

(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4月27日(27.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/068348 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 67/04 (2006.01) C08G 63/83 (2006.01)  
C08G 63/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039199
- (22) 国際出願日: 2022年10月20日(20.10.2022)
- (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 2021-173315 2021年10月22日(22.10.2021) 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: 偉士大 宗 紀 (ISHIO, Muneki);  
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番  
地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐野 友紀  
(SANO, Yuki); 〒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). 穂坂 祐作(HOSAKA, Yusaku);  
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番  
地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI  
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎  
ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S  
ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,  
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2023/068348 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition containing a polylactic acid polymer and a  $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolactone polymer.

(57) 要約: ポリ乳酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリ乳酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物に関する。

### 背景技術

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

そこで、ポリ乳酸に生分解性脂肪族ポリエステルを混合した樹脂組成物とし、上記樹脂組成物を成形することで、各種物性が付与された成形品が知られている。例えば、特許文献1には、乳酸系重合体、上記乳酸系重合体以外の生分解性脂肪族ポリエステル、及び滑剤を含む生分解性紐が開示されている。上記生分解性紐は、生分解性を有し、現行の結束機で連続結束可能であることが記載されている。また、特許文献2には、ポリ乳酸系重合体と生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックあるいはシートが開示されている。上記生分解性プラスチックあるいはシートは、耐衝撃性に優れることが記載されている。

[0003] また、上記のようにポリ乳酸と混合する生分解性脂肪族ポリエステルに関しても、様々な物性を付与する検討が行われてきた。例えば、生分解性脂肪族ポリエステルとして、特許文献3では、熱安定性を有し液状である、アルキル- $\delta$ -バレロラクトン系ポリエステルが開示されている。さらに特許文献3には、アルキル- $\delta$ -バレロラクトン系ポリエステルと有機カルボジイ

ミド化合物とからなる組成物が、ポリ塩化ビニル等の樹脂の可塑剤として知られていることが記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平9－111107号公報  
特許文献2：特開2001－115350号公報  
特許文献3：特開平3－181516号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1及び2には、生分解性脂肪族ポリエステルとして、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルを用いることができる記載はある。しかし、上記脂肪族ポリエステルに関し、分子量、粘度及び具体的な構造等といった詳細な開示はない。また、上記脂肪族ポリエステル及びポリ乳酸を含む樹脂組成物について具体的な開示はない。

また、特許文献3では、ポリ乳酸に対するアルキル- $\delta$ -バレロラクトン系ポリエステルの改質効果に関し、何ら言及されていない。

- [0006] そこで本発明は、引張破断伸度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された、ポリ乳酸系重合体を含有する樹脂組成物を提供する。

### 課題を解決するための手段

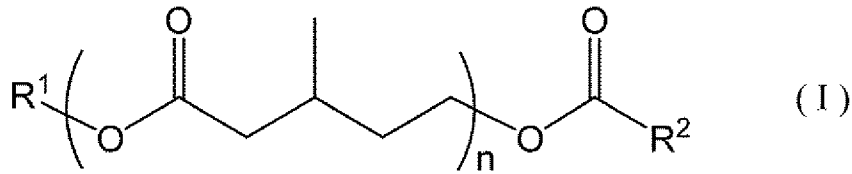
- [0007] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは下記本発明を想到し、当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] ポリ乳酸系重合体及び $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。

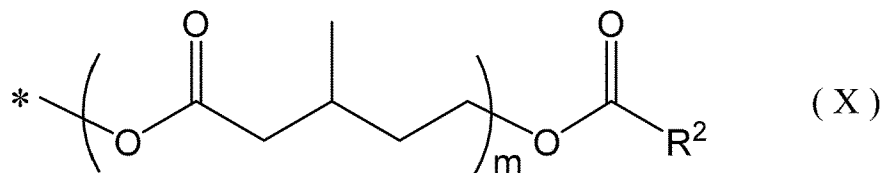
[2] 上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体が、下記一般式(1)で表される、上記[1]に記載の樹脂組成物。

[化1]



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

[化2]



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

nは8～1, 000の整数であり、mは8～1, 000の整数である。

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

[3] 上記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を、0.1質量部以上50質量部以下含有する、上記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、1,000以上100,000以下である、上記[1]～[3]のいずれか

1つに記載の樹脂組成物。

[5] 上記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を、0.5質量部以上2質量部以下含有し、

上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、1,000以上10,000以下である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[6] 上記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体を、2質量部以上50質量部以下含有し、

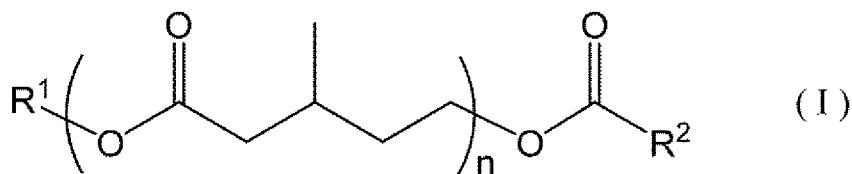
上記β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、1,000以上100,000以下である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[7] 上記ポリ乳酸系重合体が、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、又はL-乳酸とD-乳酸との共重合体である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0008] [8] 上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の樹脂組成物からなる成形体。

[9] 下記一般式(1)で表されるβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体からなる、ポリ乳酸系重合体用の改質剤。

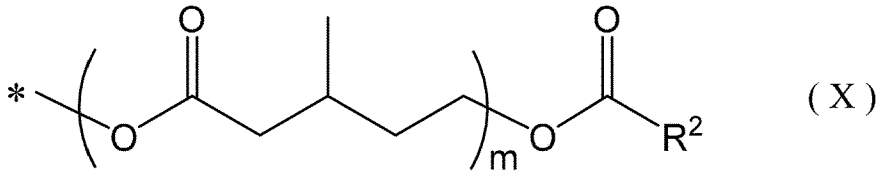
[化3]



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

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

[化4]



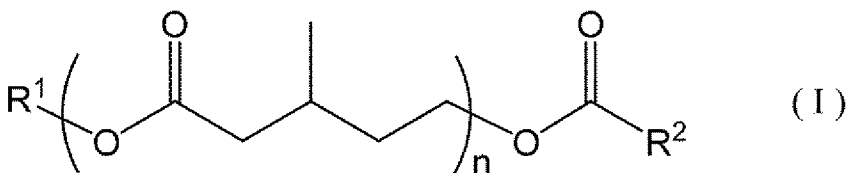
R<sup>2</sup>は、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6~12のアリール基、又は、炭素数7~12のアリールアルキル基を示す。

nは8~1,000の整数であり、mは8~1,000の整数である。

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

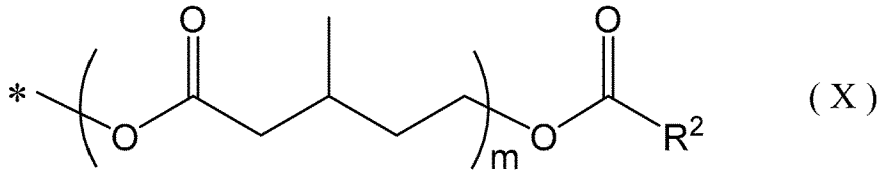
[10] 下記一般式(1)で表されるβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体の、ポリ乳酸系重合体用の改質剤としての使用。

[化5]



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

[化6]



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

nは8～1,000の整数であり、mは8～1,000の整数である。

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

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、引張破断伸度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された、ポリ乳酸系重合体を含む樹脂組成物を提供する。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施態様の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

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

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

[0011] <樹脂組成物>

[ポリ乳酸系重合体]

本実施態様において用いられるポリ乳酸系樹脂としては、例えば、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸との共重合体、DL-乳酸のホモポリマー、DL-乳酸とL-乳酸との共重合体、D

L-乳酸とD-乳酸との共重合体、及び乳酸の環状2量体であるラクチドの重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

また、ポリ乳酸系樹脂は、乳酸と、乳酸以外の他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、及び芳香族ジカルボン酸等との共重合体であってもよい。上記共重合体は、乳酸に由来する構造単位を、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含有することが好ましい。

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

ポリ乳酸系樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0012] ポリ乳酸系重合体として市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、ネイチャーワークス社製「商品名INGEOシリーズ」、TOTAL CORBION社製「商品名Luminyシリーズ」、Zhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd製「Revode」シリーズ、SUPLA Material Technology Co., Ltd製「商品名SUPLA」が挙げられる。

[0013] ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、引張破断伸度の観点から、好ましくは50,000以上、より好ましくは100,000以上、さらに好ましくは200,000以上である。成形加工性及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体との相容性の観点から、好ましくは600,000以下、より好ましくは550,000以下、さらに好ましくは500,000以下である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは50,000以上600,000以下である。

