

(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2014-159552

(P2014-159552A)

(43) 公開日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 8 G 63/08 (2006.01)

C O 8 G 63/08

4 J O 2 9

C O 8 G 63/78 (2006.01)

C O 8 G 63/78

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 79 頁)

(21) 出願番号 特願2014-4110 (P2014-4110)
 (22) 出願日 平成26年1月14日 (2014.1.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-13747 (P2013-13747)
 (32) 優先日 平成25年1月28日 (2013.1.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 新井 陽子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 根本 太一
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 森田 電也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー生成物及びその製造方法、並びにポリマー生成物製造装置

(57) 【要約】

【課題】 今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高性能なポリマー生成物等の提供。

【解決手段】 加熱前のポリマーの融点 T_{m0} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} との融点差 ($T_{m1} - T_{m0}$) が、 3°C 以上であるポリマー生成物、及び加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差 ($T_{m2} - T_{m3}$) が、 0°C 以上 3°C 未満であるポリマー生成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加熱前のポリマーの融点 T_{m0} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} との融点差 ($T_{m1} - T_{m0}$) が、 3°C 以上であることを特徴とするポリマー生成物。

【請求項 2】

残存開環重合性モノマーの含有量が、 100 質量 ppm 以上 $20,000$ 質量 ppm 以下である請求項 1 に記載のポリマー生成物。

【請求項 3】

イエローインデックス (YI) 値が、 15 以下である請求項 1 から 2 のいずれかに記載のポリマー生成物。

10

【請求項 4】

ポリエステルである請求項 1 から 3 のいずれかに記載のポリマー生成物。

【請求項 5】

開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合工程と、

前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持工程と、
を含むことを特徴とするポリマー生成物の製造方法。

【請求項 6】

20

前記温度保持工程において、前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より 10°C 以上低い温度に保持する請求項 5 に記載のポリマー生成物の製造方法。

【請求項 7】

前記温度保持工程において、低い温度を 5 分間以上保持する請求項 5 から 6 のいずれかに記載のポリマー生成物の製造方法。

【請求項 8】

開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合手段と、

前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持手段と、
を有することを特徴とするポリマー生成物製造装置。

30

【請求項 9】

前記温度保持手段により、前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より 10°C 以上低い温度に保持する請求項 8 に記載のポリマー生成物製造装置。

【請求項 10】

前記温度保持手段により、低い温度を 5 分間以上保持する請求項 8 から 9 のいずれかに記載のポリマー生成物製造装置。

【請求項 11】

40

加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差 ($T_{m3} - T_{m2}$) が、 0°C 以上 3°C 未満であることを特徴とするポリマー生成物。

【請求項 12】

残存開環重合性モノマーの含有量が、 100 質量 ppm 以上 $20,000$ 質量 ppm 以下である請求項 11 に記載のポリマー生成物。

【請求項 13】

イエローインデックス (YI) 値が、 15 以下である請求項 11 から 12 のいずれかに記載のポリマー生成物。

【請求項 14】

50

ポリエステルである請求項 11 から 13 のいずれかに記載のポリマー生成物。

【請求項 15】

開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合工程と、

得られた重合物を、該重合物の融点より高い温度で加熱する加熱工程と、を含むポリマー生成物の製造方法。

【請求項 16】

前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持工程を含む請求項 15 に記載のポリマー生成物の製造方法。

【請求項 17】

前記加熱工程において、前記重合物の最高融点より 10℃以上 50℃以下高い温度で 10 分間以上加熱する請求項 15 から 16 のいずれかに記載のポリマー生成物の製造方法。

【請求項 18】

開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合手段と、

得られた重合物を、該重合物の融点より高い温度で加熱する加熱手段と、を有することを特徴とするポリマー生成物製造装置。

【請求項 19】

前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持手段を有する請求項 18 に記載のポリマー生成物製造装置。

【請求項 20】

前記加熱手段により、前記重合物の最高融点より 10℃以上 50℃以下高い温度で 10 分間以上加熱する請求項 18 から 19 のいずれかに記載のポリマー生成物製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー生成物及びポリマー生成物の製造方法、並びにポリマー生成物製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、開環重合性モノマーを開環重合することにより各種のポリマーが製造されている。例えば、開環重合性モノマーの一例としてのラクチドを開環重合することによりポリ乳酸が製造されている。製造されたポリ乳酸は、例えば、縫合糸用の繊維、生体適合材料用のシート、化粧品用の粒子、或いは、レジ袋用のフィルムなどに用いられている。

【0003】

このような開環重合性モノマーを開環重合させてポリマーを製造する方法としては、開環重合性モノマーを溶融状態で反応させる方法が知られている。例えば、ラクチドを開環重合してポリ乳酸を製造する方法としては、触媒としてオクチル酸錫を用い、反応温度を 195℃として、溶融状態でラクチドを反応させて重合させる方法が提案されている（特許文献 1 参照）。しかし、この提案の製造方法によりポリ乳酸を製造した場合、2 質量% を超えるラクチドが生成物に残留する。これは、ラクチド等の開環重合の反応系においては開環重合性モノマーとポリマーとの平衡関係が成立し、上記の反応温度のような高温で開環重合性モノマーを開環重合した場合には、解重合反応によって開環重合性モノマーが生じやすくなることによる。残留したラクチド（開環重合性モノマー）は、生成物の加水分解触媒として機能したり、耐熱性を低下させたりする。この場合、ポリ乳酸を溶融状態で減圧下においてラクチドを低減させることが知られている（特許文献 2 参照）が、ポリ乳酸を溶融状態に保つことで着色が生じることがある。また、加水分解抑制剤を用いることが知られている（特許文献 3 参照）が、前記加水分解抑制剤の添加により成形加工性が低下し、得られる成形体の物性が低下することがある。

【0004】

また、低い反応温度で開環重合性モノマーを開環重合させる方法としては、有機溶媒中でラクチドの開環重合を行う方法が提案されている（特許文献4参照）。この提案の方法によると、ジクロロメタン溶液中D-ラクチドを25℃で重合することにより、99.4%のモノマー転化率でポリ-D-乳酸を得ている。しかし、この提案のように有機溶媒を用いて重合を行った場合には、ポリマーを用いるときに、有機溶媒を乾燥させる処理が必要となるだけでなく、この処理を行っても生成物中から有機溶媒を完全に除去することは困難である。

【0005】

また、有機溶媒を使用せずに開環重合性モノマーを開環重合させる方法としては、超臨界二酸化炭素中で金属触媒を用いてL-ラクチドを開環重合させる方法が開示されている（非特許文献1参照）。この開示された方法によると、金属触媒としてオクチル酸スズを用い、反応温度を80℃、圧力を207barとして、超臨界二酸化炭素に対し10w/v%のL-ラクチドを、47時間重合させることにより、ポリ乳酸の微粒子を得ている。ところが、この製造方法によりポリ乳酸を製造した場合、金属触媒のオクチル酸スズが、生成物に残留するという問題がある。これは、触媒が金属原子を含むため、生成物から容易に除去されないことによる。そして、残留したオクチル酸スズは、生成物の耐熱性や安全性を低下させる。

【0006】

また、超臨界二酸化炭素を用いてラクチドを開環重合させる方法において、触媒として金属原子を含まない有機触媒を用いた方法が開示されている（非特許文献2参照）。この開示された方法によると、ラクチド、及び、有機触媒としての1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）等をオートクレーブに充填した後、攪拌し、二酸化炭素を加えて250気圧とする手順によりラクチドを重合させている。この方法では、16時間反応させることで、数平均分子量が10,000程度のポリマーが得られている。

