(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4842497号
(P4842497)
(45)発行日　平成23年12月21日(2011.12.21)　(24)登録日　平成23年10月14日(2011.10.14)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 319/12 (2006.01)　C07D 319/12

請求項の数 31　(全 32 頁)

(21)出願番号　特願2002-519443(P2002-519443)
(86)(22)出願日　平成13年8月8日(2001.8.8)
(86)国際出願番号　PCT/JP2001/006816
(87)国際公開番号　WO2002/014303
(87)国際公開日　平成14年2月21日(2002.2.21)
審査請求日　平成20年7月7日(2008.7.7)
(31)優先権主張番号　特願2000-244449(P2000-244449)
(32)優先日　平成12年8月11日(2000.8.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000001100
株式会社クレハ
東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号
(74)代理人　100146282
弁理士　野田　直人
(74)代理人　100162569
弁理士　野村　康秀
(72)発明者　山根　和行
福島県いわき市錦町落合１６　呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
(72)発明者　川上　進盟
福島県いわき市錦町落合１６　呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状エステルの製造方法及び精製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
脂肪族ポリエステルを解重合して環状エステルを製造する方法において、
（Ｉ）脂肪族ポリエステル(A)と下記式（１）
【化１】

$$X^1-O-\left(-R^1-O-\right)_p-Y \qquad (1)$$

（式中、R^1は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、X^1は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のR^1は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該脂肪族ポリエステル(A)の解重合が起こる温度に加熱し、
（II）該脂肪族ポリエステル(A)の融液相と該ポリアルキレングリコールエーテル(B)からなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、
（III）該溶液状態で加熱を継続することにより、解重合により生成した環状エステルを該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、
（IV）留出物から環状エステルを回収する

ことを特徴とする環状エステルの製造方法。
【請求項２】
脂肪族ポリエステル(A)が、ポリヒドロキシカルボン酸である請求項１記載の製造方法。
【請求項３】
ポリヒドロキシカルボン酸が、ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）である請求項２記載の製造方法。
【請求項４】
ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）が、ポリグリコール酸またはポリ乳酸である請求項３記載の製造方法。
【請求項５】
脂肪族ポリエステル(A)が、重量平均分子量１０，０００未満の低分子量物である請求項１記載の製造方法。
【請求項６】
脂肪族ポリエステル(A)が、重量平均分子量１０，０００以上の高分子量物である請求項１記載の製造方法。
【請求項７】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)が、２５℃で環状エステルの溶解度が０．１～１０％のポリアルキレングリコールエーテルである請求項１記載の製造方法。
【請求項８】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)が、前記式（１）において、R^1が炭素数２～５個のアルキレン基であるポリアルキレングリコールエーテルである請求項１記載の製造方法。
【請求項９】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)が、前記式（１）において、X^1及びＹがいずれもアルキル基であり、かつ、これらのアルキル基の炭素数の合計が３～２１であるポリアルキレングリコールエーテルである請求項１記載の製造方法。
【請求項１０】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)が、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルである請求項１記載の製造方法。
【請求項１１】
ポリエチレングリコールジアルキルエーテルが、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、またはテトラエチレングリコールジアルキルエーテルである請求項１０記載の製造方法。
【請求項１２】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)が、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールｎ－ブチルｎ－オクチルエーテル、またはトリエチレングリコールブチルデシルエーテルである請求項１記載の製造方法。
【請求項１３】
工程(I)において、ポリアルキレングリコールエーテル(B)を、脂肪族ポリエステル(A)１００重量部に対して、３０～５００重量部の割合で混合する請求項１記載の製造方法。
【請求項１４】
工程(I)乃至(III)において、混合物を２００～３２０℃の温度に加熱する請求項１記載の製造方法。
【請求項１５】
工程(III)において、０．１～９０ｋＰａの減圧下で加熱を継続する請求項１記載の製造方法。
【請求項１６】
工程(I)または工程(II)またはこれら両工程において、脂肪族ポリエステル(A)のポリア

ルキレングリコールエーテル(B)に対する溶解特性を高める可溶化剤(C)を混合物中に含有させる請求項１記載の製造方法。

【請求項１７】

可溶化剤(C)が、沸点１８０℃以上で、ポリアルキレングリコールエーテル(B)に相溶性のある非塩基性化合物である請求項１６記載の製造方法。

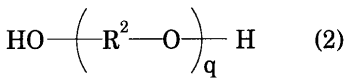
【請求項１８】

可溶化剤(C)が、一価または二価以上の多価アルコール類、フェノール類、一価または二価以上の多価脂肪族カルボン酸類、脂肪族カルボン酸とアミンとの脂肪族アミド類、脂肪族イミド類、及び分子量が４５０を越えるポリアルキレングリコールエーテルからなる群よりえらばれる少なくとも１種である請求項１６記載の製造方法。

【請求項１９】

可溶化剤(C)が、式（２）

【化２】



(2)

（式中、R^2は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、ｑは、１以上の整数を表わし、ｑが２以上の場合、複数のR^2は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

で示されるポリアルキレングリコールである請求項１６に記載の製造方法。

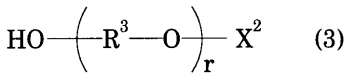
【請求項２０】

ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリブチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１９記載の製造方法。

【請求項２１】

可溶化剤(C)が、式（３）

【化３】



(3)

（式中、R^3は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、X^2は、炭化水素基を表わし、ｒは、１以上の整数を表わし、ｒが２以上の場合、複数のR^3は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

で示されるポリアルキレングリコールモノエーテルである請求項１６記載の製造方法。

【請求項２２】

ポリアルキレングリコールモノエーテルが、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテル、及びポリブチレングリコールモノエーテルからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項２１記載の製造方法。

【請求項２３】

ポリエチレングリコールモノエーテルが、そのエーテル基として炭素数１～１８のアルキル基を有するものである請求項２１記載の製造方法。

【請求項２４】

可溶化剤(C)を、脂肪族ポリエステル(A)１００重量部に対して、０．１～５００重量部の割合で添加する請求項１６記載の製造方法。

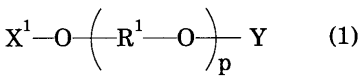
【請求項２５】

工程(IV)において、留出物をコンデンサーで冷却して、環状エステルとポリアルキレングリコールエーテル(B)とを液状で相分離させ、環状エステル相を分離回収する請求項１記載の製造方法。

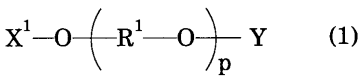
【請求項２６】

留出物を８５～１８０℃の温度に冷却して、環状エステルとポリアルキレングリコール

エーテル(B)とを液状で相分離させる請求項２５記載の製造方法。
【請求項２７】
解重合反応を継続しながら相分離を行い、留出物中の環状エステルを下層の環状エステル相中に凝縮させる請求項２５記載の製造方法。
【請求項２８】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)相を分離して、解重合反応系に循環させる請求項２５記載の製造方法。
【請求項２９】
重量平均分子量が１０，０００以上の高分子量の脂肪族ポリエステルを解重合して環状エステルを製造する方法において、
（ｉ）高分子量の脂肪族ポリエステル(A)と下記式（１）
【化４】

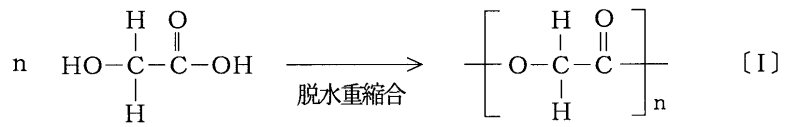


（式中、Ｒ^{1}は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、Ｘ^{1}は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のＲ^{1}は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)と、可溶化剤(C)として沸点が１８０℃以上の一価または二価以上の多価アルコールとを含む混合物を、常圧下または減圧下に、高分子量の脂肪族ポリエステル(A)の解重合が起こる温度に加熱し、
（ii）高分子量の脂肪族ポリエステル(A)の融液相とポリアルキレングリコールエーテル(B)と可溶化剤(C)とからなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、
（iii）減圧下に、溶液状態で加熱を継続することにより、解重合により生成した環状エステルをポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、
(iv）留出物から環状エステルを回収する
ことを特徴とする環状エステルの製造方法。
【請求項３０】
粗環状エステルを精製する方法において、粗環状エステル(A')と下記式（１）
【化５】



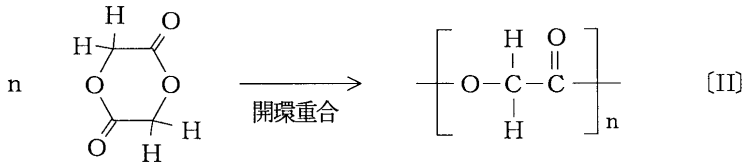
（式中、Ｒ^{1}は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、Ｘ^{1}は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のＲ^{1}は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、加熱して、各成分の相分離がない実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、該溶液状態で加熱を継続することにより、環状エステル(A)を該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、留出物から環状エステル(A)を回収することを特徴とする粗環状エステルの精製方法。
【請求項３１】
ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）が、ポリグリコール酸である請求項４記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、脂肪族ポリエステルの解重合により環状エステルを製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、オリゴマーなどの低分子量物から高分子量物にいたる脂肪族ポリエステルを解重合して、グリコリド、ラクチド、ラクトン類などの環状エステルを製造する方法に関する。また、本発明は、粗環状エステルの精製方法に関する。
【０００２】
本発明の製造方法及び精製方法により得られる環状エステルは、開環重合用モノマーとして有用である。さらに詳しくは、本発明の製造方法により得られる環状エステルは、それぞれ単独で開環重合させるか、あるいは他のコモノマーと共重合させることにより、例えば、ポリグリコリド（即ち、ポリグリコール酸）、ポリラクチド（即ち、ポリ乳酸）、ポリラクトン類、または各種共重合体を得ることができる。これらの脂肪族ポリエステルは、生分解性ポリマー材料や医療用ポリマー材料などとして有用である。
【０００３】
さらに、本発明の環状エステルの製造方法は、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーなどの低分子量の脂肪族ポリエステルを経由する環状エステルの製造方法のみならず、高分子量の脂肪族ポリエステルの製品廃棄物や成形屑などを、モノマーの環状エステルにまで変換してリサイクルする方法としても有用である。
【背景技術】
【０００４】
ポリグリコール酸、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルは、生体内で加水分解され、また、自然環境下では、微生物によって代謝されて水と炭酸ガスに分解される。このため、脂肪族ポリエステルは、医療用材料や汎用樹脂に代替可能な生分解性ポリマー材料として注目されている。
【０００５】
脂肪族ポリエステルは、グリコール酸や乳酸などのα－ヒドロキシカルボン酸を縮重合することにより得ることができるが、この方法では、高分子量ポリマーを得ることが難しい。そのため、成形用材料などとして用いられる高分子量の脂肪族ポリエステルは、一般に、グリコリド、ラクチド、ラクトン類などの環状エステルを開環（共）重合させることにより合成されている。
【０００６】
具体的に、例えば、ポリグリコール酸は、グリコール酸（即ち、α－ヒドロキシ酢酸）を下記式〔Ｉ〕
【０００７】
【化６】



