

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6401864号  
(P6401864)

(45) 発行日 平成30年10月10日(2018.10.10)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 G 63/08 (2006.01) C O 8 G 63/08 Z B P

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2017-529444 (P2017-529444)	(73) 特許権者	000004307
(86) (22) 出願日	平成28年7月13日 (2016.7.13)		日本曹達株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/003310		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02017/013853	(74) 代理人	100107984
(87) 国際公開日	平成29年1月26日 (2017.1.26)		弁理士 廣田 雅紀
審査請求日	平成29年12月7日 (2017.12.7)	(74) 代理人	100102255
(31) 優先権主張番号	特願2015-143335 (P2015-143335)		弁理士 小澤 誠次
(32) 優先日	平成27年7月17日 (2015.7.17)	(74) 代理人	100096482
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 東海 裕作
		(74) 代理人	100188352
			弁理士 松田 一弘
		(74) 代理人	100131093
			弁理士 堀内 真
		(74) 代理人	100150902
			弁理士 山内 正子

最終頁に続く

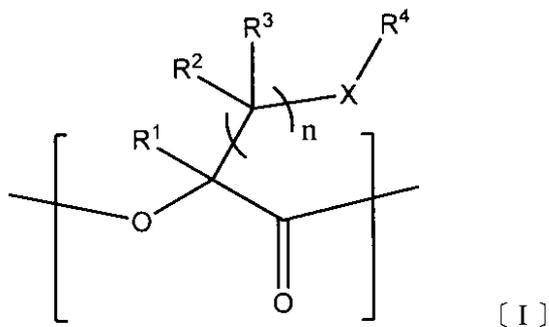
(54) 【発明の名称】 乳酸単位を含むABA型ブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸由来の繰り返し単位を含む重合体ブロックAと、式〔I〕で表される繰り返し単位を含む重合体ブロックBが、A - B - Aの順で結合してなるABA型ブロック共重合体。

【化1】



(式〔I〕中、R<sup>1</sup>は、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示し、nは1～10いずれかの整数を示す。Xは、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-を示し、R<sup>4</sup>は、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、また

は無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸単位を含むABA型ブロック共重合体に関する。

本願は、2015年7月17日に出願された日本国特許出願第2015-143335号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の観点から、カーボンニュートラルを目指す取り組みが進んでいる。その取組の中で、化学産業においては、バイオマス資源を原料とするバイオポリマーに注目が集まっている。バイオポリマーのなかでも、ポリ乳酸は、農産物を原料とするため、コスト面などに優れ、様々な用途で実用化されている。しかし、ポリ乳酸は、分子構造が剛直であるため成形品が堅くもろいという欠点を有している。

10

そのような欠点を改良するため、ポリ乳酸を様々なブロックポリマーにする試みが行われている。

【0003】

例えば、特許文献1では、ポリL-乳酸またはポリD-乳酸の実質的ホモポリマーからなる結晶性セグメントと、L-乳酸およびD-乳酸を主成分とする非晶性セグメントとが結合されてなるポリ乳酸ブロック共重合体が提案されている。

20

【0004】

特許文献2では、ポリ乳酸セグメントと、ビニル系ポリマーセグメントとが、共重合比99/1~1/99重量部で結合したブロック共重合体が提案されている。

【0005】

特許文献3では、脂肪族カーボネート単位を主として含むセグメントの両端に、D-乳酸単位からなるセグメントを介してL-乳酸単位からなるセグメントをそれぞれ有する、ポリ乳酸系ブロック共重合体が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-40761号

【特許文献2】特開2007-321141号

【特許文献3】特開2010-111814号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、靱性などの物性に優れた、乳酸由来の繰り返し単位を含む共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために検討を重ねた結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。