【0007】

しかしながら、超臨界二酸化炭素などの圧縮性流体を用いて開環重合性モノマーを開環重合させる方法において、触媒として金属原子を含まない有機触媒を用いた場合には、長時間反応を継続させても、分子量が高く、高強度なポリマー生成物が得られなかった。また、低分子量成分の影響でポリマー生成物の耐久性や軟化温度が低下するという課題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高品質なポリマー生成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための手段としての本発明のポリマー生成物は、第1の形態では、加熱前のポリマーの融点 T_{m0} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より10℃以上50℃以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} との融点差（ $T_{m1} - T_{m0}$ ）が、3℃以上である。

また、本発明のポリマー生成物は、第2の形態では、加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より10℃以上50℃以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差（ $T_{m3} - T_{m2}$ ）が、0℃以上3℃未満である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、今までにない熱特性

10

20

30

40

50

を有し、高い融点を有する高性能なポリマー生成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、ポリマー生成物を200℃加熱した時の融点の変化を示すグラフである。

【図2】図2は、温度と圧力に対する物質の状態を示す一般的な相図である。

【図3】図3は、圧縮性流体の範囲を定義するための相図である。

【図4】図4は、連続式の重合工程の一例を示す系統図である。

【図5】図5は、連続式の重合工程の他の一例を示す系統図である。

【図6A】図6Aは、第1の方法で用いられる製造システムを示す模式図である。

10

【図6B】図6Bは、第1の方法で用いられる製造システムを示す模式図である。

【図7】図7は、第2の方法で用いられる製造システムを示す模式図である。

【図8】図8は、バッチ式の重合工程の一例を示す系統図である。

【図9】図9は、バッチ式の重合工程の他の一例を示す系統図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(第1の形態のポリマー生成物及び第1の形態のポリマー生成物の製造方法、並びに、第1の形態のポリマー生成物製造装置)

本発明のポリマー生成物は、第1の形態では、加熱前のポリマーの融点 T_{m0} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より10℃以上50℃以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} との融点差($T_{m1} - T_{m0}$)が、3℃以上である。

20

本発明のポリマー生成物の製造方法は、第1の形態では、重合工程と、温度保持工程と、を含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明のポリマー生成物製造装置は、第1の形態では、重合手段と、温度保持手段と、を有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【0013】

<第1の形態のポリマー生成物>

本発明の第1の形態のポリマー生成物は、加熱前のポリマーの融点 T_{m0} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より10℃以上50℃以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} との融点差($T_{m1} - T_{m0}$)が、3℃以上であり、5℃以上が好ましく、10℃以上が更に好ましい。

30

前記融点差($T_{m1} - T_{m0}$)が、3℃未満であると、成型加工条件によっては多少の熱劣化を起こすことがある。

前記第1の形態のポリマー生成物は、低温で再溶融できるので、ポリマーの熱劣化(分解)を起こすことなく、成型加工でき、かつ得られた成型品は高い融点を有している。

前記第1の形態のポリマー生成物が、開環重合性モノマーとしてのラクチドを開環重合してなるポリ乳酸である場合には、前記ポリ乳酸の融点が160℃～180℃であるため、170℃～230℃で60分間加熱することが好ましく、具体的には、200℃で60分間加熱、などが挙げられる。

ここで、図1は、ポリマー生成物(ポリ乳酸)を200℃で所定の時間加熱した時の融点の変化を示すグラフである。

40

図1中、本発明品は、本発明の第1の形態のポリマー生成物(ポリ乳酸)であり、比較品1は、溶融重合(ポリ乳酸)、添加剤あり、比較品2は、溶融重合(ポリ乳酸)、添加剤なしである。

図1の結果から、本発明品は、200℃で1時間～4時間加熱することにより、融点が3℃以上、最大で6℃上昇することがわかる。

これに対し、比較品1及び2は、200℃で1時間以上加熱すると、融点が低下した。

本発明品のポリマー生成物は、圧縮性流体(CO_2)を含むことでポリマーが可塑化する。このポリマー生成物を加熱溶融することで、ポリマー生成物中から圧縮性流体(CO_2)が抜け出ることにより、ポリマーの融点が上昇すると考えられる。

50

ここで、前記融点は、例えば、示差走査熱量分析装置（T A インスツルメンツ社製、Q 2 0 0 0）を使用し、J I S K 7 1 2 1に基づき、D S C 曲線から加熱前のポリマーの融点 T_{m0} を求めることができる。

具体的には、示差走査熱量分析装置内は窒素雰囲気下になっており、サンプル量 5 m g 程度をアルミパンに入れて蓋をして測定する。そのまま示差走査熱量分析計から取り出すことなく、冷却速度毎分 1 0 °C で - 1 5 °C まで冷却し、5 分間保持する。加熱速度毎分 1 0 °C で 2 0 0 °C まで加熱し、6 0 分間保持する。冷却速度毎分 1 0 °C で - 1 5 °C まで冷却し、5 分間保持する。そのまま示差走査熱量分析装置から取り出すことなく、J I S K 7 1 2 1に基づき、D S C 曲線から、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 1 0 °C 以上 5 0 °C 以下高い温度で 6 0 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m1} を求めることができる。

10

【0014】

前記第 1 の形態のポリマー生成物は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量は、1 0, 0 0 0 以上 3 0 0, 0 0 0 未満が好ましく、1 0 0, 0 0 0 以上 3 0 0, 0 0 0 未満がより好ましい。

前記重量平均分子量が、1 0, 0 0 0 未満であると、機械的強度が低下することがあり、3 0 0, 0 0 0 以上であると、加工が困難となることがある。

前記第 1 の形態のポリマー生成物の重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除した分子量分布 (M_w/M_n) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1. 0 ~ 2. 5 が好ましく、1. 0 ~ 2. 0 がより好ましい。前記分子量分布 (M_w/M_n) が、2. 5 を超えると、重合反応が不均一に行われている可能性が高く、ポリマー生成物の物性をコントロールすることが困難になることがある。

20

前記重量平均分子量及び分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法により、以下の条件で測定することができる。

- ・装置：G P C - 8 0 2 0（東ソー株式会社製）
- ・カラム：T S K G 2 0 0 0 H X L 及び G 4 0 0 0 H X L（東ソー株式会社製）
- ・温度：4 0 °C
- ・溶媒：H F I P（ヘキサフルオロイソプロパノール）
- ・流速：0. 5 m L / 分間

30

濃度 0. 5 質量% の試料を 1 m L 注入し、上記の条件で測定したポリマー生成物の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用してポリマー生成物の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) を算出した。分子量分布は M_w を M_n で除した値である。

【0015】

前記第 1 の形態のポリマー生成物の残存開環重合性モノマーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 0 0 質量 p p m 以上 2 0, 0 0 0 質量 p p m 以下 (0. 0 1 質量% 以上 2 質量% 以下) が好ましく、1 0 0 質量 p p m 以上 1, 0 0 0 質量 p p m 以下がより好ましい。前記含有量が、2 0, 0 0 0 質量 p p m (2 質量%) を超えると、熱特性の低下により耐熱安定性が悪くなる場合があるのに加えて、残存開環重合性モノマーが開環した際に生ずるカルボン酸に加水分解を促進する触媒機能を有するため、ポリマー生成物の分解が進行しやすくなることがある。

40

前記残存開環重合性モノマーの含有量は、例えば、質量分率〔残存開環重合性モノマーの質量 / 開環重合性モノマーの総量 (= 残存開環重合性モノマーを含むポリマー生成物の質量)〕で表すことができる。また、残存開環重合性モノマーの含有量は、「ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準、第 3 版改訂版、2 0 0 4 年 6 月追補、第 3 部、衛生試験法」に基づいて測定することができる。

【0016】

前記第 1 の形態のポリマー生成物のイエローインデックス (Y I) 値は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、15 以下が好ましく、1 0 以下がより好

