

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6548005号
(P6548005)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 63/06 (2006.01) CO8G 63/06 ZBP
CO8G 63/08 (2006.01) CO8G 63/08
COL 101/16 (2006.01) COL 101/16

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-95929 (P2015-95929)	(73) 特許権者	504409543 国立大学法人秋田大学
(22) 出願日	平成27年5月8日 (2015.5.8)		秋田県秋田市手形学園町1番1号
(65) 公開番号	特開2016-210894 (P2016-210894A)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(43) 公開日	平成28年12月15日 (2016.12.15)	(72) 発明者	寺境 光俊 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大 学法人秋田大学内
審査請求日	平成30年3月23日 (2018.3.23)	(72) 発明者	松本 和也 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大 学法人秋田大学内
		(72) 発明者	山土井 雄大 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大 学法人秋田大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとを備え、
前記ポリ乳酸からなるブロックが、該ポリ乳酸を構成する乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルモノマーから構成されたキラルポリマーによって、ステレオコンプレックス化されており、

前記ポリ乳酸の重合度 (P_1) に対する前記ポリカプロラクトンの重合度 (P_2) の比 (P_2 / P_1) が 0.7 以上 2.5 以下である、

ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体 (ただし、ステレオコンプレックスジブロック共重合体およびステレオコンプレックストリブロック共重合体を除く。)

10

【請求項2】

前記ポリ乳酸の重合度 (P_1) が 4 以上 300 以下であり、
前記ポリカプロラクトンの重合度 (P_2) が 4 以上 300 以下である、
請求項1に記載のステレオコンプレックスマルチブロック共重合体。

【請求項3】

前記ポリ乳酸 100 質量部に対して、前記キラルポリマーを 25 質量部以上 175 質量部以下備える、請求項1又は2に記載のステレオコンプレックスマルチブロック共重合体。

【請求項4】

共重合体に備えられたポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとの合計の分子量が 25000 以上である、請求項1~3のいずれか1項に記載のステレ

20

オコンプレックスマルチブロック共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のステレオコンプレックスマルチブロック共重合体を含む熱可塑性エラストマーを成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、弾性率及び破断伸びを両立したステレオコンプレックスマルチブロック共重合体に関する。

【背景技術】

10

【0002】

ポリ乳酸等に代表される生分解性高分子は、止血用材料、接着・癒着防止用材料、再生工学用材料等の医療分野への応用が期待されている。しかしながら、ポリ乳酸自体は硬い材料であり、そのままでは医療分野への応用が制限される。医療分野に広く応用可能な材料とするためには、例えば、ポリ乳酸をその他の高分子との共重合体とするとよい。具体的には、ポリ乳酸とポリグリコール酸との共重合体が、抜糸不要な手術用の糸として実用化されている。或いは、特許文献 1、2 に開示されているように、ポリ乳酸とポリカプロラクトンとのマルチブロック共重合体は、優れた機械的性質を有し、医療用マトリックス及び傷被覆材等の医療用素材として好適な素材である。一方で、特許文献 3、4 に開示されているように、各種共重合体をステレオコンプレックス化する技術も知られている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 060499 号公報

【特許文献 2】特許第 3526856 号

【特許文献 3】特表 2014 - 512438 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2011 / 030766 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

ポリ乳酸系共重合体において、ポリ乳酸ブロックをステレオコンプレックス化した場合、高い耐熱性及び弾性率の向上が期待できる。しかしながら、ポリ乳酸以外のブロックに由来する性能が低下する虞があった。例えば、優れた柔軟性（破断伸び）を達成するため、ポリ乳酸ブロックと柔軟性の高いポリマーからなるブロックとを備えた共重合体とした場合において、ポリ乳酸ブロックをステレオコンプレックス化させると、柔軟性が失われてしまう虞があった。このように、高い耐熱性及び弾性率と高い破断伸びとを両立することは困難と考えられていた。

【0005】

そこで、本発明は、高い耐熱性及び弾性率と高い破断伸びとを両立可能なマルチブロック共重合体を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、ポリ乳酸系共重合体について鋭意研究を進めた結果、以下の知見を得た。

