ポリ(-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)と、
- ii) ポリ(L-ラクチド)およびポリ(-カプロラクトン)のジブロック共重合体であって、ポリ(L-ラクチド)のブロックのモル質量が20,000g/mol~200,000g/molであり、ポリ(-カプロラクトン)のブロックのモル質量が10,000g/mol~100,000g/molであり、ポリ(L-ラクチド)のブロックとポリ(-カプロラクトン)のブロックとの間のモル比が2:1である共重合体との混合物を含むことを特徴とする、ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物を提供する。

30

【0016】

一実施態様において、この組成物は、

- i) ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)およびポリ(-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)と、
- ii) ポリ(L-ラクチド)およびポリ(-カプロラクトン)のジブロック共重合体であって、ポリ(L-ラクチド)のブロックのモル質量が20,000g/mol~200,000g/molであり、ポリ(-カプロラクトン)のブロックのモル質量が10,000g/mol~100,000g/molであり、ポリ(L-ラクチド)のブロックとポリ(-カプロラクトン)のブロックとの間のモル比が2:1である共重合体との混合物を含む。

40

【0017】

第2の側面において、本発明は、この組成物からこのナノ構造生分解性ポリマー材料を

50

得るための方法に関する。開発されたこれらの方法には、溶解および蒸発に基づく方法（「溶媒キャストリング」）、圧縮による成型の方法（「圧縮成型」）、および押出による成型の方法（「押出成型」）が含まれる。

【0018】

調製のために有用となり得るこれら3つの方法の各段階を以下に説明する。

【0019】

溶解および蒸発の方法に従うと、以下の段階が行われる：

a) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%のポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)の溶液、および、任意で、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%のポリ(ε-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)の溶液を調製すること；

10

b) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%の、ポリ(L-ラクチド)とポリ(ε-カプロラクトン)とのジブロック共重合体の溶液を調製すること；

c) 段階a)およびb)で調製された溶液を、温度を一定に保ちながら混合物の成分が均質になるまで混合すること；

d) 段階c)で得られた混合物を平坦な表面上に注ぎ出して、フィルムまたは薄シートが形成するまで室温にて溶媒を蒸発させること；そして最後に、

e) 型から外して、ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを得ること。

20

【0020】

圧縮による成型の方法に従うと、以下の段階が行われる：

a) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを、

a. 1) 前述の溶解および蒸発の方法によって、または

a. 2) 所望の割合にあるペレットの形態をとる組成物の成分から、乾燥、成分の混合、および、2つのプレートの間でフィルムまたは薄シートが得られるまで圧力サイクルを適用することによる混合物の圧縮を経ることによって

調製すること；

b) 不活性ガスを用いて段階a)のフィルムまたは薄シートを凍結すること；

c) フィルムまたは薄シートを製粉して粒径50 μm~150 μmとすること；ならびに

30

d) 粉末を2つのプレートの間に置き、厚さ175~225 μmのナノ構造生分解性ポリマー材料の薄シートが得られるまで圧力のサイクルを適用すること。

【0021】

押出による成型の方法に従うと、以下の段階が行われる：

a) 組成物の成分を乾燥させること；

b) 乾燥した成分を所望の割合においてツインスクリー型押出機に加えて、ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを作製すること。

【0022】

押出の方法によってナノ構造生分解性ポリマー材料を得ることが好ましい。

40

【0023】

別の側面において、本発明は、本発明の上記第1の側面による既定の組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料を提供する。特に、本発明は、互いに自己会合性である2つの相のナノ構造であって、1つの相がポリ(L-, D-ラクチド)モノマーのユニットのポリマー性マトリックスにより形成され、もう1つの相が、そのマトリックスと自己会合したポリ(ε-カプロラクトン)モノマーのユニットにより形成されたものであることにより特徴付けられる、ナノ構造生分解性ポリマー材料を提供する。

【0024】

本発明はまた、プラスチック物品の調製、特に、選択的浸透性の特性および純粋PLAと比較した改善を有しポリスチレン(PS)のような他のポリマーに匹敵するフィルムま

50

たは透明薄シートの調製のための、ナノ構造生分解性ポリマー材料の使用にも関係する。

【 0 0 2 5 】

最後の側面において、本発明は、本発明のナノ構造生分解性ポリマー材料を含むフィルムまたは薄シートの形態のプラスチック物品に関係する。

【 0 0 2 6 】

下記説明のよりよい理解のために、いくつかの図面を添付するが、これらは実施形態の実例を模式的に表し、非限定的な例に過ぎない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】図 1 ~ 5 は、A F M による高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合である P L A と C P B との二成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして 8 0 % の P L A と、重量にして 2 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 7 0 % の P L A と、重量にして 3 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 5 0 % の P L A と、重量にして 5 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 3 0 % の P L A と、重量にして 7 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 2 0 % の P L A と、重量にして 8 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 高さについての図 (1 . 1、2 . 1、3 . 1、4 . 1、5 . 1) においては、各試料の高さが示されており、画像の大部分は 5 0 n m を超えず、ほぼ 5 0 ° の相である。位相についての図 (1 . 2、2 . 2、3 . 2、4 . 2、5 . 2) においては、最も暗い部分が P C L ブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよび P L A ブロックと同定される。もし P L A ブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3 つの相が区別可能となったはずである。選ばれた試料のサイズは 5 μ m であるが、これは二成分混合物ナノ構造化を示すうえでこのサイズが最も典型的であると考えられるからである。

【図 2】図 1 ~ 5 は、A F M による高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合である P L A と C P B との二成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして 8 0 % の P L A と、重量にして 2 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 7 0 % の P L A と、重量にして 3 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 5 0 % の P L A と、重量にして 5 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 3 0 % の P L A と、重量にして 7 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 2 0 % の P L A と、重量にして 8 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 高さについての図 (1 . 1、2 . 1、3 . 1、4 . 1、5 . 1) においては、各試料の高さが示されており、画像の大部分は 5 0 n m を超えず、ほぼ 5 0 ° の相である。位相についての図 (1 . 2、2 . 2、3 . 2、4 . 2、5 . 2) においては、最も暗い部分が P C L ブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよび P L A ブロックと同定される。もし P L A ブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3 つの相が区別可能となったはずである。選ばれた試料のサイズは 5 μ m であるが、これは二成分混合物ナノ構造化を示すうえでこのサイズが最も典型的であると考えられるからである。

【図 3】図 1 ~ 5 は、A F M による高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合である P L A と C P B との二成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして 8 0 % の P L A と、重量にして 2 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 7 0 % の P L A と、重量にして 3 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 5 0 % の P L A と、重量にして 5 0 % のポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 ・重量にして 3 0 % の P L A と、重量にして 7

0%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして20%のPLAと、重量にして80%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体 高さについての図(1.1、2.1、3.1、4.1、5.1)においては、各試料の高さが示されており、画像の大部分は50nmを超えず、ほぼ50°の相である。位相についての図(1.2、2.2、3.2、4.2、5.2)においては、最も暗い部分がPCLブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよびPLAブロックと同定される。もしPLAブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3つの相が区別可能となったはずである。選ばれた試料のサイズは5μmであるが、これは二成分混合物ナノ構造化を示すうえでこのサイズが最も典型的であると考えられるからである。

10

【図4】図1～5は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして30%のPLAと、重量にして70%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして20%のPLAと、重量にして80%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体 高さについての図(1.1、2.1、3.1、4.1、5.1)においては、各試料の高さが示されており、画像の大部分は50nmを超えず、ほぼ50°の相である。位相についての図(1.2、2.2、3.2、4.2、5.2)においては、最も暗い部分がPCLブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよびPLAブロックと同定される。もしPLAブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3つの相が区別可能となったはずである。選ばれた試料のサイズは5μmであるが、これは二成分混合物ナノ構造化を示すうえでこのサイズが最も典型的であると考えられるからである。

20

【図5】図1～5は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして30%のPLAと、重量にして70%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体・重量にして20%のPLAと、重量にして80%のポリ(L-ラクチド)およびポリ(ε-カプロラクトン)のジブロック共重合体 高さについての図(1.1、2.1、3.1、4.1、5.1)においては、各試料の高さが示されており、画像の大部分は50nmを超えず、ほぼ50°の相である。位相についての図(1.2、2.2、3.2、4.2、5.2)においては、最も暗い部分がPCLブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよびPLAブロックと同定される。もしPLAブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3つの相が区別可能となったはずである。選ばれた試料のサイズは5μmであるが、これは二成分混合物ナノ構造化を示すうえでこのサイズが最も典型的であると考えられるからである。

30

40

【図6】図6～9は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物の形態を示す。・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB)・重

50

量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

【図7】図6~9は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物の形態を示す。
・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

10

【図8】図6~9は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物の形態を示す。
・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

20

【図9】図6~9は、AFMによる高さおよび位相イメージングにより、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物の形態を示す。
・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

30

【図10】図10は、各成分が重量基準で以下の割合である、PLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物についての、透明度値の棒グラフを示す。
・重量にして90%のPLAと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして30%のPLAと、重量にして70%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして100%のPLA
・重量にして100%のCPB

【図11】図11は、各成分が重量基準で以下の割合である、PLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物についての、酸素透過率(OTR)($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。
・重量にして100%のPLA ・重量にして90%のPLAと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして60%のPLAと、重量にして40%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のジブロック共重合体(CPB)

40

【図12】図12は、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物についての、酸素透過率(OTR)($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。
・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCL ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB) ・重量にして80%のPLAと、重量にして2

