

(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
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243649 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022010

(22) 国際出願日: 2023年6月14日(14.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-095697 2022年6月14日(14.06.2022) JP

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

(72) 発明者: 福原 忠仁 (**FUKUHARA Tadahito**);
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 高井 順矢(**TAKAI**
Junya); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4
1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐近 和樹
(**SAKON Kazuki**); 〒3050841 茨城県つくば市御
幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
小西 啓之(**KONISHI Hiroyuki**); 〒3050841 茨城
県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ
内 Ibaraki (JP). 俊成 謙太(**TOSHINARI Kenta**);
〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 - 4
常盤橋タワー 株式会社クラレ内 Tokyo (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロック共重合体

(57) Abstract: This block copolymer has a block structural unit (A) mainly composed of a polylactic acid unit (a) and a block structural unit (B) mainly composed of a polyester unit (b), wherein: the polyester unit (b) contains units derived from aliphatic diol (b1) and aliphatic dicarboxylic acid (b2); the aliphatic diol (b1) is an aliphatic diol having a carbon number of at least 4 and having an alkyl group as a branched chain; and the number-average molecular weight of the block structural unit (B) is 30,000 to 200,000 (exclusive of 200,000).

(57) 要約: ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) とを含むブロック共重合体であり、前記ポリエステル単位 (b) が、脂肪族ジオール (b1) 及び脂肪族ジカルボン酸 (b2) に由来する単位を含有し、前記脂肪族ジオール (b1) がアルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールであり、前記ブロック構造単位 (B) の数平均分子量が30,000以上200,000未満である、ブロック共重合体。

WO 2023/243649 A1

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、生分解性、耐加水分解性、及び引張特性に優れるブロック共重合体に関する。

背景技術

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

しかし、ポリ乳酸は、石油系プラスチックと比べると脆く、粘性、柔軟性、耐衝撃性、及び耐熱性等に劣り、さらに加水分解しやすいことが知られている。そのため、ポリ乳酸は、樹脂材料としての使用が制限されることがある。ポリ乳酸の欠点を改良する試みとして、例えば、特定の炭素数を有するモノマーを用いたポリエステルとポリ乳酸とを共重合した樹脂組成物又はその成形体に関する技術が検討されている（例えば、特許文献1～3参照）。また、特定の重量平均分子量を有する非晶性ポリエステルとポリ乳酸とを共重合した樹脂組成物（例えば、特許文献4参照）や、ポリ乳酸のステレオコンプレックスを利用する技術が検討されている（例えば、特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8－157577号公報

特許文献2：特開平9－100344号公報

特許文献3：特開2003－268125号公報

特許文献4：特開2014－1261号公報

特許文献5：特開2011－153275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 ～ 5 に記載されたポリ乳酸を含有する樹脂又は樹脂組成物は、ある程度の生分解性を有するものと推測できる。ここで、生分解性とは微生物等の生物によって最終的には水と二酸化炭素に分解される性質であり、ポリ乳酸を含有する樹脂はコンポスト中で生分解性を示すことが知られている。しかし、環境意識の高まりから、より広範囲で生分解性を発現させることが要求される。

また、樹脂材料からなる最終製品には、経年劣化の進行を抑えるため、耐加水分解性を有することが要求される。そのため、バイオプラスチックは、用途に応じて生分解性と耐加水分解性の両方を持ち合わせる必要がある。

さらに、例えば特許文献 4 では、樹脂組成物の機械的特性として、引裂強度の検討が行われているが、引張特性に関する記載はない。樹脂組成物の汎用性の観点から、引張特性に優れる樹脂組成物が望まれる。

[0005] そこで本発明は、活性汚泥中及びコンポスト中における生分解性、耐加水分解性、並びに引張特性に優れるブロック共重合体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

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

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0007] [1] ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) とを含むブロック共重合体であり、

上記ポリエステル単位 (b) が、脂肪族ジオール (b 1) 及び脂肪族ジカルボン酸 (b 2) に由来する単位を含有し、上記脂肪族ジオール (b 1) がアルキル基を分岐鎖として有する炭素数が 4 以上の脂肪族ジオールであり、

上記ブロック構造単位 (B) の数平均分子量が 3 0, 0 0 0 以上 2 0 0,

000未満である、ブロック共重合体。

[2] 上記ブロック構造単位(A)と上記ブロック構造単位(B)の合計100質量%に対し、上記ブロック構造単位(A)の含有量が5質量%以上95質量%以下である、上記[1]に記載のブロック共重合体。