(1) ポリ乳酸とポリカプロラクトンとのマルチブロック共重合体において、ポリ乳酸ブロックをステレオコンプレックス化した場合、ステレオコンプレックス化前と比較して、高い耐熱性及び弾性率を確保できるだけでなく、意外にも破断伸びが同等以上となる。

(2) 特に、マルチブロック共重合体において、各ブロックの重合度を所定の範囲としたうえで、ポリ乳酸ブロックをステレオコンプレックス化させると良い。

(3) ポリ乳酸とポリカプロラクトンとのマルチブロック共重合体において、各ブロック

50

の重合度を所定の範囲とし、且つ、当該ポリ乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルポリマーを所定量添加した場合に、ステレオコンプレックスに係る結晶化度が一層高まり、好ましい。

【0007】

本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。すなわち、

第1の本発明は、ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとを備え、ポリ乳酸からなるブロックが、ポリ乳酸を構成する乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルモノマーから構成されたキラルポリマーによって、ステレオコンプレックス化されている、ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体である。

【0008】

本発明において、「ポリ乳酸からなるブロック」とは、ポリL-乳酸からなるブロック、ポリD-乳酸からなるブロックのいずれであってもよい。「当該ポリ乳酸を構成する乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルモノマー」とは、ポリ乳酸からなるブロックがL-乳酸からなる場合、キラルモノマーはD-乳酸であり、ポリ乳酸からなるブロックがD-乳酸からなる場合、キラルモノマーはL-乳酸である。

【0009】

第1の本発明において、ポリ乳酸の重合度(P_1)が4以上300以下であり、ポリカプロラクトンの重合度(P_2)が4以上300以下であることが好ましい。

【0010】

第1の本発明において、ポリ乳酸100質量部に対して、キラルポリマーを25質量部以上175質量部以下備えることが好ましい。ここで、「ポリ乳酸100質量部に対して、キラルポリマーを25質量部以上175質量部以下備える」とは、共重合体におけるポリ乳酸からなるブロックの合計を100質量部とした場合に、当該共重合体が25質量部以上175質量部以下のキラルポリマーによってステレオコンプレックス化されていることを意味する。

【0011】

第1の本発明において、ポリ乳酸の重合度(P_1)に対するポリカプロラクトンの重合度(P_2)の比(P_2/P_1)が0.7以上2.5以下であることが好ましい。より好ましくは1.0以上2.5以下である。

【0012】

第1の本発明において、共重合体に備えられたポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとの合計の分子量が25000以上であることが好ましい。当該分子量が小さ過ぎると、再沈殿による回収が困難となる場合があり、また、力学特性評価試料の作製が困難となる場合がある。

【0013】

第2の本発明は、第1の本発明に係るステレオコンプレックスマルチブロック共重合体を含む熱可塑性エラストマーを成形してなる成形体である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、高い耐熱性及び弾性率と高い破断伸びとを両立可能なマルチブロック共重合体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】 PLLA-PClマルチブロック共重合体をPDLAでステレオコンプレックス化させる場合において、PDLAの添加量の影響を示す結果である。

【図2】 PLLA-PClマルチブロック共重合体をPDLAでステレオコンプレックス化させる場合において、ステレオコンプレックス形成前後における応力歪み曲線結果を示す図である。

【図3】 PLLA-PClマルチブロック共重合体をPDLAでステレオコンプレックス化させる場合において、ステレオコンプレックス形成前後における熱分析(DS

10

20

30

40

50

C) 結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1. ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体

本発明に係るステレオコンプレックスマルチブロック共重合体（以下、単に「本発明に係る共重合体」という場合がある。）は、ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとを備え、ポリ乳酸からなるブロックが、当該ポリ乳酸を構成する乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルモノマーから構成されたキラルポリマーによって、ステレオコンプレックス化されていることを特徴とする。

【0017】

1.1. ポリ乳酸からなるブロック

本発明に係る共重合体は、ポリ乳酸からなるブロックを備えている。ポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸のいずれであってもよい。