〔I〕

【０００８】
に従って、脱水重縮合することにより合成することができる。しかし、グリコール酸を出発原料とする重縮合法では、高分子量のポリグリコール酸を得ることが困難である。このため、グリコール酸の２分子間環状エステル（以下、「二量体環状エステル」ということがある）の構造を有するグリコリドを、オクタン酸錫などの触媒の存在下に、下記式〔ＩＩ〕
【０００９】
【化７】



〔II〕

【００１０】
に従って開環重合することにより、高分子量のポリグリコール酸（即ち、ポリグリコリド）を合成している。

【００１１】
グリコリドなどの環状エステルを原料として、脂肪族ポリエステルを工業的規模で大量生産するためには、高純度の環状エステルを効率的かつ経済的に供給することが不可欠である。しかし、環状エステルの合成を効率的かつ経済的に行うことは困難であった。例えば、グリコリドは、２分子のグリコール酸から２分子の水を脱離した構造の二量体環状エステルであるが、単にグリコール酸同士をエステル化反応させたのでは、通常、オリゴマーなどの低分子量物が形成されて、二量体環状エステルであるグリコリドを得ることができない。そのため、例えば、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを合成した後、該オリゴマーを解重合して二量体環状エステルを製造する方法などが採用されている。

【００１２】
従来、グリコリドなどの二量体環状エステルを得るための技術としては、例えば、以下の方法が知られている。

【００１３】
米国特許第２，６６８，１６２号には、グリコール酸オリゴマーを粉末状に砕き、粉砕物を約２０ｇ／ｈというごく少量ずつの割合で反応器に供給しながら、１２～１５ｔｏｒｒ（１．６～２．０ｋＰａ）という超真空下で、２７０～２８５℃に加熱して解重合させ、生成したグリコリドを含む蒸気をトラップ内で捕集する方法が開示されている。この方法は、小スケールで実施することは可能であるが、スケールアップが困難であり、量産化に適していない。しかも、この方法では、加熱時にオリゴマーが重質物化して多量の残渣として反応容器内に残るため、収率が低い上、残渣のクリーニング操作が煩雑である。さらに、この方法では、高融点のグリコリドが副生物とともに回収ライン内壁に析出して、ラインを閉塞するおそれがあり、ライン内の析出物の回収も困難である。

【００１４】
米国特許第４，７２７，１６３号には、熱安定性に優れたポリエーテルを基体（substrate）とし、それに少量のグリコール酸をブロック共重合させてブロック共重合体とした後、該共重合体を加熱して解重合することによりグリコリドを得る方法が開示されている。このブロック共重合プロセスは、工程数が多く、操作が煩雑で、生産コストが高くなる。さらに、この方法では、高融点のグリコリドが副生物とともに回収ラインの内壁に析出して、ラインの閉塞を引き起こすおそれがあり、ライン内の析出物の回収も困難である。

【００１５】
米国特許第４，８３５，２９３号及び５，０２３，３４９号には、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを加熱して融液となし、該融液の表面に窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込んで、その表面から生成し揮発する環状エステルをガス気流に同伴させて回収する方法が開示されている。この方法は、環状エステルの生成速度が小さく、しかも、大量の不活性ガスを吹き込むために、不活性ガスの予備加熱を要するなど生産コストが高くなる。さらに、この方法では、加熱中にオリゴマー融液内で重質物化が進行し、多量の重質物が残渣として反応缶内に残るため、収率が低くなり、残渣のクリーニングも煩雑である。

【００１６】
フランス特許２６９２２６３－Ａ１には、触媒を添加した溶媒に、α－ヒドロキシカルボン酸、そのエステルまたは塩のオリゴマーを加えて、加熱下に撹拌して接触分解する方法が開示されている。この方法では、環状エステルを気相状態で随伴するのに適した溶媒を用いて、常圧または加圧下にて行われ、気相を凝縮して環状エステルと溶媒を回収して

いる。この文献には、実施例として、乳酸オリゴマーと、溶媒としてドデカン（沸点：約２１４℃）とを用いた例が示されている。しかし、本発明者らがグリコール酸オリゴマーとドデカンを用いて、同様の条件にて追試したところ、解重合反応開始と同時に重質物化が進行し、極めてわずかのグリコリドが生成した時点でグリコリドの生成が停止した。しかも、反応残渣が粘調であり、クリーニングに多大な労力を要した。

【００１７】

米国特許第５,３２６,８８７号及びＷＯ９２／１５５７２Ａ１には、グリコール酸オリゴマーを固定床触媒上で加熱して解重合させるグリコリドの製造方法が開示されている。しかし、この方法では、加熱時に相当量の重質化物が生成し、残渣として残るため、収率が低く、クリーニングも煩雑である。

【００１８】

特開平９－３２８４８１号公報（米国特許第５，８３０，９９１号に対応する）において、本件共同発明者らは、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを解重合してα－ヒドロキシカルボン酸二量体環状エステルを製造する方法において、高沸点の極性有機溶媒を用いる方法を提案している。この方法は、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーと高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、解重合が起こる温度に加熱して実質的に均一な溶液相を形成し、その状態で加熱を継続することにより、生成した二量体環状エステルを極性有機溶媒とともに留出させ、留出物から二量体環状エステルを回収する方法である。この方法によれば、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーから、該オリゴマーの重質物化を防ぎつつ、二量体環状エステルを高収率で得ることができる。

【００１９】

この文献には、高沸点極性有機溶媒として、沸点が２３０～４５０℃の範囲内にある多数の極性溶媒が例示されているが、各実施例において使用されているのは、芳香族エステル化合物であるジ（２－メトキシエチル）フタレート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレート、ジブチルフタレート、及びトリクレジルホスフェートである。本発明者らは、高沸点極性有機溶媒として、これらの芳香族エステル化合物を用いた解重合反応について更に検討したところ、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーの解重合が起こる温度に長時間加熱すると、芳香族エステル化合物が熱劣化を起こしやすいことが判明した。芳香族エステル化合物が熱劣化すると、溶媒として再利用するためには、精製工程が必要となる。また、解重合反応において、劣化した芳香族エステル化合物の量に相当する量を追加する必要が生じる。その結果、二量体環状エステルの製造コストの更なる低減が困難である。

【００２０】

また、従来の方法では、主としてα－ヒドロキシカルボン酸のオリゴマーを出発原料としており、高分子量のポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）などの脂肪族ポリエステルを用いる解重合方法については殆ど提案されていない。特開平１２－１１９２６９号公報には、ポリグリコール酸を２００℃以上２４５℃未満の温度範囲で固相解重合するグリコリドの製造方法が提案されている。しかし、この方法は、工業的規模で効率的にグリコリドを大量生産する方法としては、必ずしも適していない。また、この方法は、加熱温度を厳密に制御しないと、ポリグリコール酸が重質物化しやすい。

【００２１】

ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）などの高分子量の脂肪族ポリエステルは、今後、大量生産されると、製品廃棄物のリサイクルが重要な課題となる。脂肪族ポリエステルの成形時に副生する成形屑のリサイクルも課題となる。高分子量の脂肪族ポリエステルを環状エステルにまで効率的かつ経済的に解重合することができれば、リサイクルが容易となる。

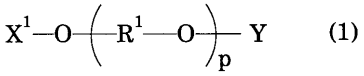
【発明の開示】

【００２２】

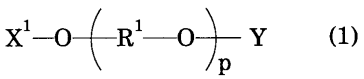
本発明の目的は、オリゴマーなどの低分子量物から高分子量物までの脂肪族ポリエステルを効率的かつ経済的に解重合して、環状エステルを製造する方法を提供することにある

。
【００２３】
より具体的に、本発明の目的は、高沸点極性有機溶媒を用いてα－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを解重合する方法を改良して、解重合反応中に極性有機溶媒の熱劣化の発生を抑制しながら、脂肪族ポリエステルを解重合して環状エステルを製造する方法を提供することにある。
【００２４】
本発明の他の目的は、粗環状エステルを効率的かつ経済的に精製する方法を提供することにある。
【００２５】
本発明者らは、前記目的を解決すべく鋭意研究した結果、前記特開平９－３２８４８１号公報（米国特許第５，８３０，９９１号）に高沸点極性有機溶媒として具体的に開示されていない特定のポリアルキレングリコールエーテルを選択して使用することにより、極性有機溶媒の熱劣化なしに脂肪族ポリエステルを解重合して環状エステルを製造できることを見出した。
【００２６】
即ち、脂肪族ポリエステルと特定のポリアルキレングリコールエーテルとを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該脂肪族ポリエステルの解重合が起こる温度に加熱して、該脂肪族ポリエステルの融液相と該ポリアルキレングリコールエーテルからなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、そして、該溶液状態で加熱を継続して解重合反応を進行させることにより、該ポリアルキレングリコールエーテルの熱劣化なしに環状エステルを効率的かつ経済的に製造することができる。脂肪族ポリエステルとしては、解重合により環状エステルを生成することが可能な繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステルであれば、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。
【００２７】
この方法によれば、解重合反応により、生成した環状エステルを該ポリアルキレングリコールエーテルとともに留出させた後、両者を液状のまま相分離させて、環状エステル相を分離回収し、一方、熱劣化していないポリアルキレングリコールエーテル相を解重合反応系に循環して再利用することができる。ポリアルキレングリコールエーテル相は、別の解重合反応系で利用してもよい。解重合反応系に残存するポリアルキレングリコールエーテルも、再利用が可能である。
【００２８】
また、この方法によれば、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーなどの低分子量物だけではなく、廃棄物や成形屑などを含む高分子量脂肪族ポリエステルを出発原料として、解重合反応により環状エステルを製造することができる。該ポリアルキレングリコールエーテルに対する高分子量脂肪族ポリエステルの溶解度が低すぎる場合には、適切な可溶化剤を併用し、また、解重合反応を減圧下で行うなどの工夫をすればよい。
【００２９】
さらに、この方法は、粗環状エステルの精製方法として適用することも可能である。
【００３０】
本発明の方法によれば、解重合反応に用いる極性有機溶媒の劣化を引き起こすことがなく、また、極性有機溶媒の再利用が可能となるため、製造コストを大幅に低減することができ、環状エステルの工業的な大量生産に大きく寄与することができる。さらに、本発明の方法によれば、高分子量脂肪族ポリエステルを環状エステルにまで変換するリサイクルが可能である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。
【００３１】
かくして、本発明によれば、脂肪族ポリエステルを解重合して環状エステルを製造する方法において、
（Ｉ）脂肪族ポリエステル(A)と下記式（１）
【００３２】