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

## [0014] [β-メチル-δ-バレロラクトン系重合体]

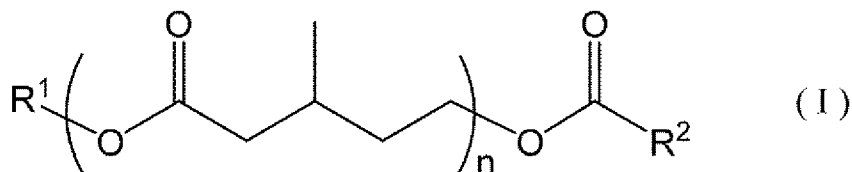
本実施態様において用いられるβ-メチル-δ-バレロラクトン系重合体（以下、単に「重合体」と称することがある。）としては、下記一般式（1）で表される重合体が好ましい。

下記重合体は、一般式（1）で表される構造を有することにより、ポリ乳酸系重合体の優れた改質剤となる。

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

さらに、重合体の原料はβ-メチル-δ-バレロラクトンであるから、本実施態様の樹脂組成物は、良好な生分解性を有することが考えられる。

## [0015] [化7]



[0016] 一般式（1）中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数2～20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数7～12のアリールアルキル基を示す。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は3～20であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は3～20である。

[0017] 炭素数1～20の直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペ

ンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等が挙げられる。

炭素数3~20の分岐状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-エチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-プロピルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、1-ブチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1-プロピルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、1-ブチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、6, 6-ジメチルヘプチル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、1-プロピルヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、3-プロピルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、1-エチルオクチル基、2-エチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、

5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、8-メチルノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基等が挙げられる。

[0018] 炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数1~16の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~5の直鎖状又は分岐状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基が好ましい。

[0019] 炭素数2~20の直鎖状アルケニル基としては、例えば、エテニル基、n-プロペニル基、n-ブテニル基（例えば、2-ブテニル基及び3-ブテニル基）、n-ペンテニル基（例えば、3-ペンテニル基及び4-ペンテニル基）、n-ヘキセニル基（例えば、1-ヘキセニル基及び5-ヘキセニル基）、n-ヘプテニル基（例えば、1-ヘプテニル基及び1, 3-ヘプタジエニル基）、n-オクテニル基（例えば、7-オクテニル基及び2, 7-オクタジエニル基）、n-ノネニル基（例えば、3-ノネニル基及び3, 6-ノナジエニル基）、n-デセニル基（例えば、1, 3-デカジエニル基及び1, 3, 5-デカトリエニル基）、n-ウンデセニル基（例えば、2-ウンデセニル及び2, 4-ウンデカジエニル基）、n-ドデセニル基（例えば、2-ドデセニル基）、n-トリデセニル基（例えば、2-トリデセニル基）、n-テトラデセニル基（例えば、2-テトラデセニル基）、n-ペンタデセニル基（例えば、2-ペンタデセニル基）、n-ヘキサデセニル基（例えば、2-ヘキサデセニル基）、n-ヘプタデセニル基（例えば、2-ヘプタデセニル基）、n-オクタデセニル基（例えば、2-オクタデセニル基）、n-ノナデセニル基（例えば、2-ノナデセニル基）、n-イコセニル基（例えば、2-イコセニル基）等が挙げられる。

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

基、3-エチルオクテニル基、4-エチルオクテニル基、5-エチルオクテニル基、6-エチルオクテニル基、1-メチルノネニル基、2-メチルノネニル基、3-メチルノネニル基、4-メチルノネニル基、5-メチルノネニル基、6-メチルノネニル基、7-メチルノネニル基、8-メチルノネニル基、3,5,5-トリメチルヘキセニル基等が挙げられる。

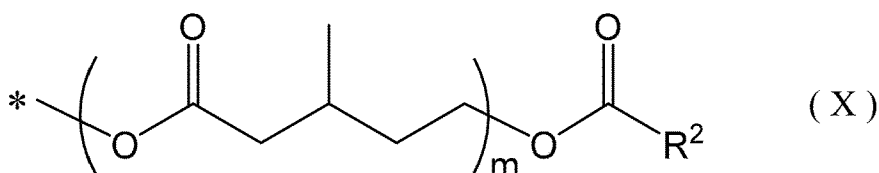
[0020] 炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数2~15の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、より好ましくは3~10の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3~6の直鎖状又は分岐状アルケニル基である。

[0021] 炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2-ナフチル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基である。

炭素数7~12のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。好ましくはフェニルメチル基である。

[0022] また、一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、上記置換基の他に、炭素数1~20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基、又は、炭素数3~20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が下記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す。下記式(X)中、\*で示される結合手は、炭素数1~20の直鎖状アルキル基又は炭素数3~20の分岐状アルキル基と結合する。

[0023] [化8]



[0024] 上記式(X)中のR<sup>2</sup>は、後述するR<sup>2</sup>と同義である。

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

[0025] 上記式 (X) と結合する炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基は、前述した「炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。上記式 (X) と結合する炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基は、好ましくは炭素数 3 ~ 15 の分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 10 の分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 6 の分岐状アルキル基であり、炭素数 3 ~ 5 の分岐状アルキル基であってもよい。

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

[0026]  $m$  は平均繰返し数を示し、8 ~ 1,000 の整数であり、好ましくは 8 ~ 800、より好ましくは 10 ~ 500、さらに好ましくは 10 ~ 300 であり、10 ~ 100 であってもよく、10 ~ 80 であってもよく、10 ~ 60 であってもよい。 $m$  が 8 以上の整数であれば、より一層優れた改質効果が得られる。また、 $m$  が 1,000 以下の整数であれば、良好な成形性及び生産性が得られる。

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

上記式 (1) において、 $R^2$  及び  $m$  は複数存在することがある。 $R^2$  が複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。また、 $m$  が複数存在する場合、これらは同一であってもよく、互いに異なってもよい。

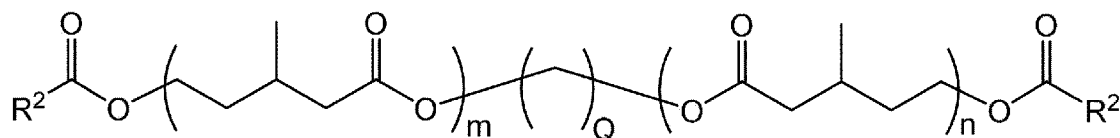
[0027] R<sup>1</sup>が、炭素数1～20の直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(1)として具体的に次の構造が例示できる。

〈例1〉

R<sup>1</sup>が、炭素数Qの直鎖状アルキル基における末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(1)は次の一般式(1-a)で表される。ただし、Qは1～20の整数である。

[0028] [化9]

一般式(I-a)

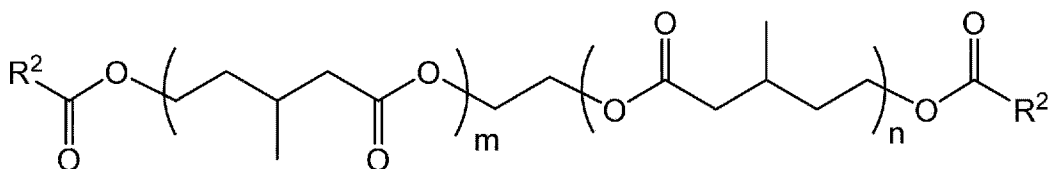


[0029] 〈例2〉

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

[0030] [化10]

一般式(I-b)



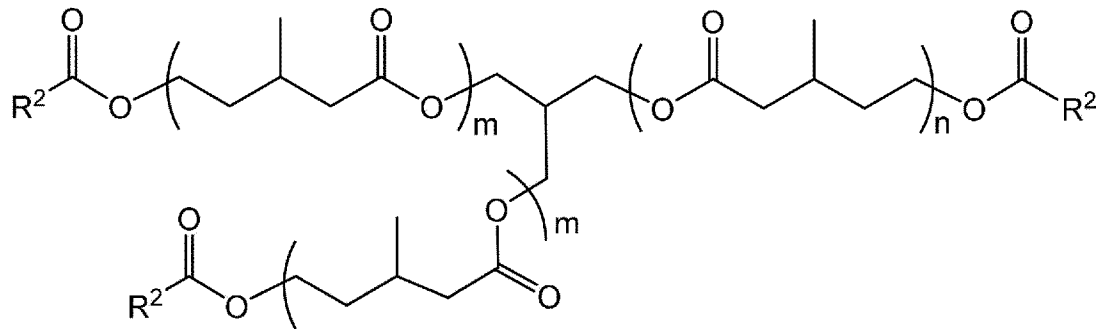
[0031] R<sup>1</sup>が、炭素数3～20の分岐状アルキル基の少なくとも1つの末端の炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換された酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式(1)として具体的に次の構造が例示できる。

