

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3673883号
(P3673883)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.C1.⁷

F 1

C08G 63/78

C08G 63/78 Z B P

C08G 63/08

C08G 63/08 Z B P

// C08L 101/16

C08L 101/16

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-70981

(22) 出願日

平成9年3月25日(1997.3.25)

(65) 公開番号

特開平10-265555

(43) 公開日

平成10年10月6日(1998.10.6)

審査請求日

平成16年2月13日(2004.2.13)

(73) 特許権者 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 高橋 晓雄

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-10
1

審査官 森川 聰

(56) 参考文献 特開平08-157577 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.C1.⁷, DB名)

C08G 63/00- 63/91

(54) 【発明の名称】乳酸系ポリエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)と、エポキシド類(C)とを反応させて、酸価の低いポリエステル化合物(A')とした後、酸価の低いポリエステル化合物(A')とラクタイド(B)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエステル(E)の製造方法。

【請求項2】

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)の酸価が、5~100ミリ当量/kgであり、且つ、酸価の低いポリエステル化合物」(A')の酸価が、0.5~20ミリ当量/kgであることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法。

【請求項3】

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)が、酸無水物(D)によって分子量が増大されたポリエステル化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリエステルの製造方法。

【請求項4】

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)の重量平均分子量(Mw)が、10000~30000であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法。

【請求項5】

乳酸系ポリエステル(E)の重量平均分子量が、50000~70000であることを特徴とする請求項4に記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)と、エポキシド類(C)とを反応させて、酸価の低いポリエステル化合物(A')とした後、酸価の低いポリエステル化合物(A')とラクタイト(B)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエステル(E)の製造方法であり、耐熱性等の優れた物性を有する、高分子量の乳酸系ポリエステルを迅速に製造でき、且つ、得られた乳酸系ポリエステルが貯蔵安定性に優れる乳酸系ポリエステルの製造方法に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

生分解性プラスチックの開発は、ゴミ問題に対する一つの答えとして有望視されており、とくに中でもポリ乳酸-脂肪族ポリエステルブロック型コポリマーは、化学合成が可能なため比較的コストが安く、しかも脂肪族ポリエステルの量や種類を変えることにより物性が調節できるという特徴がある。これらの乳酸系ポリエステルでは、高分子量を有する乳酸系ポリエステルが、耐熱性や物性面から好ましいことから、効率的な高分子量含有乳酸系ポリエステルの製造方法が種々検討されている。

【0003】

しかしながら、従来のカルボン酸無水物存在下で脂肪族ポリエステルとラクタイトとを共重合させて乳酸系ポリエステルを得る方法では、まず脂肪族ポリエステルの分子量を上げる為に用いているカルボン酸無水物由来のカルボキシル基がラクタイトとの重合速度を落したり、得られたポリマー自身の加水分解を早めてしまうなどの問題があった。 20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、生分解性や耐熱性等の機械的物性に優れる高分子量の乳酸系ポリエステルを迅速に製造でき、且つ、得られた乳酸系ポリエステルが貯蔵安定性に優れる乳酸系ポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる課題を解決するために鋭意検討を行った結果、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)をエポキシド類(C)と反応させた後、ラクタイト(B)と反応させることによりラクタイト(B)の開環重合が速くなり、しかも生成した乳酸系ポリエステルの加水分解が抑制されることを見出し本発明を完成するに至った。 30

【0006】

即ち、本発明は、

(1) 末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)と、エポキシド類(C)とを反応させて、酸価の低いポリエステル化合物(A')とした後、酸価の低いポリエステル化合物(A')とラクタイト(B)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエステル(E)の製造方法、 40

【0007】

(2) 末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)の酸価が、5~100ミリ当量/ kg であり、且つ、酸価の低いポリエステル化合物」(A')の酸価が、0.5~20ミリ当量/ kg であることを特徴とする(1)に記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法、