50

ましく、5以下が更に好ましい。前記Y I 値が、15を超えると、外観上好ましくなく、特に包装容器としての使用時に問題となることがある。

前記イエローインデックス(Y I) 値は、例えば、厚み2 mmの樹脂ペレットを作製してJ I S-K 7103に従い、SMカラーコンピューター(スガ試験機株式会社製)を用いて測定し、Y I 値を求めることができる。

【0017】

前記第1の形態のポリマー生成物は、上述したように、今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高品質なものである。前記ポリマー生成物は、後述する第1の形態のポリマー生成物の製造方法で説明するように、開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて、前記開環重合性モノマーを重合させて得られ、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記開環重合性モノマーとしてラクチド等を用いて得られるポリエステルであることが好ましい。

10

【0018】

また、前記第1の形態のポリマー生成物は、2種以上のポリマーセグメントを有する共重合体であることが好ましい。

また、前記ポリマー生成物は、ステレオコンプレックスであることが好ましい。

ここで、「ステレオコンプレックス」とは、ステレオコンプレックスポリ乳酸で例示すると、ポリD-乳酸成分及びポリL-乳酸成分を含み、ステレオコンプレックス結晶を有するものであって、下記式(i)で表されるステレオコンプレックス結晶化度が90%以上であるポリ乳酸組成物を意味する。

20

ステレオコンプレックス結晶化度(S)は、示差走査熱量計(DSC)測定で、190℃未満に観測されるポリ乳酸ホモ結晶融解熱(ΔH_{mh})、190℃以上に観測されるポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶融解熱(ΔH_{msc})より、下記式(i)により求めることができる。

$$(S) = [\Delta H_{msc} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{msc})] \times 100 \quad \cdots (i)$$

【0019】

本発明の第1の形態のポリマー生成物は、上述したように今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高品質なものであり、かつ高強度であって、黄変が生じないので、例えば、粒子、フィルム、シート、成型品、繊維、発泡体等に形成して、例えば、日用品、工業用資材、農業用品、衛生資材、医薬品、化粧品、電子写真用トナー、包装材料、電気機器材料、家電筐体、自動車材料等の用途に幅広く用いられる。

30

本発明の第1の形態のポリマー生成物は、以下に説明する第1の形態のポリマー生成物の製造方法及び第1の形態のポリマー生成物製造装置により製造される。

【0020】

<第1の形態のポリマー生成物の製造方法及び第1の形態のポリマー生成物製造装置>

本発明の第1の形態のポリマー生成物の製造方法は、重合工程と、温度保持工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明の第1の形態のポリマー生成物製造装置は、重合手段と、温度保持手段とを少なくとも有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

以下、本発明の第1の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第1の形態のポリマー生成物製造装置について、詳細に説明する。

40

【0021】

<重合工程及び重合手段>

前記重合工程は、開環重合性モノマーと、圧縮性流体と、必要に応じてその他の成分とを、接触させて、前記開環重合性モノマーを開環重合させる工程であり、重合手段により実施される。

【0022】

前記重合工程は、連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

前記重合工程では、圧縮性流体を用いることで、低い温度での重合反応が可能となるため、従来の溶融重合と比して、大幅に解重合反応を抑制できる。これにより、ポリマー転

50

化率を、96モル%以上、好ましくは98モル%以上とすることができる。前記ポリマー転化率が96モル%に満たない場合、ポリマーを含有する生成物の熱特性が不十分になり、別途開環重合性モノマーを除去する操作が必要になる場合がある。なお、ポリマー転化率とは、原材料としての開環重合性モノマーに対する、ポリマーの生成に寄与した開環重合性モノマーの割合を意味する。ポリマーの生成に寄与した開環重合性モノマーの量は、生成したポリマーの量から未反応の開環重合性モノマーの量（残存開環重合性モノマーの量）を差し引くことにより得られる。

【0023】

<<開環重合性モノマー>>

前記開環重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、カルボニル基を環内に有する開環重合性モノマーが好ましい。前記カルボニル基は、電気陰性度の高い酸素が炭素と π 結合してなる。前記カルボニル基では、 π 結合電子がひきつけられることにより、酸素が負に分極し、炭素が正に分極している。そのため、前記カルボニル基は、反応性が高い。また、前記圧縮性流体が二酸化炭素の場合、前記カルボニル基が前記二酸化炭素の構造と似ていることから、前記二酸化炭素と生成したポリマー生成物との親和性は高くなると推測される。これらの作用により、前記圧縮性流体による、生成したポリマーの可塑化の効果は高くなる。前記カルボニル基を環内に有する開環重合性モノマーとしては、エステル結合を有する開環重合性モノマーがより好ましい。

10

【0024】

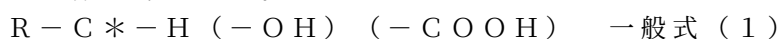
前記開環重合性モノマーとしては、例えば、環状エステル、環状カーボネートなどが挙げられる。

20

【0025】

ー環状エステルー

前記環状エステルとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記一般式(1)で表される化合物のL体及び／又はD体を脱水縮合して得られる環状二量体が好ましい。



ただし、前記一般式(1)中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を表し、「C*」は、不斉炭素を表す。

30

【0026】

前記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、乳酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシブタン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシペンタン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシヘキサン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシヘプタン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシオクタン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシノナン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシデカン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシウンデカン酸の鏡像異性体、2-ヒドロキシドデカン酸の鏡像異性体、などが挙げられる。これらの中でも、乳酸の鏡像異性体が反応性、又は入手容易性の点から特に好ましい。

【0027】

また、前記環状エステルとしては、例えば、脂肪族のラクトン、などが挙げられる。前記脂肪族のラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクタイド、などが挙げられる。これらの中でも、 ϵ -カプロラクトンが、反応性及び入手性の観点から好ましい。

40

【0028】

ー環状カーボネートー

前記環状カーボネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、などが挙げられる。

50

【0029】

これらの開環重合性モノマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】

<<圧縮性流体>>

前記圧縮性流体について、図2及び図3を用いて説明する。図2は、温度と圧力に対する物質の状態を示す相図である。図3は、前記圧縮性流体の範囲を定義するための相図である。

前記「圧縮性流体」とは、物質が、図2で表される相図の中で、図3に示す(1)、(2)、及び(3)のいずれかの領域に存在するときの状態を意味する。

10

前記「圧縮性流体」とは、図2で表される相図の中で、図3に示す(1)、(2)、及び(3)のいずれかの領域に存在する状態のときの流体を意味する。

【0031】

このような領域においては、物質はその密度が非常に高い状態となり、常温常圧時とは異なる挙動を示すことが知られている。なお、物質が(1)の領域に存在する場合には超臨界流体となる。超臨界流体とは、気体と液体とが共存できる限界(臨界点)を超えた温度・圧力領域において非凝縮性高密度流体として存在し、圧縮しても凝縮しない流体のことである。また、物質が(2)の領域に存在する場合には液体となるが、本発明においては、常温(25℃)、常圧(1気圧)において気体状態である物質を圧縮して得られた液化ガスを表す。また、物質が(3)の領域に存在する場合には気体状態であるが、本発明においては、圧力が臨界圧力(P_c)の $1/2$ ($1/2 P_c$)以上の高圧ガスを表す。

20

【0032】

前記圧縮性流体を構成する物質としては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素、メタン、エタン、プロパン、2,3-ジメチルブタン、エチレン、などが挙げられる。これらの中でも、二酸化炭素は、臨界圧力が約7.4 MPa、臨界温度が約31℃であって、容易に超臨界状態を作り出せること、不燃性で取扱いが容易であることなどの点で好ましい。これらの圧縮性流体は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0033】