[3] 上記脂肪族ジカルボン酸(b2)の炭素数が、4以上12以下である、上記[1]又は[2]に記載のブロック共重合体。

[4] 上記脂肪族ジオール(b1)の炭素数が、10以下である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[5] 上記脂肪族ジオール(b1)における分岐鎖が、メチル基である、上記[1]～[4]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[6] ガラス転移温度が、 -80°C 以上 -15°C 以下である、上記[1]～[5]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[7] ISO 14855-2:2018に準拠したコンポスト中における生分解性の評価において、15日経過時における分解率が10質量%以上である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[8] クロロホルムに濃度10質量%で溶解したのち、ガラス板に流し厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルムを作製後、0.15gの重量となるように切り出し得られた試験サンプルを、pH7の50mLのイオン交換水に浸し、 50°C の下放置し、所定の時間ごとに数平均分子量を測定して初期の数平均分子量の90%未満となる時間が、50時間以上である、上記[1]～[7]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[9] 破断伸びが60%以上である、上記[1]～[8]のいずれかに記載のブロック共重合体。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、活性汚泥中及びコンポスト中における生分解性、耐加水分解性、並びに引張特性に優れるブロック共重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

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

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

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

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

本明細書において、重合体の「主鎖」とは、特に断りがない限り、ポリマー分子中において最も長い分子鎖を意味する。また、「分岐鎖」とは、分子中における主鎖以外の分子鎖を意味する。

[0010] 本実施形態のブロック共重合体は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含み、ブロック構造単位（B）の数平均分子量が30,000以上200,000未満である。

本発明者らは、ブロック共重合体に、広範囲の生分解性、優れた耐加水分解性、及び引張特性を付与するための処方について種々検討を行った。その結果、本発明者らは、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）を含むことが、コンポスト中のみならず活性汚泥中でも生分解性を有し、優れた耐加水分解性を実現するための、有効な処方であることを見出した。加えて、ブロック構造単位（B）の数平均分子量が特定の数値範囲内であれば、引張特性にも優れることを見出した。

[0011] ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボ

ン酸（b 2）に由来する単位を含有し、脂肪族ジオール（b 1）がアルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールであることを特徴とする。

上記特徴によってブロック構造単位（B）が非晶性ポリマーになりやすくなるので、生分解する際に、微生物がポリマー構造へ入り込みやすくなり、広範囲の生分解性に優れるものと推測する。また、脂肪族ジオール（b 1）がアルキル基を分岐鎖として有することで、耐加水分解性が向上すると考えられる。一方、ブロック構造単位（B）が非晶性ポリマーでない場合、微生物がポリマー構造に入り込みにくくなり結果生分解しにくくなると考えられ、本発明の効果を得ることができない。しかしながら、非晶性ポリマーであることは生分解性及び加水分解性に影響を及ぼす一つの要因でしかない。微生物が非晶性構造を餌として認識するかどうか、酵素や微生物が近づきやすいか、主鎖の立体障害、融点、結晶化度等の様々な要因が複合して生分解及び加水分解すると考えられるためである。よって、非晶性ポリマーであれば本発明の効果を得ることができるというわけではない。加えて、上記ポリエステル単位（b）を有することにより、相反する関係にある広範囲の生分解性と優れた耐加水分解性の両方を実現できる理由は定かではない。

[0012] [ブロック構造単位（A）]

〈ポリ乳酸単位（a）〉

ブロック構造単位（A）は、ポリ乳酸単位（a）を主成分とする。

上記「主成分」とは、ブロック構造単位（A）を構成する単位のうちで最も含有割合の高い単位を意味する。好ましくは、上記「主成分」は、ブロック構造単位（A）を構成する単位のうちで、質量百分率で最も含有割合の高い単位である。

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

単位（a）の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0013] ポリ乳酸単位（a）を構成するポリ乳酸は、乳酸の直接縮合法によって調整してもよく、ラクチドの開環重合法によって調整してもよい。上記乳酸としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、及びDL-乳酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。上記ラクチドとしては、例えば、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、及びmeso-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

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

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

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

[0014] 〈ポリ乳酸単位（a）以外の単位（a'）〉

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

単位（a'）を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

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

[0015] 〈ブロック構造単位（A）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、好ましくは5,000～150,000、より好ましくは10,000～100,000、さらに好ましくは20,000～40,000である。上記数値範囲内であれば、より一層優れた耐加水分解性を発揮できる。

なお、ブロック共重合体が複数のブロック構造単位（A）を有する場合、ブロック構造単位（A）の数平均分子量とは、全てのブロックの合計を意味する。

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

ブロック構造単位（A）の数平均分子量は、例えば、ポリ乳酸の重合条件等を調節することによって変更できる。

[0016] [ブロック構造単位（B）]