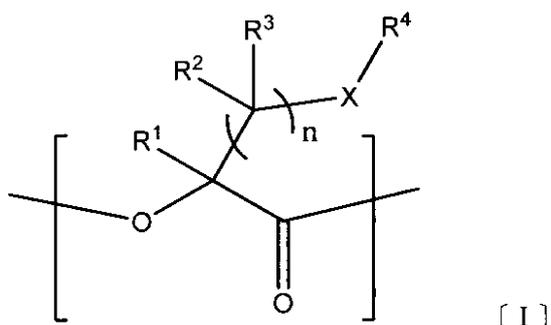
40

【0009】

(1) 乳酸由来の繰り返し単位を含む重合体ブロックAと、式〔I〕で表される繰り返し単位を含む重合体ブロックBが、A-B-Aの順で結合してなるABA型ブロック共重合体。

【0010】

## 【化1】



10

## 【0011】

(式〔I〕中、 $R^1$ は、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示し、 $n$ は1～10いずれかの整数を示す。Xは、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-SO_2-$ を示し、 $R^4$ は、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示す。)

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の乳酸単位を含むABA型ブロック共重合体は、韌性などの物性に優れる。

20

## 【発明を実施するための形態】

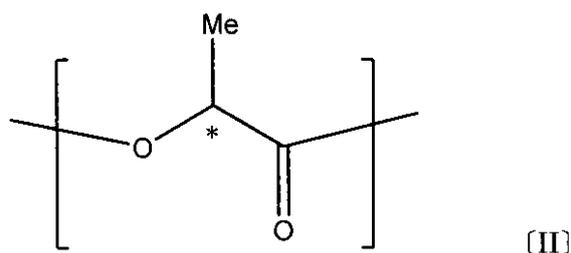
## 【0013】

(重合体ブロックA)

重合体ブロックAは、乳酸由来の繰り返し単位を含む重合体ブロックである。乳酸由来の繰り返し単位とは、下記式〔II〕で表される繰り返し単位である。式〔II〕中、\*で示した炭素原子は、不斉炭素原子である。重合体ブロックAに含まれる式〔II〕で表される繰り返し単位は、R体のみ、S体のみ、R体とS体の混合物、またはラセミ体のいずれであってもよく、R体またはS体のいずれか一方のみであるのが好ましい。

## 【0014】

## 【化2】



30

## 【0015】

重合体ブロックAは、乳酸由来の繰り返し単位〔II〕のみからなるホモ重合体、および、乳酸由来の繰り返し単位〔II〕と、それと共重合しうるモノマー由来の繰り返し単位との共重合体を包含する。

40

## 【0016】

乳酸由来の繰り返し単位〔II〕と共重合しうるモノマーとしては、グリコール酸またはその二量体、ヒドロキシアルカン酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどを挙げることができる。

## 【0017】

重合体ブロックAにおける、乳酸由来の繰り返し単位〔II〕の割合として、10～100重量%、20～100重量%、30～100重量%、40～100重量%、50～100重量%、60～100重量%、70～100重量%、80～100重量%、90～100重量%

50

0重量%などを選択し得る。

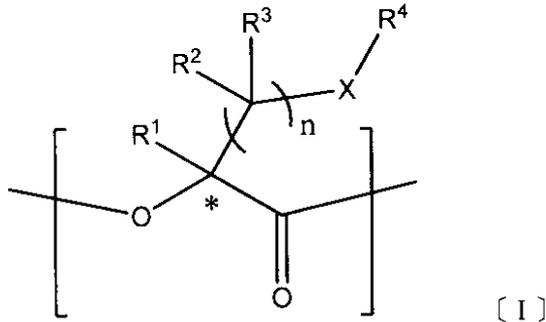
【0018】

(重合体ブロックB)

重合体ブロックBは、式〔I〕で表される繰り返し単位を含む重合体ブロックである。

【0019】

【化3】



10

【0020】

式〔I〕中、 $R^1$ は、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示す。それらのうち $R^1$ は、水素原子であるのが好ましい。

20

$R^1$ におけるアルキル基としては、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、 $i$ -プロピル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $i$ -ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、 $i$ -ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基などを挙げることができる。