【0018】

ポリ乳酸からなるブロックにおいて、当該ポリ乳酸の重合度（ P_1 ）は4以上300以下であることが好ましい。下限はより好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上であり、上限はより好ましくは100以下、さらに好ましくは75以下、特に好ましくは50以下である。ポリ乳酸の重合度が小さ過ぎると結晶化が困難となる場合がある他、べたつきにより取り扱いが難しくなる虞がある。一方、ポリ乳酸の重合度が大き過ぎるとマルチブロック共重合体の合成が難しくなる虞がある。尚、本発明者らの知見によれば、ポリ乳酸の重合度が50程度の場合と、ポリ乳酸の重合度が300程度の場合とで、ステレオコンプレックスの秩序性自体は同等であり、重合度をさらに大きくすることも可能と考えられる。この意味で、ポリ乳酸の重合度の上限は特に限定されないとも言えるが、上述の通り、マルチブロック共重合体の合成を想定した場合は、ポリ乳酸の重合度の上限を300程度とすることが好ましい。

【0019】

1.2. ポリカプロラクトンからなるブロック

本発明に係る共重合体は、ポリカプロラクトンからなるブロックを備えている。

【0020】

ポリカプロラクトンからなるブロックにおいて、当該ポリカプロラクトンの重合度（ P_2 ）は好ましくは4以上300以下である。下限はより好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上であり、上限はより好ましくは100以下、さらに好ましくは75以下、特に好ましくは50以下である。ポリカプロラクトンの重合度が小さ過ぎると柔軟性が低下する場合があります、大き過ぎると弾性率が低下する場合があります。

【0021】

本発明に係る共重合体において、上記ポリ乳酸の重合度（ P_1 ）に対する上記ポリカプロラクトンの重合度（ P_2 ）の比（ P_2/P_1 ）は0.7以上2.5以下であることが好ましい。 P_1 に対して P_2 が小さ過ぎると柔軟性が低下する場合があります、大き過ぎると弾性率が低下する場合があります。

【0022】

本発明に係る共重合体において、ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとの合計の分子量については、下限が25000以上であることが好ましい。当該ブロックの合計分子量を当該下限以上とすることで、容易に再沈殿させることができ、本発明に係る効果を一層好適に発揮させつつ、熱可塑性エラストマーとして各種用途に適用可能な好ましい共重合体とすることができる。さらには機械的特性に優れた薄膜等を得ることもできる。

【0023】

1.3. その他のブロック

本発明に係る共重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリ乳酸及びポリカプロラクトン以外のポリマーからなるブロックを備えていてもよい。例えば、ポリ乳酸やポ

10

20

30

40

50

リカプロラクトン以外の脂肪族ポリエステルからなるブロックを備えていてもよい。

【0024】

本発明に係る共重合体において、ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとは、交互に結合されていてもよいし、ランダムに結合されていてもよい。ただし、ポリ乳酸からなるブロックとポリカプロラクトンからなるブロックとがランダムに結合されている場合、例えば、ポリ乳酸からなるブロック同士が結合し、大きな一つのポリ乳酸ブロックを構成することとなる。この場合、当該大きな一つのポリ乳酸ブロックにおけるポリ乳酸の重合度全体が、4以上300以下であることが好ましい。ポリカプロラクトンからなるブロックについても同様である。

【0025】

1.4.キラルポリマー

本発明に係る共重合体は、上述のポリ乳酸からなるブロックが、当該ポリ乳酸を構成する乳酸と鏡像異性の関係にあるキラルモノマーから構成されたキラルポリマーによってステレオコンプレックス化されている。

【0026】

キラルポリマーの重合度 (P_3) は好ましくは4以上300以下である。下限はより好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上であり、上限はより好ましくは100以下、さらに好ましくは75以下である。キラルポリマーの重合度が小さ過ぎても大き過ぎてもステレオコンプレックスを形成できない虞がある。

【0027】

本発明に係る共重合体において、上述のポリ乳酸の重合度 (P_1) に対する上記キラルポリマーの重合度 (P_3) の比 (P_3 / P_1) は特に限定されるものではない。キラルポリマーの重合度が小さくとも大きくとも、ステレオコンプレックス化が可能である。