【化８】



【００３３】
（式中、Ｒ^{1}は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、Ｘ^{1}は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のＲ^{1}は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該脂肪族ポリエステル(A)の解重合が起こる温度に加熱し、
（II）該脂肪族ポリエステル(A)の融液相と該ポリアルキレングリコールエーテル(B)からなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、
（III）該溶液状態で加熱を継続することにより、解重合により生成した環状エステルを該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、
（IV）留出物から環状エステルを回収する
ことを特徴とする環状エステルの製造方法が提供される。
【００３４】
また、本発明によれば、粗環状エステルを精製する方法において、粗環状エステル(A')と下記式（１）
【００３５】
【化９】



【００３６】
（式中、Ｒ^{1}は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、Ｘ^{1}は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のＲ^{1}は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、加熱して、各成分の相分離がない実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、該溶液状態で加熱を継続することにより、環状エステル(A)を該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、留出物から環状エステル(A)を回収することを特徴とする粗環状エステルの精製方法が提供される。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３７】
１．環状エステルと脂肪族ポリエステル(A)
本発明の環状エステルの製造方法は、グリコール酸、乳酸、α－ヒドロキシ酪酸、α－ヒドロキシ吉草酸などのα－ヒドロキシカルボン酸の２分子間環状エステル、即ち、二量体環状エステルの製造方法に適用することができる。例えば、グリコール酸の二量体環状エステルは、グリコリドであり、乳酸の二量体環状エステルは、ラクチド（Ｄ－ラクチド及び／またはＬ－ラクチド）である。
【００３８】
また、本発明の環状エステルの製造方法は、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、ピバロラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトンなどのラクトン類に適用することができる。これらのラクトン類は、環状エステルであって、開環重合することにより、「ヒドロキシカルボン酸

」の繰り返し単位（－Ｏ－Ｒ－ＣＯ－）（Ｒは、アルキレン基である）を有する開環重合体が得られる。

【００３９】

本発明で出発原料として使用する脂肪族ポリエステルは、解重合によって環状エステルを生成することが可能な繰り返し単位を含有する（共）重合体である。このような脂肪族ポリエステルは、グリコリド、ラクチド、ラクトン類などの環状エステルをモノマーとして、開環（共）重合することにより得ることができる。また、このような脂肪族ポリエステルは、グリコール酸や乳酸などのα－ヒドロキシカルボン酸、そのアルキルエステルまたは塩の重縮合によっても得ることができる。

【００４０】

本発明で使用する脂肪族ポリエステルの具体例としては、ポリグリコール酸（ポリグリコリドを含む）、ポリ乳酸（ポリラクチドを含む）などのポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）；ポリ（ε－カプロラクトン）などのポリラクトン類；２種以上の環状エステルの開環共重合体、環状エステルとそれ以外のコモノマーと共重合体、２種以上のα－ヒドロキシカルボン酸の共重合体、α－ヒドロキシカルボン酸とそれ以外のコモノマーとの共重合体などのコポリエステル；などが挙げられる。

【００４１】

本発明において、「ヒドロキシカルボン酸」の繰り返し単位（－Ｏ－Ｒ－ＣＯ－）を有する脂肪族ポリエステルであれば、ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）のみならず、ポリラクトン類を含めて、ポリヒドロキシカルボン酸と呼ぶ。また、ポリグリコール酸やポリ乳酸などは、α－ヒドロキシカルボン酸の重縮合により得られた重合体だけではなく、二量体環状エステルの開環重合体であっても、ポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）と呼ぶ。

【００４２】

本発明において、脂肪族ポリエステルとは、オリゴマーなどの低分子量物から高分子量物までを含むものとして定義される。オリゴマーなどの低分子量の脂肪族ポリエステルと、高分子量の脂肪族ポリエステルとは、必ずしも明瞭に区別することができないが、本発明では、重量平均分子量が１０，０００未満、多くの場合５，０００未満の低分子量物をオリゴマーまたはオリゴマーなどの低分子量の脂肪族ポリエステルと定義する。オリゴマーの重合度、即ち、「ヒドロキシカルボン酸」の繰り返し単位（－Ｏ－Ｒ－ＣＯ－）の数は、通常２以上、好ましくは５以上である。

【００４３】

高分子量の脂肪族ポリエステルは、重量平均分子量が通常１０，０００以上、好ましくは１０，０００～１，０００，０００、より好ましくは２０，０００～８００，０００である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）を用いて測定した値である。例えば、ポリグリコール酸（即ち、ポリグリコリド）などのポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）の場合、ヘキサフルオロイソプロパノール（ＨＦＩＰ）を溶媒とするＧＰＣ測定により、標準ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）換算値として重量平均分子量を測定することができる。

【００４４】

脂肪族ポリエステルとしては、一般に、ヒドロキシカルボン酸の繰り返し単位を有しているポリヒドロキシカルボン酸が用いられるが、その中でも、ポリグリコール酸（即ち、ポリグリコリド）やポリ乳酸（即ち、ポリラクチド）などのポリ（α－ヒドロキシカルボン酸）がより好ましく、ポリグリコール酸が特に好ましい。脂肪族ポリエステルは、共重合体であってもよいが、その場合には、グリコール酸や乳酸などのα－ヒドロキシカルボン酸の繰り返し単位の含有量が５０重量％以上の共重合体であることが好ましい。

【００４５】

各種脂肪族ポリエステルは、それぞれ常法に従って合成することができる。例えば、α－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーなどの低分子量物は、α－ヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル（アルキル基の炭素数１～４程度）若しくは塩を、必要に応じて触媒の存在下に、重縮合させることにより得ることができる。

【００４６】
より具体的に、例えば、グリコリドの出発原料として用いるグリコール酸オリゴマーを合成するには、グリコール酸またはそのエステル若しくは塩を、必要に応じて縮合触媒またはエステル交換触媒の存在下に、減圧または加圧下、１００～２５０℃、好ましくは１４０～２３０℃の温度に加熱し、水、アルコール等の低分子量物質の留出が実質的に無くなるまで縮合反応またはエステル交換反応を行う。縮合反応またはエステル交換反応の終了後、生成したオリゴマーは、そのままで原料として使用することができる。得られたオリゴマーを反応系から取り出して、ベンゼンやトルエンなどの非溶媒で洗浄して、未反応物や触媒などを除去して使用することもできる。オリゴマーの構造は、環状でも直鎖状でもよい。他のα－ヒドロキシカルボン酸オリゴマーも、同様の方法により合成することができる。

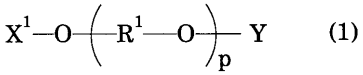
【００４７】
オリゴマーは、低重合度のものであってもよいが、解重合の際のグリコリドなどの環状エステルの収率の点から、融点（Ｔｍ）が通常１４０℃以上、好ましくは１６０℃以上、より好ましくは１８０℃以上のものが好ましい。ここで、Ｔｍは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、不活性ガス雰囲気下、１０℃／分の速度で昇温した際に検出される融点である。

【００４８】
高分子量の脂肪族ポリエステルは、グリコリド、ラクチド、ラクトン類などの開環（共）重合により合成することができる。また、高分子量の脂肪族ポリエステルとしては、使用済み製品の廃棄物や成形屑などを好適に使用することができ、それによって、リサイクルを図ることができる。高分子量の脂肪族ポリエステルの形状は、特に限定されず、例えば、板状、フィルム状、糸状、球状、柱状、棒状など任意である。これらは、解重合反応を行う前に、粒状、粉末、繊維などの形状にしておくことが、反応効率を上げる上で好ましい。そのために、粉砕や溶融などにより、粒状化や粉末化したり、溶融や延伸により繊維状に加工してから、解重合反応に供することができる。

【００４９】
本発明においては、脂肪族ポリエステルは、反応前に反応槽に一括して添加してもよいし、反応中に連続添加、分割添加のいずれかまたはその組み合わせで添加してもよい。ただし、後述するように、解重合反応中、反応槽内の脂肪族ポリエステルは、極性有機溶媒と実質的に均一な相（溶液状態）を形成していることが必要である。脂肪族ポリエステルの融液相と極性有機溶媒の液相がより均一な相を形成するように、別途、予備反応槽を設け、そこで均一相を形成後、解重合の反応槽に導入してもよい。さらに、後述する可溶化剤を極性有機溶媒と併用することにより、実質的に均一な相を形成させてもよい。

【００５０】
２．　ポリアルキレングリコールエーテル(B)
本発明の環状エステルの製造方法及び粗環状エステルの精製方法において用いられる極性有機溶媒は、下記式（１）

【００５１】
【化１０】



(1)

【００５２】
（式中、R^1は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、X^1は、炭化水素基を表わし、Ｙは、炭素数２～２０のアルキル基またはアリール基を表わし、ｐは、１以上の整数を表わし、ｐが２以上の場合には、複数のR^1は、それぞれ同一でも異なってもよい。）
で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)である。

【００５３】
このポリアルキレングリコールエーテル(B)は、脂肪族ポリエステルの解重合反応の極性有機溶媒として用いられ、また、生成したグリコリドなどの環状エステルを反応系から取り出すための極性有機溶媒として用いられる。
【００５４】
本発明で使用するポリアルキレングリコールエーテル(B)は、少なくとも一方の末端のエーテル基が炭素数２以上のアルキル基またはアリール基を有するポリアルキレングリコールエーテルである。
【００５５】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点は、２３０～４５０℃である。ポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点が低すぎると、解重合反応温度を高く設定することができず、グリコリドなどの環状エステルの生成速度が低下してしまう。一方、ポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点が高すぎると、ポリアルキレングリコールエーテルが留出しにくくなり、解重合により生成した環状エステルとの共留出が難しくなる。ポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点は、好ましくは２３５～４５０℃、より好ましくは２４０～４３０℃、最も好ましくは２５０～４２０℃の範囲である。
【００５６】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)の分子量は、１５０～４５０である。ポリアルキレングリコールエーテル(B)の分子量が低すぎても高すぎても、グリコリドなどの環状エステルとの共留出が難しくなる。ポリアルキレングリコールエーテル(B)の分子量は、好ましくは１８０～４２０、より好ましくは２００～４００の範囲である。
【００５７】
上述のように、本発明で用いるポリアルキレングリコールエーテル(B)は、少なくとも一方の末端基（Ｙ）が炭素数２以上のアルキル基またはアリール基である。両末端が炭素数１のアルキル基のエーテルの場合、グリコリドとの共留出に好適な高沸点の溶媒とするためにはR^1の炭素数を長くする必要がある。そのようなポリアルキレングリコールエーテルは、合成する際に、（－R^1－Ｏ－）単位の繰り返し数ｐが広い分布を示すため、蒸留による精製が必要になるなど、工程が煩雑で、収率も低くなる。その結果、そのようなポリアルキレングリコールエーテルは、工業的規模での実施に適さない。
【００５８】
前記特開平９－３２８４８１号公報（米国特許第５，８３０，９９１号）には、極性有機溶媒の具体例として、ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル（分子量３１０）が挙げられているが、このものは、実際的には、対応する分子量範囲のポリエチレングリコールジメチルエーテルから精製分離する必要がある。しかし、ヘキサエチレングリコールジメチルエーテルの原料として適当な市販のポリエチレングリコールジメチルエーテル（平均分子量２５０程度）は、重合度分布が主成分のみでも４～８と広く、重合度６の目的物質は、原料中、質量比で２０～３０質量％程度しか存在しない。
【００５９】
前記式（１）において、X^1は、炭化水素基であり、その具体例としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。
【００６０】
ポリアルキレングリコールエーテルの両末端のエーテル基（X^1及びＹ）の炭素数の合計が２１を超える場合には、極性が低下するため、解重合反応時、脂肪族ポリエステルと均一な融液相を形成することが難しくなる。ポリアルキレングリコール化合物であっても、末端にエーテル基を有さず、末端が水酸基やエステル基などである場合、そのような化合物を極性有機溶媒として使用すると、解重合反応中に熱分解を起こしやすく、コスト高の原因となる。
【００６１】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、両末端のエーテル基（X^1及びＹ）がいずれもアルキル基であり、かつ、両末端のエーテル基に含まれるアルキル基の炭素数の合計