〈例3〉

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

[0032] [化11]

一般式 (I-c)

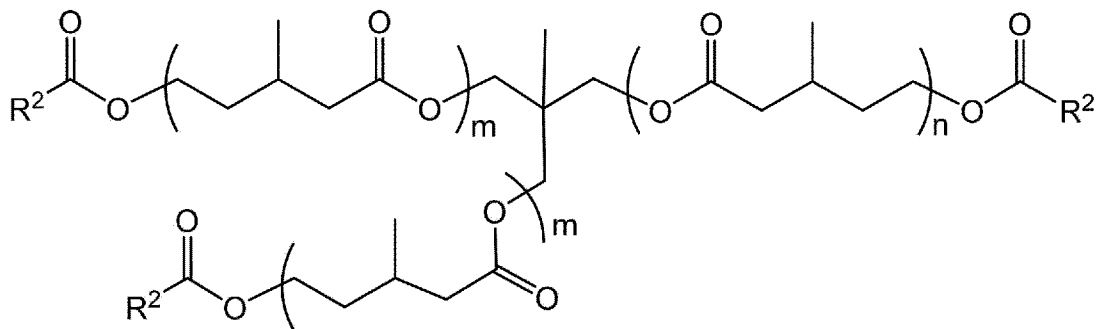


[0033] 〈例4〉

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

[0034] [化12]

一般式 (I-d)



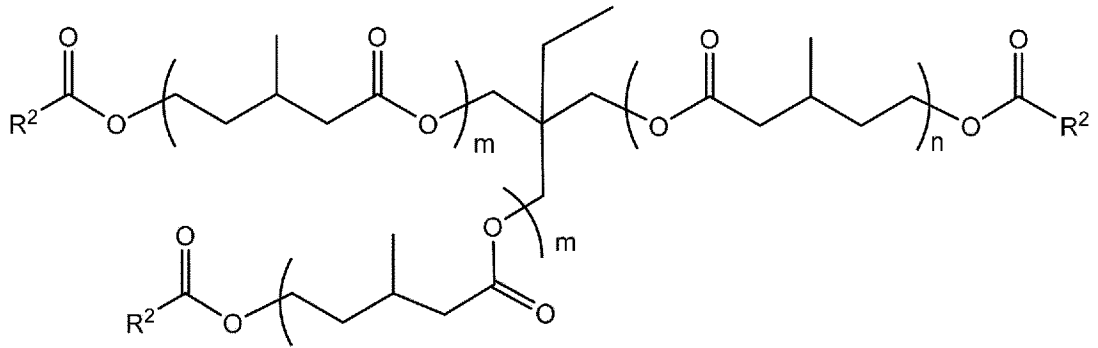
[0035] 〈例5〉

R<sup>1</sup>が、2,2-ジメチルブチル基の2つの末端の炭素原子における、上記炭素原子に結合する1つの水素原子が上記式(X)で表される基で置換され

た酸素原子含有炭化水素基を示す場合、上記一般式 (I) は次の一般式 (I-e) で表される。

[0036] [化13]

一般式 (I-e)

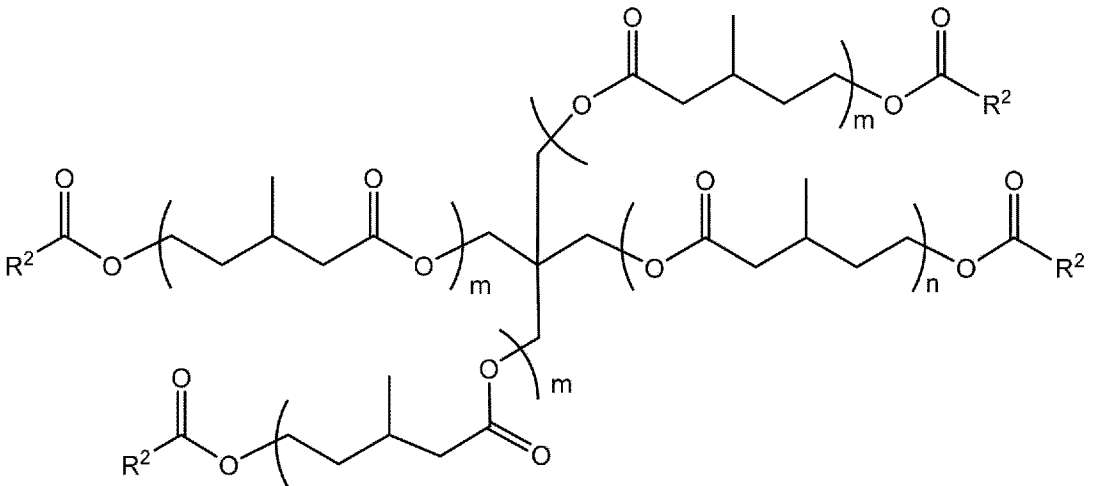


[0037] 〈例6〉

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

[0038] [化14]

一般式 (I-f)



[0039] R<sup>1</sup>は、改質効果を得られやすい観点から、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数2~20の直鎖状アルケニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアリールアルキル基、炭素数1~20の直鎖

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

[0040] 一般式(1)中、 $R^2$ は、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6~12のアリール基、又は、炭素数7~12のアリールアルキル基を示す。なお、上記「分岐状アルキル基」の場合、炭素数は3~20であり、上記「分岐状アルケニル基」の場合、炭素数は3~20である。

$R^2$ が示す、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基は、前述した「炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基」として例示した基を同様に例示できる。 $R^2$ が示す、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状アルキル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数1~15の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~5の直鎖状又は分岐状アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、1-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基が好ましい。

[0041]  $R^2$ が示す、炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、前述した「炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基」として例示した基を同様に例示できる。 $R^2$ が示す、炭素数2~20の直鎖状又は分岐状アルケニル基は、取り扱い性の観点から、好ましくは炭素数2~15の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、より好ましくは3~10の直鎖状又は分岐状アルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数3~6の直鎖状又は分岐状アルケニル基である。

$R^2$ が示す、炭素数6~12のアリール基は、前述した「炭素数6~12のアリール基」として例示した基を同様に例示できる。 $R^2$ が示す、炭素数6~

12のアリール基は、フェニル基が好ましい。

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

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

[0042] nは平均繰返し数を示し、8～1,000の整数であり、好ましくは8～800、より好ましくは10～600、さらに好ましくは10～500、よりさらに好ましくは10～300である。nが8以上の整数であれば、より一層優れた改質効果を得られる。また、nが1,000以下の整数であれば、良好な成形性及び生産性を得られる。

[0043] (数平均分子量)

重合体の数平均分子量は、より一層優れた改質効果を得られやすい観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、さらに好ましくは2,000以上である。また、成形性及び生産性の観点から、重合体の数平均分子量は、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、さらに好ましくは50,000以下である。すなわち、重合体の数平均分子量は、好ましくは1,000以上100,000以下である。

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

[0044] (重量平均分子量)

重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,500以上200,000以下である。重量平均分子量が1,500以上であればより一層優れた改質効果を発現しやすい。重量平均分子量が200,000以下であれば成形時の

取り扱い性及び生産性に優れやすくなる。重合体の重量平均分子量は、より好ましくは2, 200以上、さらに好ましくは3, 000以上である。また、重合体の数平均分子量は、より好ましくは160, 000以下、さらに好ましくは125, 000以下、よりさらに好ましくは100, 000以下である。

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

[0045] （粘度）

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

重合体の粘度は、より一層優れた改質効果が発現される観点から、80℃で400 mPa・s以上であることが好ましく、80℃で1, 000 mPa・s以上であることがより好ましい。また、成形性及び生産性の観点から、80℃で200, 000 mPa・s以下であることが好ましく、80℃で150, 000 mPa・s以下であることがより好ましい。すなわち、重合体の粘度は、測定温度80℃で好ましくは400 mPa・s以上200, 000 mPa・s以下である。

また、重合体をE型粘度計で測定する際、測定温度は分子量等に応じて設定することができる。重合体は、例えば、30℃で好ましくは3, 500～150, 000 mPa・sの粘度、より好ましくは4, 000～150, 000 mPa・sの粘度を有することも好ましい実施態様である。また、重合体は、例えば、60℃で好ましくは650～150, 000 mPa・sの粘度、より好ましくは800～150, 000 mPa・sの粘度を有することも好ましい実施態様である。

[0046] （重合体の製造方法）

上記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の製造方法は、特に限定さ

れない。一方で、生産性及び簡便性の観点、あるいは、高分子量の重合体を製造する場合、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンと、アルコール化合物又は水と、塩基触媒とを反応させた反応液に、末端変性剤を添加して末端変性反応を行う工程（以下、「反応工程」ともいう）を含む、製造方法を採用することが好適である。