【0028】

本発明に係る共重合体において、上述のポリ乳酸100質量部に対して、キラルポリマーを25質量部以上175質量部以下備えることが好ましい。下限はより好ましくは50質量部以上であり、上限はより好ましくは150質量部以下である。特に、100質量部前後 (例えば90質量部以上110質量部以下) とすることが好ましい。キラルポリマーの量をこの範囲内とすることで、より結晶性の高いステレオコンプレックスマルチブロック共重合体を得ることができる。

【0029】

1.5.ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体の製造方法

本発明に係る共重合体は、溶媒中で、ポリ乳酸とポリカプロラクトンとのマルチブロック共重合体、及び、キラルポリマーを混合することによって、容易に製造可能である。尚、ポリ乳酸とポリカプロラクトンとのマルチブロック共重合体については、例えば、一端を保護基で保護したポリ(ε-カプロラクトン)を合成後(下記式(1))、ここにポリ乳酸を重合させてジブロック共重合体を合成し(下記式(2))、脱保護(下記式(3))の後、ジブロック共重合体同士を重合させる(下記式(4))ことにより、容易に製造可能である。この方法によれば、マルチブロック共重合体の各ブロックの長さ等を容易に変更することができる。尚、溶媒や触媒については適宜選択して用いれば良い。溶媒や触媒の一例については、実施例において詳述する。

【0030】

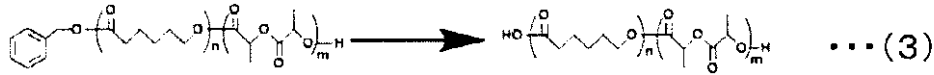
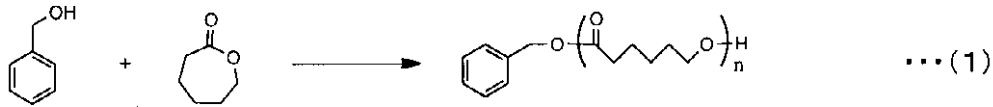
10

20

30

40

【化1】



10

【0031】

以上のように、本発明に係るステレオコンプレックスマルチブロック共重合体は、ポリ乳酸ブロックがステレオコンプレックス化されていることで、高い耐熱性と弾性率とを備えている。また、硬いポリ乳酸及びキラルポリマーによってステレオコンプレックス化されているにもかかわらず、ポリカプロラクトンブロック由来の高い柔軟性（破断伸び）を維持、若しくは、それ以上の高い柔軟性を備えている。すなわち、本発明に係る共重合体は、高い耐熱性及び弾性率と高い破断伸びとを両立可能である。また、主鎖が脂肪族エステルで構成されているため、生分解性材料としても期待できる。

20

【0032】

2. 熱可塑性エラストマーを成形してなる成形体

本発明に係る共重合体は、従来公知の方法で種々の形状に成形し、成形体とすることができる。例えば、本発明に係る共重合体を含む熱可塑性エラストマーを成形することによって人工血管等の高い弾性率と破断伸びとが要求される医療材料や、柔軟性と強度の両立が要求される環境材料等として、広く応用することができる。成形方法については特に限定されるものではなく、熔融成形等、種々の成形法を適宜選択すればよい。

30

【実施例】

【0033】

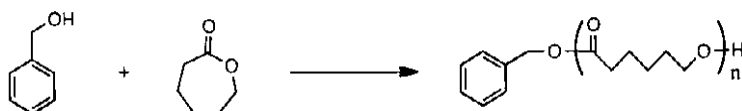
以下、実施例により、本発明に係るステレオコンプレックスマルチブロック共重合体について、その製造方法の具体例やその効果をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の具体的形態に限定されるものではない。尚、実施例において、PLLA、PCL、PDLAに付された数字（25、33、50）は、重合度の理論値を意味する。