50

0%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

【図13】図13は、各成分が重量基準で以下の割合である、押出法により得られたPLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物についての、酸素透過率(OTR)($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。・重量にして100%のPLA・重量にして90%のPLAと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして60%のPLAと、重量にして40%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のジブロック共重合体(CPB)

10

【図14】図14は、各成分が重量基準で以下の割合である、PLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物についての、水蒸気浸透率値($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。・重量にして100%のPLA・重量にして90%のPLAと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして60%のPLAと、重量にして40%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のジブロック共重合体(CPB)

20

【図15】図15は、重量基準で以下の割合であるPLA、PCL、およびCPBの三成分混合物を有する組成物についての、水蒸気浸透率値($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCL・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして1%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして3%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして5%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のPCLと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB) 注意:ジブロック共重合体の重量基準のパーセンテージは、PLAおよびPCLのホモポリマーの合計重量に対するものである。

30

【図16】図16は、各成分が重量基準で以下の割合である、押出法により得られたPLAとCPBとの二成分混合物を有する組成物についての、水蒸気浸透率値($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)の棒グラフを示す。・重量にして100%のPLA・重量にして90%のPLAと、重量にして10%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして80%のPLAと、重量にして20%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして70%のPLAと、重量にして30%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして60%のPLAと、重量にして40%のジブロック共重合体(CPB)・重量にして50%のPLAと、重量にして50%のジブロック共重合体(CPB)

【発明を実施するための形態】

【0028】

40

[定義]

ジブロック共重合体の使用によるナノ構造化は、添加剤やナノ補強材の組入れを伴わずに、化学的相互作用を通してナノメートル規模で秩序だった構造を創出することからなる。その材料によって採択される最終的な形態、およびその自己会合能力は、ブロックのうちの1つの不混和性により生み出される。これらの異なる形態は、得られるナノ構造化材料における異なる特性に反映される。

【0029】

本発明は、ポリ(L-ラクチド)とポリ(ε-カプロラクトン)とに基づくジブロック共重合体(CPB)を用いてナノ構造化された、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂であるPLAホモポリマーに関係する。ポリマー性マトリックスは、主にこのポリエステル樹脂

50

(P L A) から構成され、このジブロック共重合体と自己会合される。この共重合体は、1 個または数個のポリ (L - ラクチド) 立体異性体モノマーユニットからなるブロックと、1 個または数個のポリ (- カプロラクトン) モノマーユニットからなる別のブロックとを含む。

【 0 0 3 0 】

本発明において、「ナノ構造生分解性ポリマー材料」という用語は、ナノメートル規模における形態を有する生分解性ポリマーマトリックスを意味すると理解される。この秩序は、P L A ホモポリマーのポリマー性マトリックスとジブロック共重合体 (C P B) (確立された濃度においてはこれも生分解性である) との間の相互作用によって達成されるものである。

10

【 0 0 3 1 】

本発明において、「P L A ホモポリマー」または「ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー」という用語は、再生可能資源から得られる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂であると理解される。「P L A ホモポリマー」という用語は、ポリ (L - ラクチド) (P L L A)、ポリ (D - ラクチド) (P D L A) の重合から生じる産物、ならびにポリ (L - ラクチド) およびポリ (D - ラクチド) (ラセミ混合物) の重合から生じる産物を含む。異なる比率の P L L A と P D L A を有するものを含め、全ての市販グレードは P L A という用語に含まれる。従って、「P L A ホモポリマー」という用語は、P L L A、P D L A の両方および P L L A と P D L A の混合物であると理解される。好ましくは、P L L A と P D L A の混合物であると理解される。

20

【 0 0 3 2 】

本発明に従って、ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A) は、生分解性ポリエステルベースを有する樹脂の混合物の一部をなし得る。従って、例えば、本発明は、ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A) を含有する市販のポリエステルベース樹脂の混合物を添加することを企図し、本発明の組成物にこの市販混合物の適量を加えて組成物に規定の P L A パーセンテージを提供する。

【 0 0 3 3 】

本発明において、「P C L ホモポリマー」または「ポリ (- カプロラクトン) ホモポリマー」という用語は、60 付近の低融点を有し約 - 60 のガラス転移温度を有する生分解性ポリマーであると理解される。P C L は、錫オクタノエートのような触媒を使用して - カプロラクトンの開いた環の重合により取得することができる。P C L の構造式は下記に含まれる。

30

【 0 0 3 4 】

生分解性合成ポリエステルであるポリ (- カプロラクトン) (P C L) は、78 の融点を有し、融解のエンタルピーが 40 J / g であり、これらの熱特性は両方とも示差走査熱量測定により決定される。

【 0 0 3 5 】

本発明において、「ポリ (L - ラクチド) とポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体」という用語は、ポリ (L - ラクチド - b - - カプロラクトン) ジブロック共重合体とも表現され得るが、40,000 g / mol の L - ラクチドブロックのモル質量および 20,000 g / mol の - カプロラクトンブロックのモル質量を有する。本発明においてこれは「C P B」という頭文字で略記されることもある。本発明のジブロック共重合体は、制御された重合合成によって、互いに連結されたブロックの特定の形態を伴って得られた。この共重合体は、ポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) という2つの生分解性ポリエステルから得られた。すなわち、本発明に従って、この共重合体は、P L L A (ポリ (L - ラクチド) 立体異性体) のみによって形成される非常に純粋な P L A の1ブロックを含有する。

40

【 0 0 3 6 】

本発明は、

i) ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A)、および、任意で、ポリ (

50

- カプロラクトン) ホモポリマー (PCL) と、

i i) ポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体であって、ポリ (L - ラクチド) のブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$ であり、ポリ (- カプロラクトン) のブロックのモル質量が $10,000 \text{ g/mol} \sim 100,000 \text{ g/mol}$ であり、ポリ (L - ラクチド) のブロックとポリ (- カプロラクトン) のブロックとの間のモル比が 2 : 1 である共重合体との混合物を含むことを特徴とする、新規ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物を提供する。

【0037】

有利なことに、本発明の組成物によって、選択的浸透性の特性を有し、純粋 PLA と比較して障壁特性が改善された、新規ナノ構造生分解性ポリマー材料が提供される。驚くべきことに、本発明の第 1 の側面の組成物を用いて、同数の L - または D - ラクチドモノマーユニットを有する純粋 PLA よりも最大 40 % 低い酸素浸透性を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を調製することができることを本発明者らは発見した。同じく有利なことに、本発明の第 1 の側面の組成物を用いて、同数の L - または D - ラクチドモノマーユニットを有する純粋 PLA よりも最大 15 % 低い水蒸気浸透性を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を調製することができる。また、第 1 の側面の組成物を用いて、この材料の応用のニーズに適応させ得る障壁特性を有する新規ナノ構造材料を得ることができ、その適応は、ポリ (L - , D - ラクチド) (PLA) ホモポリマー、ポリ (- カプロラクトン) (PCL) ホモポリマー、および、ポリ (L - ラクチド) とポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 (CPB) のあいだの比を変えるだけで達成される。

【0038】

ひいては、組成物成分の混合物が、他のポリマーやナノ補強材の添加や含有を伴わずに、ナノメートル規模における新しい秩序構造の創出を可能にする。

【0039】

本発明の一実施態様によれば、生分解性組成物は、

i) ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (PLA) と、

i i) ポリ (L - ラクチド) およびポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 (CPB) であって、ポリ (L - ラクチド) のブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$ であり、ポリ (- カプロラクトン) のブロックのモル質量が $10,000 \text{ g/mol} \sim 100,000 \text{ g/mol}$ であり、好ましくは L - ラクチドのブロックのモル質量が $40,000 \text{ g/mol}$ であって - カプロラクトンのブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol}$ であり、ポリ (L - ラクチド) のブロックとポリ (- カプロラクトン) のブロックとの間のモル質量の比が 2 : 1 である共重合体との混合物を含み、

ここで、ジブロック共重合体は、ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (PLA) の重量と比較して重量基準で 10 % ~ 90 % の濃度であり、好ましくは重量基準で 20 % ~ 80 % の濃度であり、さらに好ましくはポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (PLA) の重量と比較して重量基準で 20 % ~ 40 % の濃度である。

【0040】

本発明者らは、ジブロック共重合体のブロックの 1 つである [ポリ (L - 乳酸)] は対称的、半結晶性、および生分解性であり、ポリ乳酸マトリックスと混和性である一方、別のブロックであるポリ [ポリ (- カプロラクトン)] はこのマトリックスと混和性ではなく、そのためにこのようなマイクロ相の分離が達成され所望のナノ構造化が起こることが確保されることを観察した。この自己会合は、材料に様々な形態をとらせる異なったマイクロ構造またはナノ構造を形成することを可能にし、これが材料の最終的な特性を変える。有利なことに、本発明の第 1 の側面のナノ構造生分解性ポリマー材料は、ナノ構造化において得られる形態に由来する特性を有し、他のポリマー性材料を加えて補強材料として作用させる必要がない。

【0041】

ジブロック共重合体の疎水性、ならびに、その物理的特性（機械的なものおよび熱的なものの両方）は、混合物のPLAホモポリマーに対するその比率を調節することにより、調整することができる。

【0042】

従って、この組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、1つの相がポリ（L-、D-ラクチド）モノマーユニットのポリマー性マトリックスにより形成され、もう1つの相がそのマトリックスと自己会合するポリ（ε-カプロラクトン）モノマーユニットにより形成される、相互に自己会合性の2つの相のナノ構造を提示するという事実によって特徴付けられる。