が好ましくは３～２１、より好ましくは６～２０の範囲にあることが望ましい。このようなアルキル基の例としては、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキル基の炭素数の合計が２１を超えると、ポリアルキレングリコールエーテルの分子量が４５０を超えやすくなり、解重合時にグリコリドなどの環状エステルと共留出しにくくなる。

【００６２】

ポリアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルが好ましく、その中でも、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、及びテトラエチレングリコールジアルキルエーテルがより好ましい。

【００６３】

ポリアルキレングリコールエーテル(B)の両末端のエーテル基のアルキル基としては、ジブチル、ジヘキシル、ジオクチルなどのように、同じ炭素数のアルキル基を用いることができるが、必ずしも同じ炭素数である必要はなく、例えば、プロピル基とラウリル基、ヘキシル基とヘプチル基、ブチル基とオクチル基などのような異種のアルキル基同士の組み合わせでもよい。

【００６４】

式（１）において、Ｙがアリール基である場合、その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、置換フェニル基、置換ナフチル基などが挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素など）が好ましい。置換フェニル基の場合、置換基の数は、通常１～５、好ましくは１～３である。置換基が複数ある場合、それぞれ同一または異なっていてもよい。置換基は、ポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点と極性を調整する役割を果す。

【００６５】

ポリアルキレングリコールエーテルの性質は、式（１）中のアルキレンオキシ単位（－Ｒ^{1}－Ｏ－）の繰り返し数ｐによっても変化する。本発明では、繰り返し数ｐが２～８、好ましくは２～５のポリアルキレングリコールエーテル(B)を用いる。この繰り返し数ｐが大きくなると、重付加反応による合成時に重合度分布が広くなりやすく、同一繰り返し単位数のポリアルキレングリコールエーテルの単離が困難となる。特に、繰り返し単位数ｐが８を超えると、高分子量物のため蒸留による単離も難しくなり、収率も低下してしまう。

【００６６】

アルキレンオキシ単位（－Ｒ^{1}－Ｏ－）は、Ｒ^{1}がメチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基であれば、特に限定されるものではないが、その具体例としては、Ｒ^{1}の炭素数が２のエチレンオキシ単位からなるポリエチレングリコールエーテル、Ｒ^{1}の炭素数が３のプロピレンオキシ単位からなるポリプロピレングリコールエーテル、Ｒ^{1}の炭素数が４のブチレンオキシ単位からなるポリブチレングリコールエーテルが挙げられる。これらの中でも、原料が入手しやすく、また、合成しやすい点で、ポリエチレングリコールエーテルが特に好ましい。

【００６７】

アルキレンオキシ単位（－Ｒ^{1}－Ｏ－）の繰り返し数ｐが２以上の場合には、複数のＲ^{1}がそれぞれ同一であっても、異なっていてもよい。複数のＲ^{1}が異なるものとしては、例えば、酸化エチレンと酸化プロピレンを混合して反応させることにより得られるエチレンオキシ単位とプロピレンオキシ単位とを含むものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【００６８】

このようなポリアルキレングリコールエーテル(B)としては、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジオクチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジ

ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジオクチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジオクチルエーテル、ジエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルオクチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールブチルオクチルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールブチルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル；該ポリエチレングリコールジアルキルエーテルにおいて、エチレンオキシ単位に代えて、プロピレンオキシ単位またはブチレンオキシ単位を含むポリプロピレングリコールジアルキルエーテルやポリブチレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル；ジエチレングリコールブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、ジエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールブチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、トリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールブチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、またはこれらの化合物のフェニル基の少なくとも１つの水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されたポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル；該ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテルにおいて、エチレンオキシ単位に代えて、プロピレンオキシ単位またはブチレンオキシ単位を含むポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテルやポリブチレングリコールアルキルアリールエーテル等のポリアルキレングリコールアルキルアリールエーテル；ジエチレングリコールジフェニルエーテル、トリエチレングリコールジフェニルエーテル、テトラエチレングリコールジフェニルエーテル、またはこれらの化合物のフェニル基の少なくとも１つの水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換された化合物等のポリエチレングリコールジアリールエーテル；前記ポリエチレングリコールジアリールエーテルにおいて、エチレンオキシ単位に代えて、プロピレンオキシ単位またはブチレンオキシ単位を含むポリプロピレングリコールジアリールエーテルやポリブチレングリコールジアリールエーテル等のポリアルキレングリコールジアリールエーテル；等が挙げられる。

【００６９】

本発明で用いるポリアルキレングリコールエーテル(B)は、以下のような特徴を有することが好ましい。

【００７０】

ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、解重合反応の実施後に反応液中に残存する量と留出液からの回収される量の合計量の仕込み量に対する割合（即ち、回収率）が好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上であることが望ましい。ポリアルキレングリコールエーテル(B)の回収率が低すぎると、コストを低減することが困難になる。また、不純物を含むポリアルキレングリコールエーテルを精製するためのコストが大きくなる。

【００７１】

本発明で用いるポリアルキレングリコールエーテル(B)は、２５℃におけるグリコリドなどの環状エステルの溶解度が０．１％以上であることが好ましい。多くの場合、環状エステルの溶解度が０．１～１０％の範囲にあるポリアルキレングリコールエーテル(B)が好ましい。ここで、２５℃における環状エステルの溶解度とは、２５℃のポリアルキレングリコールエーテル(B)にグリコリドなどの環状エステルが飽和状態になるまで溶解させたときのポリアルキレングリコールエーテル(B)の容積Ａ（ｍｌ）に対する環状エステルの質量Ｂ（ｇ）の百分率で示される。すなわち、溶解度は、下式で示される。

溶解度（％）＝（Ｂ／Ａ）×１００

【００７２】

溶解度が低すぎると、ポリアルキレングリコールエーテル(B)と共に留出したグリコリドなどの環状エステルが析出して、回収ラインの閉塞などを起こしやすくなるので好ましくない。溶解度が高すぎると、解重合反応で得られた共留出液から環状エステルを回収するために、例えば、０℃以下の温度に冷却したり、非溶媒を加えたりして、環状エステルを単離する必要が生じる。低温に冷却するには、工業的規模では多大なエネルギーが必要となる。非溶媒の添加は、ポリアルキレングリコールエーテル(B)の回収・再利用に際して、非溶媒の分離が必要となり、工程数及び設備がともに増えるため、工業的実施に不利である。

【００７３】

ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、例えば、アルキレンオキサイドをアルコールに付加させて得たアルキレングリコールモノエーテルや重付加させて得たポリアルキレングリコールモノエーテルの末端ヒドロキシ基をエーテル化することにより製造することができる。エーテル化の方法は、公知であり、特に制限されないが、一般的には、ポリアルキレングリコールモノエーテルを、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの存在下、ハロゲン化アルキルと反応させる方法；その際にヨウ化ナトリウムを共存させる方法；ハロゲン化アルキル（即ち、アルキル化剤）の代わりに、塩基性化合物の存在下、スルホン酸クロリド（例えば、トシルクロリド、メシルクロリド等）を用いてアルコールをスルホン酸エステル化したものをアルキル化剤として用いる方法；などが挙げられる。

【００７４】

３．可溶化剤(C)

本発明においては、ポリアルキレングリコールエーテル(B)に対するグリコール酸オリゴマーやポリグリコリドなどの脂肪族ポリエステルの溶解特性（溶解度及び／または溶解速度）を改善するために、可溶化剤を用いることができる。

【００７５】

本発明で用いる可溶化剤は、次のような要件のいずれか１つ以上を満たす化合物であることが好ましい。

【００７６】

(i) 非塩基性化合物であること。アミン、ピリジン、キノリンなどの塩基性化合物は、脂肪族ポリエステルや生成する環状エステルと反応するおそれがあるため、好ましくない。

【００７７】

(ii)ポリアルキレングリコールエーテル(B)に相溶性または可溶性の化合物であること。ポリアルキレングリコールエーテル(B)に相溶性または可溶性の化合物であれば、常温で液体でも固体でもよい。

【００７８】

(iii)沸点が１８０℃以上、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２３０℃以上、特に好ましくは２５０℃以上の化合物であること。特に、解重合反応に使用するポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点よりも高沸点の化合物を可溶化剤として使用すると、グリコリドなどの環状エステルの留出時に、環状エステル及びポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出しないか、あるいは留出量が極めて少なくなるので、好ましい。多くの場合、沸点が４５０℃以上の化合物を可溶化剤として使用することにより、良好な結果を得ることができる。ただし、解重合に使用するポリアルキレングリコールエーテル(B)の沸点より低沸点の化合物であっても、アルコール類などは、可溶化剤として好適に使用することができる。

【００７９】

(iv)例えば、ＯＨ基、ＣＯＯＨ基、ＣＯＮＨ基などの官能基を有する化合物であること。

【００８０】

(ｖ) ポリアルキレングリコールエーテル(B)よりも脂肪族ポリエステル(A)との親和性が高いこと。可溶化剤と脂肪族ポリエステル(A)との親和性は、ａ）脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)との混合物を２３０℃～２８０℃に加熱して均