【0034】

1. ポリ（カプロラクトン）（PCL）の合成

【0035】

【化2】



40

【0036】

50 mL シュレンク管の中に カプロラクトン 5 mL、ベンジルアルコール 190 μL、ベンゼン 20 mL、チオウレア（N'-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-N-cyclohexyl-thiourea、以下「TU」）0.89 g（モノマーに対して 5 mol%）、モレキュラーシーブを適量入れて一晩振とうさせた。

50

【0037】

30 mL シュレンク管にジアザビシクロウンデセン (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene、以下「DBU」) 360 μ L (モノマーに対して5 mol%)、ベンゼン5 mLを入れて一晩振とうさせた。

【0038】

DBUを含有するベンゼン溶液を50 mL シュレンク管にシリンジを使って移し入れ、反応を開始した。反応時間を下記表1の通り変化させて重合度を調整した。反応終了後、安息香酸を0.25 mg 入れ、1時間振とうし、触媒を失活させた。ヘキサンに再沈殿、真空乾燥後、アセトン約15 mLに溶解し、0.1 M 塩化ナトリウム水溶液に再沈殿、ろ過後、40 $^{\circ}$ Cにて加熱真空乾燥した。得られたポリ(ϵ -カプロラクトン)の重合度や収率、Mw/Mnを下記表1に示す。

【0039】

【表1】

(表1)

	reaction time (h)	DP _{PCL} ¹⁾	Yield (%)	Mw/Mn ²⁾
PCL25	40	26	100	1.14
PCL50	72	49	83	1.09

1) Determined by ¹H NMR measurements

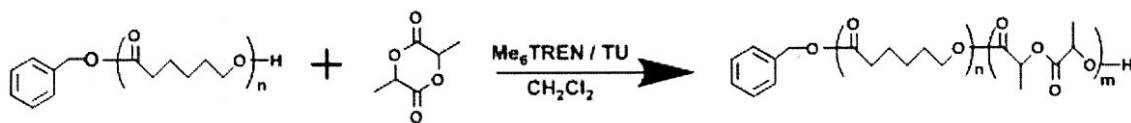
2) Determined by GPC in CHCl₃

【0040】

2. ポリ(L-乳酸) ポリ(ϵ -カプロラクトン)ジブロック共重合体(PLLA-PCL-DBC)の合成

【0041】

【化3】



【0042】

50 mL シュレンク管をヒートガンで3回加熱乾燥させた。ダイヤフラムポンプでシュレンク管内を窒素置換した。合成したPCL 2.5 g (0.8 mmol)、L-ラクチド 3.0 g (20 mmol)、TU 0.4 g (モノマーの5 mol%)、ジクロロメタン15 mL、モレキュラーシーブを適量入れ、一晩振とうした。その後、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン280 μ Lを入れて反応開始し、3時間振とうした。反応終了後、メタノールに再沈殿、ろ過後、真空乾燥した。得られたジブロック共重合体(PLLA25-PCL25)の重合度や収率、Mw/Mnを下記表2に示す。

【0043】

開始剤のポリカプロラクトンの種類や、モノマーのL-ラクチドの比率を変えて重合度の異なるジブロック共重合体を合成した。合成方法については、ポリカプロラクトンの重合度やL-ラクチドの比率を変えたこと以外は、上述と同様とした。得られたジブロック共重合体の重合度、収率、Mw/Mnを下記表2に示す

【0044】

【表 2】

(表 2)

	DP _{PLLA} ¹⁾	DP _{PCL} ¹⁾	Yield (%)	Mw/Mn ²⁾
PLLA25-PCL25 DBC	24	24	95	1.11
PLLA50-PCL50 DBC	49	49	73	1.19
PLLA50-PCL25 DBC	58	26	80	1.18
PLLA25-PCL50 DBC	22	49	82	1.15
PLLA33-PCL25 DBC	36	28	87	1.08