【0043】

有利なことに、ジブロック共重合体のポリ（ε-カプロラクトン）のブロックのモル体積（ V_m ）が、組成物の合計モル体積と比較して3.26% vol ~ 30.4% volである組成物が好ましい。組成物全体のモル体積と比較したポリ（ε-カプロラクトン）のブロックのモル体積のこの変動は、下記表1に示されるように、組成物全体と比較したジブロック共重合体の濃度の変動が重量基準で10% ~ 90%であることに対応する。

【0044】

【表1】

TABLE 1

二成分混合物 組成物の、 重量基準の%	二成分組成物 における共重合体の ε-カプロラクトンの ブロックの、 モル体積基準の%
(%PLA/ %CPB)	ε-CL (% vol)
90/10	3.26
80/20	6.5
70/30	9.8
60/40	13.06
50/50	16.32
30/70	22.5
20/80	25.88
10/90	32.65

【0045】

この組成物を用いて、ポリ（ε-カプロラクトン）モノマーユニットにより形成される相が球状ミセル、相互接続ミセル、およびひも状ミセルから選択されるナノメートル性形態を有する、ナノ構造生分解性ポリマー材料を調製することができる。

【0046】

本発明の第1の側面の組成物は、選択的浸透性の特性および純粋PLAと比した改善を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を提供する。特に、それは、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも最大40%低い酸素浸透性、および、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも最大で15%低い水蒸気浸透性を有する。さらに、得られるナノ構造材料は環境にやさしいものであり、良好な機械的特性を有し、透明であり、熱安定性を有する。

【0047】

この組成物から得られるナノ構造材料は、プラスチック物品の製造において応用を有し、そして特に、フィルムまたは透明薄シートの形態で提供される。

【0048】

従って、本発明は、その側面の1つにおいてプラスチック物品、フィルムまたは薄シートにも関係し、それはこのナノ構造生分解性ポリマー材料を含むものである。このプラスチック物品は、成形プラスチック物品、半加工プラスチック物品、特に、容器および/または生物医学的アプリケーションの開発のための材料であり得る。

【0049】

本発明の一実施態様では、透明プラスチック物品の応用に依存して、ナノ構造生分解性ポリマー材料の酸素浸透性は $370 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日} \sim 80 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲内に規定される値に設計され得、水蒸気浸透性は $150 \text{ mg} / \text{m}^2 \cdot \text{日} \sim 30 \text{ mg} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲内に規定される値に設計され得、両方の範囲のあらゆる組合せがあり得、透過率は $89\% \sim 99\%$ である。

【0050】

純粋PLAと比べて改変されるもう1つの特性は、ガラス転移温度(Tg)である。この組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、46より低い、好ましくは44より低いガラス転移温度(Tg)を有する。これは、 α -カプロラクトンモノマーユニットの含有によるものであり、 α -カプロラクトンモノマーユニットは、ナノ構造化において可塑化作用を誘導する要因となり得、PLAのガラス転移温度(Tg)をより低い温度域へと動かす。

【0051】

生分解性に関しては、[ポリ(L-ラクチド)]の直線的ブロックが[ポリ(α -カプロラクトン)]のブロックに共有結合したもの(生分解性でありPLAと共に生体適合性である)から構成された対称的ブロックにより形成されるジブロック共重合体の使用は、いったんそれがナノ構造化されると、得られた新規材料の最終的な生分解性を維持するか、あるいは少なくとも変化させない。

【0052】

本発明の別の一実施態様によれば、新規ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物は、

i) ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)およびポリ(α -カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)と、

ii) ポリ(L-ラクチド)およびポリ(α -カプロラクトン)のジブロック共重合体(CPB)であって、L-ラクチドのブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$ であり、 α -カプロラクトンのブロックのモル質量が $10,000 \text{ g/mol} \sim 100,000 \text{ g/mol}$ であり、好ましくはL-ラクチドのブロックのモル質量が $40,000 \text{ g/mol}$ であって α -カプロラクトンのブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol}$ であり、ポリ(L-ラクチド)のブロックとポリ(α -カプロラクトン)のブロックとの間のモル質量の比が2:1である共重合体と

の混合物を含み、

ここで、PLAホモポリマーは、2つのホモポリマーPLAおよびPCLの合計と比較して重量基準で $60\% \sim 80\%$ の濃度であり、好ましくは、2つのホモポリマーPLAおよびPCLの合計重量と比較して重量基準で 70% の濃度であり、

ジブロック共重合体(CPB)は、2つのホモポリマーPLAおよびPCLの合計重量と比較して重量基準で $1\% \sim 30\%$ 、好ましくは重量基準で $1\% \sim 10\%$ の濃度である。

【0053】

本発明の発明者らは、各々の共重合体ブロックがPLAおよびPCLのマトリックスのそれぞれと混和性であるために、このジブロック共重合体が、2つのホモポリマーPLAおよびPCLのマトリックスの間の適合化剤として作用することを見出した。PLAとPCLの混合物は、高いガラス転移温度に由来するPLAの脆弱性の低減を可能にし、従っ

10

20

30

40

50

て新たな応用を見出すことを可能にする。

【 0 0 5 4 】

従って、この組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、互いに自己会合性である2つの相のナノ構造であって、1つの相がポリ(L - , D - ラクチド)モノマーユニットのポリマー性マトリックスにより形成され、もう1つの相が、そのマトリックスと自己会合したポリ(- カプロラクトン)モノマーユニットにより形成されたものを提示するという事実により特徴付けられる。

【 0 0 5 5 】

この組成物を用いて、ポリ(- カプロラクトン)モノマーユニットにより形成される相が球状ミセル、相互接続ミセル、およびひも状ミセルから選択されるナノメートル性形態を有する、ナノ構造生分解性ポリマー材料を調製することができる。

【 0 0 5 6 】

有利なことに、2つのホモポリマーの合計モル体積と比較して、ジブロック共重合体のポリ(- カプロラクトン)ブロックのモル体積が 0 . 3 3 % v o l ~ 9 . 8 0 % v o l である組成物が好ましい。2つのホモポリマー P L A および P C L のモル体積と比較したポリ(- カプロラクトン)のブロックのモル体積のこの変動は、下記表 2 に示されるように、組成物中の2つのホモポリマー P L A および P C L の含量と比較してジブロック共重合体の濃度の変動が重量基準で 1 % ~ 3 0 % であることに対応する。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

TABLE 2

三成分混合物 組成物の、 重量基準の%	三成分組成物における 各共重合体ブロックの、 モル体積基準の%	
(%PLA/%PCL/%CPB)	L-ラクチド (% vol)	ε-CL (% vol)
80/20/1	0.54	0.33
80/20/3	1.61	0.98
80/20/5	2.69	1.63
80/20/7	3.76	2.29
80/20/10	5.38	3.27
80/20/15	8.06	4.90
80/20/20	10.75	6.54
80/20/25	13.44	8.17
80/20/30	16.13	9.80

【 0 0 5 8 】

ジブロック共重合体が、ポリ(L - ラクチド)モノマーユニットの1つ以上のブロックおよびポリ(- カプロラクトン)モノマーユニットの1つ以上のブロックからなることが必須である。このジブロック共重合体は、ポリ(L - ラクチド)のブロックにおいて、L - ラクチド立体異性体のみを含む。

【 0 0 5 9 】

i) ポリ(L - , D - ラクチド)ホモポリマー(P L A)およびポリ(- カプロラクトン)ホモポリマー(P C L)、ならびに、i i) ポリ(L - ラクチド)とポリ(- カ

プロラクトン)とのジブロック共重合体の混合物を含む組成物は、選択的浸透性の特性を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を提供する。特に、その組成物は、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも最大30%低い酸素浸透性を有し、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも最大15%低い水蒸気浸透性を有する。有利なことに、得られるナノ構造材料は、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAおよび同数の(- カプロラクトン)モノマーユニットを有する純粋PLAの特性と比較して、その生分解性を維持し、良好な機械的特性を有し、透明であり、熱的に安定である。

【0060】

本発明の第1の側面の組成物を用いて、同数のL-またはD-ラクチドモノマーユニットを有する純粋PLAよりも脆弱性が低く、CPBを有さないPLA/PClシリーズのそれぞれよりも高い、ナノ構造生分解性ポリマー材料が提供される。得られた結果は、高分子量のPLAマトリックスはPClマトリックスと非混和性であり、従ってその混合物の形態は低い接着抵抗を有し、望まれる機械的特性を達成しないことを示していた。しかしながら、両マトリックスの間の適合化剤として作用するポリ(L-ラクチド)およびポリ(- カプロラクトン)のジブロック共重合体を組成物へ添加することにより、共重合体ブロックの各々とPLAおよびPClマトリックスの各々との混和性が達成される。本発明の組成物のナノ構造化の達成は、他の特性における改善ももたらす。

【0061】

第2の側面において、本発明は、このナノ構造生分解性ポリマー材料を、その調製用の組成物から取得する方法に関する。開発された方法としては、溶解および蒸発に基づく方法、圧縮による成型の方法、そして最後に、押出による成型の方法が挙げられる。

【0062】

組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、以下の段階を介して以下の溶解および蒸発の技術により調製することができる：

a) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%のポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)の溶液、および、任意で、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%のポリ(- カプロラクトン)ホモポリマー(PCl)の溶液を調製すること；

b) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で0.5%~10%、好ましくは1%~8%の、ポリ(L-ラクチド)およびポリ(- カプロラクトン)のジブロック共重合体の溶液を調製すること；