一な溶液相を形成させ、b）そこに、脂肪族ポリエステル(A)を更に添加して、その濃度を混合物が均一溶液相を形成しなくなるまで高め、ｃ）そこに可溶化剤を加えて、再び均一溶液相を形成するか否かを目視により観察することにより確認することができる。

【００８１】

本発明で使用することができる可溶化剤の具体例としては、一価または二価以上の多価アルコール類（部分エステル化物及び部分エーテル化物を含む）、フェノール類、一価または二価以上の多価脂肪族カルボン酸類、脂肪族カルボン酸とアミンとの脂肪族アミド類、脂肪族イミド類、分子量が４５０を越えるポリアルキレングリコールエーテルなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００８２】

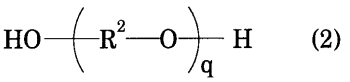
これらの中でも、一価または多価アルコール類は、可溶化剤として特に効果的である。アルコール類としては、沸点が１８０℃以上、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２３０℃以上、特に好ましくは２５０℃以上の一価または多価アルコール類を挙げることができる。より具体的に、アルコール類としては、デカノール、トリデカノール、デカンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族アルコール；クレゾール、クロロフェノール、ナフチルアルコールなどの芳香族アルコール；ポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。

【００８３】

ポリアルキレングリコールとしては、式（２）

【００８４】

【化１１】



【００８５】

（式中、R^2は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、ｑは、１以上の整数を表わし、ｑが２以上の場合、複数のR^2は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

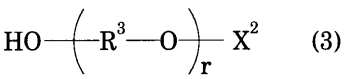
で示されるポリアルキレングリコールが好ましい。ポリアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００８６】

ポリアルキレングリコールモノエーテルとしては、式（３）

【００８７】

【化１２】



【００８８】

（式中、R^3は、メチレン基または炭素数２～８の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表わし、X^2は、炭化水素基を表わし、ｒは、１以上の整数を表わし、ｒが２以上の場合、複数のR^3は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

で表わされるポリアルキレングリコールモノエーテルが好ましい。ポリアルキレングリコールモノエーテルの具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルなどのポリエチレングリコールモノエーテル；該ポリエチレングリコール

モノエーテルにおいて、エチレンオキシ基をプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基に代えたポリプロピレングリコールモノエーテルやポリブチレングリコールモノエーテルなどのポリアルキレングリコールモノエーテル；などが挙げられる。ポリエチレングリコールモノエーテルは、そのエーテル基として炭素数１～１８のアルキル基を有するものが好ましく、炭素数６～１８のアルキル基を有するものがより好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００８９】

可溶化剤として、ポリアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールモノエーテルを用いると、これらの化合物が高沸点であるため、留出することが殆どない。しかも、ポリアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールモノエーテルは、脂肪族ポリエステルの溶解性が高いので、これらを可溶化剤として用いると、脂肪族ポリエステルの解重合反応が迅速に進む。また、可溶化剤としてポリアルキレングリコールモノエーテルを使用すると、缶壁（反応容器内壁）のクリーニング効果が特に優れる。

【００９０】

本発明においては、解重合反応の極性有機溶媒として用いるポリアルキレングリコールエーテル(B)よりも、脂肪族ポリエステルとの親和性が高く、高分子量かつ高沸点のポリアルキレングリコールエーテルを可溶化剤として使用することができる。可溶化剤として好適なポリアルキレングリコールエーテルの具体例としては、ポリエチレングリコールジメチルエーテル＃５００（平均分子量５００）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル＃２０００（平均分子量２０００）などが挙げられる。可溶化剤としてのポリアルキレングリコールエーテルは、分子量が４５０を超えるものである。分子量が低いと、解重合反応時に環状エステルとともに留出し、解重合反応系での脂肪族ポリエステルの溶解性を維持する可溶化剤としての機能が果たせなくなる。

【００９１】

可溶化剤の作用は、未だ充分に明らかではないが、脂肪族ポリエステルの末端と作用して脂肪族ポリエステルを溶けやすいものに変える作用、脂肪族ポリエステルの分子鎖の中間に作用して分子鎖を切断し、分子量を調整して脂肪族ポリエステルを溶けやすいものに変える作用、溶媒系全体の極性を変えて親水性を高め、脂肪族ポリエステルの溶解性を高める作用、脂肪族ポリエステルを乳化分散させる作用、あるいはこれらの複合作用などの作用を行うものと推定される。

【００９２】

可溶化剤を使用する場合には、脂肪族ポリエステル１００重量部に対して、通常０．１～５００重量部、好ましくは１～３００重量部の割合で使用される。可溶化剤の使用割合が少なすぎると、可溶化剤による可溶性向上効果が充分に得られない。可溶化剤の使用割合が多すぎると、可溶化剤の回収にコストがかかり、経済的ではない。

【００９３】

４．触媒(D)

本発明の環状エステルの製造方法では、脂肪族ポリエステルがポリアルキレングリコールエーテル(B)に溶解して、その表面積が極度に広がるために、解重合によるグリコリドなどの環状エステルの発生速度または揮発速度が大きい。したがって、一般に、解重合のための触媒（例えば、錫化合物、アンチモン化合物等）を用いる必要はない。熱安定性に優れたポリアルキレングリコールエーテル(B)を用いている本発明の製造方法において、触媒は、むしろ有害になるおそれもある。しかし、本発明の「溶液相解重合法」を本質的に損なわない範囲において、触媒を使用することもできる。

【００９４】

５．環状エステルの製造方法

本発明の環状エステルの製造方法は、以下の工程を含んでいる。

【００９５】

（Ｉ）脂肪族ポリエステル(A)と、前記式（１）で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む

混合物を、常圧下または減圧下に、該脂肪族ポリエステル(A)の解重合が起こる温度に加熱する工程。

【００９６】

（II）該脂肪族ポリエステル(A)の融液相と該ポリアルキレングリコールエーテル(B)からなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とする工程。

【００９７】

（III）該溶液状態で加熱を継続することにより、解重合により生成した環状エステルを該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させる工程。

【００９８】

（IV）留出物から環状エステルを回収する工程。

【００９９】

本発明の環状エステルの製造方法は、脂肪族ポリエステルの解重合を溶液相の状態で行う点に最大の特徴を有する。解重合反応は、通常、２００℃以上の温度で行うが、脂肪族ポリエステルの大半が溶媒に溶解しないで融液相を形成する場合には、環状エステルが留出しにくく、しかも融液相が重質物化しやすい。脂肪族ポリエステルの大半を溶液相の状態で加熱することにより、環状エステルの発生及び揮発速度が飛躍的に大きくなる。

【０１００】

具体的には、前記工程(I)において、先ず、脂肪族ポリエステル(A)を融液状態で、あるいは固体状態で必要であれば適当な粒度に粉砕してから反応容器に投入し、ポリアルキレングリコールエーテル(B)と混合する。脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物は、通常、２００℃以上の温度に加熱することにより、脂肪族ポリエステルの全部もしくは大半がポリアルキレングリコールエーテル(B)に溶けて実質的に均一な液相（溶液状態）を形成する。脂肪族ポリエステルの融解及び溶解の操作は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。脂肪族ポリエステル(A)が高分子量であるなどのために、ポリアルキレングリコールエーテル(B)に対する溶解度が低い場合には、可溶化剤(C)を加える。

【０１０１】

前記工程(II)では、脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)との均一な液相を形成することが好ましいが、脂肪族ポリエステル融液相の残存率が０．５以下であれば脂肪族ポリエステル融液相が共存してもよい。ここで、「融液相の残存率」とは、流動パラフィンのように脂肪族ポリエステルに対して実質的に溶解力のない溶媒中に脂肪族ポリエステルＦ（ｇ）を加えて解重合が起こる温度に加熱した際に形成される脂肪族ポリエステル融液相の容積がａ（ｍｌ）、実際に使用する溶媒中で脂肪族ポリエステルＦ（ｇ）を解重合が起こる温度に加熱して形成される脂肪族ポリエステル融液相の容積がｂ（ｍｌ）である場合に、ｂ／ａの比率を表す。溶媒としては、ポリアルキレングリコールエーテル(B)を単独で使用するか、あるいはポリアルキレングリコールエーテル(B)と可溶化剤(C)とを併用する。脂肪族ポリエステル融液相の残存率は、好ましくは０．３以下、より好ましくは０．１以下、最も好ましくは実質的にゼロの場合である。

【０１０２】

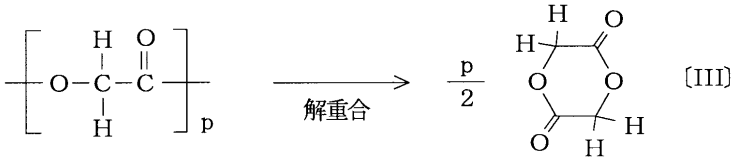
前記工程(III)では、脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)とが実質的に均一な液相を形成している状態で加熱を継続して脂肪族ポリエステル(A)を解重合させ、生成したグリコリドなどの環状エステルをポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させる。

【０１０３】

解重合は、ポリグリコール酸（ポリグリコリド）を例にとると、基本的には以下の反応式〔III〕

【０１０４】

【化１３】



【０１０５】
で示される反応である。
【０１０６】
解重合のための加熱温度は、脂肪族ポリエステルの解重合が起こる温度以上であり、通常、２００℃以上の温度である。加熱温度は、通常２００～３２０℃、好ましくは２１０～３１０℃、より好ましくは２２０～３００℃、特に好ましくは２３０～２９０℃の範囲である。
【０１０７】
加熱により、脂肪族ポリエステルの解重合反応が起こり、グリコリド（大気圧下での沸点：２４０～２４１℃）などの環状エステルが溶媒とともに留出する。環状エステルの留出に際し、溶媒が一緒に留出しない場合は、留出ライン内壁に環状エステルが析出して付着しやすい。
【０１０８】
脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)、及び必要に応じて可溶化剤(C)を含む混合液を加熱して実質的に均一な液相を形成させる温度と、解重合反応により環状エステルをポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させる温度とは、必ずしも同じである必要はない。いずれの工程の加熱も、常圧下または減圧下に行うことができる。好ましくは、脂肪族ポリエステル(A)とポリアルキレングリコールエーテル(B)、及び必要に応じて添加される可溶化剤(C)を含む混合液を加熱して実施的に均一な液相を形成させる工程(I)及び(II)を常圧で行い、次いで、工程(III)では、減圧下で加熱して環状エステルをポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させる。解重合反応は、可逆反応であるためグリコリドなどの環状エステルを液相から留去することにより、脂肪族ポリエステルの解重合反応が効率的に進行する。
【０１０９】
解重合反応時の加熱は、常圧下または減圧下に行うが、０．１～９０ｋＰａの減圧下に行うことが好ましい。圧力が低い程、解重合反応温度が下がり、溶媒の回収率が高くなる。圧力は、好ましくは１～５０ｋＰａ、より好ましくは３～３０ｋＰａ、特に好ましくは５～２０ｋＰａである。
【０１１０】
ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、脂肪族ポリエステル１００重量部に対して、通常３０～５００重量部、好ましくは５０～２００重量部の割合で使用する。ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、反応系内の混合物が実質的に均一な液相を形成する範囲内で解重合反応途中に連続的または分割的に追加してもよい。また、より均一な液相を形成するために、混合物中に可溶化剤を添加してもよく、また、可溶化剤も、解重合反応中に連続的もしくは分割的に追加してもよい。
【０１１１】
工程(IV)において、留出物中に含まれるグリコリドなどの環状エステルは、留出物を冷却し、必要に応じて環状エステルの非溶媒を添加することにより、容易に分離回収することができる。
【０１１２】
回収した環状エステルは、必要に応じて、再結晶などにより精製を行うことができる。あるいは、後述の粗環状エステルの精製法によっても、環状エステルを精製することができる。一方、環状エステルを除いた母液は、ポリアルキレングリコールエーテル(B)を含むが、これは熱安定性に優れているため、ほぼ全量を精製等の工程を経ることなく再利用することができる。ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、活性炭等で吸着させて精