【0008】

(3) 末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)が、酸無水物(D)によって分子量が増大されたポリエステル化合物であることを特徴とする(1)又 50

は(2)に記載の乳酸系ポリエステルの製造方法、

【0009】

(4) 末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)の重量平均分子量(M_w)が、10000～30000であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法、及び、

【0010】

(5) 乳酸系ポリエステル(E)の重量平均分子量が、50000～70000であることを特徴とする(4)に記載の乳酸系ポリエステル(E)の製造方法を含むものである。

【0011】

10

【発明の実施の形態】

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)としては、ジオールと、ジカルボン酸のみからなるポリエステル化合物でも、ジオールとジカルボン酸とそれらの一部を2モル%程度の多価アルコール及び/又は多価カルボン酸誘導体で置き換えたポリエステル化合物でも、またヒドロキシカルボン酸ユニットを持つものであっても本発明に用いることが出来る。

【0012】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物(A)の製造に用いられるジオール、ジカルボン酸は、そのカルボキシル基や水酸基以外の部分に、炭素-炭素結合以外の結合を持っているものも用いることが出来、その中には、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合等も含まれる。特にエーテル結合は、その含有量にもよるが、得られる乳酸系ポリエステルの耐熱性や機械的強度を向上させる上で、好ましい。

20

【0013】

なお、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合等の水素結合形成性の結合の存在は成型物の高温時における力学的強度や、フィルムやシートなどの成形性を良くするので好ましいが、生分解性はエステル結合に比して劣る傾向があり、目的とする乳酸系ポリエステルの用途に応じて、これらを選択すべきである。

【0014】

30

末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物」(A)の製造に用いられるジオールとしては、芳香族ジオールであっても脂肪族ジオールであっても良く、公知慣用のものが用いられる。具体例を挙げれば、例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール、

【0015】

40

トリデカンジオール、テトラデカンジオール、ペンタデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ヘptaデカンジオール、オクタデカンジオール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、

【0016】

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、ヒドロキノン、2,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、ポリテトラメチレンギリコール、ポリ(1,2-ブチレンギリコール)、ポリエチレンギリコール-ポリプロピレンギリコール共重合体、シクロヘキサンジメタノール等を例示することが出来るが、特に安価で良好な生分解性が期待される、炭素数1から8までの脂肪族ジオール、又はその混合物が望ましい。

50

【0017】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）の製造に用いられるポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が例示できる。

【0018】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）の製造に用いられるジカルボン酸としては、公知慣用の炭酸、亜酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,5-ジカルボキシペンタン、1,6-ジカルボキシヘキサン、1,7-ジカルボキシヘプタン、1,8-ジカルボキシオクタン、1,9-ジカルボキシノナン、10

【0019】

1,10-ジカルボキシデカン、1,11-ジカルボキシウンデカン、1,12-ジカルボキシドデカン、1,13-ジカルボキシトリデカン、1,14-ジカルボキシテトラデカン、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などをあげることが出来る。しかしながら本来の目的である生分解性及びポリマーの価格という観点から、炭素数4から12までの脂肪族ジカルボン酸またはその混合物を用いることが望ましい。20

【0020】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）の製造に用いられる多価カルボン酸としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、ブタンテトラカルボン酸等を挙げることが出来る。20

【0021】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）に含まれるヒドロキシカルボン酸ユニットとしては、マンデル酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシカプロン酸、3-ヒドロキシカプロン酸、4-ヒドロキシカプロン酸、5-ヒドロキシカプロン酸、30

【0022】

6-ヒドロキシカプロン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ安息香酸などをあげることが出来るが、部分的に、例えば、2重量%程度を多官能性のリンゴ酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等で置き換えたものを用いても良い。30

【0023】

また、酸無水物（D）としてはコハク酸無水物、グルタル酸無水物、フタル酸無水物のような二塩基酸の酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物のような多塩基酸の酸無水物、無水マレイン酸などの不飽和結合を持つカルボン酸無水物等を用いることが出来るが、特に好ましくは多塩基酸の無水物であるピロメリット酸無水物等の多塩基酸の無水物である。