前記二酸化炭素は、塩基性及び求核性を有する物質と反応することから、従来、超臨界二酸化炭素を溶媒とする場合、リビングアニオン重合には適用できないとされていた(「超臨界流体の最新応用技術」、第173頁、2004年3月15日、株式会社エヌ・ティー・エス発行参照)。しかし、本発明者らは、従来の知見を覆した。即ち、本発明者らは、超臨界二酸化炭素中でも、塩基性及び求核性を有する触媒が安定的に開環重合性モノマーに配位し、これを開環させることで、短時間で定量的に重合反応が進行し、結果的に重合反応がリビング的に進行することを見出した。ここでいうリビング的とは、移動反応、停止反応などの副反応を伴わず、定量的に反応が進行し、得られたポリマー生成物の分子量分布が比較的狭く単分散であることを意味する。

30

【0034】

<<その他の成分>>

40

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、開始剤、触媒、添加剤、などが挙げられる。

【0035】

ー開始剤ー

前記開始剤は、開環重合により得られるポリマー生成物の分子量を制御するために用いられる。

前記開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール系であれば、脂肪族アルコールのモノ、又は多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、不飽和のいずれであっても構わない。

前記開始剤としては、例えば、モノアルコール、多価アルコール、乳酸エステルなどが

50

挙げられる。前記モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、などが挙げられる。前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等のジアルコール；グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール、トリエタノールアミン、などが挙げられる。前記乳酸エステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0036】

また、ポリカプロラクトンジオール、ポリテトラメチレングリコールのような末端にアルコール残基を有するポリマー生成物を開始剤に使用することもできる。これにより、ジブロック共重合体や、トリブロック共重合体などが合成される。

【0037】

前記重合工程における前記開始剤の使用量は、目標とする分子量に応じて適宜調整すればよく、前記開環重合性モノマー100モルに対して、0.1モル～5モルが好ましい。不均一に重合が開始されるのを防ぐために、開環重合性モノマーが触媒に触れる前にあらかじめ開環重合性モノマーと開始剤とをよく混合しておくことが好ましい。

【0038】

—触媒—

前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機触媒、金属触媒、などが挙げられる。

20

【0039】

—有機触媒—

前記有機触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属原子を含まず、前記開環重合性モノマーの開環重合反応に寄与し、前記開環重合性モノマーとの活性中間体を形成した後、アルコールとの反応で脱離、再生するものが好ましい。

【0040】

例えば、エステル結合を有する開環重合性モノマーを重合する場合、前記有機触媒としては、塩基性を有する求核剤として働く（求核性の）化合物が好ましく、窒素原子を含有する化合物がより好ましく、窒素原子を含有する環状化合物が特に好ましい。前記のような化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、環状モノアミン、環状ジアミン（例えば、アミジン骨格を有する環状ジアミン化合物など）、グアニジン骨格を有する環状トリアミン化合物、窒素原子を含有する複素環式芳香族有機化合物、N-ヘテロサイクリックカルベン、などが挙げられる。なお、カチオン系の有機触媒は、開環重合に用いられるが、この場合、ポリマー生成物主鎖から水素を引き抜く（バックバイティング）ため、分子量分布が広くなり高分子量の生成物を得にくい。

30

【0041】

前記環状モノアミンとしては、例えば、キヌクリジンなどが挙げられる。

前記環状ジアミンとしては、例えば、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、などが挙げられる。

40

前記アミジン骨格を有する環状ジアミン化合物としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン(DBU)、ジアザビシクロノネン、などが挙げられる。

前記グアニジン骨格を有する環状トリアミン化合物としては、例えば、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカー5-エン(TBD)、ジフェニルグアニジン(DPG)、などが挙げられる。

50

前記窒素原子を含有する複素環式芳香族有機化合物としては、例えば、N，N－ジメチル－4－アミノピリジン（DMA P）、4－ピロリジノピリジン（PPY）、ピロコリン、イミダゾール、ピリミジン、プリン、などが挙げられる。

前記N－ヘテロサイクリックカルベンとしては、例えば、1，3－ジ－t e r t－ブチルイミダゾール－2－イリデン（ITBU）、などが挙げられる。

これらの中でも、立体障害による影響が少なく求核性が高い、或いは、減圧除去可能な沸点を有するという理由により、D A B C O、D B U、D P G、T B D、D M A P、P P Y、I T B Uが好ましい。

【0042】

これらの有機触媒のうち、例えば、D B Uは、室温で液状であって沸点を有する。このような有機触媒を選択した場合、得られたポリマー生成物を減圧処理することで、ポリマー生成物中から有機触媒をほぼ定量的に取り除くことができる。なお、有機触媒の種類や除去処理の有無は、生成物の使用目的等に応じて決定される。

【0043】

－金属触媒－

前記金属触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スズ系化合物、アルミ系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、アンチモン系化合物、などが挙げられる。

前記スズ系化合物としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル酸錫、ジ（2－エチルヘキサン酸）スズ、などが挙げられる。

前記アルミ系化合物としては、例えば、アルミニウムアセチルアセトナート、酢酸アルミニウム、などが挙げられる。

前記チタン系化合物としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、などが挙げられる。

前記ジルコニウム系化合物としては、例えば、ジルコニウムイソプロオイキシド、などが挙げられる。

前記アンチモン系化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、などが挙げられる。

【0044】

前記触媒の種類及び使用量は、前記圧縮性流体と前記開環重合性モノマーとの組合せによって変わるので一概には特定できないが、前記開環重合性モノマー100モルに対して、0.01モル～15モルが好ましく、0.1モル～1モルがより好ましく、0.3モル～0.5モルが特に好ましい。前記使用量が、0.01モル未満であると、重合反応が完了する前に触媒が失活して、目標とする分子量のポリマー生成物が得られない場合がある。一方、前記使用量が、15モルを超えると、重合反応の制御が難しくなることがある。

【0045】

前記重合工程において用いられる触媒としては、生成物の安全性及び安定性を必要とする用途では、前記有機触媒（金属原子を含まない有機触媒）が好適に用いられる。

【0046】

－添加剤－

前記重合工程においては、必要に応じて添加剤を添加してもよい。前記添加剤としては、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、などが挙げられる。

【0047】

前記界面活性剤としては、前記圧縮性流体に溶解し、かつ前記圧縮性流体と前記開環重合性モノマーの双方に親和性を有するものが好適に用いられる。このような界面活性剤を使用することで、重合反応を均一に進めることができ、分子量分布の狭い生成物が得られるとともに、粒子状のポリマー生成物を得やすくなる等の効果を期待できる。前記界面活性剤を用いる場合、前記圧縮性流体に加えても、前記開環重合性モノマーに加えてもよい。例えば、前記圧縮性流体として二酸化炭素を用いた場合には、親二酸化炭素基と親モノマー基を分子内に持つ界面活性剤が使用される。このような界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0048】

<温度保持手段及び温度保持工程>

前記温度保持工程は、前記重合工程で得られた重合物を前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する工程であり、温度保持手段により行われる。

前記温度保持工程及び前記温度保持手段により、前記第1の形態のポリマー生成物中に圧縮性流体(CO_2)が含まれる。

前記温度保持手段としては、温度を一定に保持することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、マントルヒーター、オイルヒーター、リボンヒーターなどにより温度を一定に保持された耐熱容器やフィーダーなどが挙げられる。

前記温度保持工程において、前記重合工程で得られた重合物を前記重合工程における重合反応温度より 10°C 以上低い温度に保持することが好ましく、 50°C 以上低い温度に保持することがより好ましい。