段階a)およびb)において調製された溶液を、温度を一定に維持しながら、混合物成分の均質化が得られるまで混合すること；

c) 段階c)において得られた混合物を平坦な表面上に注ぎ出し、フィルムまたは薄シートが形成するまで室温にて溶媒を蒸発させること；そして最後に、

d) 型からナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを外すこと。

【0063】

有利なことに、段階a)、b)およびc)は20~60の温度、好ましくは35~45の温度にて行われる。

【0064】

使用される極性有機溶媒は、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、塩化メチレン、およびテトラヒドロフランから選択され得る。

【0065】

同じく有利なことに、ホモポリマーの溶液およびジブロック共重合体の溶液は、極性有機溶媒中に重量基準で0.5%~10%、好ましくは0.7%~7%、より好ましくは0.9%~5%、さらにより好ましくは1%~5%で作製され得る。

【0066】

本発明の第1の側面において記述した組成物成分のそれぞれを、対応する段階において適切な割合で加えることは、本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 6 7 】

あるいは、組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、以下の段階による以下の圧縮成型技術により調製することができる：

a) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを、

a . 1) 前述の溶解および蒸発の方法によって、または

a . 2) ペレットの形態をとり所望の割合にある組成物の成分から、乾燥、成分の混合、および、2つのプレート間でフィルムまたは薄シートが得られるまで圧力サイクルを適用することによる混合物の圧縮を経ることによって

調製すること；

b) 例えば液体窒素のような不活性ガスを用いて段階 a) のフィルムまたは薄シートを凍結すること；

c) フィルムまたは薄シートを製粉して粒径 $50\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ の粉末を得ること；
ならびに

d) 粉末を2つのプレート間に置き、厚さ $175 \sim 225\ \mu\text{m}$ のナノ構造生分解性ポリマー材料の薄シートが得られるまで圧力のサイクルを適用することにより、2つのプレート間で混合物を成型すること。

【 0 0 6 8 】

本発明の第1の側面において記述した組成物成分のそれぞれを、対応する段階において適切な割合で加えることは、本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 6 9 】

またあるいは、組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料は、以下の段階による以下の押出成型技術により調製することができる：

a) ペレットまたは粉末の形態にある組成物の成分を乾燥させること；

b) 乾燥した成分を所望の濃度においてツインスクルー型押出機中で処理し、フィルムまたは薄シートを得ること。

【 0 0 7 0 】

本発明の第1の側面において記述した組成物成分のそれぞれを、対応する段階において適切な割合で加えることは、本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 7 1 】

PLAのナノ構造化および結晶化度における変化は、巨視的な特性に対する効果を有する。これらの変化はまた、このようにして得られる材料の弾性および強度にも影響する。

本開示は以下の側面を含む。

[1]

i) ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)、および、任意で、ポリ(-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)と、

ii) ポリ(L-ラクチド)およびポリ(-カプロラクトン)のジブロック共重合体(CPB)であって、L-ラクチドのブロックのモル質量が $20,000\ \text{g/mol} \sim 200,000\ \text{g/mol}$ であり、-カプロラクトンのブロックのモル質量が $10,000\ \text{g/mol} \sim 100,000\ \text{g/mol}$ であり、L-ラクチドのブロックと -カプロラクトンのブロックとの間のモル比が2:1である共重合体と

の混合物を含むことを特徴とする、ナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物。

[2]

前記共重合体のポリ(-カプロラクトン)のブロックは、前記ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)の重量の10%~90%、好ましくは20%~80%の濃度であり、さらに好ましくは20%~40%の濃度である。[1]に記載の生分解性組成物。

[3]

i) ポリ(L-, D-ラクチド)ホモポリマー(PLA)およびポリ(-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)と、

i i) ポリ(L - ラクチド) およびポリ(- カプロラクトン) のジブロック共重合体 (C P B) であって、 L - ラクチドのブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$ であり、 - カプロラクトンのブロックのモル質量が $10,000 \text{ g/mol} \sim 100,000 \text{ g/mol}$ であり、 L - ラクチドのブロックと - カプロラクトンのブロックとの間のモル比が 2 : 1 である共重合体との混合物を含む、[1] に記載の生分解性組成物。

[4]

前記 P L A ホモポリマーは、前記 2 つのホモポリマー P L A および P C L の合計重量と比較して重量基準で 60 % ~ 80 % の濃度であり、好ましくは、前記 2 つのホモポリマー P L A および P C L の合計重量と比較して重量基準で 70 % の濃度であり、

10

前記ジブロック共重合体 (C P B) は、前記 2 つのホモポリマー P L A および P C L の合計重量と比較して重量基準で 1 % ~ 30 % 、好ましくは重量基準で 1 % ~ 10 % の濃度である、[3] に記載の生分解性組成物。

[5]

前記ジブロック共重合体が、ポリ(L - ラクチド) 立体異性体のユニットの 1 つ以上のブロック、およびポリ(- カプロラクトン) モノマーのユニットの 1 つ以上のブロックからなる、[1] ~ [4] のいずれかに記載の組成物。

[6]

前記共重合体は、 L - ラクチドのブロックのモル質量が $40,000 \text{ g/mol}$ であり、 - カプロラクトンのブロックのモル質量が $20,000 \text{ g/mol}$ である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の組成物。

20

[7]

[1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、

a) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で 0.5 % ~ 10 % 、好ましくは 1 % ~ 8 % のポリ(L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A) の溶液、および、任意で、重量基準で 0.5 % ~ 10 % 、好ましくは 1 % ~ 8 % のポリ(- カプロラクトン) ホモポリマー (P C L) の溶液を調製すること；

b) 極性有機溶媒をその溶媒の沸点より低い温度にて用いて、重量基準で 0.5 % ~ 10 % 、好ましくは 1 % ~ 8 % の、ポリ(L - ラクチド) とポリ(- カプロラクトン) とのジブロック共重合体の溶液を調製すること；

30

段階 a) および b) で調製された溶液を、温度を一定に保ちながら混合物の成分が均質になるまで混合すること；

c) 段階 c) で得られた混合物を平坦な表面上に注ぎ出して、フィルムまたは薄シートが形成するまで室温にて溶媒を蒸発させること；そして最後に、

d) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを型から外すことを含む方法。

[8]

[1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、

40

a) ナノ構造生分解性ポリマー材料のフィルムまたは薄シートを、

a. 1) [7] に記載の溶解および蒸発の方法によって、または

a. 2) 所望の割合のペレットの形態をとる組成物の成分から、乾燥、成分の混合、および、2 つのプレート間でフィルムまたは薄シートが得られるまで圧力サイクルを適用することによる混合物の圧縮を経ることによって

取得すること；

b) 不活性ガスを用いて、段階 a) で得られたフィルムまたは薄シートを凍結すること；

c) 前記フィルムまたは薄シートを製粉して粒径 $50 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の粉末を得ること；ならびに

50

d) 前記粉末を2つのプレート間に置き、厚さ175～225 μmのナノ構造生分解性ポリマー材料の薄シートが得られるまで圧力のサイクルを適用することにより、混合物を2つのプレート間で成型することを含む方法。

[9]

[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を有するナノ構造生分解性ポリマー材料を得る方法であって、

a) 組成物の成分を乾燥すること；

b) 乾燥した成分を、所望の濃度にて、ツインスクリー型押出機およびフィルムまたは薄シートを得るように構成されたノズルにおいて処理することを含む方法。

10

[10]

[1]～[6]のいずれかに記載の組成物から得られるナノ構造生分解性ポリマー材料。

[11]

互いに自己会合した2つの相のナノ構造であって、1つの相がポリ(L-, D-ラクチド)モノマーのユニットのポリマー性マトリックスにより形成され、もう1つの相が、前記マトリックスと自己会合したポリ(-カプロラクトン)モノマーのユニットにより形成されたナノ構造

を有する、[10]に記載のナノ構造生分解性ポリマー材料。

20

[12]

ポリ(-カプロラクトン)モノマーのユニットにより形成される前記相が、球状ミセル、相互接続ミセル、およびひも状ミセルから選択されるナノメートル性形態を有する、

[11]に記載のナノ構造生分解性ポリマー材料。

[13]

プラスチック物品の製造のための、[10]～[12]のいずれかに記載のナノ構造生分解性ポリマー材料の使用。

[14]

フィルムまたは薄シートの製造のための、[13]に記載のプラスチック物品の使用。

[15]

[10]～[12]のいずれかに記載のナノ構造生分解性ポリマー材料を含む、プラスチック物品、フィルム、または薄シート。

30

本発明の他の側面は以下の説明、実施例、および添付の特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【実施例】

【0072】

実施例および試験

[実施例において使用されたPLA]

PLAの分子量は、テトラヒドロフラン(THF)中1重量%のPLAの溶液を使用して1mL/分の速度で200 μLの体積を注入するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)技術により得た。得られた結果は、 $M_n = 111800$ ； $M_w = 168705$ であり、多分散インデックス(PDI) $M_w / M_n = 1.50$ であった。

40

【0073】

[実施例において使用されたCPB]

CPBの分子量はGPCにより得た。得られた結果は、共重合体 $M_n = 60000$ 、各ブロックの量、 $M_n - CL = 20000$ および $M_n L - ラクチド = 40000$ であり、多分散インデックス、 $IP = M_w / M_n = 1.45$ であった。

【0074】

[1. 溶解と蒸発の技術による、二成分混合物を用いた組成物の調製]

50

〔混合物 i) および i i) の調製〕

i) ポリ (L - , D - ラクチド) ホモポリマー (P L A) および

i i) ポリ (L - ラクチド) とポリ (- カプロラクトン) のジブロック共重合体 (C P B)