1) Determined by ¹H NMR measurements

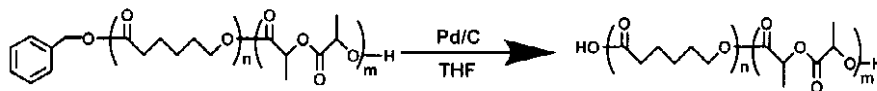
2) Determined by GPC in CHCl₃

【0045】

3. ポリ(L 乳酸) ポリ(ε-カプロラク톤)ジブロック共重合体の脱保護

【0046】

【化 4】



【0047】

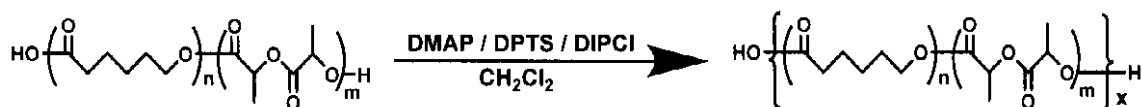
300 mLナス型フラスコに得られたジブロック共重合体 3.0 g、Pd/C 0.30 g、THF 120 mLを加えた。窒素ガスを充填した管付き風船を三方コックに取り付け、ダイヤフラムポンプで反応容器内を窒素置換した後、同様に水素置換し、室温で24時間程度攪拌した。反応終了後、セライトろ過によりPd/Cを除去した。ろ液をエバポレーターで濃縮し、メタノールに再沈殿、ろ過後、常温真空乾燥を行った。収率はいずれも90%以上であった。

【0048】

4. ポリ乳酸 ポリ(ε-カプロラク톤)マルチブロック共重合体(PLLA-PCL-MBC)の合成

【0049】

【化 5】



【0050】

30 mLシュレンク管を3回ヒートガンで加熱乾燥させた。ダイヤフラムポンプでシュレンク管内を窒素置換した。脱保護したジブロック共重合体 1.0 g、ジクロロメタン 3 mL、ジメチルアミノピリジンパラトルエン sulfonate (DPTS) 0.01 g (ジブロック共重合体の 2.0 mol %)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.0025 g (DPTSの 25 wt %) を入れ完全に溶解させた。ジイソプロピルカルボジイミド (DIPCI) 46 μL (ジブロック共重合体の 2.0 mol %) を入れ反応を開始させた。反応溶液の粘度が上昇し、攪拌子が動かなくなったら、ジクロロメタンで適宜希釈した。24時間後反応を終了し、メタノールに再沈殿、ろ過後、真空乾燥した。得られたマルチブロック共重合体の収率、Mw/Mn、Mw、粘度 を下記表 3 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

【 表 3 】

(表 3)

	Yield (%)	Mw/Mn ¹⁾	Mw ¹⁾	η_{inh} (dL/g) ²⁾
PLLA25-PCL25 MBC	97	4.40	720000	4.40
PLLA50-PCL25 MBC	96	6.49	1200000	2.18
PLLA50-PCL50 MBC	96	3.21	210000	1.64
PLLA25-PCL50 MBC	82	4.49	560000	2.27
PLLA33-PCL25 MBC	95	1.95	276000	1.58

10

1) Determined by GPC in CHCl₃2) Measured in CHCl₃ at 30°C at a concentration of 0.5g/dL

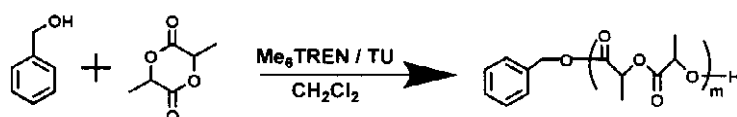
【 0 0 5 2 】

5 . ポリ (D 乳酸) (P D L A) の合成

【 0 0 5 3 】

20

【 化 6 】



【 0 0 5 4 】

50 mL シュレンク管をヒートガンで3回加熱乾燥させた。ダイヤフラムポンプでシュレンク管内を窒素置換した。D ラクチド 3.0 g (28 mmol)、ベンジルアルコール 87 μ L、チオウレア 0.4 g (モノマーの 5 mol%)、ジクロロメタン 20 mL、モレキュラーシーブを適量入れ、一晩振とうさせた。トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン 270 μ L を入れて反応開始した。3時間振とうし、反応終了後、2-プロパノールに再沈殿、ろ過後、真空乾燥した。得られたポリ(D 乳酸)の重合度、収率、Mw/Mn を下記表 4 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