なお、圧力は、重合圧力よりも高くても低くてもよい。

前記温度保持工程において、前記低い温度を5分間以上保持することが好ましく、30分間以上保持することがより好ましい。

前記第1の形態のポリマー生成物が、ポリ乳酸である場合には、 $50^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ で10分間以上保持することが好ましい。

【0049】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、冷却工程、乾燥工程、などが挙げられる。

前記その他の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、冷却手段、乾燥手段、などが挙げられる。

【0050】

(第2の形態のポリマー生成物及び第2の形態のポリマー生成物の製造方法、並びに、第2の形態のポリマー生成物製造装置)

本発明のポリマー生成物は、第2の形態では、加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差($T_{m3} - T_{m2}$)が、 0°C 以上 3°C 未満である。

本発明のポリマー生成物の製造方法は、第2の形態では、重合工程と、加熱工程と、を含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明のポリマー生成物製造装置は、第2の形態では、重合手段と、加熱手段と、を有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【0051】

<第2の形態のポリマー生成物>

前記第2の形態のポリマー生成物は、加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10°C 以上 50°C 以下高い温度で60分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差($T_{m3} - T_{m2}$)が、 0°C 以上 3°C 未満であり、 0°C 以上 2°C 未満が好ましい。

前記融点差($T_{m3} - T_{m2}$)が、 3°C 以上であると、成型加工条件設定が複雑となり制御しにくくなることがある。

前記第2の形態のポリマー生成物は、高い融点を有しており、ポリマーの熱劣化(分解)を起こすことなく、成型加工できる。

前記第2の形態のポリマー生成物が、開環重合性モノマーとしてのラクチドを開環重合してなるポリ乳酸である場合には、前記ポリ乳酸の融点が $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ であるため、 $180^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ で60分間加熱することが好ましく、具体的には、 200°C で60分間、などが挙げられる。

前記第2の形態のポリマー生成物は、予め加熱処理により、ポリマー生成物中に含まれる圧縮性流体(CO_2)の多くが除去されており、ポリマーの融点が上昇した状態である。このポリマーの融点が上昇した状態のポリマー組成物は、再度、加熱溶融しても圧縮性

10

20

30

40

50

流体（CO₂）が大量に抜け出ることなく、残存開環重合性モノマーの含有量も少ないため、ポリマー生成物の融点が大きく変化せず、維持されるものと考えられる。

ここで、前記融点は、前記第1の形態のポリマー生成物の融点の測定方法と同様にして測定することができる。

【0052】

前記第2の形態のポリマー生成物の重量平均分子量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10,000以上300,000未満が好ましく、100,000以上300,000未満がより好ましい。前記重量平均分子量が、10,000未満であると、機械的強度が低下することがあり、300,000以上であると、加工が困難となることがある。

10

前記第2の形態のポリマー生成物の重量平均分子量は、第1の形態のポリマー生成物の重量平均分子量と同様の方法により測定することができる。

【0053】

前記第2の形態のポリマー生成物の残存開環重合性モノマーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100質量ppm以上20,000質量ppm以下（0.01質量%以上2質量%以下）が好ましく、100質量ppm以上1,000質量ppm以下がより好ましい。前記含有量が、20,000質量ppm（2質量%）を超えると、熱特性の低下により耐熱安定性が悪くなる場合があるのに加えて、残存開環重合性モノマーが開環した際に生ずるカルボン酸に加水分解を促進する触媒機能を有するため、ポリマー生成物の分解が進行しやすくなることがある。

20

前記第2の形態の残存開環重合性モノマーの含有量は、前記第1の形態のポリマー生成物の残存開環重合性モノマーの含有量と同様の方法により測定することができる。

【0054】

前記第2の形態のポリマー生成物のイエローインデックス（YI）値は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、15以下が好ましく、10以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。前記YI値が、15を超えると、外観上の問題となることがあり、特に、食品包装容器として使用したときは、この問題が顕著となることがある。

前記第2の形態のポリマー生成物のイエローインデックス（YI）値は、前記第1の形態のポリマー生成物のYI値と同様の方法により測定することができる。

30

【0055】

前記第2の形態のポリマー生成物は、上述したように、今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高性能なものである。前記ポリマー生成物は、後述する第2の形態のポリマー生成物の製造方法で説明するように、開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて、前記開環重合性モノマーを重合させて得られ、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記開環重合性モノマーとしてラクチド等を用いて得られるポリエステルであることが好ましい。

【0056】

また、前記第2の形態のポリマー生成物は、2種以上のポリマーセグメントを有する共重合体であることが好ましい。

40

また、前記ポリマー生成物は、ステレオコンプレックスであることが好ましい。

ここで、「ステレオコンプレックス」とは、ステレオコンプレックスポリ乳酸で例示すると、ポリD-乳酸成分及びポリL-乳酸成分とを含み、ステレオコンプレックス結晶を有するものであって、下記式（i）で表されるステレオコンプレックス結晶化度が90%以上であるポリ乳酸組成物を意味する。

ステレオコンプレックス結晶化度（S）は、示差走査熱量計（DSC）測定で、190℃未満に観測されるポリ乳酸ホモ結晶融解熱（ΔH_{mh}）、190℃以上に観測されるポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶融解熱（ΔH_{msc}）より、下記式（i）により求めることができる。

$$(S) = [\Delta H_{msc} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{msc})] \times 100 \quad \cdots (i)$$

50

【0057】

本発明の第2の形態のポリマー生成物は、上述したように今までにない熱特性を有し、高い融点を有する高性能なものであり、かつ高強度であって、黄変が生じないので、例えば、粒子、フィルム、シート、成型品、繊維、発泡体等に形成して、例えば、日用品、工業用資材、農業用品、衛生資材、医薬品、化粧品、電子写真用トナー、包装材料、電気機器材料、家電筐体、自動車材料等の用途に幅広く用いられる。

本発明の第2の形態のポリマー生成物は、以下に説明する第2の形態のポリマー生成物の製造方法及び第2の形態のポリマー生成物製造装置により製造される。

【0058】

＜第2の形態のポリマー生成物の製造方法及び第2の形態のポリマー生成物製造装置）

本発明の第2の形態のポリマー生成物の製造方法は、重合工程と、加熱工程とを少なくとも含み、好ましくは温度保持工程を含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明の第2の形態のポリマー生成物製造装置は、重合手段と、加熱手段とを少なくとも有し、好ましくは温度保持手段を有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

以下、本発明の第2の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第2の形態のポリマー生成物製造装置について、詳細に説明する。

【0059】

＜重合工程及び重合手段＞

前記重合工程は、開環重合性モノマーと、圧縮性流体と、必要に応じてその他の成分とを、接触させて、前記開環重合性モノマーを開環重合させる工程であり、重合手段により実施される。

前記重合工程は、連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

本発明の第2の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第2の形態のポリマー生成物製造装置において、前記重合工程及び前記重合手段の詳細については、本発明の第1の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第1の形態のポリマー生成物製造装置の前記重合工程及び前記重合手段と同様である。

【0060】

＜温度保持工程及び温度保持手段＞

前記温度保持工程は、前記重合工程で得られた重合物を前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する工程であり、温度保持手段により行われる。

前記温度保持工程は、前記重合工程の後に連続して行われることが好ましい。

前記温度保持工程は、連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

本発明の第2の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第2の形態のポリマー生成物製造装置において、前記温度保持工程及び前記温度保持手段の詳細については、本発明の第1の形態のポリマー生成物の製造方法、及び第1の形態のポリマー生成物製造装置の前記温度保持工程及び前記温度保持手段と同様である。

【0061】

＜加熱工程及び加熱手段＞

前記加熱工程は、得られた重合物を、該重合物の融点より高い温度で加熱する工程であり、加熱手段により実施される。

前記加熱手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、マントルヒーター、オイルヒーター、リボンヒーターなどにより加熱される耐熱容器やフィーダー、などが挙げられる。なお、加熱工程で同時に成型してもよい。