【 0 0 7 5 】

下記表 3 は、溶解および蒸発によるナノ構造材料の調製のための組成物の各成分の割合を示す。

【 0 0 7 6 】

【表 3】

TABLE 3

二成分混合物組成物 (%PLA/%CPB)	
対照 (PLA)	100/0
実施例 1	90/10
実施例 2	80/20
実施例 3	70/30
実施例 4	60/40
実施例 5	50/50

【 0 0 7 7 】

〔ポリ乳酸ホモポリマー (P L A) の溶液〕

4 0 における 3 . 5 時間の撹拌を伴う、C H C l ₃ 中 4 重量 % のポリ乳酸 (P L A) の溶液の調製。得られた溶液は完全に透明であった。

【 0 0 7 8 】

〔ジブロック共重合体 (C P B) の溶液〕

C H C l ₃ 中 4 重量 % のジブロック共重合体 (C P B) の溶液を調製し、これを 4 0 において 3 . 5 時間撹拌しながら維持した。得られた溶液は完全に透明であった。

【 0 0 7 9 】

〔フィルムの形成および乾燥〕

調製された溶液を、成分が均質化するまで、温度を維持しながら混合した。

【 0 0 8 0 】

混合物のポリマー溶液を均質化した (4 0 にて 3 . 5 時間) 後、フィルムを取得した。これを行うためには、2 3 および 5 0 % R H の温度および湿度条件において溶液をペトリ皿上に注ぎ出し、フィルムが形成するまで、2 4 時間、溶媒を蒸発させた。この時間後、フィルムを抽出して、湿気の吸収を防ぐためにデシケーター中に置いた。

【 0 0 8 1 】

〔 2 . 圧縮成型技術による、二成分混合物を用いた組成物の調製 〕

上記実施例 1 ~ 5 と同じ成分割合を調製した。

a . 1) 溶解・蒸発により調製された薄シートから得られた粉末を原材料として使用して、圧縮成型により薄シートを製造した。手短に述べると、クロロホルム中のポリマー溶液を、平坦で水平な板上に注ぎ出し、溶媒を室温にて 2 4 時間蒸発させた。得られたフィルムを表面から外し、凍結し、製粉して微細粉末 (5 0 μ m および 1 5 0 μ m) を得た。

a . 2) ペレット状のポリマーを原材料として使用して、圧縮成型により薄シートを製造した。まず、成分をすべて乾燥させて、対応する割合において混ぜ合わせた。それから、2 つのアルミニウム板の間でペレット混合物を圧縮成型することにより、フィルムを生

10

20

30

40

50

じさせた。板の温度、力、および圧縮時間のような当該プロセスに関わるパラメータは最適化された。いったんフィルムが得られたら、それらを凍結し、製粉して微細粉末（ $50\text{ }\mu\text{m}$ および $150\text{ }\mu\text{m}$ ）が得られるようにして、混合物を可能な限り均質にした。

【0082】

次に、粉末状の 1 g のフィルムを2つのアルミニウム板の間に置き、 $175\sim 225\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの薄シートを得た。この構築物を、 155°C に加熱された実験室用水力プレス（カーヴァー社、米国インディアナ州ワバッシュ）において圧力下に置いた。均質なフィルムを得るためには、時間／力の連続的段階を適用する必要があった。まず、 5 t の力を3分間適用し、それから 10 t を1分間、その後 15 t を1分間、最後に 20 t を1分間適用した。薄シートが固まって板の表面から外せるようになるまで、構築物を室温に冷ました。

10

【0083】

[3．押出技術による、二成分混合物を用いた組成物の調製]

上記実施例1～5と同じ成分割合を調製した。

【0084】

押出の前に、PLAペレットを真空オーブン中で 90°C にて3時間乾燥させた。これらの条件は、押出機に導入される前にPLAが完全に乾燥していることを保証する。このポリマーは非常に敏感なので、湿気があると加工中にPLAを分解してしまう。

【0085】

ジブロック共重合体の場合は、 ϵ -カプロラクトンブロックは低温で融解するので、乾燥条件はそれほどきついものでなくてもよい。この理由で、ブロック共重合体は、通常のオーブン中で 40°C で15時間乾燥させた。

20

【0086】

いったん成分が所望の比率で混合されたら、その混合物は、ツインスクリーミニ押出機（ミクロ 15 cc ツインスクリーコンパウンダー）中で、 199°C の融解温度にて 100 rpm で4分間処理した。この処理時間後、ノズルを開けて、フィルム巻き上げシステムによってフィルムを回収したが、この際の巻き上げ速度が、最終的なフィルムの厚さを設定するための唯一の変数である。

【0087】

押出しが最適条件下で起こることを確保する処理パラメータの最適化のための変数は、

30

- ・スクリーンの回転速度（ rpm ）、またはトルク（ N ）
- ・押出機ジャケットの3つのゾーンの温度

である。

【0088】

処理最適化のための変数としての、温度プロファイル、処理速度、および滞留時間を下記に示す。

ゾーン1の 温度($^\circ\text{C}$)	ゾーン2の 温度($^\circ\text{C}$)	ゾーン3の 温度($^\circ\text{C}$)	融点($^\circ\text{C}$)	スクリー 速度(rpm)	滞留時間 (分)
200	205	210	200	100	4

40

【0089】

[4．三成分混合物を用いた組成物の調製]

溶解と蒸発、圧縮成型、および押出成型の技術による、三成分混合物を用いた組成物の調製を、上記の調製1～3において定義されたものと同じパラメータを用いて繰り返したが、下記表4に示されているように、三成分混合物で規定された割合においてポリ（ ϵ -カプロラクトン）ホモポリマーが加えられたという唯一の違いがあった。

【0090】

50

【表 4】

TABLE 4

三成分混合物組成物の 重量基準の％ (%PLA/%PCL/%CPB)	
対照 (PLA/PCL)	80/20
実施例 6	80/20/1
実施例 7	80/20/3
実施例 8	80/20/5
実施例 9	80/20/7
実施例 10	80/20/10
実施例 11	80/20/30

10

20

【0091】

従って、溶解と蒸発の技術においては、ポリ(ε-カプロラクトン)ホモポリマー(PCL)の溶液をCHCl₃中に4重量％で調製し、40℃で3.5時間撹拌した。得られた溶液は完全に透明であり、上記のようにして調製されたPLAおよびPCLの溶液と混合された。

【0092】

試験

本発明の第1の側面の組成物から得られた新規ナノ構造生分解性ポリマー材料の特性を評価するために、形態学的解析、透明度、DSC、熱安定性、酸素浸透性、および水蒸気浸透性についての試験を行った。

30

【0093】

[組成物の形態学的分析 二成分混合物]

原子間力顕微鏡(AFM)による各試料の形態学的分析に関しては、各々の位相および高さの画像を評価した。得られたナノ構造生分解性ポリマー材料は2相の互いに自己会合したナノ構造を示すという事実によって特徴付けられることを示している図1～5を参照。もしPLAブロックとポリ乳酸マトリックスとが混和性でなければ、3つの相が区別可能となったはずである。最も暗い部分がPCLブロックと同定され、より明るい部分がポリ乳酸およびPLAブロックのマトリックスと同定され、従ってこれは、ポリマーマトリックスがポリ(ε-, D-ラクチド)モノマーユニットにより形成されポリ(ε-カプロラクトン)モノマーユニットがそのマトリックス中に自己会合していることを裏付けている。この試験の結果は、形態が、球状ミセルの形態からひも状ミセルの形態に変化し(図5.1および5.2)、相互接続ミセルの形態を経由したことを示している(図3.1および3.2)。

40

【0094】

[組成物の形態学的分析 三成分混合物]

原子間力顕微鏡(AFM)による各試料の形態学的分析に関しては、各々の位相および高さの画像を評価した。得られたナノ構造生分解性ポリマー材料は2相の互いに自己会合したナノ構造を示すという事実によって特徴付けられることを示している図6～9を参照。もしPLAブロックとポリ乳酸マトリックスとの間およびPCLブロックとポリ(ε-カプロラクトン)マトリックスとの間で混和性がなければ、3つの相が区別可能となった

50

はずである。より暗い部分がPCLブロックおよびポリ(L-カプロラクトン)マトリックスと同定され、より明るい部分がポリ乳酸マトリックスおよびPLAブロックと同定され、従ってこれは、ポリマーマトリックスがポリ(L-, D-ラクチド)モノマーユニットにより形成されポリ(L-カプロラクトン)モノマーユニットがマトリクス中に自己会合していることを裏付けている。

【0095】

[得られたフィルムまたは薄シートの透明度]

二成分混合物および三成分混合物を用いた組成物から得られたフィルムの透明度を分析し、いずれの場合も良好な結果を観察した。図10参照。

【0096】

フィルムの透過率をUV・可視分光光度法により決定し、異なる実施態様のそれぞれの透明性の程度を定量化した。下記表5はその得られた結果を示している。

【表5】

TABLE 5

(続き)

二成分混合物	%透過	三成分混合物	%透過
90PLA_10CPB	99 (最大透明度)	80PLA_20PCL_1CPB	92
		80PLA_20PCL_3CPB	92
70PLA_30CPB	98	80PLA_20PCL_5CPB	90
50PLA_50CPB	92	80PLA_20PCL_7CPB	90
30PLA_70CPB	90	80PLA_20PCL_10CPB	89

【0097】

[示差走査熱量測定(DSC)による熱分析]