$R^1$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~10のアリール基などを挙げることができる。

「置換基を有するアルキル基」の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基等が挙げられる。

「置換基を有するアリール基」の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等を挙げることができる。

30

上記アルキル基およびアルコキシ基のアルキル基部分については、上記 $R^1$ のアルキル基において例示されたものと同様の基を挙げることができる。アリール基としては、上記 $R^1$ のアリール基において例示されたものと同様の基を挙げることができる。

【0021】

式〔I〕中、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示す。それらのうち、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子であるのが好ましい。

$R^2$ 、 $R^3$ におけるアルキル基としては、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、 $i$ -プロピル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $i$ -ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、 $i$ -ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基などを挙げることができる。

40

$R^2$ 、 $R^3$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~10のアリール基などを挙げることができる。

「置換基を有するアルキル基」および「置換基を有するアリール基」の置換基としては、上記 $R^1$ における置換基と同様のものを挙げることができる。

$n$ は1~10いずれかの整数を示し、 $n$ が2であるのが好ましい。

【0022】

式〔I〕中、 $X$ は、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-SO_2-$ を示し、 $-S-$ であるのが好

50

ましい。

【0023】

式〔I〕中、 $R^4$ は、無置換の若しくは置換基を有するアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有するアリール基を示す。

$R^4$ におけるアルキル基としては、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、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*i*-ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基などを挙げることができる。

$R^4$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~10のアリール基などを挙げることができる。

「置換基を有するアルキル基」および「置換基を有するアリール基」の置換基としては、上記 $R^1$ における置換基と同様のものを挙げることができる。

【0024】

式〔I〕中、\*で示した炭素原子は、不斉炭素原子である。重合体ブロックBに含まれる式〔I〕で表される繰り返し単位は、R体のみ、S体のみ、R体とS体の混合物、またはラセミ体いずれであってもよく、R体またはS体いずれか一方のみであるのが好ましい。

【0025】

重合体ブロックBは、繰り返し単位〔I〕のみからなるホモ重合体、および、繰り返し単位〔I〕と、それと共重合しうるモノマー由来の繰り返し単位との共重合体を包含する。

【0026】

繰り返し単位〔I〕と共重合しうるモノマーとしては、グリコール酸またはその二量体、ヒドロキシアルカン酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどを挙げることができる。

【0027】

重合体ブロックBにおける、繰り返し単位〔I〕の割合として、10~100重量%、20~100重量%、30~100重量%、40~100重量%、50~100重量%、60~100重量%、70~100重量%、80~100重量%、90~100重量%などを選択し得る。

【0028】

(ABA型ブロック共重合体)

本発明のABA型ブロック共重合体は、乳酸由来の繰り返し単位を含む重合体ブロックAと、式〔I〕で表される繰り返し単位を含む重合体ブロックBが、A-B-Aの順で結合してなるABA型ブロック共重合体である限り特に限定されない。ブロックAとブロックBの連結部位の構造は特に限定されない。また、ABA型ブロック共重合体の末端構造は各種の構造で変性されていてもよい。具体的には、重合体末端のヒドロキシ基をアルキル化やエステル化することにより、変性することができる。

【0029】

本発明のABA型ブロック共重合体における、重合体ブロックAと重合体ブロックBの重量比は特に限定されないが、2つの重合体ブロックAの合計重量/重合体ブロックBの重量が、20/80~90/10の範囲、30/70~80/20の範囲などを選択し得る。

【0030】

本発明のABA型ブロック共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )は、2,000~1,000,000、3,000~500,000、5,000~200,000などを選択し得る。また、重量平均分子量( $M_w$ )/数平均分子量( $M_n$ )の比で表される分子量分布は、1.0~5.0、1.0~4.0、1.0~3.0、1.0~2.0などを選択し得る。なお、重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )はテトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)にて測定したデータを標準

10

20

30

40

50

ポリスチレンの分子量に換算した値である。

【0031】

(ABA型ブロック共重合体の製造方法)