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

なお、重合体は、上記製造方法に限定されて製造されるものではない。

[0047] ここで、特許文献3の参考例1には、ポリ( $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクTON)ジオールの両末端を、無水酢酸で変性すると分子量が低下したことが記載されている。

通常、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクTONは開環重合反応により、末端に水酸基を有する開環重合体となる。このように開環重合体が末端に水酸基を有することで、解重合を起こしやすくなる。一旦取り出した開環重合体の末端変性は、比較的高温(100℃程度)で行われるため、熱分解速度も高くなる傾向にあり、開環重合体は解重合を起こして分子量が低下したと考えられる。

一方、本実施態様は、上記製造方法であれば、末端が変性されているにもかかわらず、低分子量化することなく、高分子量の重合体とすることができる。

[0048] <アルコール化合物又は水>

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

アルコール化合物は、例えば、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状脂肪族炭化水素のアルコール、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素のアルコール、炭素数 7 ~ 12 のアルキル芳香族炭化水素のアルコール等が挙げられる。これらアルコール化合物は、飽和又は不飽和炭化水素基を有してもよい。なお、上記「分岐状脂肪族炭化水素のアルコール」の場合、炭素数は 3 ~ 20 である。

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

本実施態様において用いることができる水としては、本発明の効果が得られる限りにおいて特に限定されない。例えば、水道水、蒸留水、イオン交換水、工業用水、脱イオン水等を用いることができる。

[0049] <塩基触媒>

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

アルカリ金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物、水酸化アルカリ金属化合物、水素化アルカリ金属化合物が挙げられ、中でもブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

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

また、塩基触媒として、有機マグネシウム化合物及び有機亜鉛化合物等の金属触媒を用いることもできる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、塩基触媒を 0.005 ~ 1.5 モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、塩基触媒を 0.005 ~ 3.0 モル当量添加することが好ましい。

[0050] < $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン>

本実施態様において用いることができる  $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン

としては、公知の方法により製造したものをを用いることができる。例えば、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン等を原料として、公知の方法により製造することができる（特公平6-53691号等）。

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

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を5~1,500モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を5~1,500モル当量添加することが好ましい。

[0051] <末端変性剤>

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

[0052] 酸無水物として具体的には、無水酢酸、無水シュウ酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水メタクリル酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、1,8-ナフタル酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等が挙げられる。

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

ル、臭化プロピオニル、臭化ベンゾイル等が挙げられる。

反応工程において、アルコール化合物の水酸基に対し、末端変性剤を1～20.0モル当量添加することが好ましい。また、水を用いる場合、水に対し、末端変性剤を1.0～20.0モル当量添加することが好ましい。

[0053] <助触媒>

反応工程において、必要に応じ、助触媒を添加してもよい。

助触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、イミダゾール、ピリジン、アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等のアミン化合物等を用いることができる。

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

[0054] <溶媒>

反応工程は、開環重合反応に不活性な溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0055] <反応条件>

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

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

[0056] <後処理工程>

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

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

[0057] [含有割合]

本実施態様の樹脂組成物は、ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体を、好ましくは0.1質量部以上50質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上30質量部以下、さらに好ましくは1.0質量部以上15質量部以下含有する。上記含有割合であれば、引張破断伸度の向上及びガラス転移温度低下の抑制の両方に、より一層優れた樹脂組成物にすることができる。また、引張破断伸度の向上が顕著に発現される観点から、本実施態様の樹脂組成物は、ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体の含有量を2.0質量部以上15質量部以下にすることもできる。

[0058] また、より好ましい実施態様の一つとして、ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体を0.5質量部以上2質量部以下含有し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量が1,000以上10,000以下（より好ましくは2,000以上10,000以下）である樹脂組成物が挙げられる。上記樹脂組成物は、引張破断伸度の向上及びガラス転移温度低下の抑制の両方により一層優れ、さらに結晶化速度の向上を発現することができる。

[0059] また、より好ましい実施態様の一つとして、ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体を2質量部以上50質量部以下（より好ましくは2質量部以上30質量部以下、さらに好ましくは2質量部以上15質量部以下）含有し、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量が1,000以上100,000以下（より好ましくは2,000以上50,000以下）である樹脂組成物が挙げられる。上記樹脂組成物は、引張破断伸度の向上及びガラス転移温度低下の抑制の両方に

より一層優れ、さらに耐衝撃性の向上を発現することができる。

[0060] また、本実施態様の樹脂組成物における、ポリ乳酸系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の合計含有割合は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上である。本実施態様の樹脂組成物における、ポリ乳酸系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の合計含有割合は、100質量%以下であってもよい。上記含有割合であれば、本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0061] [添加剤]

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

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

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

[0062] [樹脂組成物の製造方法]

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

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

また、溶融混練する前にプレブレンドしてもよい。プレブレンドする方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー、Vブレンダー、リ

ボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混合機を用いる方法が挙げられる。溶融混練時の温度は、ポリ乳酸系重合体の融点と分解温度を考慮し、好ましくは140～220℃の範囲で任意に選択することができる。

[0063] <成形体>

また本発明は、樹脂組成物からなる成形体を提供する。

上記成形体の形状は、本実施態様の樹脂組成物を用いて製造できる成形体であればよい。成形体としては、例えば、ペレット、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、ボトル、繊維状体、棒状体、微粒子状体、粒子状体、発泡体等の種々の形状の成形体が挙げられる。この成形体の製造方法は特に制限はなく、各種成形法、例えば、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形、3Dプリンターによる成形等の公知の方法により成形することができる。

[0064] <用途>

ポリ乳酸系重合体は、上記一般式(1)で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体と共に混合した樹脂組成物とすることにより、引張破断伸度を向上させ、ガラス転移温度の低下を抑制することができる。よって本発明は、上記一般式(1)で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体からなる、ポリ乳酸系重合体用の改質剤を提供する。

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

[0065] 本実施態様の樹脂組成物は種々の用途に使用できる。

上記樹脂組成物の用途としては、

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

食品、飲料、薬等を貯蔵する容器用の栓、キャップライナー；

電子部品包装材料、医薬品包装材料、食品包装材料、農業用材料、土木及

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

## 実施例

[0066] 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。

[0067] <測定及び評価方法>

以下の方法により、重合体及び樹脂組成物の各種物性を測定又は評価した  
。

[0068] [数平均分子量] 及び [重量平均分子量]

製造例で得られた重合体をそれぞれ試料とし、ゲル浸透クロマトグラフィ  
ー（GPC）により標準ポリスチレン換算分子量として、数平均分子量（M  
n）及び重量平均分子量（Mw）を求めた。

[0069] <Mn 15, 000未満の場合>

Mnが15, 000未満の試料は、以下に従い測定し、Mn及びMwを求

めた。

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

（測定条件）

装置：HLC-EcoSEC8320GPC（東ソー株式会社製）

カラム：KF-803 KF-802.5 KF-802（昭和電工株式会社製）3本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：0.9mL/分

サンプル注入量：30μL

カラム温度：40℃

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

検出器：RI検出器

[0070] 〈Mn15,000以上の場合〉

Mnが15,000の以上の試料は、以下に従い測定し、Mn及びMwを求めた。

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

（測定条件）

装置：HLC-8220GPC（東ソー株式会社製）

カラム：TSK-gel SuperMultiporeHZ-M（東ソー株式会社製）2本を直列に連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

サンプル注入量：10  $\mu$ L

カラム温度：40℃

標準ポリスチレン：ジーエルサイエンス株式会社製ポリスチレン分子量スタンダード（分子量580～1,214,000）を用いて3次式で近似した。

検出器：RI検出器

[0071] [粘度]

E型粘度計（東機産業株式会社製「TVE-25型粘度計」）を用い、表1に示す測定温度にて、製造例で得られた重合体の粘度（単位：mPa·s）を測定した。

[0072] [ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）及び融点（T<sub>m</sub>）]

実施例1～31及び比較例1～12で得られた樹脂組成物及び樹脂組成物シートを、示差走査熱量測定器（TA Instrument社製「DSC25」）を用い、窒素流量下（100 mL/分）で30℃から220℃まで10℃/分で昇温させ、220℃で5分保持後、-70℃まで10℃/分で降温させた。-70℃で5分保持後220℃まで10℃/分で昇温させた際の、ガラス転移温度、融点を評価した。

[0073] [結晶化時間（結晶化速度）]

実施例1～28及び比較例1～10で得られた樹脂組成物を、示差走査熱量測定器（TA Instrument社製「DSC25」）を用い、窒素流量下（100 mL/分）で30℃から220℃まで10℃/分で昇温させ、220℃で5分保持後、105℃まで60℃/分で降温させたのち、105℃で60分間保持した際の結晶化ピークのピークトップを結晶化時間とした。

[0074] [衝撃強度]

(1) 耐衝撃性試験用試験片作製

実施例1～24及び比較例1～9で得られた樹脂組成物を、減圧熱プレス

装置（株式会社井元製作所製「IMC-183B」）を用い、油回転ポンプを使用し $-0.1\text{MPa}$ まで減圧し、 $200^{\circ}\text{C}$ で5分予熱後、 $50\text{kN}$ で3分プレスした。その後水流冷却を備えた冷却プレス装置にて $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ で3分プレスし、 $3.0\text{mm}$ 厚みのプレス板を作製した。得られたプレス板から $80\times 10\text{mm}$ の短冊片を切り出し、 $80^{\circ}\text{C}$ 恒温槽にて16時間結晶化処理した。長辺中央部にVノッチ加工（残り幅 $8\text{mm}$ 、先端半径 $0.25\text{mm}$ ）を行い、ノッチ付き短冊試験片を作製した。

実施例25～28及び比較例10で得られた樹脂組成物を、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製、型締力： $80\text{トン}$ 、スクリー径： $\phi 26\text{mm}$ ）を用い、シリンダー温度 $190\sim 210^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $35^{\circ}\text{C}$ の条件下、ランナー金型を用いて、多目的試験片タイプA1（JIS K7139に記載されたダンベル型の試験片； $4\text{mm}$ 厚、全長 $170\text{mm}$ 、平行部長さ $80\text{mm}$ 、平行部幅 $10\text{mm}$ ）を作製した。得られた試験片を $80^{\circ}\text{C}$ 恒温槽にて16時間結晶化処理し、 $80\times 10\text{mm}$ の短冊片を切り出し、長辺中央部にVノッチ加工（残り幅 $8\text{mm}$ 、先端半径 $0.25\text{mm}$ ）を行い、ノッチ付き短冊試験片を作製した。

実施例29～31及び比較例11～12で得られた樹脂組成物シートから $50\times 50\text{mm}$ の正方形片を切り出した。

## （2）耐衝撃性試験

実施例1～28及び比較例1～10で得られた樹脂組成物を用いて作製した上記ノッチ付き短冊試験片を、 $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $49\%$ 下に24時間以上保管し、シャルピー耐衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所製「DG-CB」）を用い、 $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $49\%$ にて、ハンマー荷重 $2\text{J}$ で測定した際の衝撃強度を評価した。測定値は10回平均値を採用した。

実施例29～31及び比較例11～12で得られた樹脂組成物シートから作製した上記正方形片（試験片）を、デュポン衝撃試験機（太佑機材株式会社製）を使用し、次の手順（イ）～（ニ）にて測定を行って衝撃強度を評価した。

(イ) 試験片を、試験片支持台と撃鉄との間に配置する。

(ロ) ある高さに押さえ棒で重りを下支えし、押さえ棒を引き抜いて当該高さから重りを撃鉄に向けて落下させる。

(ハ) 重りの重量及び重りの高さを種々変更して、試験片が「割れる」／「割れない」の境目を探す。例えば各回の試験片の破損状況を見ながら、重りの落下高さを上げ下げする。

(ニ) 上記(ロ)及び(ハ)の手順を20回繰り返し、得られた測定結果とJIS-K7211-1に準拠した計算式に基づいて衝撃強度値(50%衝撃破壊エネルギー、単位: J)を求めた。得られた値は耐衝撃強度の指標であり、その値が大きいほど耐衝撃性が高いと言える。

#### [0075] [引張試験]

##### (1) 引張試験用試験片作製

実施例1～24及び比較例1～9で得られた樹脂組成物を、減圧熱プレス装置(株式会社井元製作所製「IMC-183B」)を用い、油回転ポンプを使用し0.1MPaまで減圧し、200℃で5分予熱後、70kNで3分プレスした。その後水流冷却を備えた冷却プレス装置にて70kgf/cm<sup>2</sup>で3分プレスし、0.5mm厚みのプレス板を作製した。得られたプレス板からJIS3号ダンベル型試験片を打ち抜き、80℃恒温槽にて16時間結晶化処理させた。

実施例25～28及び比較例10で得られた樹脂組成物を、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、型締力:80トン、スクリー径:φ26mm)を用い、シリンダー温度190～210℃、金型温度35℃の条件下、ランナー金型を用いて、多目的試験片タイプA1(JIS K7139に記載されたダンベル型試験片;4mm厚、全長170mm、平行部長さ80mm、平行部幅10mm)を作製した。得られたダンベル型試験片を80℃恒温槽にて16時間結晶化処理させた。

実施例29～31及び比較例11～12で作製した樹脂組成物シートからJIS3号ダンベル型試験片を打ち抜いた。

## (2) 引張試験

作製したダンベル型試験片を23℃、湿度49%下に24時間以上保管し、万能材料試験機（インストロン社製「INSTRON5900R-5666」もしくは株式会社島津製作所製「AG-2000B」）を用い、23℃、湿度49%にて引張速度5mm/分で評価した際の、初期引張弾性率（MPa）、最大点強度（MPa）、破断伸び（破断ひずみ）（%）を測定した。測定値は5回平均値を採用した。

## [0076] [ブリードアウト試験]

実施例1～28及び比較例1～10で得られた樹脂組成物を用い、上記引張試験用試験片作製で作製したダンベル型試験片を、80℃下に16時間以上保管した際の表面状態を目視及び触感で評価した。

- ： 明確なブリードアウト、ベタツキはなし
- △： わずかなブリードアウト、ベタツキが見られる
- ×： 顕著なブリードアウト、ベタツキが見られる

## [0077] [全光線透過率]

実施例29～31及び比較例11～12で作製した樹脂組成物シートから50×50mmの正方形片（試験片）を切り出した。分光ヘーズメーター（日本電色工業株式会社製「Spectral Haze Meter SH7000」、光源D65）を使用し、JIS-K7361-1に準拠した方法により上記試験片の全光線透過率を測定した。

## [0078] &lt;樹脂組成物&gt;

以下のポリ乳酸系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体、並びにその他成分を実施例及び比較例に用いた。

（ポリ乳酸系重合体）

- ・ネイチャーワークス社製、商品名「INGEO 2500HP」（重量平均分子量：200,000）
- ・ネイチャーワークス社製、商品名「INGEO 3001D」（重量平均分子量：150,000）

・ネイチャーワークス社製、商品名「INGEO 2003D」（重量平均分子量：220,000）

（重合体）

・製造例1～19で製造した $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体

[0079]（その他成分）

・二塩基酸エステル（大八化学工業株式会社製、製品名：DAIFATTY-101）

・ポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）樹脂（三菱ケミカル株式会社製、製品名：BioPBS FD92）

・コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、製品名：スノーテックスC）

・エルカ酸アミド（試薬：東京化成工業株式会社製）

・加水分解抑制剤（日清紡ケミカル株式会社製、製品名：カルボジライトHMV-5CA-LC）

[0080] [製造例1]

内容積500mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを7.9g（90ミリモル）、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを231g（2,025ミリモル）投入して60℃に昇温した。そこへn-ブチルリチウム（1.6Mヘキサン溶液）を0.84mL加え、60℃で60分撹拌した。

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

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体155g（0.04ミリモル）を得た。

得られた重合体（以下、「PMVL-1」と称することがある）は、前述の一般式（1）で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ は表1に示すとおりである。

[0081] [製造例2]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを1.6 g (18.2ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを231 g (2,025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.35 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸2.3 g (22.5ミリモル)と、1.1 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンに溶解させた4-ジメチルアミノピリジン0.11 g (0.9ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体162 g (0.016ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-2」と称することがある)は、前述の一般式(1)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ は表1に示すとおりである。

#### [0082] [製造例3]

内容積1,000 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを1.6 g (18.2ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを623 g (5,460ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.34 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

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

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体450 g (0.016ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-3」と称することがある)は、前述の一般式(1)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ は表1に示すとおりである。

#### [0083] [製造例4]

内容積 1, 000 mL のガラス製 4 口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを 0.9 g (10 ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を 627 g (5,500 ミリモル) 投入して 60°C に昇温した。そこへ *n*-ブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) を 0.41 mL 加え、60°C で 60 分攪拌した。

次いで上記ガラス製 4 口フラスコに無水酢酸 1.2 g (12 ミリモル) と、1.0 g の  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた 4-ジメチルアミノピリジン 0.06 g (0.5 ミリモル) を入れ、60°C で 60 分攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体 470 g (0.01 ミリモル) を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-4」と称することがある) は、前述の一般式 (1) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、*n* は表 1 に示すとおりである。

[0084] [製造例 5]

内容積 3, 000 mL のガラス製 4 口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを 0.9 g (10 ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を 913 g (8,000 ミリモル) 投入して 60°C に昇温した。そこへ *n*-ブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) を 0.45 mL 加え、60°C で 60 分攪拌した。

次いで上記ガラス製 4 口フラスコに無水酢酸 1.2 g (12 ミリモル) と、1.0 g の  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた 4-ジメチルアミノピリジン 0.06 g (0.5 ミリモル) を入れ、60°C で 60 分攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体 620 g (0.008 ミリモル) を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-5」と称することがある) は、前述の一般式 (1) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、*n* は表 1 に示すとおりである。

[0085] [製造例 6]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)を0.79 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸22.1 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体158 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-6」と称することがある)は、前述の一般式(1-b)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0086] [製造例7]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)を0.79 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酪酸34.2 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体158 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-7」と称することがある)は、前述の一般式(1-b)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0087] [製造例8]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液)を0.84 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水安息香酸48.9 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体153 g (0.05ミリモル)を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-8」と称することがある)は、前述の一般式 (I-b) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0088] [製造例9]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、1,4-ブタンジオールを8.1 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液)を0.79 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸22.1 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体155 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-9」と称することがある)は、前述の一般式 (I-a) で示され ( $Q$ は4を示す)、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

## [0089] [製造例10]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、1,9-ノナンジオールを14.4 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.80 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸22.1 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体150 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-10」と称することがある)は、前述の一般式(1-a)で示され(Qは9を示す)、 $R^1$ 、 $R^2$ 、n、mは表1に示すとおりである。

## [0090] [製造例11]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、セタノールを21.8 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.84 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

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

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体158 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-11」と称することがある)は、前述の一般式(1)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、nは表1に示すとおりである。

## [0091] [製造例 1 2]

内容積 500 mL のガラス製 4 口フラスコを窒素置換し、デカノールを 14.2 g (90 ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を 231 g (2025 ミリモル) 投入して 60°C に昇温した。そこへ  $n$ -ブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) を 0.80 mL 加え、60°C で 60 分撹拌した。

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

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体 151 g (0.04 ミリモル) を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-12」と称することがある) は、前述の一般式 (1) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$  は表 1 に示すとおりである。

## [0092] [製造例 1 3]

内容積 1,000 mL のガラス製 4 口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを 5.6 g (90 ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を 639 g (5598 ミリモル) 投入して 60°C に昇温した。そこへ  $n$ -ブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) を 0.79 mL 加え、60°C で 60 分撹拌した。

次いで上記ガラス製 4 口フラスコに無水酢酸 22.1 g (216 ミリモル) と、11 g の  $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた 4-ジメチルアミノピリジン 1.1 g (9.0 ミリモル) を入れ、60°C で 60 分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体 511 g (0.05 ミリモル) を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-13」と称することがある) は、前述の一般式 (1-b) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$  は表 1 に示すとおりである。

## [0093] [製造例14]

内容積2,000 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を1072 g (9396ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.79 mL加え、60°Cで60分攪拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸22.1 g (216ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体685 g (0.05ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-14」と称することがある)は、前述の一般式(1-b)で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

## [0094] [製造例15]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、トリメチロールプロパンを12.1 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.79 mL加え、60°Cで60分攪拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸33.1 g (324ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体145 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-15」と称することがある)は、前述

の一般式 (1-e) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0095] [製造例16]

内容積2,000 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、トリメチロールプロパンを12.1 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を1064 g (9324ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへ $n$ -ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液) を0.79 mL加え、60°Cで60分撹拌した。

次いで上記ガラス製4口フラスコに無水酢酸33.1 g (324ミリモル)と、11 gの $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤に溶解させた4-ジメチルアミノピリジン1.1 g (9.0ミリモル)を入れ、60°Cで60分撹拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体873 g (0.05ミリモル)を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-16」と称することがある) は、前述の一般式 (1-e) で示され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0096] [製造例17]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2,025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへ $n$ -ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液) を0.84 mL加え、60°Cで60分撹拌し、開環重合反応を行った。

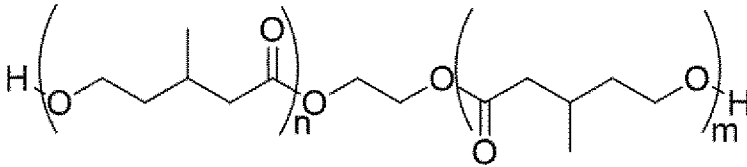
得られた重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び薄膜蒸発器により精製することで、重合体135 g (0.04ミリモル)を得た。

得られた重合体 (以下、「PMVL-17」と称することがある) は、下記構造式 (11) で示され、 $n$ 、 $m$ は表1に示すとおりである。

[0097]

[化15]

構造式 (II)



[0098] [製造例 18]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、エチレングリコールを5.6 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンを231 g (2025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)を0.78 mL加え、60°Cで60分攪拌し、開環重合反応を行った。

得られた開環重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、多量ヘキサンへの再沈殿、及び80°C真空下減圧乾燥により精製した。

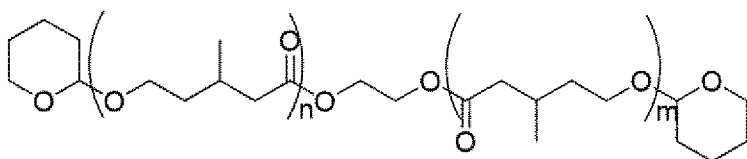
内容積3,000 mLのガラス製4口フラスコに溶媒としてジクロロメタン1500 mLを入れたのち、上記精製した開環重合体と3,4-ジヒドロ-2H-ピラン22.7 g (270ミリモル)、そしてパラトルエンスルホン酸ピリジニウム0.9 g (3.6ミリモル)を入れ、25°Cで5時間攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、ジクロロメタンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体114 g (0.06ミリモル)を得た。

得られた重合体(以下、「PMVL-18」と称することがある)は、下記構造式(III)で示され、n、mは表1に示すとおりである。

[0099] [化16]

構造式 (III)



[0100] [製造例 19]

内容積500 mLのガラス製4口フラスコを窒素置換し、イソアミルアルコールを7.9 g (90ミリモル)、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラク톤を231 g (2,025ミリモル)投入して60°Cに昇温した。そこへn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を0.84 mL加え、60°Cで60分攪拌し、開環重合反応を行った。

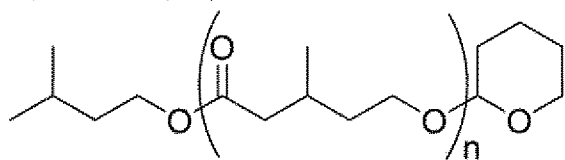
得られた開環重合体を含む反応溶液を、トルエンと水による抽出、及び薄膜蒸発器により精製した。

内容積3,000 mLのガラス製4口フラスコに溶媒としてジクロロメタン1500 mLを入れたのち、上記精製した開環重合体と3,4-ジヒドロ-2H-ピラン11.4 g (135ミリモル)、そしてパラトルエンスルホン酸ピリジニウム0.45 g (1.8ミリモル)を入れ、25°Cで5時間攪拌し、重合体を含む反応溶液を得た。

得られた重合体を含む反応溶液を、ジクロロメタンと水による抽出、及び蒸留により精製することで、重合体130 g (0.04ミリモル)を得た。得られた重合体(以下、「PMVL-19」と称することがある)は、下記構造式(IV)で示され、nは表1に示すとおりである。

[0101] [化17]

構造式 (IV)



[0102] 製造例で得られた重合体について、前述の数平均分子量、重量平均分子量及び粘度の測定値を表1に示す。

[0103]

[表1]

表 1

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	m	数平均分子量	重量平均分子量	粘度 (mPa·s)	測定温度 (°C)
製造例 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	25	—	4,000	6,000	5,500	30
製造例 2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	90	—	10,300	23,700	38,500	60
製造例 3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	215	—	25,300	49,300	123,000	80
製造例 4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	420	—	48,000	92,500	測定不可	80
製造例 5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	570	—	68,000	115,000	測定不可	80
製造例 6	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	13	13	4,200	6,500	5,700	30
製造例 7	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	n-Pr	13	13	4,200	6,500	5,800	30
製造例 8	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	11	11	3,300	5,100	5,000	30
製造例 9	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	13	13	4,100	6,300	5,700	30
製造例 10	X-C9H18	CH <sub>3</sub>	12	12	4,000	6,200	5,400	30
製造例 11	C16H33	CH <sub>3</sub>	25	—	4,200	6,600	6,000	30
製造例 12	C10H21	CH <sub>3</sub>	24	—	4,000	6,200	5,600	30
製造例 13	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	40	40	9,400	19,500	35,000	60
製造例 14	X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	60	60	13,900	27,000	44,500	60
製造例 15	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> -X) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	8	8	3,900	5,800	5,100	30
製造例 16	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> -X) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	54	54	18,700	35,000	50,300	60
製造例 17	構造式(II)		10	10	3,500	5,200	5,100	30
製造例 18	構造式(III)		11	11	3,600	5,400	5,200	30
製造例 19	構造式(IV)		22	—	3,600	5,300	5,200	30

[0104] 表1中の表記は次のとおりである。

- ・R<sup>1</sup>の欄において、「X」は前述の式(X)を示す。
- ・R<sup>2</sup>の欄において、「n-Pr」はn-プロピル基を示す。
- ・R<sup>2</sup>の欄において、「Ph」はフェニル基を示す。
- ・粘度の欄において、「測定不可」は重合体の粘度が高く粘度測定温度を80℃まで昇温しても測定できなかったことを意味する。

[0105] [実施例1～24及び比較例1～9]

ポリ乳酸系重合体「INGEO 2500HP」及び製造例で得られた重合体、並びにその他成分を、表2～表4に示す配合で、混練機ラボプラストミル(株式会社東洋精機製作所製、製品名「3S150」)に投入し、シリンダー温度210℃、スクリー回転数50rpmで5分間溶融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について前述の評価を行った。結果を表2～表4に示す。

[0106] [実施例25～28及び比較例10]

ポリ乳酸系重合体「INGEO 3001D」及び製造例で得られた重合体、並びにその他成分を、表5に示す配合で、二軸押出機(株式会社テクノベル製、スクリー径:φ15mm、L/D=45)に投入し、シリンダー温度180～210℃、スクリー回転数300rpmで混練した後、ストランド状に押し出し、切断して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について前述の評価を行った。結果を表5に示す。

[0107] [実施例29～31及び比較例11～12]

ポリ乳酸系重合体「INGEO 2003D」及び製造例で得られた重合体、並びにその他成分を、表6に示す配合で、押出機成型機(株式会社テクノベル製、スクリー径:φ15mm、L/D=45)に投入し、シリンダー温度180～210℃、スクリー回転数300rpmで混練した後、Tダイよりシート状に溶融押出した。次いで、得られたシートを55℃の冷却ロール上で冷却固化し、厚さ0.4mmの樹脂組成物シートを得た。得られた樹脂組成物シートについて前述の評価を行った。結果を表6に示す。

[0108] [表2]

表2

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体 (質量部)	ポリ乳酸系重合体 (質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PMVL-1	1	4	10	20							
	PMVL-2					1	4	10				
	PMVL-3								1	4	10	10
	コロイダルシリカ (質量部)											0.5
	エリカ酸アミド (質量部)											1
	Tg (°C)	60	58	55	53	61	60	60	61	61	61	59
	Tm (°C)	177	176	176	176	176	176	176	176	177	177	176
	結晶化時間 (分)	2.0	5.4	6.7	4.5	2.7	6.7	7.2	3.4	8.0	9.0	7.4
	衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	3	18	42	11	13	44	19	10	40	31	26
引張試験	初期引張弾性率 (MPa)	4,459	4,473	3,496	2,601	3,581	3,910	3,158	3,389	3,545	3,232	3,193
	最大点強度 (MPa)	71	63	49	37	71	53	43	65	53	45	47
	破断伸び (%)	6	101	301	49	11	152	110	4	86	100	107
	ブリードアウト	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○

[0109] [表3]

	実施例															
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
ポリ乳酸系重合体 (質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
PMVL-1																
PMVL-2																
PMVL-3																
PMVL-4	10															
PMVL-5		10														
PMVL-6			10													
PMVL-7				10												
PMVL-8					10											
PMVL-9						10										
PMVL-10							10									
PMVL-11								10								
PMVL-12									10							
PMVL-13										10						
PMVL-14											10					
PMVL-15												10				
PMVL-16													10			
コイタリシリカ (質量部)																
エリカ酸アミド (質量部)																
Tg (°C)	60	60	53	55	55	55	55	55	55	60	59	54	59			
Tm (°C)	176	176	175	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176			
結晶化時間 (分)	7.0	7.1	6.4	6.5	6.4	6.4	6.3	6.5	6.6	6.9	7.0	6.2	6.9			
衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	33	25	33	31	30	33	30	30	32	28	27	31	29			
初期引張弾性率 (MPa)	3,205	3,249	3,530	3,535	3,540	3,528	3,557	3,305	3,321	3,170	3,180	3,612	3,106			
最大点強度 (MPa)	48	50	53	54	54	53	54	50	51	44	45	49	45			
破断伸び (%)	80	70	110	95	92	92	90	85	85	110	105	80	110			
ブリードアウト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

表3

重合体  
(質量部)

引張試験



## [0111] [表5]

表 5

		比較例	実施例			
		10	25	26	27	28
ポリ乳酸系重合体 (質量部)		100	100	100	100	100
重合体 (質量部)	PMVL-1		4	10		
	PMVL-2				4	10
加水分解抑制剤 (質量部)		1	1	1	1	1
Tg (°C)		60	56	54	60	59
Tm (°C)		163	162	162	162	162
結晶化時間 (分)		3.0	5.3	6.5	6.3	6.9
衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )		3	5	8	5	17
引張試験	初期引張弾性率 (MPa)	2,940	2,710	2,540	2,600	2,460
	最大点強度 (MPa)	69	61	48	62	50
	破断伸び (%)	3	10	57	4	12
ブリードアウト		○	○	○	○	○

## [0112] [表6]

表 6

		比較例		実施例		
		11	12	29	30	31
ポリ乳酸系重合体 (質量部)		100	100	100	100	100
二塩基酸エステル (質量部)			4			
重合体 (質量部)	PMVL-1			4		
	PMVL-13				4	
	PMVL-14					4
Tg (°C)		59	51	54	58	58
Tm (°C)		152	150	151	152	151
衝撃強度(J)		0.7	0.7	0.6	1.6	1.1
引張試験	初期引張弾性率 (MPa)	3,300	3,300	3,100	3,300	3,100
	最大点強度 (MPa)	58	50	54	58	54
	破断伸び (%)	6	6	20	19	6
全光線透過率 (%)		91	91	91	91	91

[0113] 実施例 1, 5, 8 と比較例 1 から、実施例は引張破断伸び度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であり、かつ結晶化速度が良好であることがわかる。

実施例 2, 3, 6, 7, 9, 10, 12~24 と比較例 3, 4 との対比が

ら、上記実施例は引張破断伸度が顕著に向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であり、かつ耐衝撃性が良好であることがわかる。

実施例 1 1 と比較例 5 との対比から、上記実施例は引張破断伸度が良好に向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であることがわかる。

実施例 4 と比較例 6 との対比から、上記実施例は引張破断伸度が良好に向上していることがわかる。

実施例 3 と比較例 9 との対比、実施例 1 4 と比較例 7, 8 との対比から、実施例は引張破断伸度が向上した樹脂組成物であり、かつ耐衝撃性が良好であることがわかる。

実施例 1 ~ 2 4 と比較例 1 から、実施例は引張破断伸度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であり、また、実施例 1 ~ 2 4 と比較例 2 ~ 9 から、ポリ乳酸に対する重合体の優れた改質効果がわかる。

実施例 2 5 ~ 2 8 と比較例 1 0 との対比から、成形方法に寄らず、実施例は引張破断伸度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であることがわかる。

実施例 2 9 ~ 3 1 と比較例 1 1 との対比から、溶融押出により取得したシート成形物でも、実施例は光透過性を損なうことなく、引張破断伸度及び／又は衝撃強度が向上したことが分かる。また実施例 2 9 ~ 3 1 と比較例 1 2 との対比から、実施例はガラス転移温度の低下が抑制されかつ引張破断伸度及び／又は衝撃強度が向上し、ポリ乳酸に対する重合体の優れた改質効果がわかる。

### 産業上の利用可能性

[0114] 本実施態様の樹脂組成物は、ポリ乳酸に対して引張破断伸度が向上し、ガラス転移温度の低下が抑制された樹脂組成物であり、これらの物性が求められる用途に有用である。本実施態様の樹脂組成物は、例えば、食品用具、栓、キャップライナー、フィルム及びシート、繊維、粘着（付与）剤、接着（付与）剤、コーティング剤、3Dプリンター用フィラメント、現像用トナー

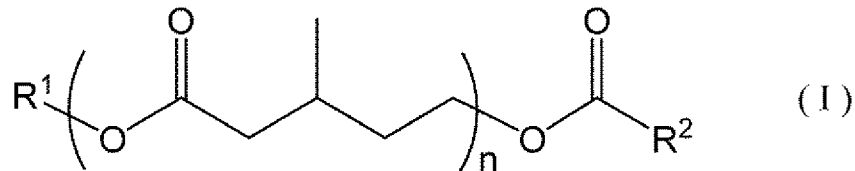
、水圧破碎時の支持材、掘削時の逸水防止剤、防振部材、制振部材、自動車内装及び外装部品、各種グリップ等に利用可能である。

## 請求の範囲

[請求項1] ポリ乳酸系重合体及びβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体を含む樹脂組成物。

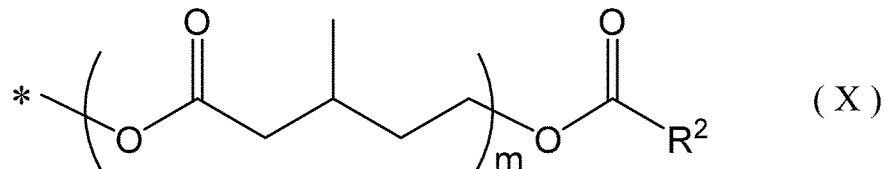
[請求項2] 前記β-メチルーδ-バレロラクトン系重合体が、下記一般式(1)で表される、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化1]



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

[化2]



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

nは8～1,000の整数であり、mは8～1,000の整数である。

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

[請求項3] 前記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、前記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を、0.1質量部以上50質量部以下含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

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

[請求項5] 前記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、前記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を、0.5質量部以上2質量部以下含有し、前記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、1,000以上10,000以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

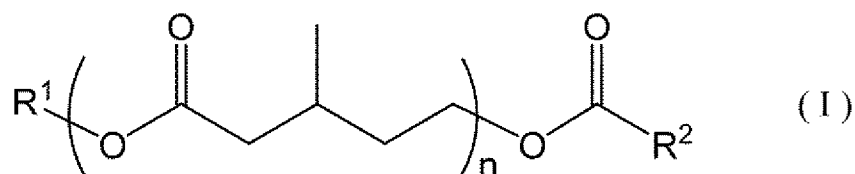
[請求項6] 前記ポリ乳酸系重合体100質量部に対し、前記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体を、2質量部以上50質量部以下含有し、前記 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体の数平均分子量が、1,000以上100,000以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリ乳酸系重合体が、L-乳酸のホモポリマー、D-乳酸のホモポリマー、又はL-乳酸とD-乳酸との共重合体である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

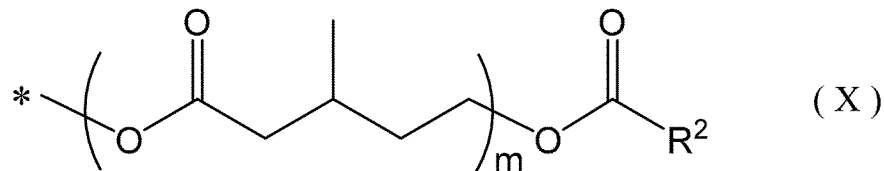
[請求項9] 下記一般式(1)で表される $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン系重合体からなる、ポリ乳酸系重合体用の改質剤。

[化3]



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

[化4]



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

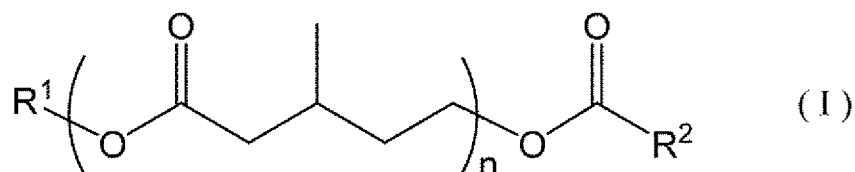
n は 8～1, 000 の整数であり、m は 8～1, 000 の整数である。

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

[請求項10]

下記一般式 (1) で表されるβ-メチルーδ-バレロラクトン系重合体の、ポリ乳酸系重合体用の改質剤としての使用。

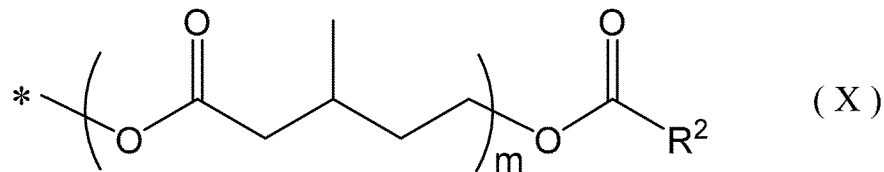
[化5]



[一般式 (1) 中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状又は

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

[化6]



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

n は 8～1,000 の整数であり、m は 8～1,000 の整数である。

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039199

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 67/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/83</i> (2006.01)i FI: C08L67/04; C08G63/08; C08G63/83		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L67/04; C08G63/08; C08G63/83		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-154524 A (DAICEL CHEM IND LTD) 16 June 2005 (2005-06-16) claims, paragraphs [0007], [0016], [0021]-[0031], examples	1, 3-8
Y		2, 9, 10
X	WO 2002/094935 A1 (DAICEL CHEM IND LTD) 28 November 2002 (2002-11-28) claims, p. 3, lines 9-12, p. 5, line 27 to p. 6, line 17, p. 14, line 25 to p. 19, line 17, examples	1, 3-8
Y		2, 9, 10
Y	JP 64-074217 A (MITSUBISHI KASEI VINYL CO) 20 March 1989 (1989-03-20) claims, p. 3, lower right column, line 16 to p. 5, lower right column, line 5, examples	2, 9, 10
Y	JP 63-215720 A (KURARAY CO LTD) 08 September 1988 (1988-09-08) claims, p. 3, lower right column, line 10 to p. 4, lower right column, line 9, examples	2, 9, 10
A	JP 02-097519 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 10 April 1990 (1990-04-10) claims, examples, entire text	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 <b>09 December 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 December 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/039199**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-059800 A (KURARAY CO LTD) 05 March 1996 (1996-03-05) claims, examples, entire text	1-10
A	JP 06-345857 A (KURARAY CO LTD) 20 December 1994 (1994-12-20) claims, examples, entire text	1-10

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

International application No.

**PCT/JP2022/039199**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-154524	A	16 June 2005	(Family: none)	
WO	2002/094935	A1	28 November 2002	JP 4127648	B2
				HK 1060894	A
				CN 1462296	A
				KR 10-2003-0011358	A
JP	64-074217	A	20 March 1989	(Family: none)	
JP	63-215720	A	08 September 1988	(Family: none)	
JP	02-097519	A	10 April 1990	(Family: none)	
JP	08-059800	A	05 March 1996	(Family: none)	
JP	06-345857	A	20 December 1994	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/04(2006.01)i; C08G 63/08(2006.01)i; C08G 63/83(2006.01)i FI: C08L67/04; C08G63/08; C08G63/83		
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）） C08L67/04; C08G63/08; C08G63/83 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2005-154524 A (ダイセル化学工業株式会社) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) 特許請求の範囲、 [0007]、 [0016]、 [0021] - [0031]、 実施例	1,3-8
Y		2,9,10
X	WO 2002/094935 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 28.11.2002 (2002 - 11 - 28) 特許請求の範囲、第3頁9-12行、第5頁27行-第6頁17行、第14頁2 5行-第19頁17行、実施例	1,3-8
Y		2,9,10
Y	JP 64-074217 A (三菱化成ビニル株式会社) 20.03.1989 (1989 - 03 - 20) 特許請求の範囲、第3頁右下欄16行-第5頁右下欄5行、実施例	2,9,10
Y	JP 63-215720 A (株式会社クラレ) 08.09.1988 (1988 - 09 - 08) 特許請求の範囲、第3頁右下欄10行-第4頁右下欄9行、実施例	2,9,10
A	JP 02-097519 A (三菱レイヨン株式会社) 10.04.1990 (1990 - 04 - 10) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 09.12.2022	国際調査報告の発送日 27.12.2022	
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） 大▲わき▼ 弘子 4J 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 08-059800 A (株式会社クラレ) 05.03.1996 (1996 - 03 - 05) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-10
A	JP 06-345857 A (株式会社クラレ) 20.12.1994 (1994 - 12 - 20) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-10

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/JP2022/039199

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-154524 A	16.06.2005	(ファミリーなし)	
WO 2002/094935 A1	28.11.2002	JP 4127648 B2 HK 1060894 A CN 1462296 A KR 10-2003-0011358 A	
JP 64-074217 A	20.03.1989	(ファミリーなし)	
JP 63-215720 A	08.09.1988	(ファミリーなし)	
JP 02-097519 A	10.04.1990	(ファミリーなし)	
JP 08-059800 A	05.03.1996	(ファミリーなし)	
JP 06-345857 A	20.12.1994	(ファミリーなし)	