PLAおよびCPBの二成分混合物を用いた組成物の熱的研究のために、2回目融解スキャン(2nd melting scan)を実行し、下記表6に示す数値を得た。

【表6】

TABLE 6

二成分混合物 を用いた 組成物	PLA						ϵ -CLブロック	
	Tg (°C)	Tcc(°C)	AHc (J/mol)	Tm (°C) (PLA/PLA ブロック)	Ahm (J/mol)	X (%)	Tm (°C)	AHm (J/mol)
PLA	51	124	1.459	146	1.467	0.009		
90PLA-10CPB	46	107	19.43	144 / 152	26.54	7.645	53	4.352
80PLA-20CPB	46	106	23.81	143 / 152	30.40	7.086	55	2.842
70PLA-30CPB	46	98	23.03	141 / 151	30.71	8.258	54	3.382
60PLA-40CPB	45	93	20.75	139 / 151	32.87	13.032	54	3.036
50PLA-50CPB	43	87	18.74	137 / 150	34.56	17.011	53	4.235

【0098】

上記表6は、PLAの特性が、ジブロック共重合体(CPB)の添加に伴って急激に変

化したことを示している。P L Aフィルムは実質的に非晶質であり、目に見える結晶化および融解のピークは非常に小さかった。しかしながら、ジブロック共重合体の添加に伴って、P L Aの結晶化度が著しく増加した。

【 0 0 9 9 】

さらに、ガラス転移温度が、ジブロック共重合体含量の増加に伴って4 . 5 ~ 8 . 5 だけ低下した。P L AのT gの低下は、両ブロックの非晶質部分のあいだにいくらかの混和性があることを確信させるものであり、これは、 - カプロラクトンブロックのT gが - 6 7 で起こることを考慮すれば、P L AのT gも影響を受けていることを示唆している。

【 0 1 0 0 】

冷結晶化温度の場合も同じことが起こった。ジブロック共重合体 (C P B) 含量を増加させると、結晶化温度 (T c c) が強く引き下げられ、結晶化ピークが次第に狭くなったことを考慮すると、漸増的に均質な結晶の形成においてジブロック共重合体が核化剤として作用したことが示唆された。

【 0 1 0 1 】

最後に、P L Aの融解帯に関して、一連の混合物において2つのピークが現れ、1番目のものはP L Aに属し2番目のものは共重合体のL - ラクチドブロックに属していた。ジブロック共重合体含量がより高くなるにつれ、P L Aの融解温度 (T m) は著しく低下した。しかしながら、L - ラクチドブロックの温度は維持され、従って、融解ピーク間の差が次第に大きくなっており、これは、P L Aのそのブロックに対する混和性が減少したことを示唆し得る。

【 0 1 0 2 】

P L A、P C L、およびC P Bの三成分混合物を用いた組成物の熱的研究も行われた。下記表7は得られた結果を示している。

【 表 7 】

TABLE 7

三成分混合物を用いた組成物	PLA						PCL		
	Tg (°C)	Tcc (°C)	AHcc (J/mol)	Tm (°C) (PLA/ PLA ブロック)	AHm (J/mol)	X (%)	Tg (°C)	Tm (°C)	AHm (J/mol)
PLA	54	130	0.5017	152	0.6431	0.15	----	----	----
PCL	----	----	----	----	----	----	-64	54	76.11
80PLA-20PCL	----	122	9.33	147	13.05	4	----	52	10.87
80PLA-20PCL-1CPB	----	117	17	147	19.33	2.51	----	53	11.63
80PLA-20PCL-3CPB	----	116	15.29	147	18.19	3.12	----	53	10.97
80PLA-20PCL-5CPB	----	115	16.60	146 / 152	18.99	2.57	----	54	12.21
80PLA-20PCL-7CPB	----	112	17.73	145 / 151	22.25	4.86	----	52	13.80
80PLA-20CPB-10CPB	----	108	21.12	142 / 151	21.53	0.44	----	52	13.83

【 0 1 0 3 】

この場合において、8 0 P L A - 2 0 P C Lの混合物の特性は、添加されるジブロック共重合体の異なるパーセンテージによって著しく影響を受け、これらは出発点のホモポリマーのものとは異なっていた。同じプロセスによって調製されたホモポリマーは実質的に

非晶質であって、認識できる結晶化や融解ピークがないことを考慮すれば、純粋 P L A の結晶性における急激な変化が観察された。これらの特性は P C L との出発点混合物においてかなり変化しており、従って、この新しい組成物成分は純粋 P L A の熱的特性に著しく影響した。

【 0 1 0 4 】

下記表 8 は、組成物に使用したジブロック共重合体の熱的特性を含んでいる。

【表 8】

TABLE 8

	Tg (°C)	Tcc (°C)	AHcc (J/mol)	Tm (°C)	AHm (J/mol)	X (%)
L-ラクチドのブロック	81	86	10	158	20	0.15
ε-CL(ε-カプロラクトン)のブロック	-67	----	----	55	30	0.06

【 0 1 0 5 】

冷結晶化の場合には、ジブロック共重合体含量が増加するにつれ、結晶化温度 (T c c) がより低い温度の方に動き、ジブロック共重合体が試料の冷結晶化を奨励することが示され、結晶化ピークが次第に明確になり狭くなったことを考慮すると、漸増的に均質な結晶が形成された。

【 0 1 0 6 】

P L A の融解に関して、ジブロック共重合体を伴う混合物においては、混合物単独には見られなかった 2 つのピークが現れた。1 番目のものは P L A ホモポリマーの融解に属し 2 番目のものは共重合体の L - ラクチドブロックの融解に属していた。ジブロック共重合体含量がより高くなるにつれ、P L A の融解温度 (T m) は著しく低下した。P C L の融解の場合には、非常に明確なピークが観察され、ε - カプロラクトンのブロックに相当する 2 番目のピークの出現はなく、P C L ホモポリマーおよびポリ (ε - カプロラクトン) ブロックの両方が完全に混和性であることが示唆される。

【 0 1 0 7 】

[二成分混合物を用いた組成物の熱安定性]

混合物の成分を重量基準で以下の割合として、組成物の熱重量測定分析を行った。得られたデータを下記表 9 に示す。

【表 9】

TABLE 9

組成物の 二成分混合物	ポリマー喪失	
	T (5%重量喪失)	T (95%重量喪失)
PLA	338.37	397.56
90PLA-10CPB	319	397.94
80PLA-20CPB	302.44	409.25
70PLA-30CPB	287.32	419.96
60PLA-40CPB	283.65	424.12
50PLA-50CPB	267.19	426.14

【 0 1 0 8 】

溶媒喪失の熱的データは、純粋 P L A が、共重合体を含有する二成分混合物よりも溶媒（クロロホルム）をより多く保持したことを示した。さらに、このパーセンテージは、共重合体の割合が増加するにつれ低下した。

【 0 1 0 9 】

質量の 9 5 % 喪失が起こる温度は、ジブロック共重合体含量に伴って上昇し、一方で、材料の 5 % に対応する分解ピークは、ジブロック共重合体のパーセンテージが増加するにつれより低い温度へと移動した。分解の率は - カプロラク톤のブロックの含量が増加するにつれ減少し、従って質量の 9 5 % 喪失が起こる温度が上昇した。

【 0 1 1 0 】

分解の機序に関しては、C P B はランダム分子鎖切断および特異的分子鎖末端切断機序によって分解する一方、P L A は複数のフェーズの過程によって分解する。その理由で、ジブロック共重合体を伴う P L A の混合物においては様々な分解ピークが現れ始め、低温ではランダム分子鎖切断が主要なプロセスであり、温度が上昇するにつれ特異的分子鎖末端切断が起こる。P L A の場合、主要な反応は分子内エステル転移であり、これが環状オリゴマーの形成をもたらす。従って、ジブロック共重合体含量が増加するにつれ、様々な分解ピークが現れ始めた。第 1 のピークは、P L A のサーモグラムには現れなかったものであるが、ブロック共重合体のラクチドブロックの分解に対応し、これは 3 0 0 付近に現れた一方、第 2 のピークは、そのホモポリマーの分解に対応し、これは P L A 単独のフィルムのも的一致する。最後に、第 3 の分解ピークは - カプロラク톤のブロックの分解に対応し、4 1 5 付近であった。ピークの形状については、それぞれのブロックに関して混合物中のそれらの含量が増加するにつれ、そして P L A ホモポリマーが減少するにつれ、次第に狭くなることが観察された。従って、結果として得られる本発明の混合物は、P L A 単独よりも熱的により安定である。

【 0 1 1 1 】

[三成分混合物を用いた組成物の熱安定性]

混合物の成分を重量基準で以下の割合として、組成物の熱重量測定分析を行った。得られたデータは、8 0 / 2 0 のシリーズについては表 1 0 に、7 0 / 3 0 のシリーズについては表 1 1 示す。

【 0 1 1 2 】

【表 1 0 】

TABLE 10

組成物の三成分混合物	ポリマー喪失	
	T(5%重量喪失)	T(95%重量喪失)
PLA	342.02	390.74
PCL	382.01	445.89
80PLA-20PCL	333.52	418.02
80PLA-20PCL-1%CPB	320.17	416.23
80PLA-20PCL-3%CPB	327.54	425.36
80PLA-20PCL-5%CPB	319.75	417.81
80PLA-20PCL-7%CPB	316.65	429.69
80PLA-20PCL-10%CPB	300.87	413.46

【 0 1 1 3 】

【 表 1 1 】

TABLE 11

組成物の三成分混合物	ポリマー喪失	
	T(5%重量喪失)	T(95%重量喪失)
70PLA-30PCL	339.49	430.90
70PLA-30PCL-1%CPB	339.40	431.76
70PLA-30PCL-3%CPB	337.43	432.72
70PLA-30PCL-5%CPB	334.52	434.19
70PLA-30PCL-7%CPB	325.42	433.56

10

【 0 1 1 4 】

質量の95%喪失が起こる温度は、ジブロック共重合体含量が増加するにつれ上昇したが、80PLA-20PCL三成分混合物と比較して70PLA-30PCLにおいてはより遅く、一方で、材料の5%分解に対応する分解ピークは、ジブロック共重合体のパーセンテージが増加するにつれより低い温度へと動かされた。

20

【 0 1 1 5 】

[二成分混合物を用いた組成物の、酸素透過率(OTR)(ASTM:D3985)として表される酸素浸透性]

下記表12の結果に示されているように、PLAとジブロック共重合体の二成分混合物を用いた組成物の酸素透過率(OTR)は、純粋PLAのものより低かった。最も低いOTRは70PLA-30CPB二成分混合物において観察された。図11参照。

【 表 1 2 】

TABLE 12

30

二成分混合物 組成物	OTR (cc/m ² ・日)	標準偏差
90PLA-10CPB	350.0	10.0
80PLA-20CPB	336.6	12.1
70PLA-30CPB	299.7	14.7
60PLA-40CPB	344.4	7.3
50PLA-50CPB	336.7	13.7

40

【 0 1 1 6 】

いくつかの組成物の二成分混合物の、純粋PLAと比較した酸素浸透性の向上のパーセンテージを下記に示す。すなわち、PLA+10%CPB混合物において浸透性向上は7%であった(すなわちOTRが7%減少)。PLA+20%CPB混合物においては、浸透性向上は32%であった(すなわちOTRが32%減少)。PLA+30%CPB混合物においては、浸透性向上は40%であった(すなわちOTRが40%減少)。PLA+40%CPB混合物においては、浸透性向上は30%であった(すなわちOTRが30%減少)。PLA+50%CPB混合物においては、浸透性向上は20%であった(すなわ

50

ちOTRが20%減少)。

【0117】

驚くべきことに、ナノ構造生分解性ポリマー材料を押出法によって得た場合には(図13参照)、OTR値はさらに優れていた。従って、添付の特許請求の範囲に従って、押出法によりナノ構造生分解性ポリマー材料を得ることが好ましい。

【0118】

[三成分混合物を用いた組成物の、酸素透過率(OTR)として表される酸素浸透性]

下記表13の結果に示されているように、PLAおよびPCLとジブロック共重合体との三成分混合物に伴う酸素透過率(OTR)は、純粋PLAのものより低かった。最も低い酸素透過率(OTR)は、80PLA-20PCL-10CPB三成分混合物において観察された。図12参照。

【表13】

TABLE 13

組成物の 三成分混合物	OTR (cc/m ² ・日)	誤差
80PLA/20PCL	619.2	36.8
80PLA/20PCL/1%CPB	580	40
80PLA/20PCL/3%CPB	551.0	56.8
80PLA/20PCL/5%CPB	455.6	38.5
80PLA/20PCL/7%CPB	440	20.0
80PLA/20PCL/10%CPB	427.7	8.4

【0119】

様々なパーセンテージのジブロック共重合体に伴うPLA80/PCL20混合物の結果は、PLAおよびPCLの混合物へのジブロック共重合体の添加は、酸素障壁特性を改善させたことを示している。この改善は、ブロック共重合体のパーセンテージが増加するにつれて増えた。

【0120】

加えて、いくつかの組成物に関して、酸素浸透性値に対する時間の影響についての研究を行い、ある組成物ではこれが最大50%減少したことが観察された。この減少は試料の結晶性の程度と関係していた。時間と共に、試料の結晶性の程度が増加し、それに伴って酸素透過率が低下した。

【0121】

いくつかの組成物の三成分混合物の、純粋PLAと比較した酸素浸透性の向上のパーセンテージを下記に示す。すなわち、80%PLA・20%PCL+3%CPB混合物において浸透性が11%向上した(すなわちOTRが11%減少)。80%PLA・20%PCL+5%CPB混合物においては、浸透性が30%向上した(すなわちOTRが30%減少)。80%PLA・20%PCL+10%CPB混合物においては、浸透性は31%向上した(すなわちOTRが31%減少)。70%PLA・30%PCL+1%CPB混合物においては、浸透性は15%向上した(すなわちOTRが15%減少)。

【0122】

[二成分混合物を用いた組成物の、水蒸気透過率(WVTR)(ASTM:F1249)として表される水蒸気浸透性]

WVTRは、容器の品質にとってきわめて重要である。水蒸気透過率(WVTR)試験は、容器に貯蔵される製品の適切な貯蔵、輸送、および使用寿命を保証することができる

。WVTRの測定は、本発明に従って得られる透明フィルムまたは薄シートの水蒸気障壁特性の評価を可能にする。

【 0 1 2 3 】

下記表 1 4 は、得られた水蒸気透過率 (WVTR) の値を示す。純粋 P L A と比較して組成物は改善を示し、ここでもまた、7 0 P L A - 3 0 C P B の組成物が最も低い値を示した。従ってこれが最善の水蒸気障壁特性を有する組成物である。図 1 4 参照。

【表 1 4】

TABLE 14

二成分混合物 組成物	WVTR (mg/m ² ・日)	標準偏差
PLA	117.3	20.8
90PLA-10CPB	122.9	4.0
80PLA-20CPB	111.8	13.4
70PLA-30CPB	105.6	5.4
60PLA-40CPB	134.6	5.5
50PLA-50CPB	123.1	6.9

10

20

【 0 1 2 4 】

いくつかの組成物の二成分混合物の、純粋 P L A と比較した水蒸気浸透性の向上のパーセンテージを下記に示す。すなわち、7 0 P L A - 3 0 % C P B 混合物においては、浸透性が 1 0 % 向上した (すなわち WVTR が 1 0 % 減少した)。

【 0 1 2 5 】

[三成分混合物を用いた組成物の、水蒸気透過率 (WVTR) として表される水蒸気浸透性]

水蒸気浸透性 (WVTR) の場合もやはり、ジブロック共重合体含量が増加するにつれて水蒸気浸透性が減少したことが表 1 5 に示されている。すなわち、1 0 % C P B 混合物を伴う 8 0 P L A - 2 0 % P C L においては、水蒸気浸透性が 1 1 . 5 % 向上した (すなわち WVTR が 1 1 . 5 % 減少した)。図 1 5 参照。

【表 1 5】

TABLE 15

組成物の 三成分混合物	WVTR (mg/m ² ・日)	誤差
80PLA/20PCL	132.6	21.6
80PLA/20PCL/1%CPB	130	15
80PLA/20PCL/3%CPB	118.4	1.4
80PLA/20PCL/5%CPB	112	4
80PLA/20PCL/7%CPB	134.5	3.2
80PLA/20PCL/10%CPB	100	5

30

40

【 0 1 2 6 】

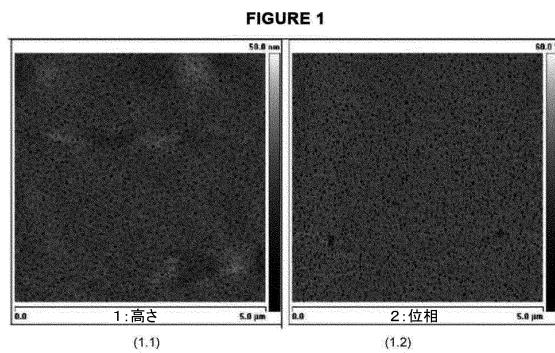
50

酸素および水蒸気の両方の障壁特性試験の結果は、開発されたナノ構造材料が純粋 P L A よりも優れた障壁特性を有し、包装アプリケーション用の生分解性材料の新たな領域が切り開かれたことを示している。

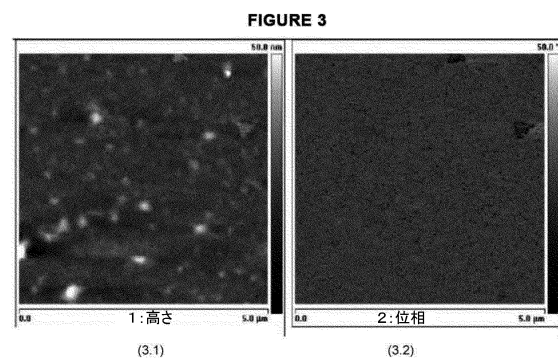
【 0 1 2 7 】

本発明の特定の実施態様を参照してきたという事実に関わらず、記載されたナノ構造生分解性ポリマー材料の調製のための生分解性組成物は、多数の改変および修正を受けられることは当業者にとって明らかであり、全ての言及された詳細は、添付の特許請求の範囲によって規定される保護の範囲から逸脱することなく技術的に均等な他のものに置き換え得る。