本発明におけるABA型ブロック共重合体の製造方法を以下説明するが、以下の製法に限定されない。

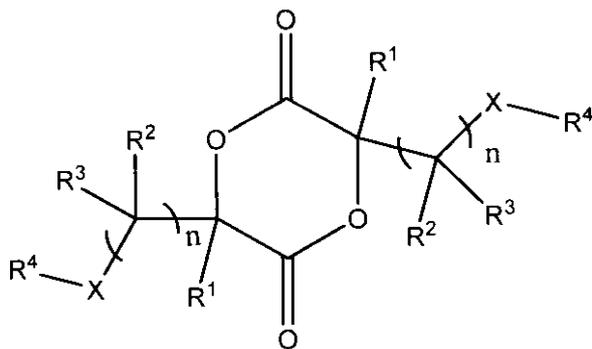
【0032】

本発明のABA型ブロック共重合体は、式〔Ia〕で表される環状モノマーおよび所望により式〔Ia〕と共重合し得るモノマーを、重合開始剤となるジオール化合物の存在下、重合触媒を用いて重合(第一工程、重合体ブロックBの製造)した後、反応系内にラクチドおよび所望によりラクチドと共重合し得るモノマーを添加して重合(第二工程、重合体ブロックBの両端における重合体ブロックAの製造)することにより製造することができる。

10

【0033】

【化4】



20

〔Ia〕

【0034】

式〔Ia〕中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $n$ 、 $X$ 、 $R^4$ は、式〔I〕における、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $n$ 、 $X$ 、 $R^4$ と同様である。

式〔Ia〕で表される環状モノマーは、WO2013/119959A1に記載されている公知の化合物である。

【0035】

式〔Ia〕と共重合し得るモノマーとしては、グリコール酸またはその二量体、ヒドロキシアルカン酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどを挙げることができる。

30

【0036】

重合開始剤となるジオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、及び2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールなどを挙げることができる。

40

重合開始剤の使用量は、第一工程および第二工程で使用するモノマー全量に対して、0.001~10モル%とするのが好ましい。

【0037】

重合触媒としては、例えばスズ、亜鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウムなどの金属又はその誘導体が挙げられる。具体的には、例えば塩化スズ、オクチル酸スズ、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム等を挙げることができ、中でもオクチル酸スズを好ましく用いることができる。第一工程の後、新たな重合触媒を添加することなく第二工程を続けて行うことができる。

【0038】

50

上記の第一工程および第二工程は、有機溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。

有機溶媒としては、反応に不活性であって、かつモノマーを溶解可能であればよく、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン等が挙げられる。

【0039】

反応温度は特に制限されないが、50～170 であるのが好ましく80～150 であるのがより好ましい。

【0040】

反応時間は、第一工程および第二工程のそれぞれについて、0.5～72時間であるのが好ましく、2～48時間であるのがより好ましい。

10

【0041】

第一工程後は、生成物を単離することなく、第一工程を行った反応系内に、第二工程で重合するラクチドおよび必要に応じてラクチドと共重合し得るモノマーを添加することで、ワンポットで反応を行うことができる。第二工程では、第一工程で得た重合体ブロックBの両端において重合体ブロックAを製造する。

【0042】

ラクチドと共重合し得るモノマーとしては、グリコール酸またはその二量体、ヒドロキシアルカン酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどを挙げることができる。

【0043】

第二工程後は、公知の精製方法で、得られたABA型ブロック重合体を精製することができる。

20

【0044】

(ABA型ブロック共重合体の用途)

本発明のABA型ブロック共重合体は、自動車の内装材；家電製品の筐体；容器；包装材料；建築用資材；コンポストバッグ；テープ；バンド；文房具；繊維；園芸用品；土嚢；カード；食器；縫合糸；脈管ステント、生体細胞担持体、薬剤担持体などの医療用材料；船底塗料；抗菌剤；徐放製剤；分散剤などの用途に用いることができる。