製したり、あるいは蒸留等により精製してから再利用してもよい。

【０１１３】

このように、本発明に使用するポリアルキレングリコールエーテル(B)は、解重合反応において化学的にも熱的にも安定であり、再利用する際に、追加する新たなポリアルキレングリコールエーテル(B)は、極少量ですむ。

【０１１４】

本発明では、使用する極性有機溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)が熱安定性に優れているため、前記工程(IV)において、留出物を液状のままで相分離させて、環状エステル相を分離・回収するとともに、ポリアルキレングリコールエーテル(B)相を解重合反応系に循環することができる。

【０１１５】

具体的には、留出物を冷却器（コンデンサー）で冷却して、グリコリドなどの環状エステルと溶媒とを液状のままで相分離させる。留出物を相分離させると、通常、下層に環状エステル相ができ、上層は溶媒相となる。下層の環状エステル相は、液状のままで分離回収することができる。液状で環状エステルと溶媒とを相分離させるには、冷却温度を通常８５～１８０℃、好ましくは８５～１５０℃、より好ましくは８５～１２０℃に制御する。冷却温度が高すぎると、分離操作の間に環状エステル相において開環反応や重合反応などの副反応が生成しやすくなる。冷却温度が低すぎると、液状のままで相分離させることが困難になる。

【０１１６】

コンデンサーにより留出物の温度制御を行いながら解重合反応を継続すると、溶媒と共に留出した環状エステルが上層の溶媒相を液滴となって通過し、下層の環状エステル相へと凝縮する。

【０１１７】

このような相分離を行うには、ポリアルキレングリコールエーテル(B)として、両末端のエーテル基がいずれもアルキル基であり、かつ、そのアルキル基の炭素数の合計が３～２１であるものが好ましい。このような溶媒は、前記冷却温度において、グリコリドなどの環状エステルと相分離しやすい。

【０１１８】

分離した環状エステル相は、さらに冷却して回収され、必要に応じて精製処理される。この方法によれば、回収した環状エステルから大量の溶媒を分離する必要がなくなり、溶媒と環状エステルとの分離操作が簡単になる。

【０１１９】

また、この方法において、相分離させた留出物からポリアルキレングリコールエーテル(B)相を分離して、解重合反応系に戻すことができる。この方法によれば、大量の溶媒を回収する必要がなくなり、さらには、反応容器の容積で決定される量を超える溶媒を用意する必要がなくなる。したがって、この方法では、溶媒の損失を最小限に抑制することができる。

【０１２０】

脂肪族ポリエステル(A)が重量平均分子量が１０，０００～１，０００，０００の高分子量ポリマーである場合、解重合反応の溶媒として、ポリアルキレングリコールエーテル(B)と可溶化剤のアルコール類とを併用することが好ましい。また、解重合反応は、減圧下に行うことが好ましい。

【０１２１】

具体的には、高分子量の脂肪族ポリエステル(A)を解重合して環状エステルを製造する方法において、

（ｉ）高分子量の脂肪族ポリエステル(A)と、前記式（１）で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)と、可溶化剤(C)として沸点が１８０℃以上の一価または二価以上の多価アルコールとを含む混合物を、常圧下または減圧下に、高分子量の脂肪族ポリエステル(A)の解重合が起

こる温度に加熱し、
（ii）高分子量の脂肪族ポリエステル(A)の融液相とポリアルキレングリコールエーテル(B)と可溶化剤(C)とからなる液相とが実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、
（iii）減圧下に、溶液状態で加熱を継続することにより、解重合により生成した環状エステルをポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、
(iv）留出物から環状エステルを回収する
ことを特徴とする環状エステルの製造方法である。

【０１２２】

本発明の環状エステルの製造方法によれば、加熱時及び解重合時に脂肪族ポリエステルの重質化物が殆ど生成しないので、反応容器内のクリーニングの手間を省くことができる。また、仮に何らかのトラブル等により反応容器内に重質化物が付着した場合は、ポリアルキレングリコールエーテル(B)と可溶化剤(C)とを反応容器に入れて加熱することにより、容易にクリーニングすることができる。

【０１２３】

環状エステルを分離した母液に、二種類以上の溶媒や可溶化剤が含まれている場合は、この分離した母液を精製せずにそのままリサイクルして使用したり、活性炭等で吸着精製してリサイクル使用したり、あるいは単蒸留もしくは分留して、再び溶媒及び／または可溶化剤としてリサイクル使用することができる。可溶化剤は、重質化物の溶解に効果があるので、可溶化剤を用いた解重合の場合は、反応容器内のクリーニングを省略もしくは低減できる。

【０１２４】

６．粗環状エステルの精製方法

本発明の「溶液相解重合法」は、粗グリコリドなどの粗環状エステルの精製方法にも適用することができる。

【０１２５】

すなわち、本発明によれば、粗環状エステル(A')と前記式（１）で表わされ、かつ、２３０～４５０℃の沸点と１５０～４５０の分子量を有するポリアルキレングリコールエーテル(B)とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、加熱して、各成分の相分離がない実質的に均一な相を形成した溶液状態とし、該溶液状態で加熱を継続することにより、環状エステル(A)を該ポリアルキレングリコールエーテル(B)とともに留出させ、留出物から環状エステル(A)を回収する粗環状エステルの精製方法が提供される。

【０１２６】

この場合、環状エステルは、開環重合を起こすことなく、溶媒とともに留出する。留出物を冷却し、必要に応じて更に環状エステルの非溶媒を添加して、環状エステルを分離などの方法で精製することができる。留出物を冷却器で冷却して、液状のままで相分離させ、環状エステル層とポリアルキレングリコールエーテル(B)層とをそれぞれ分離して回収することもできる。

【０１２７】

母液中の溶媒は化学的、熱的に安定なため、再利用する際、追加する新たなポリアルキレングリコールエーテル(B)は、極少量ですむ。本発明の環状エステルの精製方法は、従来の昇華法などの精製方法とは異なり、スケールアップが容易であり、大量の環状エステルを工業的に精製することができる。

【０１２８】

７．作用

本発明の環状エステルの製造方法は、いわば「溶液相解重合法」とも言うべき方法である。この製造方法によれば、以下のような理由により、効率よく環状エステルを製造することができる。

【０１２９】

１．脂肪族ポリエステルを溶液相、好ましくは均一溶液相で解重合を起こさせることによって、その表面積が飛躍的に拡大され、脂肪族ポリエステル表面から発生、揮発する環状

エステルの生成速度が飛躍的に大きくなる。

【０１３０】

２．脂肪族ポリエステル同士の接触が溶媒の希釈効果によって抑制されるために、加熱時における脂肪族ポリエステルの重縮合反応の進行が抑制され、また、重質化物の生成量が極度に低減する。したがって、環状エステルの収率が向上し、反応容器内のクリーニングの手間も殆ど省くことができる。

【０１３１】

３．環状エステルは、ポリアルキレングリコールエーテル(B)の留出温度で生成し、溶媒とともに留出するため、留出ラインには殆ど蓄積せず、従って、ラインの閉塞が防止され、また、ライン内の蓄積物の回収という手間も殆ど省くことができる。

【０１３２】

４．通常の蒸留システムと類似のシステムを用いることでができるため、スケールアップが容易であり、工業的スケールでの量産化も容易である。

【０１３３】

５．さらに、ポリアルキレングリコールエーテル(B)は、解重合反応によって熱劣化を殆ど起こさず、したがって、解重合反応に使用した溶媒を再び解重合反応に用いることにより、新たに持ち込む溶媒量を極わずかにすることができる。したがって、環状エステルの大量生産を行う場合、溶媒コストを大幅に低減することができ、その結果、グリコリドなどの環状エステルを低コストで大量に生産することができる。

【実施例】

【０１３４】

以下に、参考例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下の例において、溶媒に対するグリコリド（環状エステル）の溶解度は、下記の方法により測定した。

【０１３５】

（１）溶解度

溶媒１０ｍｌを２５ｍｌ共栓付き試験管に入れ、それに飽和状態よりわずかに過剰になるようにグリコリドを加えて超音波を３０分照射した。照射後、２５℃にて一晩放置し、上清中のグリコリド含量をガスクロマトグラフィーで定量し、溶解量Ｂ（ｇ）を求め、以下の式により溶解度を算出した。

溶解度（％）＝（Ｂ／１０）×１００

【０１３６】

［参考例１］

グリコール酸オリゴマーの合成例

５リットルのオートクレーブに、グリコール酸〔和光純薬（株）製〕２５００ｇを仕込み、常圧で撹拌しながら１７０℃から２００℃まで２時間かけて昇温加熱し、生成水を留出させながら縮合反応を行った。次いで、缶内圧力を５．０ ｋＰａに減圧し、２００℃で２時間加熱して、未反応原料等の低沸分を留去し、グリコール酸オリゴマーを調製した。

【０１３７】

得られたグリコール酸オリゴマーの融点（Ｔｍ）は２０６℃であり、ΔＨｍｃは１０５Ｊ／ｇであった。Ｔｍは、ＤＳＣ（示差走査熱量計）を用い、不活性ガス雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で加熱したときの値であり、ΔＨｍｃは、その際に検出される融解エンタルピーである。

【０１３８】

［参考例２］

テトラエチレングリコールジブチルエーテル（ＴＥＧ－ＤＢ）の合成例

フラスコに、トルエン５００ｍｌ、ブトキシエタノール１１８．２ｇ、及びトリエチルアミン１０１．２ｇを加え、氷冷下、塩化メタンスルホニル１１５ｇを滴下した。析出したトリエチルアミン塩酸塩を除去した後、トリエチレングリコールブチルエーテル２０６