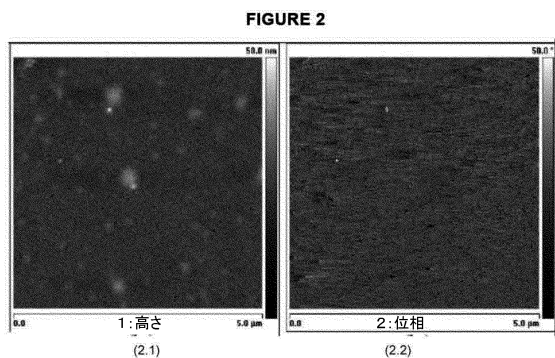
【 図 1 】



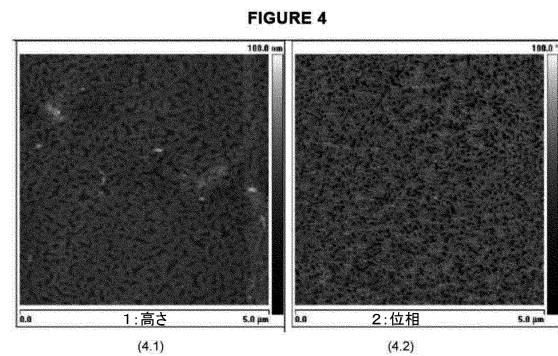
【 図 3 】



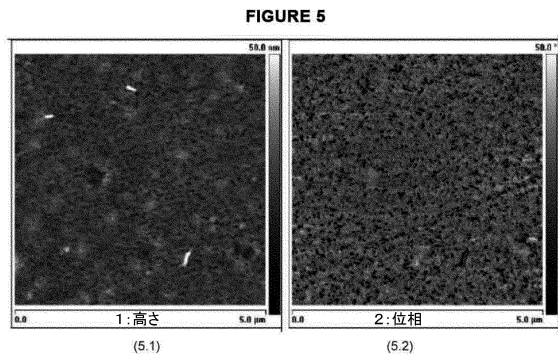
【 図 2 】



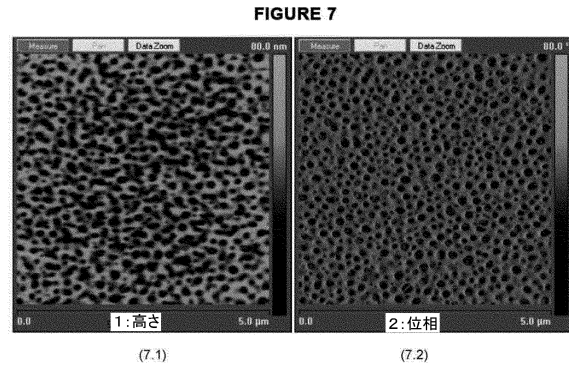
【 図 4 】



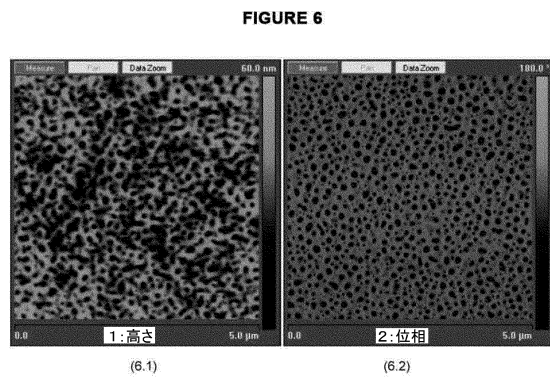
【図 5】



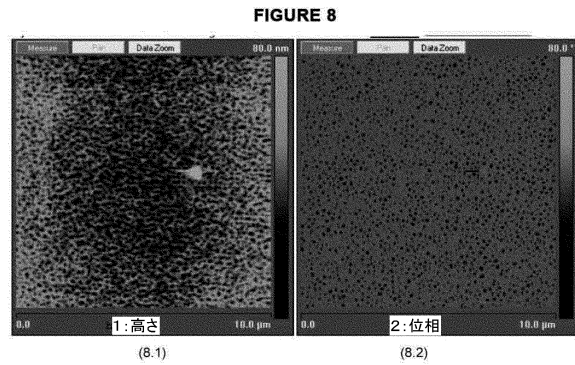
【図 7】



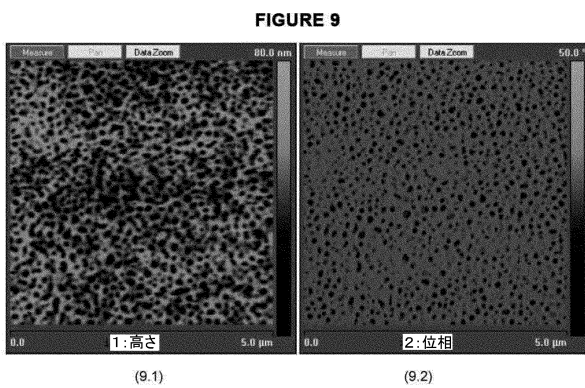
【図 6】



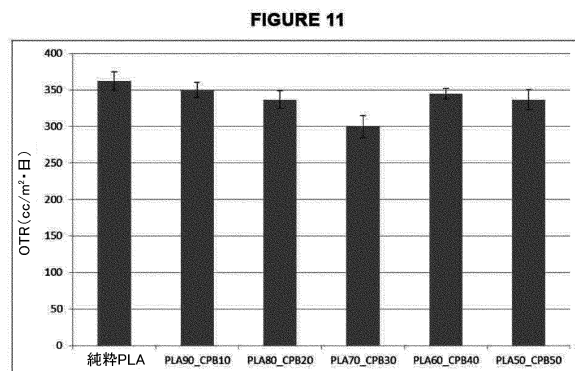
【図 8】



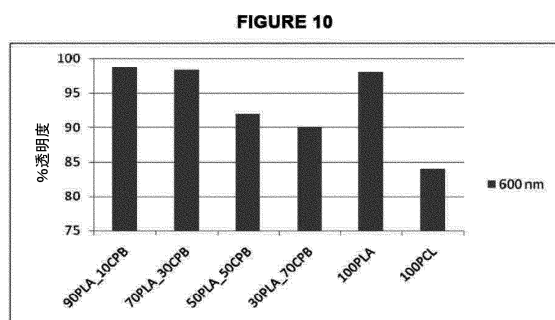
【図 9】



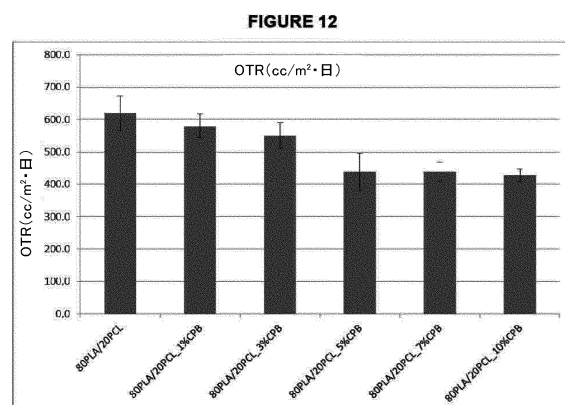
【図 11】



【図 10】

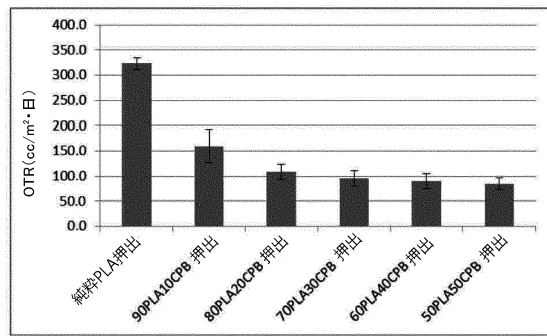


【図 12】



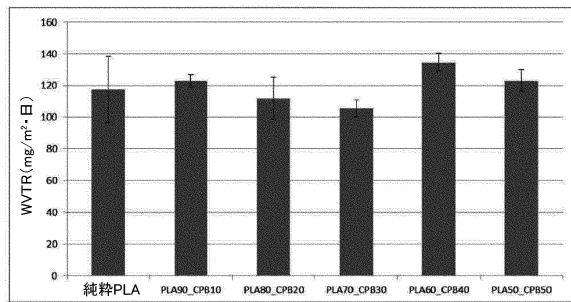
【図 13】

FIGURE 13



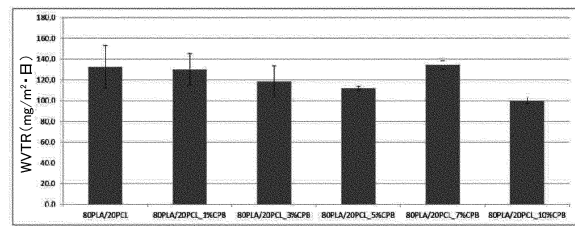
【図 14】

FIGURE 14



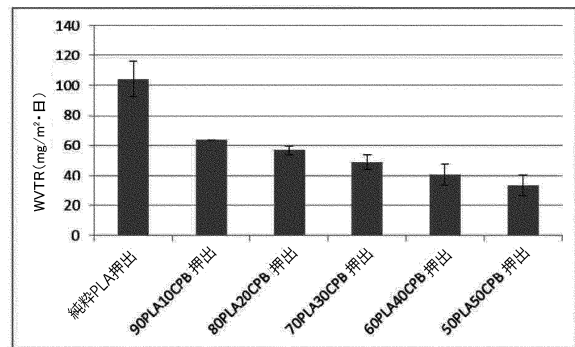
【図 15】

FIGURE 15



【図 16】

FIGURE 16



フロントページの続き

- (72)発明者 ガジュル ブランカ、 ミリアム
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ
- (72)発明者 オルトゥニョ マンシーリャ、 ナタリア
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ
- (72)発明者 アウセホ ロメロ、 スサナ
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ
- (72)発明者 ジョルダ ベネイト、 マリア
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ
- (72)発明者 ガレット ドミンゴ、 アナ
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ
- (72)発明者 ホルタル ラモス、 メルセデス
スペイン国 E - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル
ケ テクノロヒコ

審査官 松浦 裕介

- (56)参考文献 国際公開第2002/006400(WO, A1)
特開2009-079104(JP, A)
特開2010-150384(JP, A)
米国特許出願公開第2012/0283391(US, A1)
国際公開第2011/030766(WO, A1)
特開2010-106111(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C08L	1/00	-	101/14
	C08K	3/00	-	13/08