【0024】

このように例示された成分を用いた、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）は、数平均分子量（M_nと以下略する）が5000以上、重量平均分子量（M_wと以下略する）が10000以上であることが好ましく、さらに好ましくはM_nが40000以上、M_wが80000以上である。40

このようなポリエステルを用いることによって力学的強度に優れた乳酸系ポリマーを製造することが出来る。

【0025】

一方、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）と反応させるエポキシド類（C）としては、単官能性のエポキシド化合物でも、2官能性以上のエポキシド化合物でも構わないが、望ましくは単官能性エポキシドであり、加水分解によって、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）に用いられているジオ-

ルに誘導されるエポキシドを用いることが望ましく、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ヘキセンオキサイド等を挙げることが出来る。

【0026】

余剰のエポキシド化合物（C）が容易に除去できて、臭気が残ったりしない点から炭素数6以下のエポキシド化合物を用いることが好ましい。また、添加量は、酸価に対して0.5～1.5倍程度が好ましく、それよりも多くしてもエポキシド化合物が無駄になるだけであり、それより少なくしても実効が小さくなる。

【0027】

エポキシド類（C）の添加方法としては、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）に滴下しても一度に加えても良い。一方、反応温度及び反応時間は、室温～約100度、3時間以下の反応時間で十分である。

【0028】

また、末端に部分的にカルボキシル基を有するポリエステル化合物（A）が固体であり、エポキシド化合物（C）を均一に混合させることが困難であると予想される場合には、溶媒を用いることも好ましい。その溶媒としては、沸点が概ね140度以下であり、活性水素を持たないものであることが特に好ましく、その例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、THF、ジオキサン、クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることが出来る。

【0029】

この溶媒を除去した後にラクタイド（B）と反応させても、除去せずにラクタイド（B）と反応させても構わない。また、エポキシド（C）を反応させる際には、エポキシドの反応速度を向上させる触媒を用いることも好ましく、通常知られている各種の4級ホスホニウム塩や、4級アンモニウム塩を用いることもできる。

【0030】

さらに、酸価の低いポリエステル化合物（A'）をラクタイド（B）と反応させる条件は通常の反応条件であり、好ましくは80から200度1～7時間反応させるのが好ましく、さらに好ましくは130～180度、2～5時間程度反応させるのが望ましい。

【0031】

また、酸価の低いポリエステル化合物（A'）とラクタイド（B）との反応には、通常の開環重合触媒が好適に用いることが出来、それらを例示すれば、オクタン酸スズ、塩化第一スズ、酢酸スズ、酸化第一スズ等のスズ触媒、酸価ゲルマニウムやテトラブトキシゲルマニウムなどのゲルマニウム系触媒、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシド等のチタン系触媒、テトラフェニルポルフィリナートアルミニウムや、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系触媒、三塩化イットリビウム、ランタントリイソプロポキシドなどのランタノイド系触媒等が挙げられる。

【0032】

また、これらの反応に用いられる反応装置は通常の攪拌羽根のついた反応槽、スタティックミキサー、押出機型反応装置など、反応系の粘度等の条件を考慮して工業生産に好適なものを用いて製造することが出来る。

【0033】

【実施例】

以下に本発明を、例を挙げて説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。これらの例に於いてM_nは数平均分子量、M_wは重量平均分子量を示し、単分散ポリスチレンを基準物質とし、THFを溶媒に用いてGPCで測定したものである。また酸価は京都電子製、電位差自動滴定装置AT-310Jを用いて、THFを溶媒に用い、KOH/メタノール溶液で滴定して求めた。また、以下では、簡単にミリ当量/kgをmeq/kgと表した。

10

20

30

40

50

【0034】

[実施例1]

ポリエチレンセバケート15.0kg ($M_n = 15200$ 、 $M_w = 22000$) に対してピロメリット酸二無水物45.02gを加え、240、3時間、0.2キロパスカルで減圧にした。生成した、末端に部分的にカルボキシル基を持つポリエステル化合物(A1)の酸価は80meq/kgであった。生成したポリマーをペレット化後、1kgを小分けし、これに対してトルエン1.5kgを加えて溶解させた後、プロピレンオキサイド5.8gを加えて攪拌羽根で攪拌しながらフラスコ中、室温で3時間反応させた。

【0035】

得られた酸価の低いポリエステル化合物(A'1)の酸価は10.1meq/kg、 $M_n = 17300$ 、 $M_w = 65000$ であった。生成した(A'1)を15.0g小分けし、34.3gのL-ラクタイド、0.7gのD-ラクタイドとを、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、170で7時間、共重合させた。得られた乳酸系ポリエステルは透明で弾性を持ち、 $M_n = 27500$ 、 $M_w = 78000$ であった。

【0036】

[実施例2]

ポリプロピレンセバケート15.3kg ($M_n = 25300$ 、 $M_w = 46000$) に対してピロメリット酸二無水物60.1gを加え、240、3時間、0.2キロパスカルで減圧にした。生成した末端に部分的にカルボキシル基を持つポリエステル化合物」(A2)の酸価は92meq/kgであった。これを1kg小分け後、プロピレンオキサイドを5.8g加えて、攪拌羽根で攪拌しながら、フラスコ中、室温で4時間反応させた。

【0037】

得られた酸価の低いポリエステル化合物」(A'2)の酸価は6.4meq/kg、 $M_n = 30000$ 、 $M_w = 72000$ であった。生成した(A'2)を15.0g小分けし、34.3gのL-ラクタイド、0.7gのD-ラクタイドとを、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、170で7時間、共重合させた。得られた乳酸系ポリエステルは透明で弾性を持ち、 $M_n = 45000$ 、 $M_w = 102000$ であった。

【0038】

[実施例3]

ポリエチレンセバケート-ポリヘキサメチレンセバケートランダム共重合体(1モル:1モル)15.0kg ($M_n = 22300$ 、 $M_w = 41000$) に対してピロメリット酸二無水物45.0gを加え、240、3時間、0.2キロパスカルで減圧にした。生成した末端に部分的にカルボキシル基を持つポリエステル化合物(A3)の酸価は53meq/kgであった。これを1kg小分け後、プロピレンオキサイドを5.8g加えて、攪拌羽根で攪拌しながら、フラスコ中、室温で4時間反応させた。

【0039】

得られた酸価の低いポリエステル化合物(A'3)の酸価は6.0meq/kg、 $M_n = 28000$ 、 $M_w = 71000$ であった。生成した(A'3)を15.0g小分けし、34.3gのL-ラクタイド、0.7gのD-ラクタイドとを、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、170で7時間、共重合させた。得られた乳酸系ポリエステルは透明で弾性を持ち、 $M_n = 41000$ 、 $M_w = 98000$ であった。

【0040】

[実施例4]

ポリプロピレンセバケート15.3kg ($M_n = 25300$ 、 $M_w = 46000$) に対してピロメリット酸二無水物25.0gを加え、240、3時間、0.2キロパスカルで減圧にした。生成した末端に部分的にカルボキシル基を持つポリエステル(A4)の酸価は47meq/kgであった。これを1kg小分け後、1-ヘキセンオキサイドを5.8g加えて、攪拌羽根で攪拌しながら、フラスコ中、室温で4時間反応させた。

【0041】

得られた酸価の低いポリエステル化合物(A'4)の酸価は6.4meq/kg、 $M_n = 50$

26000、M_wは57000であった。生成した(A'4)を15.0g小分けし、34.3gのL-ラクタイド、0.7gのD-ラクタイドとを、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、170°で7時間、共重合させた。得られた乳酸系ポリエステルは透明で弾性を持ち、M_n=27500、M_w=70000であった。