ブロック構造単位（B）は、ポリエステル単位（b）を主成分とする。

上記「主成分」とは、ブロック構造単位（B）を構成する単位のうちで最も含有割合の高い単位を意味する。好ましくは、上記「主成分」は、ブロック構造単位（B）を構成する単位のうちで、質量百分率で最も含有割合の高い単位である。

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

ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）に由来する単位を含有する。具体的には、ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b 1）と脂肪族ジカルボン酸（b 2）とを反応させて得られるポリエステルに由来する単位を含有する。ポリエステル単位（b）は、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）以外の単量体に由来する単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）以外の単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

ポリエステル単位（b）における、脂肪族ジオール（b 1）及び脂肪族ジカルボン酸（b 2）の総量は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上、100モル%であってもよい。

[0017] 〈脂肪族ジオール（b 1）〉

脂肪族ジオール（b 1）は、アルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールである。脂肪族ジオールは、2つの水酸基を有する。脂肪族ジオール（b 1）からは、通常、ジェミナルジオールが除外される。好ましくは、脂肪族ジオール（b 1）が有する2つの水酸基が1級水酸基である。「1級水酸基」とは、1級原子、好ましくは1級炭素原子に結合する水酸基を指す。

なお、上記「炭素数」は、上記アルキル基を成す炭素数を含む脂肪族ジオール（b 1）全体の炭素数である。

脂肪族ジオール（b 1）における「分岐鎖」とは、脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」から枝分かれしている部分構造を指し、好ましくは、その末端に水酸基は結合していない。

前記脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」とは、分子中の2つの1級水酸基を両末端として、上記2つの1級水酸基間を繋ぐ複数の炭素原子から構成されている分子鎖である部分構造を指すことが好ましい。したがって、上記脂肪族ジオール（b 1）における「主鎖」の両末端には、上記脂肪族ジ

オール（b 1）における2つの1級水酸基が位置することが好ましい。言い換えると、脂肪族ジオール（b 1）は、主鎖の両末端に水酸基を有することが好ましい。これにより、ジカルボン酸と反応しやすく、トリブロック共重合体を容易に製造でき、並びに、生分解性及び耐加水分解性により一層優れるブロック共重合体を得ることができる。

脂肪族ジオール（b 1）の炭素数が3以下であると耐加水分解性に劣るおそれがある。耐加水分解性により一層優れる観点から、脂肪族ジオール（b 1）の炭素数は、好ましくは5以上、より好ましくは6以上である。

また、生分解性の観点から、脂肪族ジオール（b 1）の炭素数は、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

脂肪族ジオール（b 1）の主鎖の炭素数は、分岐鎖の炭素数によるが、好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上であり、さらに好ましくは4以上であり、よりさらに好ましくは5以上であり、また、好ましくは9以下、より好ましくは8以下である。

[0018] 脂肪族ジオール（b 1）が、アルキル基を分岐鎖として有しない場合、ブロック構造単位（B）が結晶化しやすく、また、ブロック構造単位（B）の耐加水分解性が悪化する傾向にあるため、ブロック共重合体は、広範囲の生分解性と優れた耐加水分解性を発揮することができない。

また、脂肪族ジオール（b 1）において、分岐鎖の数は、好ましくは1つ又は2つ、より好ましくは1つである。また、分岐鎖は、好ましくはメチル基、エチル基、及びプロピル基の少なくとも1種、より好ましくはメチル基及びエチル基の少なくとも1種、さらに好ましくはメチル基である。また、脂肪族ジオール（b 1）が分岐鎖を複数有する場合、それぞれの分岐鎖は同一であってもよく、異なってもよい。

[0019] 脂肪族ジオール（b 1）は、例えば、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチルー1, 3-プロパンジオール、2-エチルー1, 3-プロパンジオール、2-エチルー2-メチルー1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1,

3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオールが挙げられる。脂肪族ジオール (b 1) は、好ましくは2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールの少なくとも1種であり、より好ましくは3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。

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

[0020] <脂肪族ジカルボン酸 (b 2)>

脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の炭素数は、本発明の効果を損なわない限りに制限されない。一方、耐加水分解性の観点から、脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上である。また、生分解性の観点から、脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の炭素数は、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。

[0021] 脂肪族ジカルボン酸 (b 2) は、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、デカンジカルボン酸が挙げられる。好ましくはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸であり、さらに好ましくはアジピン酸である。

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

[0022] <脂肪族ジオール (b 1) と脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の好ましい組

み合わせ〉

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

[0023] 〈脂肪族ジオール (b 1) と脂肪族ジカルボン酸 (b 2) の割合〉

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

[0024] 〈ポリエステル単位 (b) 以外の単位 (b') 〉

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

単位 (b') を構成する単量体としては、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されない。

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

[0025] 〈ブロック構造単位（B）の数平均分子量〉

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、30,000以上200,000未満である。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量が、30,000未満であると引張特性に劣る。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量が、200,000以上であると合成が困難になり、また製造コストが増大するおそれもある。

より一層優れた引張特性を発現する観点から、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは33,000以上、より好ましくは36,000以上である。また、合成容易性の観点から、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、好ましくは180,000未満、より好ましくは150,000未満、よりさらに好ましくは120,000未満であり、100,000以下であってもよく、70,000以下であってもよい。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。また、ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、後述するブロック共重合体の数平均分子量と、ブロック構造単位（B）の質量含有率から求めることもできる。

ブロック構造単位（B）の数平均分子量は、例えば、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）の重合条件等を調節することによって変更できる。

[0026] [構造単位割合]

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

上記ブロック構造単位（A）の割合が、5質量%以上であれば、ブロック共重合体の強度やハンドリング性に一層優れる傾向にある。また、上記ブロック構造単位（A）の割合が、95質量%以下であれば、ブロック共重合体

の柔軟性や耐衝撃性、生分解性に優れやすくなる傾向にあり、引張特性により一層優れる。

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

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

[0027] また、ブロック共重合体における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計は、好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。また、ブロック共重合体における、ブロック構造単位（A）とブロック構造単位（B）の含有割合の合計の上限に制限は無く、例えば、100質量%以下である。

[0028] ブロック共重合体は、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位を含んでもよく、含まなくてもよい。

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

ブロック共重合体における、ブロック構造単位（A）及びブロック構造単位（B）以外の単位の含有割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0029] [ブロック共重合体の数平均分子量]

ブロック共重合体の数平均分子量は、ブロック構造単位（B）の数平均分子量が30,000以上200,000未満であるという条件を満たす限りにおいて、限定されない。ブロック共重合体の数平均分子量は、例えば35,000以上であってもよいし、40,000以上であってもよい。引張特

性や耐加水分解性の観点から、ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは45,000以上、50,000以上又は55,000以上、より好ましくは58,000超、さらにより好ましくは60,000以上であり、65,000以上、70,000以上、75,000以上、80,000以上又は81,000以上であってもよい。

また、加工性、生産性の観点から、ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは450,000以下、より好ましくは350,000以下、さらに好ましくは250,000以下、よりさらに好ましくは200,000以下、よりさらに好ましくは150,000以下であり、110,000以下又は100,000以下であってもよい。

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

ブロック共重合体の数平均分子量は、例えば、ブロック構造単位（A）の数平均分子量、ブロック構造単位（B）の数平均分子量、各ブロック構造単位の数によって調節できる。

[0030] [ブロック共重合体の結合形式]

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

[0031] 〈ブロック共重合体のガラス転移温度〉

ブロック共重合体のガラス転移温度は、好ましくは－80℃以上－15℃以下である。上記数値範囲内であれば、ブロック共重合体の柔軟性や耐衝撃性に優れる傾向にある。

低温での耐衝撃性等の低温特性の観点から、ブロック共重合体のガラス転移温度は、より好ましくは－20℃以下、さらに好ましくは－25℃以下で

あり、 -30°C 以下であってもよく、 -40°C 以下であってもよく、 -50°C 以下であってもよい。

ブロック共重合体のガラス転移温度の下限値は低い方が好ましいが、例えば、 -75°C 以上であってもよく、 -70°C 以上であってもよく、 -65°C であってもよい。

ブロック共重合体のガラス転移温度は、走査熱量測定によって求めることができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0032] (ブロック共重合体の破断伸び)

ブロック共重合体の破断伸びは、特に限定はないが、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 100% 以上、さらに好ましくは 150% 以上、よりさらに好ましくは 300% 以上、特に好ましくは 500% 以上、最も好ましくは 600% 以上である。破断伸びは、例えば J I S K 7 1 6 1 - 1 : 2 0 1 4 に準拠した実施例に記載の方法により測定できる。

[0033] (ブロック共重合体の耐加水分解性)

ブロック共重合体の耐加水分解性は、例えば、クロロホルムに濃度 10 質量%で溶解したのち、ガラス板に流し厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルムを作製後、 0.15g の重量となるように切り出し得られた試験サンプルを、 $\text{pH}7$ の 50mL のイオン交換水に浸し、 50°C の下放置し、所定の時間ごとに数平均分子量を測定して初期の数平均分子量の 90% 未満となる時間を測定する、実施例に記載の方法により評価することができる。ブロック共重合体の耐加水分解性に特に限定は無いが、初期の数平均分子量の 90% 未満となる時間が、好ましくは 50 時間以上、より好ましくは 100 時間以上、さらに好ましくは 150 時間以上、よりさらに好ましくは 200 時間以上、特に好ましくは 250 時間以上、最も好ましくは 400 時間超である。ブロック共重合体の耐加水分解性が上記範囲にあると、例えば、ブロック共重合体を用いて機械特性の長期信頼性に優れた製品を製造することができる。

[0034] (ブロック共重合体のコンポスト中での生分解性)

ブロック共重合体のコンポスト中での生分解性は、例えば、I S O 1 4

855-2:2018に準拠した実施例に記載の方法により測定できる。ブロック共重合体のコンポスト中での生分解性に特に限定は無いが、15日経過時における分解率が、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上である。ブロック共重合体のコンポスト中での生分解性が上記範囲にあると、例えば、ブロック共重合体を用いてコンポスト生分解性に優れた環境負荷の少ない製品を製造することができる。

[0035] (ブロック共重合体の活性汚泥中での生分解性)

ブロック共重合体の活性汚泥中での生分解性は、例えば、ISO 14851:2019に準じた方法に準拠した実施例に記載の方法により測定できる。ブロック共重合体の活性汚泥中での生分解性に特に限定は無いが、90日経過時における分解率が、好ましくは5質量%以上である。ブロック共重合体の活性汚泥中での生分解性が上記範囲にあると、例えば、ブロック共重合体を用いて排水処理施設における生分解性に優れた環境負荷の少ない製品を製造することができる。

[0036] [ブロック共重合体の製造方法]

ブロック共重合体の製造方法は、公知の製造方法を採用することができる。

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

上記ポリエステルは、公知の方法で合成することができる。例えば、脂肪族ジオール(b1)と脂肪族ジカルボン酸(b2)とを、エステル化触媒(例えば、オクチル酸スズ、塩化スズ、酸化スズ)を用いて反応させ、ポリエステルを合成することができる。

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

応条件を設定することができる。

[0037] (2) また、ブロック共重合体の公知の製造方法は、例えば、ポリ乳酸単位 (a) を構成するポリ乳酸と、ポリエステル単位 (b) を構成するポリエステルとを、それぞれ合成し、当該ポリ乳酸と当該ポリエステルとを反応させる方法であってもよい。

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

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

実施例

[0038] 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。

[0039] 実施例及び比較例で使用した化合物は以下のとおりである。

3-メチルー1, 5-ペンタンジオール（株式会社クラレ製）

アジピン酸（東京化成工業株式会社製）

オクチル酸スズ（東京化成工業株式会社製）

トルエン（キシダ化学株式会社製）

ε-ラクチド（東京化成工業株式会社製）

メタノール（富士フイルム和光純薬株式会社製）

2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール（東京化成工業株式会社製）

2-メチルー1, 3-プロパンジオール（東京化成工業株式会社製）

コハク酸（東京化成工業株式会社製）

1, 4-ブタンジオール（東京化成工業株式会社製）

プロピレングリコール（東京化成工業株式会社製）

[0040] 実施例及び比較例におけるブロック共重合体の物性は、次の方法により測定又は評価した。

(1) 数平均分子量 (M_n)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって、ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) を標準ポリスチレン換算で求めた。また、ブロック構造単位 (B) の M_n は、ブロック共重合体の M_n と、ブロック構造単位 (B) の質量含有率から求めた。

〈GPCの測定条件〉

装置：東ソー株式会社製 GPC装置「HLC-8220」

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

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

溶離液流量：0.35 mL/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率 (RI)

注入量：10 μ L

濃度：1 mg/1 mL (ブロック共重合体/THF)

[0041] (2) ハード比率 (質量%) (ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) の質量含有率)

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

〈 $^1\text{H-NMR}$ の測定条件〉

装置：日本電子株式会社製 核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」

溶媒：重クロロホルム

測定温度：50℃

積算回数：1024回

測定条件：昇温速度10℃/min

[0042] (3) 生分解性（コンポスト）

ISO 14855-2:2018に準じた方法に従ってコンポスト中の生分解性を測定した。15日経過時における分解率が20質量%以上であればA、10質量%以上20質量%未満であればB、5質量%以上10質量%未満であればC、5質量%未満であればDと評価した。

[0043] (4) 生分解性（活性汚泥）

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

[0044] (5) 耐加水分解性（h）

ブロック共重合体をクロロホルムに濃度10質量%で溶解したのち、ガラス板に流し厚さ200μmのフィルムを作製後、0.15gの重量となるように切り出し、試験サンプルとした。得られた試験サンプルをpH7の50mLのイオン交換水に浸し、50℃の下放置し、所定の時間ごとに（具体的には50時間ごとに）数平均分子量を測定して、プロットの近似曲線から初期の数平均分子量の90%未満となる時間を計測した。

なお、上記経過時間が400hを超える場合は、表1-1及び表1-2中に「>400h」と表記する。

[0045] (6) 破断伸び

実施例及び比較例で得られたブロック共重合体を用いて試験片を作製し、JIS K7161-1:2014に準拠して測定を行った。試験片は、100μm厚のプレスシートを、110℃の下3時間アニールした後、ダンベル状3号型に打抜いて使用した。引張速度は5mm/分とした。

[0046] (7) ガラス転移温度 (°C)

ブロック共重合体のガラス転移温度を、JIS K 7121 : 2012に記載の方法で、示差走査熱量計により測定した。

装置：メトラー・トレド株式会社製 示差走査熱量分析装置「DSC 822」

測定条件：昇温速度 10°C/min

[0047] [実施例 1]

発生する液体を留去できる器具及び真空ポンプを備えたフラスコに、3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸をモル比で、3-メチルー1,5-ペンタンジオール/アジピン酸=1.1/1となるように仕込み、さらにオクチル酸スズを3-メチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸の合計重量に対して0.1質量%となるように加え、窒素雰囲気下、常圧、160°Cで3h、220°Cで3h加熱し、水を留去させながら反応を行った。次に2,000Paに減圧し3h反応させた後、80Paまで減圧して数平均分子量が36,000になるまで適宜確認しながら反応させることで、ポリエステル単位を主成分とする構造単位(B')からなるポリマーを合成した。反応終了後常圧に戻し、温度を80°Cまで冷却した後、トルエンを加え固形分濃度を40質量%に希釈してから溶液全量の2倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入した。上澄み液を捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。上澄み液を捨て、回収した不溶分を真空乾燥機で40°C下、乾燥することで有機揮発分を除去し、ポリエステル単位を主成分とする構造単位(B')からなるポリマーを得た。得られた構造単位(B')からなるポリマーの¹H-NMR測定より、両末端の構造が主に3-メチルー1,5-ペンタンジオールに由来する水酸基であることを確認した。

精製した構造単位(B')からなるポリマーに再度トルエンを加えて、固形分濃度が28.5質量%になるように希釈してから温度を140°Cまで上げることで加えたトルエンの重量の10質量%分を留去して系内の脱水を行

った。

その後 80℃に冷却して、構造単位 (B') からなるポリマーとレーラクチドを質量比で、構造単位 (B') からなるポリマー／レーラクチド = 60 / 40 となるように加え、さらに上述の留去した重量分のトルエンを加えて固形分濃度 40 質量%に調整した。その後、100℃に昇温したところでオクチル酸スズを構造単位 (B') からなるポリマーに対して 0.1 質量%加え、10 h 反応させることでポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体のトルエン溶液を得た。

この溶液にトルエンを加え固形分濃度を 30 質量%に希釈してから溶液全量の 2 倍量のメタノール中に上述のトルエン溶液を投入し固体を析出させた。上澄みのメタノールを捨て、投入したトルエン溶液の量と同量のメタノールを再び加え洗浄した。メタノールを捨て、回収した固体真空乾燥機で 40℃の下、乾燥することで有機揮発分を除去しポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体の ¹H-NMR 測定より、構造単位 (B') からなるポリマーの水酸基両末端に隣接するメチレンに由来するピークが消失し、[ブロック構造単位 (A)] - [ブロック構造単位 (B)] - [ブロック構造単位 (A)] の構造からなるトリブロック体が主に生成したことを確認した。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1-1 に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水分解性、及び破断伸びであった。

[0048] [実施例 2, 3]

ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したレーラクチドの質量比を変更したこと、合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a)

を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1-1に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水分解性及び破断伸びであった。

[0049] [実施例4]

3-メチルー1, 5-ペンタンジオールの代わりに2-メチルー1, 3-プロパンジオールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、合成時の希釈濃度を取り扱いやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1-1に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水分解性及び破断伸びであった。

[0050] [実施例5]

3-メチルー1, 5-ペンタンジオールの代わりに2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオールを使用したこと、ポリエステル単位を主成分とする構造単位（B'）からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用したL-ラクチドの質量比を変更したこと、合成時の希釈濃度を取り扱いやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表1-1に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水

分解性及び破断伸びであった。

[0051] [実施例 6]

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

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1-1 に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水分解性及び破断伸びであった。

[0052] [実施例 7]

ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用した L-ラクチドの質量比を変更したこと、合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1-1 に示す。得られたブロック共重合体は、良好な生分解性、耐加水分解性及び破断伸びであった。

[0053] [比較例 1]

200℃の下、L-ラクチドに対しオクチル酸スズを 0.1 質量%加え、数平均分子量が 100,000 になるまで反応させ、ポリ乳酸を得た。

得られたポリ乳酸について、活性汚泥中での生分解性及びコンポスト中での生分解性、耐加水分解性、破断伸びの測定及び評価を行った。結果を表 1-2 に示す。

比較例 1 で得られたブロック共重合体は、耐加水分解性及び破断伸びの値が低く、生分解性も悪い結果となった。ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B) を有さないためと考えられる。

[0054] [比較例 2]

ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと、使用した L-ラクチドの質量比を変更したこと、合成時の希釈濃度を取り扱いしやすい濃度に適宜変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1-2 に示す。

比較例 2 で得られたブロック共重合体の生分解性は良好であったが、破断伸びが低い値となった。ブロック構造単位 (B) の数平均分子量が適切な範囲にないためと考えられる。

[0055] [比較例 3]

3-メチルー 1, 5-ペンタンジオールに代わりの 1, 4-ブタンジオールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を使用したこと、ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B'') からなるポリマーを合成した。200℃下、L-ラクチドを構造単位 (B'') からなるポリマー/L-ラクチドの質量比で 30/70 となるように加え、構造単位 (B'') からなるポリマーに対しオクチル酸スズを 0.1 質量%加えて、反応させた。数平均分子量が 140,000 になるまで随時 L-ラクチドを追加しながら反応させることで、ポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位を主成分とするブロック構造単位からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1 - 2 に示す。

比較例 3 で得られたブロック共重合体は、生分解性、耐加水分解性、及び破断伸びが低い結果となった。原料として使用したジオールがアルキル基を分岐鎖として持たないためと考えられる。

[0056] [比較例 4]

3 - メチルー 1, 5 - ペンタンジオールの代わりにプロピレングリコールを使用したこと、アジピン酸の代わりにコハク酸を用いたこと、ポリエステル単位を主成分とする構造単位 (B') からなるポリマーの合成時の反応時間を調整することで数平均分子量を調整したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位を主成分とするブロック構造単位からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1 - 2 に示す。

比較例 4 で得られたブロック共重合体は、耐加水分解性が低い結果となった。原料として使用したジオールの炭素数が 4 未満であるためと考えられる。

[0057] [比較例 5]

B i o m a c r o m o l e c u l e s 2013, 14, 2154-2161、Table 1 run no. 1 に記載の方法でポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) からなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体について、上述の測定及び評価を行った。結果を表 1 - 2 に示す。

比較例 5 で得られたブロック共重合体は、破断伸びが低い結果となった。構造単位 (B) の数平均分子量が小さいためと考えられる。

[0058]

[表1-1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
構造	構造単位 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPDioi/SA-PLLA	PLLA-DEPD/AA-PLLA	PLLA-MPDioi/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA
	(B)のMn	36,000	42,000	69,700	50,000	36,000	30,100
	共重合体のMn	60,000	140,000	82,000	100,000	60,000	86,000
	ハード比率 [質量%]	40	70	15	50	40	35
	生分解性 (コンポスト)	A	A	A	A	A	A
評価	生分解性 (活性汚泥)	A	A	A	A	A	A
	耐加水分解性 [h]	>400	>400	>400	96	350	>400
	破断伸び [%]	510	140	880	400	470	220
	ガラス転移温度 [°C]	-60	-60	-60	-28	-55	-46

[表1-2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
構造	構造単位 A-B-A	PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-BD/SA-PLLA	PLLA-PG/SA-PLLA	PLLA-MPD/SA-PLLA
	(B)のMn	-	5,000	42,000	36,000	24,000
	共重合体のMn	100,000	10,000	140,000	60,000	38,000
	ハード比率 [質量%]	-	50	70	40	37
評価	生分解性 (コンポスト)	B	A	C	A	A
	生分解性 (活性汚泥)	B	A	B	A	A
	耐加水分解性 [h]	40	120	50	40	240
	破断伸び [%]	4	9	50	430	55
	ガラス転移温度 [℃]	-	-59	-32	-7	-18

[0059] 表 1 - 1 及び表 1 - 2 中の略号が表す化合物は、次のとおりである。

PLLA : ポリ L - 乳酸

MPD : 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール

DEPD : 2 , 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペンタンジオール

MPDiol : 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール

BD : 1 , 4 - ブタンジオール

PG : プロピレングリコール

AA : アジピン酸

SA : コハク酸

[0060] 実施例で示されるように、特定のポリ乳酸単位 (a) を主成分とするブロック構造単位 (A) と、ポリエステル単位 (b) を主成分とするブロック構造単位 (B) とを含む、本実施形態のブロック共重合体は、良好な生分解性と耐加水分解性及び破断伸びを示す。さらに、上記ブロック共重合体のガラス転移温度は、低いことが好ましい一つの本実施形態であり、用途によって

は低温特性も期待できる。したがって、本実施形態のブロック共重合体の工業的な有用性は極めて高い。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ乳酸単位（a）を主成分とするブロック構造単位（A）と、ポリエステル単位（b）を主成分とするブロック構造単位（B）とを含むブロック共重合体であり、
- 前記ポリエステル単位（b）が、脂肪族ジオール（b1）及び脂肪族ジカルボン酸（b2）に由来する単位を含有し、前記脂肪族ジオール（b1）がアルキル基を分岐鎖として有する炭素数が4以上の脂肪族ジオールであり、
- 前記ブロック構造単位（B）の数平均分子量が30,000以上200,000未満である、ブロック共重合体。
- [請求項2] 前記ブロック構造単位（A）と前記ブロック構造単位（B）の合計100質量%に対し、前記ブロック構造単位（A）の含有量が5質量%以上95質量%以下である、請求項1に記載のブロック共重合体。
- [請求項3] 前記脂肪族ジカルボン酸（b2）の炭素数が、4以上12以下である、請求項1又は2に記載のブロック共重合体。
- [請求項4] 前記脂肪族ジオール（b1）の炭素数が、10以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [請求項5] 前記脂肪族ジオール（b1）における分岐鎖が、メチル基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [請求項6] ガラス転移温度が、-80℃以上-15℃以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [請求項7] ISO 14855-2:2018に準拠したコンポスト中における生分解性の評価において、15日経過時における分解率が10質量%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [請求項8] クロロホルムに濃度10質量%で溶解したのち、ガラス板に流し厚さ200μmのフィルムを作製後、0.15gの重量となるように切り出し得られた試験サンプルを、pH7の50mLのイオン交換水に

浸し、50℃の下置きし、所定の時間ごとに数平均分子量を測定して初期の数平均分子量の90%未満となる時間が、50時間以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載のブロック共重合体。

[請求項9] 破断伸びが60%以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載のブロック共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/60**(2006.01)i

FI: C08G63/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-153275 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 11 August 2011 (2011-08-11) claims, paragraphs [0036], [0049], [0120], examples	1-9
A	ZAHIR et al. Synthesis of thermoplastic elastomers with high biodegradability in seawater. Polymer Degradation and Stability, February 2021, vol. 184, 109467, pp. 1-10, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109467 entire text	1-9
A	JP 2013-160914 A (RICOH CO., LTD.) 19 August 2013 (2013-08-19) entire text	1-9
A	JP 2014-001261 A (NITTO DENKO CORP.) 09 January 2014 (2014-01-09) entire text	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2023

Date of mailing of the international search report

05 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/022010

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-153275	A	11 August 2011	(Family: none)	
JP	2013-160914	A	19 August 2013	US 8932790 B2	
				entire text	
				US 2013/0202996 A1	
JP	2014-001261	A	09 January 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/60(2006.01)i FI: C08G63/60		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G63/00-63/91		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-153275 A（三菱化学株式会社）11.08.2011（2011-08-11） 特許請求の範囲、0036、0049、0120、実施例	1-9
A	ZAHIR et al., Synthesis of thermoplastic elastomers with high biodegradability in seawater, Polymer Degradation and Stability, 2021.02, Vol. 184, 109467, pp.1-10, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109467 全文	1-9
A	JP 2013-160914 A（株式会社リコー）19.08.2013（2013-08-19） 全文	1-9
A	JP 2014-001261 A（日東電工株式会社）09.01.2014（2014-01-09） 全文	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.08.2023		国際調査報告の発送日 05.09.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 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/JP2023/022010

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-153275	A	11.08.2011	(ファミリーなし)	
JP	2013-160914	A	19.08.2013	US 8932790 B2	
				全文	
				US 2013/0202996 A1	
JP	2014-001261	A	09.01.2014	(ファミリーなし)	