前記加熱工程においては、得られた重合物の最高融点より10℃以上50℃以下高い温度で10分間以上加熱することが好ましく、30分間以上がより好ましく、60分間以上が更に好ましい。

前記第2の形態のポリマー生成物が、ポリ乳酸である場合には、180℃～230℃で10分間以上加熱することが好ましく、具体的には、200℃で60分間、などが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記加熱により、第２の形態のポリマー生成物中の圧縮性流体（ CO_2 ）が抜け出て融点が上昇する。

【００６２】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、冷却工程、乾燥工程、などが挙げられる。

前記その他の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、冷却手段、乾燥手段、などが挙げられる。

【００６３】

ここで、本発明の第１及び第２の形態のポリマー生成物を製造する製造装置について、図面を用いて説明する。

【００６４】

〔第１の実施形態〕

図４及び図５は、重合工程の一例を示す系統図である。図４の系統図において、重合反応装置１００は、開環重合性モノマー、及び圧縮性流体を供給する供給ユニット１００ａと、供給ユニット１００ａによって供給された開環重合性モノマーを重合させるポリマー生成物製造装置の一例としての重合反応装置本体１００ｂとを有する。供給ユニット１００ａは、タンク（１，３，５，７，１１）と、計量フィーダー（２，４）と、計量ポンプ（６，８，１２）と、を有する。重合反応装置本体１００ｂは、重合反応装置本体１００ｂの一端部に設けられた接触部９と、送液ポンプ１０と、反応部１３と、計量ポンプ１４と、重合反応装置本体１００ｂの他端部に設けられた押出口金１５と、を有する。

【００６５】

供給ユニット１００ａのタンク１は、開環重合性モノマーを貯蔵する。貯蔵される開環重合性モノマーは粉末であっても液体の状態であってもよい。タンク３は、開始剤及び添加剤のうち固体（粉末又は粒状）のものを貯蔵する。タンク５は、開始剤及び添加剤のうち液体のものを貯蔵する。タンク７は、圧縮性流体を貯蔵する。なお、タンク７は、接触部９に供給される過程で、或いは、接触部９内で加熱又は加圧されて圧縮性流体となる気体（ガス）、又は、固体を貯蔵してもよい。この場合、タンク７に貯蔵される気体又は固体は、加熱又は加圧されることにより、接触部９内で図３の相図における（１）、（２）、又は（３）の状態となる。

【００６６】

計量フィーダー２は、タンク１に貯蔵された開環重合性モノマーを計量して接触部９に連続的に供給する。計量フィーダー４は、タンク３に貯蔵された固体を計量して接触部９に連続的に供給する。計量ポンプ６は、タンク５に貯蔵された液体を計量して接触部９に連続的に供給する。計量ポンプ８は、タンク７に貯蔵された圧縮性流体を一定の圧力及び流量で接触部９に連続的に供給する。なお、本実施形態において連続的に供給するとは、バッチ毎に供給する方法に対する概念であって、開環重合性モノマーを開環重合して得られるポリマー生成物が連続的に得られるように供給することを意味する。即ち、開環重合性モノマーを開環重合して得られるポリマー生成物が連続的に得られる限り、各材料は、断続的、或いは、間欠的に供給されてもよい。また、開始剤及び添加剤がいずれも固体の場合には、重合反応装置１００は、タンク５及び計量ポンプ６を有していなくてもよい。同様に、開始剤及び添加剤がいずれも液体の場合には、重合反応装置１００は、タンク３及び計量フィーダー４を有していなくてもよい。

【００６７】

本実施形態において、重合反応装置本体１００ｂは、一端部に、開環重合性モノマーを導入するモノマー導入口を有し、他端部に、開環重合性モノマーを重合させて得られたポリマー生成物を排出する排出口を有する管状の装置である。また、重合反応装置本体１００ｂの一端部には、圧縮性流体を導入する圧縮性流体導入口を更に有し、一端部と前記他端部との間には、触媒を導入する触媒導入口を有する。重合反応装置本体１００ｂ本体の各装置は、原材料、圧縮性流体、或いは生成したポリマー生成物を輸送する耐圧性の配管

30によって、図4に示されたように接続されている。また、重合反応装置の接触部9、送液ポンプ10、及び反応部13の各装置は、上記の原材料等を通して管状の部材を有している。

【0068】

重合反応装置本体100b本体の接触部9は、各タンク(1, 3, 5)から供給された開環重合性モノマー、開始剤、添加物などの原材料と、タンク7から供給された圧縮性流体とを連続的に接触させ、原材料を混合させる(例えば、開環重合性モノマー、及び開始剤は、溶融又は溶解させる)ための耐圧性の装置或いは管などにより構成される。本実施形態において、「溶融」とは、原材料又は生成したポリマー生成物が圧縮性流体と接触することで、膨潤しつつ可塑化、液状化した状態を意味する。また、「溶解」とは、原材料が圧縮性流体中に溶けることを意味する。開環重合性モノマーを溶解した場合には流体相、溶融した場合には溶融相が形成されるが、均一に反応を進めるために、溶融相又は流体相のいずれか一相が形成されていることが好ましい。また、圧縮性流体に対して原材料の比率が高い状態で反応を進行させるために、開環重合性モノマーを溶融させることが好ましい。なお、本実施形態では、原材料及び圧縮性流体を連続的に供給することにより、接触部9において、開環重合性モノマーなどの原材料と圧縮性流体とを一定の濃度の比率で連続的に接触させることができる。これにより、原材料を効率的に混合(例えば、開環重合性モノマー、及び開始剤は、溶融又は溶解)させることができる。

10

【0069】

接触部9は、タンク型の装置により構成されていても、筒型の装置により構成されていてもよいが、一端から原材料を供給し、他端から溶融相或いは流体相などの混合物を取り出す筒型が好ましい。更に、接触部9は、原材料、圧縮性流体などを攪拌する攪拌装置を有していてもよい。接触部9が攪拌装置を有する場合、攪拌装置としては、一軸のスクリュウ、互いに噛み合う二軸のスクリュウ、互いに噛み合う又は重なり合う多数の攪拌素子をもつ二軸の混合機、互いに噛み合うらせん形の攪拌素子を有するニーダー、スタティックミキサーなどが好ましく用いられる。特に、互いに噛み合う二軸又は多軸攪拌装置は、攪拌装置や容器への反応物の付着が少なく、セルフクリーニング作用があるので好ましい。接触部9が攪拌装置を有していない場合、接触部9としては、耐圧性の配管30の一部によって構成されることが好ましい。なお、接触部9が配管30によって構成される場合、接触部9内での各材料を確実に混合するため、接触部9に供給される開環重合性モノマーは予め液化されていることが好ましい。

20

30

【0070】

接触部9には、計量ポンプ8によってタンク7から供給された圧縮性流体を導入する圧縮性流体導入口の一例としての導入口9aと、計量フィーダー2によってタンク1から供給された開環重合性モノマーを導入するモノマー導入口の一例としての導入口9bと、計量フィーダー4によってタンク3から供給された粉末を導入する導入口9cと、計量ポンプ6によってタンク5から供給された液体を導入する導入口9dとが設けられている。本実施形態において各導入口(9a, 9b, 9c, 9d)は、接触部9において原材料などを供給するためのシリンダー或いは配管30の一部などの管状の部材と、各原材料又は圧縮性流体を輸送する各配管とを接続する継手によって構成される。この継手としては、特に制限されず、レデューサー、カップリング、Y、T、アウトレットなどの公知のものが用いられる。また、接触部9は、供給された各原材料及び圧縮性流体を加熱するためのヒータ9eを有している。