【実施例】

【0045】

次に、実施例を示し、本発明をより詳しく説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

30

【0046】

実施例 ABA型ブロック重合体の製造

窒素気流袋中で500mLナスフラスコに3,6-ビス(2-(メチルチオ)エチル-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン(40.21g、152mmol)およびジエチレンジグリコール(0.0732g、0.7mmol)とオクチル酸スズ(0.235g、0.6mmol)を添加し、130にて3時間攪拌した。次いで、140にて6時間攪拌した。一部をサンプリングしてGPC分析を行ったところ、重量平均分子量(Mw)33200、分子量分布(Mw/Mn)1.97のポリマーが生成していた。

その後、反応系内にラクチド(92.55g、642mmol)を添加し、140にて9時間攪拌した。得られた溶液にトルエン(450g)とテトラヒドロフラン(100g)を添加した後、その溶液をイソプロパノール(4L)に注ぎ入れた。析出したポリマー、ろ取した後、窒素気流下にて風乾させた。さらに、60にて減圧乾燥することでABA型ブロック重合体1(129.80g)を得た。得られたABA型ブロック重合体1をGPC分析したところ、重量平均分子量(Mw)101600、分子量分布(Mw/Mn)1.87であった。

40

【0047】

<ABA型ブロック重合体1の物性評価>

実施例1で合成したポリマーについて、プレス成形により200mm×200mm×約2.0mmのシートを作成した後、ミリングマシンを用いて試験片の切削を行い評価試験

50

片を作製した。また比較用としてポリ乳酸（ユニチカ社製、TE-2000）を使用して同様に評価試験片を作製した。

（プレス成形条件）

プレス条件（電熱プレス）

予熱：180 × 5分

加圧：180 × 1分

冷却：40 × 5分

（試験片切削条件）

使用機器：COESFIELD社製CNCミリングマシンCPM403

（株）上島製作所製バンドソーL300

寿貿易（株）・（株）メカニクス製Shop-AceM18A小型スライス盤

【0048】

JIS K 7161-1:2014に従って、各試験片の引張強度（MPa）を測定した。JIS K 7110:1999に従って、アイゾット衝撃強度（ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ）を測定した。JIS K 7206:1999に従って、ピカット軟化温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）を測定した。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

表1

	ABA型ブロック重合体1	ポリ乳酸 TE-2000
引張強度 (MPa)	29.7	58.5
アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )	38	2.6
ピカット軟化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	58	62

【0050】

表1に示すように、ABA型ブロック重合体1の引張強度は、ポリ乳酸（TE-2000）と比べて、約1/2であった。ABA型ブロック重合体1アイゾット衝撃強度は、ポリ乳酸（TE-2000）と比べて、約15倍の値を示した。このことから、ABA型ブロック重合体1は、ポリ乳酸（TE-2000）と比べて、靱性が高い。また、ABA型ブロック重合体1のピカット軟化温度は、ポリ乳酸（TE-2000）と比べて、同等であった。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100141391  
弁理士 園元 修一
- (74)代理人 100198074  
弁理士 山村 昭裕
- (74)代理人 100145920  
弁理士 森川 聡
- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (72)発明者 高橋 栄治  
千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内

審査官 岡山 太一郎

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 6 5 6 9 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 0 - 5 4 0 0 0 3 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 6 9 0 9 7 ( J P , A )  
RYNER, M. and ALBERTSSON, A.-C. , Resorbable and Highly Elastic Block Copolymers from 1,5-Dioxepan-2-one and L-Lactide with Controlled , Biomacromolecules , 米国 , American Chemical Society , 2 0 0 2 年 , Vol.3 , pp.601-608  
LEEMHUIS, M. et al , Functionalized Poly( -hydroxy acid)s via Ring-Opening Polymerization: Toward Hydrophilic Polyesters , Macromolecules , 米国 , American Chemical Society , 2 0 0 6 年 , Vol.39 , pp.3500-3508  
BRAUN, C.H. et al , Synthesis and Thin film Phase Behaviour of Functional Rod-Coil Block Copolymers Based on Poly(para-p , Macromol. Rapid Commun. , 2 0 1 1 年 , Vol.32 , pp.813-819

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 3 / 9 1

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )