

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-152196

(P2006-152196A)

(43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/42 (2006.01)	CO8G 18/42 ZBPZ	4J029
CO8G 63/685 (2006.01)	CO8G 63/685	4J034
CO8G 63/91 (2006.01)	CO8G 63/91	4J200
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-348191 (P2004-348191)	(71) 出願人	000203656 多木化学株式会社 兵庫県加古川市別府町緑町2番地
(22) 出願日	平成16年12月1日 (2004.12.1)	(72) 発明者	藤山 敬至 兵庫県加古川市別府町新野辺1469-202
		(72) 発明者	三木 秀一 兵庫県姫路市の形町の形1481
		(72) 発明者	岡田 隆雄 兵庫県加古川市平岡町新在家2081-5
		Fターム(参考)	4J029 AA02 AB01 AC03 AE02 AE03 AE06 AE11 AE13 EA03 EA05 EG05 EG07 EG09 EH01 JC152 KB03 KB15 KB17 KB24 KH01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 樹脂の溶融成形性、機械的物性及び貯蔵安定性に優れた生分解性樹脂組成物を得る。

【解決手段】 グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応してなる生分解性樹脂組成物である。

この様な樹脂組成物は、樹脂の生分解性に併せ、ガスバリア性を有すると共に、樹脂の溶融成形性、機械的物性及び貯蔵安定性に優れるという特徴を有する。

従って、本発明の生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、繊維、医療用材料等の広範な用途に使用することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応してなる生分解性樹脂組成物。

【請求項2】

ヒドロキシカルボン酸共重合体のグリコール酸構成単位が、70～95モル%の範囲である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項3】

イソシアネート化合物のヒドロキシカルボン酸共重合体に対する割合が、0.01～20質量%の範囲である請求項1又は2記載の生分解性樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応してなる生分解性樹脂組成物に関し、樹脂の溶融成形性、機械的物性及び貯蔵安定性に優れた生分解性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂製品の廃棄物処理が環境問題の一つとしてクローズアップされている。このような中で生分解性の即ち、自然環境下で分解する樹脂が注目されている。この生分解性の樹脂は、土壌中や水中で徐々に崩壊・分解が進行し、最終的には微生物により完全に消費され、無害な分解物になることが知られている。

20

このような生分解性樹脂として、例えば、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸やこれらの共重合体等が挙げられ、実用化の検討が急速に進められている。

このうち、特にグリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸重合体は、他の生分解性樹脂と比較して優れたガスバリア性、耐薬品性を有し、更に良好な生分解性、加水分解性を示すことが知られている。(例えば、特許文献1及び2参照)

【0003】

しかしながら、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸重合体は、種々の成形加工に適用できるものの、ポリ乳酸等に比べ成形加工時の熱安定性に劣り、加熱溶融成形時に分子量が大きく低下するため、溶融粘度が大幅に低下し成形性が悪いという問題がある。また、熱分解による分子量低下により、得られた成形体の強度が低く、更には、熱分解により生成したオリゴマー等が成形体中に残存するため、成形体樹脂の貯蔵安定性に劣るという問題がある。

30

【0004】

このような問題を解決するため、例えば、高分子量の脂肪族ポリエステルに特定量のジイソシアネート又はポリイソシアネートを反応させ、更に実用に耐える高分子量領域にまで分子量を高め、熱安定性を向上しようとする方法が知られている。(例えば、特許文献3及び4参照)

40

しかし、この特許文献3及び4で使用されている樹脂は、グリコール成分とジカルボン酸又はその無水物を反応して得られる脂肪族ポリエステルであり、ガスバリア性、耐薬品性等の特性に優れた樹脂ではない。

また、ポリ乳酸に鎖延長剤としてジイソシアネート又は多価イソシアネートを添加し高分子量化する方法(特許文献5及び6参照)、更には、3官能以上のポリイソシアネートを用いて、乳酸系ポリエーテルエステルを更に高分子量化させ、貯蔵安定性と機械的物性を改善する方法が知られているが(例えば、特許文献7参照)、これらの主成分はいずれもポリ乳酸であり、十分な溶融成形性、機械的物性及び貯蔵安定性を有するグリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸重合体は未だ得られていないのが現状である。

【0005】

50

- 【特許文献1】特開平10-60136号公報
- 【特許文献2】特開平10-60137号公報
- 【特許文献3】特表2001-500907号公報
- 【特許文献4】特開平4-189822号公報
- 【特許文献5】特開平9-3177号公報
- 【特許文献6】特開平9-272794号公報
- 【特許文献7】特開平9-143239号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、前述の課題を解決するため、グリコール酸を主成分とする樹脂組成物が樹脂の生分解性に併せ、ガスバリア性を有することから、このような樹脂の機械的物性と貯蔵安定性に優れたグリコール酸を主成分とする樹脂組成物を得るべく鋭意検討を重ねた。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

その結果、グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応して得られる樹脂が前記の課題即ち、樹脂組成物の生分解性とガスバリア性に併せ、樹脂の機械的物性と貯蔵安定性に優れた生分解性樹脂組成物となることを見出し、係る知見に基づき本発明を完成したものである。

20

即ち、本発明は、グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応してなる生分解性樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の生分解性樹脂組成物は、樹脂の生分解性に併せ、ガスバリア性を有する。また、更に樹脂の機械的物性と貯蔵安定性に優れるという特徴を有する。

従って、本発明の生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、繊維、塗料、接着剤、コーティング剤、表面処理剤、医療用材料等の広範な用途に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明の生分解性樹脂組成物は、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応してなる生分解性樹脂組成物である。

本発明で云うグリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体は、グリコール酸を主成分とし、これにグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸成分を反応させた共重合体である。この様なグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸成分の例としては、乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸類、ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、p-ジオキサノン等のラクトン類を例示することができる。

尚、これらのヒドロキシカルボン酸成分の内、乳酸、ラクチド、 ϵ -カプロラクトンの使用が最も好ましい。また、乳酸については、D体、L体、DL体のいずれであってもよい。

30

40

【0010】

また、共重合体のグリコール酸構成単位は、全共重合体中70~95モル%の範囲であることが好ましい。即ち、共重合体のグリコール酸構成単位が全共重合体中70モル%未満であると、本発明の目的とする機械的物性、ガスバリア性等に優れた樹脂組成物を得ることが困難となる。また、共重合体のグリコール酸構成単位が95モル%を上廻ると、樹脂融点が高くなるため、溶融成形温度を240℃以上の高温にしなければならない。このような温度では、樹脂の熱分解が大きく、成形後の十分な機械的物性を得ることが困難となる。更には、熱分解により生成したオリゴマーが樹脂中に残存するため、貯蔵安定性が低下するため好ましくない。

50

【0011】

本発明で云うグリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体は、例えば次のような方法により製造することができる。

グリコリドを主成分とするヒドロキシカルボン酸混合モノマーに、重合触媒を添加し、窒素気流下または減圧下、温度80~220 で開環重合を行うことにより上記共重合体を製造することができる。使用できる重合触媒としては、塩化第一スズ、酢酸第一スズ、フッ化第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ステアリン酸第一スズ、酸化第二スズ、酸化第一スズ、四塩化スズ、オクタン酸第一スズ等のスズ塩や、塩化亜鉛、ジエチル亜鉛、酢酸亜鉛、乳酸亜鉛等の亜鉛塩、三フッ化アンチモン、三酸化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、チタン酸テトライソプロピル、三フッ化ほう素、トリエトキシアルミニウム、ジエチルアルミニウム塩化物、アルミニウムイソプロポキシド、酢酸第一鉄、乳酸第一鉄、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム等を例示できる。

この場合の反応時間は、反応を行う際の原料組成等により異なり特段限定できないが、概ね1~100時間が必要である。

また別の方法として、グリコリドを主成分とするヒドロキシカルボン酸混合モノマーを適当な溶媒に溶解あるいは懸濁させ、溶媒中で重合することも可能である。このような溶媒として、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン等を例示できる。

この様な方法により得られるグリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体の固有粘度は、概ね0.1~7.0の範囲である。

【0012】

重合後に得られる反応生成物中には、未反応モノマーやオリゴマー等の不純物が残存し、これが本発明樹脂組成物の溶融成形時の分子量低下、機械的強度の低下、貯蔵安定性低下の原因となるため、これらを除くことが望ましい。この様な不純物の除去方法としては、樹脂組成物からの不純物の抽出または樹脂の再沈殿と真空加熱の様な通常用いられる手段で行えばよい。

【0013】

本発明では、上記のようにして製造したグリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体を、次いでイソシアネート化合物と反応させる。

グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸は、融点と熱分解温度とが近似しているため、溶融成形時に熱分解によって分子量低下を生じ易く、これにより樹脂の機械的物性や貯蔵安定性が低下するという問題がある。この様な問題を解決する方法について検討した結果、本発明はグリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応させることで問題を解決したものである。本発明において、イソシアネート化合物の導入により、ヒドロキシカルボン酸共重合体を更に高分子量化することができ、この結果得られる生分解性樹脂組成物の溶融成形性、機械的物性及び貯蔵安定性がより向上されたものと推測される。

【0014】

イソシアネート化合物の種類としては、ヒドロキシカルボン酸共重合体との反応後も生分解性を維持できるものであれば特段限定されないが、一分子中にイソシアネート基を一個あるいは二個以上有するものであり、例えば、トリレンジイソシアネート、4-4'ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を例示できる。

本発明の生分解性樹脂組成物に於いて、イソシアネート化合物の使用量は、ヒドロキシカルボン酸共重合体に対して、0.01~20質量%、好ましくは0.1~10質量%の範囲となる割合で使用することが望ましい。このイソシアネート化合物の使用量がこの範囲を逸脱し、0.01質量%を下廻ると、本発明樹脂組成物の十分な熱分解抑制効果が得られず、反対に10質量%を上廻ると、本発明樹脂組成物の生分解性が著しく低下し、更には樹脂の成形加工性が低下することで好ましくない。

10

20

30

40

50

【0015】

ヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物との反応方法に関しては、特に限定はないが、例えば以下のような方法により行うことができる。

グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体を、適当な溶媒例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノール/トリクロロフェノール混合溶媒などに溶解させ、これにイソシアネート化合物を添加し、十分に混合する。また、この際に反応を速めるために、必要に応じて有機スズ化合物や第3級アミン等の触媒を添加する。この樹脂組成物から溶剤を乾燥により除去した後、次いで加熱して反応を行うことにより、本発明の生分解性樹脂組成物を得ることができる。尚、この加熱反応に於ける温度は、100~240であり、反応時間は1~100分間である。

10

【0016】

本発明の生分解性樹脂組成物は、グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物とを反応させることに特徴を有するが、一般的なヒドロキシカルボン酸共重合体は、片末端が水酸基とカルボキシル基であるため、イソシアネート化合物との反応性が劣るといふ欠点がある。この欠点を解消するため、エチレングリコール等のジオール類でカルボキシル基末端を封鎖することにより、両末端に水酸基を有したヒドロキシカルボン酸共重合体を得ることができる。また、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多官能アルコールを用いることにより、分岐鎖を有しイソシアネート基と反応できる官能基の数を増加させることができる。このようなヒドロキシカルボン酸共重合体を得る方法として特に限定はないが、例えば、二個以上の水酸基を有する化合物を反応開始剤として使用し、グリコリド等のモノマーを開環重合させる方法がある。

20

イソシアネートとの反応によって得られる本発明の生分解性樹脂組成物の固有粘度は、0.1~10の範囲のものとなる。

【0017】

本発明の生分解性樹脂組成物は、溶融成形性が高いことが特徴である。グリコール酸を主成分とするヒドロキシカルボン酸重合体は、種々の成形加工に適用できるものの、融点と熱分解温度とが近似しているため、溶融成形時に熱分解によって分子量低下を生じ易く、これにより溶融粘度が大幅に低下し、フィルムやシートへの加工が困難となる。このような成形加工性の評価の指標として、メルトフローレート(MFR)を用いることが出来る。本発明の生分解性樹脂組成物は、このMFRが温度230、オリフィス径2mm、荷重2.16kgfの測定条件に於いて0.01~100g/10minの範囲となることが必要である。MFRがこの範囲を下廻ると、本発明樹脂組成物の成形加工性が低下し、均一な成形品が得られない。反対に、MFRが上記範囲を上廻ることは、加工時に形状維持ができずフィルムやシートへの成形が困難となる。また、樹脂組成物の分子量が低いため、成形後の機械的強度が低下し、貯蔵安定性も低下する。

30

また、本発明の生分解性樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れるという特徴を有する。生分解性樹脂組成物をフィルムまたはシートの成形体とした際、熱分解により生成したオリゴマー等が成形体中に残存すると、貯蔵安定性が低下するという問題を生じる。このような樹脂の貯蔵安定性の加速評価の指標として、樹脂を生理食塩水中に浸漬し保存後の分子量低下によって評価することが出来る。即ち、生理食塩水に浸漬、保存前後の分子量低下が小さいことは成形体中に残存するオリゴマー量が少なく、樹脂組成物の貯蔵時の安定性が高いことを示す。本発明の生分解性樹脂組成物は、これを厚さ100 μ mのフィルムに成形し、その成形体の50、生理食塩水中での10時間浸漬した時のフィルムの固有粘度残存率が60質量%以上となる特徴を有する。尚、この固有粘度残存率とは、以下の式により求めた値を云う。

40

固有粘度残存率(%) = (浸漬後の固有粘度) / (成形体の固有粘度) × 100

この固有粘度残存率が60質量%未満の場合には、成形体の分解速度が大きく、本発明の生分解性樹脂を成形体とした際に、十分な貯蔵安定性が得られない。

【0018】

50

本発明の生分解性樹脂組成物の製造に際しては、必要に応じて樹脂組成物に充填剤、可塑剤、酸化防止剤、顔料、分散剤、溶剤等を配合してもよい。

また、本発明の生分解性樹脂組成物の形態、用途としては、フィルム、シート、繊維、塗料、接着剤、コーティング剤、表面処理剤、医療用材料等が挙げられる。

【実施例】

【0019】

以下に本発明の実施例を挙げて更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特に断らない限り%はすべて質量%を示す。

また、実施例に於いて固有粘度は、以下に示す方法で測定し求めた。

【0020】

[メルトフローレート(MFR)の測定法]

JIS K 7210(熱可塑性プラスチックの流れ試験方法)に準拠し、樹脂組成物を測定温度230、オリフィス径2mm、荷重2.16kgfの測定条件で測定し、MFRを求めた。

【0021】

[固有粘度の測定法]

ヘキサフルオロイソプロパノール中に生分解性樹脂組成物を、0.1g/dlの割合で溶解し、これを25の恒温槽中に保持し粘度を測定した。尚、粘度測定にはウーベローデ粘度計を使用した。この粘度測定の結果として、測定値が高いことは樹脂組成物の分子量が高いことを示す。

【0022】

[実施例1]

排気口を備えた内容積150mlの反応容器に、グリコール酸(東京化成製,試薬)100gおよび触媒として酸化亜鉛(アルドリッチ社製,試薬)1.0gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を5mmHgまで減圧し240で8時間脱水重縮合し、ポリグリコール酸オリゴマーを得た。その後、減圧下、反応容器内を270に昇温し、真空ライン中に昇華してくる粗グリコリドをトラップし、回収した。この粗グリコリドを酢酸エチルを用いて2回再結晶し、その後ジエチルエーテルで2回洗浄することにより精製を行い、グリコリド45gを得た。得られたグリコリドの融点は82であった。

排気口を備えた内容積150mlの反応容器に、上記のグリコリド30gとL-ラクチド(アルドリッチ製,試薬)5gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製,試薬)0.003gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し145で10時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体29gを得た。

【0023】

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、3.8であった。また、この共重合体の成分組成をH-NMRにより求めた結果、グリコール酸構成単位と乳酸構成単位のモル比は80:20であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体10gをヘキサフルオロイソプロパノール200mlに溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート0.1gを添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、230で13分間加熱し反応を行い本発明の生分解性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物をH-NMRの測定に供した結果、ウレタン結合由来のピークが見られ、ヒドロキシカルボン酸共重合体とイソシアネート化合物との反応が確認できた。

【0024】

また、この組成物のMFRを測定した結果、測定したMFRは5g/10minであった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100μmのフィルムとした。このフィルムを50の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、85%であった。

【0025】

10

20

30

40

50

[実施例2]

排気口を備えた内容積150mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド26gとL-ラクチド(アルドリッチ製, 試薬)9gおよび触媒としてジエチル亜鉛(関東化学製, 試薬)0.003gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し160で15時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体26gを得た。

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、2.5であった。また、この共重合体の成分組成をH-NMRにより求めた結果、グリコール酸構成単位と乳酸構成単位のモル比は72:28であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体10gをヘキサフルオロイソプロパノール200mlに溶解し、更に4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート0.1gを添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、220で15分間加熱し反応を行い本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

【0026】

また、この組成物のMFRを測定した結果、測定したMFRは15g/10minであった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100 μ mのフィルムとした。このフィルムを50の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、65%であった。

【0027】

[実施例3]

排気口を備えた内容積150mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド33g、L-ラクチド(アルドリッチ製, 試薬)2gとグリセリン0.5gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製, 試薬)0.003gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し150で24時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体30gを得た。

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、3.0であった。また、この共重合体の成分組成をH-NMRにより求めた結果、グリコール酸構成単位と乳酸構成単位のモル比は94:6であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体10gをヘキサフルオロイソプロパノール200mlに溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート0.1gを添加し十分に混合した。

この混合物を乾燥後、ホットプレスを用いて230で13分間加熱し反応を行い本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

【0028】

この組成物のMFRを測定した結果、測定したMFRは10g/10minであった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100 μ mのフィルムとした。このフィルムを50の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、90%であった。

【0029】

[実施例4]

排気口を備えた内容積150mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド35gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製, 試薬)0.003gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し160で5時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸重合体30gを得た。

この得られた重合体の固有粘度を測定した結果、1.8であった。

上記グリコール酸重合体10gをヘキサフルオロイソプロパノール200mlに溶解し、

10

20

30

40

50

更にヘキサメチレンジイソシアネート 0.1 g を添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、250 で13分間加熱し反応を行い、本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

この組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100 μmのフィルムとした。このフィルムを50 の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、62%であった。

【0030】

[実施例5]

排気口を備えた内容積150 mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド28 gと ε-カプロラクトン(東京化成製, 試薬)7 gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製, 試薬)0.003 gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し130 で30時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体22 gを得た。

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、4.5であった。また、この共重合体の成分組成をH-NMRにより求めた結果、グリコール酸構成単位と ε-カプロラクトン構成単位のモル比は81:19であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体10 gをヘキサフルオロイソプロパノール200 mlに溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート0.1 gを添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、230 で13分間加熱し反応を行い本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

【0031】

この組成物のMFRを測定した結果、測定したMFRは1g/10minであった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100 μmのフィルムとした。このフィルムを50 の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、90%であった。

【0032】

[実施例6]

排気口を備えた内容積150 mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド22 gとL-ラクチド(アルドリッチ製, 試薬)13 gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製, 試薬)0.003 gを加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHgまで減圧し145 で10時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体31 gを得た。

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、3.5であった。また、この共重合体の成分組成をH-NMRにより求めた結果、グリコール酸構成単位と乳酸構成単位のモル比は56:44であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体10 gをヘキサフルオロイソプロパノール200 mlに溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート0.1 gを添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、220 で13分間加熱し反応を行い、本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

【0033】

この組成物のMFRを測定した結果、測定したMFRは30g/10minであった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ100 μmのフィルムとした。このフィルムを50 の生理食塩水中に10時間浸漬し、10時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果64%であった。

【0034】

[実施例7]

排気口を備えた内容積150 mlの反応容器に、実施例1と同様に合成したグリコリド30 gとL-ラクチド(アルドリッチ製, 試薬)5 gおよび触媒としてオクタン酸第一スズ(シ

10

20

30

40

50

グマ社製、試薬) 0.003 g を加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHg まで減圧し 190 で 6 時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、これをアセトン中で析出させることにより精製処理を行い、グリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体 2.8 g を得た。

【0035】

この得られた共重合体の固有粘度を測定した結果、1.1 であった。また、この共重合体の成分組成を $^1\text{H-NMR}$ により求めた結果、グリコール酸構成単位と乳酸構成単位のモル比は 80 : 20 であった。

上記ヒドロキシカルボン酸共重合体 10 g をヘキサフルオロイソプロパノール 200 ml に溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート 0.1 g を添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、230 で 13 分間加熱し反応を行い本発明の生分解性樹脂組成物を得た。

【0036】

この組成物の MFR を測定した結果、測定した MFR は 8.8 g/10min であった。

更に、本発明の生分解性樹脂組成物を、ホットプレスを用いて厚さ 100 μm のフィルムとした。このフィルムを 50 の生理食塩水中に 10 時間浸漬し、10 時間浸漬後のフィルムの固有粘度残存率を求めた結果、67% であった。

[比較例 1]

排気口を備えた内容積 150 ml の反応容器に、ラクチド(アルドリッチ製、試薬) 3.5 g および触媒としてオクタン酸第一スズ(シグマ社製、試薬) 0.003 g を加え、真空ポンプを用いて反応容器内を 1×10^{-1} mmHg まで減圧し 160 で 5 時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をクロロホルムに溶解し、これをメタノール中で析出させることにより精製処理を行い乳酸重合体 3.0 g を得た。

この得られた重合体の固有粘度を測定した結果、4.1 であった。

上記乳酸重合体 10 g をヘキサフルオロイソプロパノール 200 ml に溶解し、更にヘキサメチレンジイソシアネート 0.1 g を添加し十分に混合した。

この混合物をテフロン[登録商標]シート上にキャストし、乾燥後、210 で 13 分間加熱し反応を行い、樹脂組成物を得た。

この樹脂組成物は、ガスバリア性が充分ではなかった。

【0037】

[実施例 8 ~ 13, 比較例 2]

実施例 1 と同様にしてグリコール酸を主成分としたヒドロキシカルボン酸共重合体を得た。この共重合体 10 g に対するヘキサメチレンジイソシアネートの添加量を表 1 に示した量とした以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、それぞれの組成からなる樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の MFR と固有粘度残存率を測定し、その結果を表 1 に示した。

【0038】

【表 1】

	ヘキサメチレンジイソシアネート 添加量 (g)	MFR (g/10min)	固有粘度残存率 (%)
実施例 8	0.001	9.7	6.2
実施例 9	0.01	3.3	7.4
実施例 10	0.1	5	8.5
実施例 11	1	0.9	9.1
実施例 12	2	0.02	8.7
実施例 13	3	0.006	8.4
比較例 2	0	25.0	2.7

10

20

30

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DA05 DB03 DB07 DB08 DF11 DF12 DF24 HA01
HA07 HC03 HC12 HC13 HC64 HC67 HC71 HC73 QC08 RA02
RA06 RA07 RA08 RA09
4J200 AA04 AA07 BA02 BA12 BA17 BA18 BA35 CA01 CA06 DA20
DA22 EA11 EA13