40

【0071】

送液ポンプ10は、接触部9で形成された溶融相或いは流体相などの混合物を反応部13に送液する。タンク11は、触媒を貯蔵する。計量ポンプ12は、タンク11に貯蔵された触媒を計量して反応部13に供給する。

【0072】

反応部13は、送液ポンプ10によって送液された各原材料と、計量ポンプ12によって供給された触媒とを混合して、開環重合性モノマーを開環重合させるための耐圧性の装

50

置或いは管などにより構成される。反応部 13 は、タンク型の装置により構成されていても、筒型の装置により構成されていてもよいが、デッドスペースが少ない筒型が好ましい。更に、反応部 13 は、原材料、圧縮性流体などを攪拌する攪拌装置を有していてもよい。反応部 13 の攪拌装置としては、互いに噛み合うスクリュウや、2 フライト（長円形）や 3 フライト（三角形様）などの攪拌素子、円板又は多葉形（クローバー形など）の攪拌翼をもつ二軸又は多軸のものがセルフクリーニングの観点から好ましい。あらかじめ触媒を含む原材料が十分に混合されている場合には、案内装置により流れの分割と複合（合流）を多段的に行う静止混合器も攪拌装置に応用できる。前記静止型混合器としては、特公昭 47-15526 号公報、特公昭 47-15527 号公報、特公昭 47-15528 号公報、特公昭 47-15533 号公報などで開示されたもの（多層化混合器）、及び特開昭 47-33166 号公報に開示されたもの（ケニックス型）、及びそれらに類似する可動部のない混合装置が挙げられる。反応部 13 が攪拌装置を有していない場合、反応部 13 は、耐圧性の配管 30 の一部によって構成される。この場合、配管の形状は特に限定されないが、装置をコンパクト化するために、らせん状のものが好適に用いられる。

10

【0073】

反応部 13 には、接触部 9 で混合させた原材料を導入するための導入口 13a と、計量ポンプ 12 によってタンク 11 から供給された触媒を導入する触媒導入口の一例としての導入口 13b とが設けられている。本実施形態において各導入口（13a, 13b）は、反応部 13 において原材料などを通過させるシリンダー或いは配管 30 の一部などの管状の部材と、各原材料又は圧縮性流体を供給するための各配管とを接続する継手によって構成される。この継手としては、特に制限されず、レデューサー、カップリング、Y、T、アウトレットなどの公知のものが用いられる。なお、反応部 13 には、蒸発物を除去するための気体出口が設けられていてもよい。また、反応部 13 は、送液された原材料を加熱するためのヒーター 13c を有している。

20

【0074】

図 4 では、反応部 13 が 1 個の例を示したが、重合反応装置 100 は、2 個以上の反応部 13 を有していてもよい。複数の反応部 13 を有する場合、反応部 13 毎の反応（重合）条件、即ち温度、触媒濃度、圧力、平均滞留時間、攪拌速度などは、同一でもよいが、重合の進行にあわせて、それぞれ最適の条件を選ぶことが好ましい。なお、反応時間の増加や装置の煩雑化を招くため、あまり多くの反応部 13 を多段的に結合することは得策でなく、段数は 1 以上 4 以下が好ましく、1 以上 3 以下がより好ましい。

30

【0075】

一般的には、反応部を 1 個だけで重合した場合、開環重合性モノマーが開環重合して得られるポリマー生成物の重合度や残存モノマー量が不安定で変動し易く、工業生産に適しないとされている。これは、溶融粘度数ポイズから数 10 ポイズ程度の原材料と、溶融粘度数 1,000 ポイズ程度の重合されたポリマー生成物とが混在するための不安定さに起因するものと思われる。これに対し、本実施形態では、原材料と生成したポリマー生成物とが溶融（液状化）することによって反応部 13 内（重合系ともいう）の粘度差を小さくすることが可能となるため、従来の重合反応装置より段数を減らしても、安定的にポリマー生成物を製造することができる。

40

【0076】

計量ポンプ 14 は、反応部 13 で重合されたポリマー生成物 P を、押出口金 15 から、反応部 13 の外に送り出す。なお、反応部 13 の内外の圧力差を利用することにより、計量ポンプ 14 を用いずにポリマー生成物 P を反応部 13 内から送り出すこともできる。この場合、反応部 13 内の圧力やポリマー生成物 P の送り出し量を調整するために、計量ポンプ 14 に変えて、図 5 に示したように、圧調整バルブ 16 を用いることもできる。

【0077】

〔重合工程〕

続いて、重合反応装置 100 を用いた開環重合性モノマーの重合工程について説明する。本実施形態では、開環重合性モノマーと圧縮性流体とを連続的に供給し、接触させて、

50

開環重合性モノマーを開環重合させてポリマー生成物を連続的に得る。まず、各計量フィーダー（２，４）及び計量ポンプ６、計量ポンプ８を作動させ、各タンク（１，３，５，７）内の開環重合性モノマー、開始剤、添加剤、圧縮性流体を連続的に供給する。これにより、各導入口（９a，９b，９c，９d）から、接触部９の管内に原材料及び圧縮性流体が連続的に導入される。なお、固体（粉末又は粒状）の原材料は、液体の原材料と比較して計量精度が低い場合がある。この場合、固体の原材料を前もって溶融させて液体の状態にしてタンク５に貯蔵しておき、計量ポンプ６によって接触部９の管内に導入させてもよい。各計量フィーダー（２，４）及び計量ポンプ６、計量ポンプ８を作動させる順序は、特に限定されないが、初期の原材料が圧縮性流体に接触せずに反応部１３に送られると、温度低下によって固化する恐れがあるため、先に計量ポンプ８を作動させることが好ましい。

10

【００７８】

計量フィーダー（２，４）及び計量ポンプ６による各原材料の各供給速度は、開環重合性モノマー、開始剤、及び添加剤の所定の量比に基づいて、一定の比率となるように調整される。計量フィーダー（２，４）及び計量ポンプ６によって単位時間当たりに供給される各原材料の質量の合計（原材料の供給速度、（ g/min ））は、所望のポリマー物性や反応時間等に基づいて調整される。同様に、計量ポンプ８によって単位時間当たりに供給される圧縮性流体の質量（圧縮性流体の供給速度、（ g/min ））は、所望のポリマー物性や反応時間等に基づいて調整される。圧縮性流体の供給速度と原材料の供給速度との比（原材料の供給速度／圧縮性流体の供給速度、フィード比という）は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１以上が好ましく、３以上がより好ましく、５以上が更に好ましく、１０以上が特に好ましい。また、前記フィード比の上限值については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１，０００以下が好ましく、１００以下がより好ましく、５０以下が特に好ましい。

20

【００７９】

前記フィード比を１以上とすることにより、各原材料及び圧縮性流体が反応部１３に送液されたときに、原材料及び生成したポリマー生成物の濃度（いわゆる固形分濃度）が高い状態で反応が進行する。このときの重合系内の固形分濃度は、従来の製造方法で圧倒的な量の圧縮性流体に対して少量の開環重合性モノマーを溶解させて重合したときの重合系の固形分濃度とは大きく異なる。本実施形態の製造方法は、固形分濃度が高い重合系でも重合反応が効率的かつ安定して進行することに特徴がある。なお、本実施形態において、フィード比を１未満としてもよく、この場合であっても、得られるポリマー生成物の品質に問題はないが、経済的な効率は劣ることになる。また、フィード比が１，０００を超えると、圧縮性流体が開環重合性モノマーを溶融させる能力が不十分となる恐れがあり、目的とする反応が均一に進まない場合がある。