．３ｇを加えた。この混合物を滴下ロートに仕込み、６０％ＮａＨ４０ｇとトルエン２００ｍｌの６０～７０℃の混合液中に滴下した。反応液からテトラエチレングリコールジブチルエーテルを蒸留（沸点１４０～１４３℃、８０Ｐａ）により得た。この物質（以下、「ＴＥＧ－ＤＢ」と略記）の沸点を常圧に換算すると、おおよそ３４０℃である。また、この物質の２５℃でのグリコリドの溶解度は、４．６％であった。

【０１３９】

［参考例３］

ジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル（ＤＥＧ－ＢＣｌＰｈ）の合成例

フラスコに、エチレングリコールｎ－ブチルエーテル３３０．９ｇ、トリエチルアミン２０２．３ｇ、及びトルエン５００ｍｌを加え、氷冷撹拌し、そこに塩化メタンスルホニル２２９．１ｇを７～１０℃の温度を維持しながら４時間で滴下した。反応混合物を室温に戻して２時間後に反応終了とした。反応混合物に水を加えてトルエン相を抽出した。次いで、溶媒を留去してメシル化物４７４．７ｇを得た。

【０１４０】

上述のメシル化物４７０ｇ、２－クロロフェノール２６０ｇ、及びＮ－メチルピロリドン２０ｍｌの混合物に、ＮａＯＨ７８．２ｇ、水１１７ｇの混合物を半量ずつ２回に分けて加え、１００℃に加熱後、さらにＮａＯＨ１８．７ｇ、水５９ｇの混合物を加えて更に１時間反応を続けた。水洗後、トルエン相から目的物質であるジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル５１９．７ｇを蒸留（沸点１３９～１４４℃、７０Ｐａ）により得た。この物質（以下、「ＤＥＧ－ＢＣｌＰｈ」と略記）の沸点を常圧に換算すると、おおよそ３４５℃である。この物質の２５℃でのグリコリドの溶解度は、１．８％であった。

【０１４１】

［参考例４］

ジエチレングリコールジブチルエーテル（ＤＥＧ－ＤＢ）の合成例

６０％ＮａＨ１２０ｇ及び５００ｍｌトルエン中に、ブロモブタン３２９ｇと、ジエチレングリコールブチルエーテル４８６ｇを５０℃で滴下した。反応物からジエチレングリコールジブチルエーテル（以下、「ＤＥＧ－ＤＢ」と略記）を蒸留（沸点２５６℃、常圧）にて得た。また、この物質の２５℃でのグリコリドの溶解度は、１．８％であった。

【０１４２】

［参考例５］

トリエチレングリコールｎ－ブチルｎ－オクチルエーテル（ＴＥＧ－ＢＯ）の合成例

ブロモブタンをブロモｎ－オクタンに代え、ジエチレングリコールブチルエーテルをトリエチレングリコールｎ－ブチルエーテルに代えたこと以外は、参考例４と同様の操作により、トリエチレングリコールｎ－ブチルｎ－オクチルエーテル（以下、「ＴＥＧ－ＢＯ」と略記）を蒸留（沸点１４０～１４５℃、７０Ｐａ）にて得た。ＴＥＧ－ＢＯの沸点を常圧に換算すると、おおよそ３５０℃である。この物質の２５℃でのグリコリドの溶解度は、２．０％であった。

【０１４３】

［参考例６］

トリエチレングリコールブチルデシルエーテル（ＴＥＧ－ＢＤ）の合成例

ブロモオクタンをブロモデカンに代えたこと以外は、参考例５と同様の操作により、トリエチレングリコールブチルデシルエーテル（以下、「ＴＥＧ－ＢＤ」と略記）を蒸留（沸点１７０～１８０℃、７０Ｐａ）にて得た。ＴＥＧ－ＢＤの沸点を常圧に換算すると、おおよそ４００℃である。この物質の２５℃でのグリコリドの溶解度は、１．３％であった。

【０１４４】

これらの結果を表１にまとめて示す。

【０１４５】

【表１】

表１

参考例	X^1	Y	R^1	p	沸点(℃)	分子量	ｸﾞﾘｺﾘﾄﾞ溶解度(%)	ﾎﾟﾘｱﾙｷﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｴｰﾃﾙ略号
2	Bu	Bu	Ety	4	340	306	4.6	TEG-DB
3	Bu	2-ClPh	Ety	2	345	273	1.8	DEG-BClPh
4	Bu	Bu	Ety	2	256	218	1.8	DEG-DB
5	Bu	Oct	Ety	3	350	318	2.0	TEG-BO
6	Bu	Dec	Ety	3	400	347	1.3	TEG-BD

【０１４６】
（脚注）
Bu：ブチル基
2-ClPh：２－クロロフェニル基
Oct：オクチル基
Dec：デシル基
Ety：－CH_2CH_2－
【０１４７】
［実施例１］
参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例２で調製したテトラエチレングリコールジブチルエーテル（ＴＥＧ－ＤＢ）を２００ｇ加えた。窒素ガス雰囲気でグリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２８０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。加熱を続けながらフラスコ内を１０ｋＰａに減圧すると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、およそ４時間で終了した。
【０１４８】
共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは２６ｇであり（収率：６５％）、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）による純度（面積法）は９９．９８％と高純度であった。母液中及び反応液中のＴＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。
【０１４９】
［実施例２］
参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー２０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例３で調製したジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル（ＤＥＧ－ＢＣｌＰｈ）を１８０ｇ加えた。窒素ガス雰囲気でグリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２８０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒にほぼ均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら８ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、およそ４時間で終了した。
【０１５０】
共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは１２ｇであり（収率：６０％）、ＧＣによる純度（面積

法）は９９．９８％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＢＣｌＰｈをＧＣで定量すると１７３ｇ（残存率：９６％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１５１】

［実施例３］

参考例１で調製したグリコー酸オリゴマー２０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例４で調製したジエチレングリコールジブチルエーテル（ＤＥＧ－ＤＢ）２００ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒にほぼ均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら２０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、およそ４時間で終了した。

【０１５２】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後得られたグリコリドは１１ｇであり（収率：５５％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９６％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると、１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１５３】

［実施例４］

参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として参考例４で調製したジエチレングリコールジブチルエーテル（ＤＥＧ－ＤＢ）を２００ｇ加え、さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコールジメチルエーテル＃２０００（平均分子量２０００、メルク製）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。オリゴマーは溶媒に均一に溶解し、相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら２０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応はおよそ５時間で終了した。

【０１５４】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３２ｇであり（収率：８０％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９８％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると１９９ｇ（残存率：９９．５％）であり、溶媒の損失が殆ど無いことが確認された。

【０１５５】

［実施例５］

可溶化剤(C)をテトラエチレングリコール（分子量１９４、沸点３２７℃）１０ｇに代えたこと以外は、実施例４と同様にして解重合反応を行った。共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３０ｇであり（収率：７５％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９６％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると１９９ｇ（残存率：９９．５％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１５６】

［実施例６］

可溶化剤(C)をポリエチレングリコール＃６００（平均分子量６００）６０ｇに代えたこと以外は、実施例４と同様にして解重合反応を行った。共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３２ｇであり（収率：８０％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９８％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると１９９ｇ（残存率：９９．

５％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１５７】

［実施例７］

可溶化剤(C)をポリプロピレングリコール＃４００（平均分子量４００）４０ｇに代えたこと以外は、実施例４と同様にして解重合反応を行った。共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３３ｇであり（収率：８２．５％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９７％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると１９９ｇ（残存率：９９．５％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１５８】

［実施例８］

参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例５で調製したトリエチレングリコールブチルオクチルエーテル（ＴＥＧ－ＢＯ）を１００ｇ加え、さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコールモノメチルエーテル＃３５０（平均分子量３５０、アルドリッチ製）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら１０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。途中、ＴＥＧ－ＢＯを１００ｇ追加し、解重合反応は、およそ７時間で終了した。

【０１５９】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３２ｇであり（収率：８０％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９９％と高純度であった。母液中及び反応液中のＴＥＧ－ＢＯをＧＣで定量すると１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１６０】

［実施例９］

参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例６で調製したトリエチレングリコールブチルデシルエーテル（ＴＥＧ－ＢＤ）を８０ｇ加え、さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、商品名ニューコール１１０５、日本乳化剤株式会社製）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２８０℃に加熱した。オリゴマーは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら８ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。途中、ＴＥＧ－ＢＤを数回に分けて合わせて１００ｇ追加し、解重合反応は、およそ７時間で終了した。

【０１６１】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは３３ｇであり（収率：８２．５％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９９％と高純度であった。母液中及び反応液中のＴＥＧ－ＢＤをＧＣで定量すると１７５ｇ（残存率：９４％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。また、実施例１～８に比べて、反応容器には汚れが殆ど無く、クリーニングの必要はなかった。

【０１６２】

［比較例１］

参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、極性有機溶媒としてジ（２－メトキシエチル）フタレート（ＤＭＥＰ）１７０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の

混合物を２８０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら１３ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、およそ４時間で終了した。

【０１６３】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは２５ｇであり（収率：６２．５％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．８５％であった。母液中及び反応液中のＤＭＥＰをＧＣで定量すると、１２５ｇ（残存率：７３％）の存在が確認された。また、母液中に無水フタル酸及び２－メトキシエタノールの存在が確認された。

【０１６４】

実施例１～９及び比較例１の結果を表２にまとめて示す。

【０１６５】

【表２】

表２

例番号	溶媒			可溶化剤			溶解条件		解重合条件		グリコリド収率(%)	溶媒残存率(%)	融液相残存率
	種類[1]	沸点[2](℃)	量[3]	種類[1]	分子量	量[3]	温度(℃)	圧力	温度(℃)	圧力(kPa)			
実施例1	TEG-DB	340	500	－	－	－	280	常圧	280	10	65.0	99.0	0.2
実施例2	DEG-BC1Ph	345	900	－	－	－	280	常圧	280	8	60.0	96.0	0.3
実施例3	DEG-DB	256	1000	－	－	－	260	常圧	260	20	55.0	99.0	0.1
実施例4	DEG-DB	256	500	PEGDME	2000	125	260	常圧	260	20	80.0	99.5	0
実施例5	DEG-DB	256	500	TEG	194	25	260	常圧	260	20	75.0	99.5	0
実施例6	DEG-DB	256	500	PEG	600	150	260	常圧	260	20	80.0	99.5	0
実施例7	DEG-DB	256	500	PPG	400	100	260	常圧	260	20	82.5	99.5	0
実施例8	TEG-BO	350	500	PEGMME	350	125	260	常圧	260	10	80.0	99.0	0
実施例9	TEG-BD	400	450	PEGMLE	318	125	280	常圧	280	8	82.5	94.0	0
比較例1	DMEP	320	425	－	－	－	280	常圧	280	13	62.5	73.0	0