【 表 4 】

(表 4)

	DP ¹⁾	Yield(%)	Mw/Mn ²⁾
PDLA25	27	77	1.10
PDLA33	35	83	1.08
PDLA50	54	83	1.13
PDLA300	264 ²⁾	67	1.34

40

1) Determined by ¹H NMR measurements2) Determined by GPC in CHCl₃

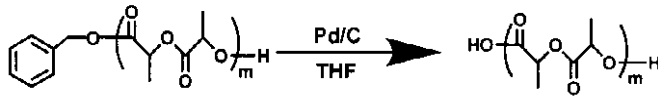
【 0 0 5 6 】

50

6. ポリ(D 乳酸)の脱保護

【0057】

【化7】



【0058】

200 mLナス型フラスコにポリ(D 乳酸) 2.0 g、Pd/C 0.20 g、THF 80 mLを加えた。窒素ガスを充填した管付き風船を三方コックに取り付け、ダイヤフラムポンプで反応容器内を窒素置換した後、同様に水素置換し、室温で24時間程度攪拌した。反応終了後、セライトろ過によりPd/Cを除去した。ろ液をエバポレーターで濃縮し、メタノールに再沈殿、ろ過後、常温真空乾燥を行った。収率はいずれも90%以上であった。

10

【0059】

7. ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体(PLLA-PCL+PDLA)の作製

得られたマルチブロック共重合体0.2 gと脱保護したポリ(D 乳酸)0.12 gとを、PLLA:PDLA=1:1(wt:wt)になるように量り取り、クロロホルム4 mLに溶解させ3時間以上攪拌し均一溶液を調製した。ポリマー溶液を親水化处理したガラス基板上にキャストした。2時間以上カバーをして放置し、その後一晩常温真空乾燥した。水浴中で膜をはがし、40℃にて、12時間加熱真空乾燥を行った。得られた膜に対して、DSC、XRD、引張試験により、熱特性、結晶特性、力学特性の特性解析を行った。

20

【0060】

8. 評価結果

下記表5に、各マルチブロック共重合体、及び、各ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体からなる膜について、引張強度、破断伸び、引張弾性率及び結晶化度を示す。

【0061】

【表5】

(表5)

	引張強度(Mpa)	破断伸び(%)	引張弾性率(Mpa)	結晶化度(%)
PLLA25-PCL25	25.2	388	55.8	35
PLLA25-PCL25+PDLA25	27.9	439	410.7	53
PLLA25-PCL25+PDLA50	33.0	563	326.9	32
PLLA25-PCL50	30.0	533	102.2	29
PLLA25-PCL50+PDLA25	31.4	736	121.7	43
PLLA50-PCL25	32.0	291	128.1	19
PLLA50-PCL25+PDLA50	27.0	52	937.3	63
PLLA50-PCL50	30.4	444	54.9	32
PLLA50-PCL50+PDLA25	27.6	305	462.3	67
PLLA50-PCL50+PDLA50	30.4	404	440.7	57
PLLA33-PCL25	32.0	369	90.9	41
PLLA33-PCL25+PDLA33	30.1	310	614.9	52

40

【0062】

表5に示すように、いずれのマルチブロック共重合体についても、ステレオコンプレックス化によって引張弾性率や引張強度が同等以上となっている。一方で、破断伸びについても高い値を維持している。中でもポリ乳酸の重合度(P_1)に対するポリカプロラクト

50

【 0 0 7 0 】

図 1 に示すように、P L D A 2 5 の添加量を変化させた場合、ステレオコンプレックスの結晶化度が変化することが分かった。特に、P L L A 1 0 0 質量部に対して P D L A 5 0 質量部以上 1 0 0 質量部以下添加した場合に高い結晶化度が得られた。

【 0 0 7 1 】

参考データとして、下記表 7 に、マルチブロック共重合体に添加する P D L A の量を 0 %、5 0 %、7 5 %、1 0 0 % と変化させた場合における、引張強度、破断伸び、引張弾性率及び結晶化度を示す。

【 0 0 7 2 】

【表 7】

10

(表 7)

	引張強度(Mpa)	破断伸び(%)	引張弾性率(Mpa)	結晶化度(%)
PLLA31-PCL27 MBC	33.3	373	76.5	37 ^a
PLLA31-PCL27+PDLA27(100%)	27.0	424	430.6	64 ^b
PLLA31-PCL27+ PDLA27(75%)	38.8	554	326.8	51 ^c
PLLA31-PCL27+ PDLA27(50%)	48.8	541	239.6	45 ^c

a: PLLA crystal, b: Stereocomplex crystal, c: PLLA and stereocomplex crystals.

【 0 0 7 3 】

20

表 7 に示す結果から明らかなように、P L L A 1 0 0 質量部に対して P D L A 5 0 質量部以上 1 0 0 質量部以下添加した場合、いずれにおいても、ステレオコンプレックス化によって引張弾性率や引張強度が同等以上となっている。一方で、破断伸びについても高い値を維持している。また、ステレオコンプレックス化によって結晶化度が上昇していることから、耐熱性も向上しているといえる。

【 0 0 7 4 】

1 1 . 熱分析結果及び力学特性試験結果

図 2 に、ステレオコンプレックス形成前 (P L L A 2 5 - P C L 2 5) とステレオコンプレックス形成後 (P L L A 2 5 - P C L 2 5 + P D L A 2 5) における応力 歪み曲線結果を、図 3 に、ステレオコンプレックス形成前 (P L L A 2 5 - P C L 2 5 、 P L L A 5 0 - P C L 5 0) とステレオコンプレックス形成後 (P L L A 2 5 - P C L 2 5 + P D L A 2 5 、 P L L A 5 0 - P C L 5 0 + P D L A 5 0) における熱分析 (D S C) 結果を示す。

30

【 0 0 7 5 】

図 2、3 に示す結果から、ステレオコンプレックス化によって力学特性が向上するとともに、耐熱性も向上することが分かる。

【 0 0 7 6 】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う、ステレオコンプレックスマルチブロック共重合体もまた本発明の技術的範囲に含まれるものとして理解されなければならない。

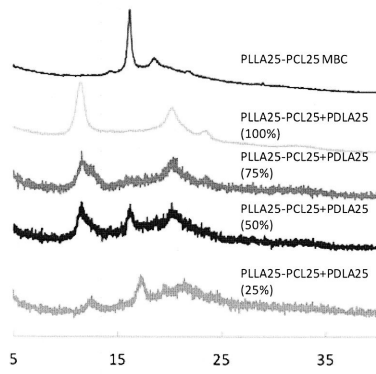
40

【産業上の利用可能性】

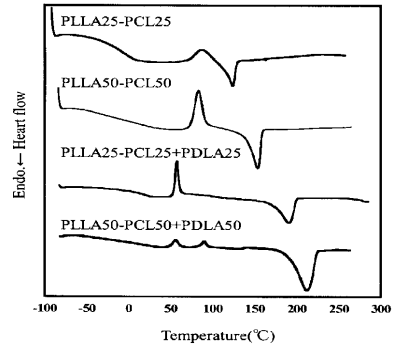
【 0 0 7 7 】

本発明によれば、高い耐熱性及び弾性率と高い破断伸びとを両立可能なマルチブロック共重合体を提供することができる。当該共重合体は、熱可塑性エラストマーとして医療材料や環境材料に応用可能である。

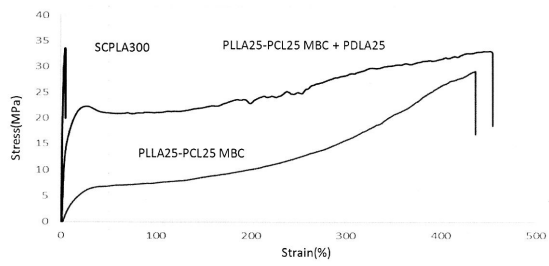
【 1 】



【 3 】



【 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 菅 崇大

秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大学法人秋田大学内

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 国際公開第2011/030766(WO, A1)

米国特許出願公開第2007/0043434(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91

CAplus/REGISTRY(STN)