【0042】

[比較例1]

実施例1の途中で製造された化合物(A1)15gに対して、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、D-ラクタイド0.7g、L-ラクタイド34.3gとを共重合させた。得られたポリマーは透明で弾性を持ち、M_n=27000、M_w=78500であった。

10

【0043】

[比較例2]

実施例2の途中で製造された化合物(A2)15gに対して、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、D-ラクタイド0.7g、L-ラクタイド34.3gとを共重合させた。得られたポリマーは透明で弾性を持ち、M_n=44000、M_w=102000であった。

【0044】

[比較例3] 実施例3の途中で製造された化合物(A3)15gに対して、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、D-ラクタイド0.7g、L-ラクタイド34.3gとを共重合させた。得られたポリマーは透明で弾性を持ち、M_n=42000、M_w=98000であった。

20

【0045】

[比較例4] 実施例4の途中で製造された化合物(A4)15gに対して、トルエン15mlとオクタン酸スズ50mgの存在下、D-ラクタイド0.7g、L-ラクタイド34.3gとを共重合させた。得られたポリマーは透明で弾性を持ち、M_n=42000、M_w=98000であった。

【0046】

[実施例5]

実施例1から4で得た乳酸系ポリエステルを、乾燥機で90°、2時間真空乾燥してラクタイドを除き、170°、2分間、200kg/cm²の条件で厚さ200μmのシート状に成形し、それを温度35°、湿度80%の恒温恒湿機内で4週間保持した後の分子量を測定した。表1に、4週間後の乳酸系ポリエステルのM_wの元のM_wに対する保持率を示す。

30

【0047】

【表1】

実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
保持率	92.5%	96.3%	94.4%	93.7%

40

【0048】

[比較例5]

比較例1から4で得た乳酸系ポリエステルを90°で2時間真空乾燥してラクタイドを除き、170°、2分間、200kg/cm²の条件で厚さ200μmのシート状に成形し、それを温度35°、80%の恒温恒湿機内で、4週間保持した後の分子量を測定した。表2に4週間後の乳酸系ポリエステルのM_wの元のM_wに対する保持率を示す。

【0049】

50

【表2】

比較例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
保持率	74.6%	75.5%	70.1%	74.2%

[実施例6]

表3に実施例1～4の乳酸系ポリエステルを得る反応で、1時間毎に採取したサンプル中のラクタイド残存率を示した。ラクタイドのG P Cチャート面積から、ほぼ反応終了と見なせる残存ラクタイドが3%以下になるまでに要する時間はおよそ2～3時間程度であった。

【0050】

【表3】

反応時間	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
1時間	11.5%	9.1%	8.5%	9.5%
2時間	5.4%	3.1%	2.7%	3.5%
3時間	3.0%	2.9%	2.8%	2.8%
4時間	2.9%	2.7%	2.7%	2.7%
5時間	2.6%	2.8%	2.7%	2.7%

【0051】

【比較例7】

表4に比較例1～4の乳酸系ポリエステルを得る反応で、1時間毎に採取したサンプル中のラクタイドの残存率を示した。ほぼ反応終了と見なせる残存ラクタイドが3%以下になるまで要する時間は、およそ5～6時間程度であった。

【0052】

【表4】

10

20

30

40

反応時間	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
1時間	22.1%	25.1%	16.8%	15.9%
2時間	9.8%	10.3%	8.4%	7.3%
3時間	5.0%	6.4%	4.2%	4.0%
4時間	3.4%	3.9%	3.1%	3.0%
5時間	2.7%	3.1%	2.5%	2.8%
6時間	2.5%	2.6%	2.7%	2.6%

10

20

【0053】

【発明の効果】

本発明は、生分解性や耐熱性等の機械的物性に優れる高分子量の乳酸系ポリエステルを迅速に製造でき、且つ、得られた乳酸系ポリエステルが貯蔵安定性に優れる乳酸系ポリエステルの製造方法を提供できる。