【０１６６】

（脚注）
１）溶媒の種類
TEG-DB：テトラエチレングリコールジブチルエーテル
DEG-BClPh：ジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル
DEG-DB：ジエチレングリコールジブチルエーテル
TEG-BO：トリエチレングリコールブチルオクチルエーテル
TEG-BD：トリエチレングリコールブチルデシルエーテル
DMEP：ジ（２－メトキシエチル）フタレート
可溶化剤の種類
PEGDME：ポリエチレングリコールジメチルエーテル
TEG：テトラエチレングリコール
PEG：ポリエチレングリコール
PPG：ポリプロピレングリコール
PEGMME：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル
PEGMLE：ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル
２）溶媒の沸点は、常圧における換算値である。
３）溶媒及び可溶化剤の量は、グリコール酸オリゴマー１００重量部に対する重量部に換算して示している。

【０１６７】
［実施例１０］
米国特許２，６６８，１６２号の実施例Ａ（Example A）に記載の方法に準じて、グリコール酸を縮合して得られたグリコール酸オリゴマー１００ｇを粉末に粉砕し、１ｇの三酸化アンチモンと混合した後、２７０～２８０℃に加熱し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧下の容器に１時間に２０ｇずつ５回に分けて混合物を投じた。黄色の留出物を冷却して８７ｇの粗グリコリドを得た。この粗グリコリド（ＧＣによる純度（面積法）９７％）４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例２で調製したテトラエチレングリコールジブチルエーテル（ＴＥＧ－ＤＢ）を２００ｇ加えた。窒素ガス雰囲気で粗グリコリドと溶媒の混合物を２５０℃に加熱した。粗グリコリドは、溶媒に均一に溶解し、相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら７ｋＰａの減圧下にすると、グリコリドと溶媒の共留出が始まった。共留出は、およそ４時間で終了した。

【０１６８】
共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後得られたグリコリドは３６ｇであり（収率：９０％）、ＧＣによる純度（面積法）は９９．９９％と高純度であった。母液中及び反応液中のＴＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると、１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１６９】
［比較例２］
実施例１０と同様にして調製した粗グリコリド（ＧＣによる純度（面積法）９７％）４０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、極性有機溶媒としてジ（２－メトキシエチル）フタレート（ＤＭＥＰ）１７０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気で粗グリコリドと溶媒の混合物を２５０℃に加熱した。粗グリコリドは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら７ｋＰａの減圧下にすると、グリコリドと溶媒の共留出が始まった。共留出はおよそ４時間で終了した。

【０１７０】
共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは、３２ｇであり（収率：８０％）、ＧＣによる純度（面積法）は、９９．９２％であった。母液中及び反応液中のＤＭＥＰをＧＣで定量すると、１４２ｇ（残存率：８４％）の存在が確認された。また、母液中に無水フタル酸及び２－

メトキシエタノールの存在が確認された。

【０１７１】

実施例１０及び比較例２の結果を表３に示す。

【０１７２】

【表３】

表３

例番号	溶媒			溶解条件		解重合条件		グリコリド収率（％）	溶媒残存率（％）
	種類[1)]	沸点[2)]（℃）	量[3)]	温度（℃）	圧力	温度（℃）	圧力（kPa）		
実施例10	TEG-DB	340	500	250	常圧	250	7	90	99
比較例2	DMEP	320	425	250	常圧	250	7	80	84

【０１７３】

（脚注）

１）溶媒の種類

TEG-DB：テトラエチレングリコールジブチルエーテル

DMEP：ジ（２－メトキシエチル）フタレート

２）溶媒の沸点は、常圧における換算値である。

３）溶媒及び可溶化剤の量は、グリコール酸オリゴマー１００重量部に対する重量部に換算して示している。

【０１７４】

［実施例１１］留出物の相分離

参考例１で調製したグリコール酸オリゴマー８０ｇを、９０℃の温水で保温したディーンスターク型のコンデンサー付き受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として参考例３で調製したジエチレングリコールブチル（２－クロロフェニル）エーテル（ＤＥＧ－ＢＣＩＰｈ）を２００ｇ加え、さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコール＃６００（平均分子量６００）６０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、グリコール酸オリゴマーと溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。グリコール酸オリゴマーは、溶媒に均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら１０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。

【０１７５】

留出物をコンデンサーにて冷却して、温度を１００℃に低下させたところ、２液に相分離した。上層が溶媒相で、下層がグリコリド相である。２液の相を形成後も解重合反応を続けると、コンデンサーで冷却されたグリコリドは、液滴となって溶媒相を通過し、下層のグリコリド相に凝縮されていくことが観察できた。上層の溶媒相を還流により反応系内に連続的に戻した。

【０１７６】

受器がグリコリド融液相でいっぱいになる直前に、反応系の圧力を一時的に常圧に戻し、受器の下部からグリコリド融液を抜き出し、再び圧力を元に戻して解重合反応を続けた。約３時間後、グリコリドの留出がほとんど見られなくなったことから反応を停止した。

【０１７７】

回収したグリコリド融液の量は、６４．５ｇであった。ＧＣ分析により０．３ｇのＤＥＧ－ＢＣＩＰｈがグリコリド融液中に存在した。グリコリド融液を冷却し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後、得られたグリコリドは、６４.２ｇであり（収率：８０％）、ＧＣによる純度（面積法）は、９９．９８％と高純度であった。グリコリド融液中及び反応液中のＤＥＧ－ＢＣＩＰｈをＧＣで定量すると、１９９ｇ（残存率：９９.５％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１７８】

［実施例１２］高分子量ポリグリコール酸の解重合

重量平均分子量２０万のポリグリコール酸の顆粒２０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例４で調製したジエチレングリコールジブチルエーテル（ＤＥＧ－ＤＢ）２００ｇを加えた。さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコール＃６００（平均分子量６００）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、ポリグリコール酸と溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。ポリグリコール酸は、溶媒にほぼ均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら２０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、おおよそ４時間で終了した。

【０１７９】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後得られたグリコリドは、１１ｇであり（収率：５５％）、ＧＣによる純度（面積法）は、９９．９６％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると、１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１８０】

［実施例１３］高分子量ポリグリコール酸の解重合

長さ３０ｃｍ、直径２ｃｍの円柱状ポリグリコール酸を１ｃｍ長さに切断し、２０ｇを冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例４で調製したジエチレングリコールジブチルエーテル（ＤＥＧ－ＤＢ）２００ｇを加えた。さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコール＃６００（平均分子量６００）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、ポリグリコール酸と溶媒の混合物を２６０℃に加熱した。３０分以内にポリグリコール酸は、溶媒にほぼ均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら２０ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりグリコリドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、おおよそ４時間で終了した。

【０１８１】

共留出終了後、留出液から析出しているグリコリドを分離し、酢酸エチルで再結晶した。乾燥後得られたグリコリドは、１０．５ｇであり（収率：５２．５％）、ＧＣによる純度（面積法）は、９９．９７％と高純度であった。母液中及び反応液中のＤＥＧ－ＤＢをＧＣで定量すると、１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【０１８２】

［実施例１４］ポリ乳酸の解重合

ポリ乳酸（重量平均分子量２０万、ＬＡＣＴＹ＃９４００、島津製作所製）のペレット２０ｇを、冷水で冷却した受器を連結した３００ｍｌフラスコに仕込み、溶媒のポリアルキレングリコールエーテル(B)として、参考例５で調製したトリエチレングリコールブチルオクチルエーテル（ＴＥＧ－ＢＯ）２００ｇを加えた。さらに可溶化剤(C)としてポリエチレングリコール＃４００（平均分子量４００）５０ｇを加えた。窒素ガス雰囲気下で、ポリ乳酸と溶媒の混合物を２３０℃に加熱した。ポリ乳酸は、溶媒にほぼ均一に溶解し、実質的に相分離していないことが目視により確認された。この混合物を加熱を続けながら４ｋＰａの減圧下にすると、解重合反応によりラクチドと溶媒の共留出が始まった。解重合反応は、おおよそ３時間で終了した。

【０１８３】

共留出終了後、留出液から析出しているラクチドを分離し、ジエチルエーテルで再結晶した。乾燥後得られたラクチドは、１３ｇであり（収率：６５％）、ＧＣによる純度（面積法）は、９９．９７％と高純度であった。母液中及び反応液中のＴＥＧ－ＢＯをＧＣで定量すると、１９８ｇ（残存率：９９％）であり、溶媒の損失が殆どないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【０１８４】

本発明によれば、オリゴマーなどの低分子量物から高分子量物までの脂肪族ポリエステルを効率的かつ経済的に解重合して、環状エステルを工業的に提供することができる。また、本発明によれば、粗環状エステルを効率的かつ経済的に精製する方法が提供される。

【０１８５】

特に、本発明の環状エステルの製造方法によれば、溶媒として特定のポリアルキレングリコールエーテルを用いて脂肪族ポリエステルを溶液相で解重合することにより、効率的かつ高純度で環状エステルを製造することができる。また、本発明の方法によれば、重質化物の生成量が極度に低く、環状エステルの収率が向上し、反応容器内のクリーニングの手間も殆ど省くことができる。

【０１８６】

環状エステルは、特定のポリアルキレングリコールエーテルの留出温度で生成し、かつ、該ポリアルキレングリコールエーテルと共に留出するため、留出ラインの閉塞が防止され、ライン内壁の蓄積物の回収が実質的に不要である。

【０１８７】

本発明の方法では、通常の蒸留システムと類似のシステムを用いることができるため、スケールアップが容易であり、工業的スケールでの量産化が容易である。溶媒として使用する特定のポリアルキレングリコールエーテルは、解重合反応によって熱劣化を殆ど起こさないので、僅かな量を補充することにより、解重合反応に再利用することができ、その結果、環状エステルを低コストで大量に生産することができる。

【０１８８】

また、本発明の方法によれば、高分子量の脂肪族ポリエステルなどの廃棄物や成形屑などをモノマーの環状エステルにまで変換してリサイクルすることができる。

【０１８９】

本発明の方法により得られる環状エステルは、生分解性ポリマー材料や医療用材料などとして好適な脂肪族ポリエステルの原料として用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　星　元
福島県いわき市錦町落合１６　呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
(72)発明者　砂川　和彦
福島県いわき市錦町落合１６　呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

審査官　三上　晶子

(56)参考文献　特開平０９－３２８４８１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１１９２６９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５３４２９６９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D317/00-325/00
CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)