30

【００８０】

各原材料及び圧縮性流体は、接触部９の管内に連続的に導入されるので、それぞれが連続的に接触する。これにより、接触部９内で、開環重合性モノマー、開始剤、添加物などの各原材料が混合する。接触部９が攪拌装置を有する場合には、各原材料及び圧縮性流体を攪拌してもよい。導入された圧縮性流体が気体になることを避けるため、反応部１３の管内の温度及び圧力は、少なくとも上記圧縮性流体の三重点以上の温度及び圧力に制御される。この制御は、接触部９のヒーター９eの出力或いは圧縮性流体の供給速度を調整することにより行われる。本実施形態において、開環重合性モノマーを溶融させるときの温度は、開環重合性モノマーの常圧での融点以下の温度であってもよい。これは、圧縮性流体の存在下、接触部９内が高圧となり、開環重合性モノマーの融点が常圧での融点よりも低下することによると考えられる。このため、開環重合性モノマーに対する圧縮性流体の量が少ない場合であっても、接触部９内で開環重合性モノマーは溶融する。

40

【００８１】

各原材料が効率的に混合するように、接触部９で各原材料及び圧縮性流体に熱や攪拌を加えるタイミングを調整してもよい。この場合、各原材料と圧縮性流体とを接触させた後

50

、熱や攪拌を加えても、各原材料と圧縮性流体とを接触させながら、熱や攪拌を加えてもよい。また、より確実に混合させるため、例えば、あらかじめ開環重合性モノマーに融点以上の熱をかけてから、開環重合性モノマーと圧縮性流体とを接触させてもよい。上記の各態様は、例えば、接触部 9 が二軸の混合装置である場合には、スクリュウの配列、各導入口（9 a, 9 b, 9 c, 9 d）の配置、ヒーター 9 e の温度を適宜設定することにより実現される。

【0082】

なお、本実施形態では、開環重合性モノマーとは別に、添加物を接触部 9 に供給しているが、開環重合性モノマーと共に、添加物を供給してもよい。また、重合反応後に添加物を供給してもよい。この場合、反応部 1 3 から、得られたポリマー生成物を取り出した後に添加物を混練しながら添加することもできる。

10

【0083】

接触部 9 で混合させた各原材料は送液ポンプ 1 0 によって送液され、導入口 1 3 a から反応部 1 3 に供給される。一方、タンク 1 1 内の触媒は、計量ポンプ 1 2 によって計量され、導入口 1 3 b から反応部 1 3 へ所定量供給される。触媒は室温でも作用しうするため、本実施形態では、原材料を圧縮性流体に混合させた後、触媒を添加している。従来、圧縮性流体を用いて開環重合性モノマーを開環重合する方法において、触媒を加えるタイミングについては検討されていなかった。本実施形態では、開環重合に際しては、触媒は、その活性の高さから、圧縮性流体によって開環重合性モノマーや開始剤等が十分溶解又は溶融した状態の反応部 1 3 中の重合系に添加される。開環重合性モノマーや開始剤等が十分溶解又は溶融していない状態で、触媒を加えると、反応が不均一に進む場合がある。

20

【0084】

送液ポンプ 1 0 によって送液された各原材料及び計量ポンプ 1 2 によって供給された触媒は、必要に応じて反応部 1 3 の攪拌装置によって十分に攪拌され、或いは送液される間、ヒーター 1 3 c により所定温度に加熱される。これにより、反応部 1 3 内で、触媒の存在下、開環重合性モノマーは開環重合する（重合工程）。

【0085】

開環重合性モノマーを開環重合させる際の温度（重合反応温度）の下限は、特に限定されないが、40℃、好ましくは50℃、より好ましくは60℃である。重合反応温度が40℃未満であると、開環重合性モノマー種によっては、圧縮性流体による溶融に長い時間がかかったり、溶融が不十分であったり、触媒の活性が低くなったりする。これにより、重合時には反応速度が低下しやすくなり、定量的に重合反応を進めることができなくなる場合がある。

30

【0086】

重合反応温度の上限は、特に限定されないが、100℃、又は、開環重合性モノマーの融点より30℃高い温度のうちいずれか高い温度である。重合反応温度の上限は、好ましくは、90℃、又は、開環重合性モノマーの融点のうちいずれか高い温度である。重合反応温度の上限は、より好ましくは、80℃、又は、開環重合性モノマーの融点より20℃低い温度のうちいずれか高い温度である。重合反応温度が、開環重合性モノマーの融点より30℃高い温度を超えると、開環重合の逆反応である解重合反応も平衡して起こりやすく、定量的に重合反応が進みにくくなる。室温で液状である開環重合性モノマーなどの融点が高い開環重合性モノマーを使用する場合においては、触媒の活性を高めるため、重合反応温度を融点より30℃高い温度としてもよい。この場合でも、重合反応温度を100℃以下とすることが好ましい。なお、重合反応温度は、反応部 1 3 に設けられたヒーター 1 3 c 或いは反応部 1 3 の外部からの加熱等により制御される。

40

【0087】

超臨界二酸化炭素を用いた従来のポリマー生成物の製造方法において、超臨界二酸化炭素はポリマー生成物の溶解能が低いことから、多量の超臨界二酸化炭素を用いて開環重合性モノマーを重合させていた。本実施形態の重合法によれば、圧縮性流体を用いたポリマー生成物の製造方法においては、従来にない高い濃度で開環重合性モノマーを開環重合さ

50

せることができる。この場合、圧縮性流体の存在下、反応部 1 3 内が高圧となり、生成したポリマー生成物のガラス転移温度 (T_g) が低下する。これにより、生成したポリマー生成物が低粘度化するので、ポリマー生成物の濃度が高くなった状態でも均一に開環重合反応が進行する。

【0088】

本実施形態において、重合反応時間（反応部 1 3 内の平均滞留時間）は、目標とする分子量に応じて設定されるが、通常、1 時間以内が好ましく、4 5 分間以内がより好ましく、3 0 分間以内が更に好ましい。本実施形態の製造方法によると、重合反応時間を 2 0 分間以内とすることもできる。これは、圧縮性流体中での開環重合性モノマーの重合では前例がない短時間である。

10

【0089】

重合時の圧力、即ち、圧縮性流体の圧力は、タンク 7 から供給された圧縮性流体が液化ガス（図 3 の相図の（2））、又は高圧ガス（図 3 の相図の（3））となる圧力でもよいが、超臨界流体（図 3 の相図の（1））となる圧力が好ましい。圧縮性流体を超臨界流体の状態とすることで、開環重合性モノマーの溶融が促進され、均一かつ定量的に重合反応を進めることができる。なお、二酸化炭素を圧縮性流体として用いる場合、反応の効率化やポリマー転化率等を考慮すると、その圧力は、3. 7 MPa 以上、好ましくは 5 MPa 以上、より好ましくは臨界圧力の 7. 4 MPa 以上である。また、二酸化炭素を圧縮性流体として用いる場合、同様の理由により、その温度は 2 5 °C 以上であることが好ましい。

【0090】

20

反応部 1 3 内の水分量は、開環重合性モノマー 1 0 0 モルに対して、4 モル以下が好ましく、1 モル以下がより好ましく、0. 5 モル以下が特に好ましい。水分量が 4 モルを超えると、水分自体も開始剤として寄与するため、分子量の制御が困難となる場合がある。重合系内の水分量を制御するために、必要に応じて、前処理として、開環重合性モノマー、その他原材料に含まれる水分を除去する操作を加えてもよい。

【0091】

反応部 1 3 内で開環重合反応を終えたポリマー生成物 P は、計量ポンプ 1 4 によって反応部 1 3 の外へ送り出される。計量ポンプ 1 4 がポリマー生成物 P を送り出す速度は、圧縮性流体で満たされた重合系内の圧力を一定にして、運転させ均一なポリマー生成物を得るために、一定とすることが好ましい。そのため、計量ポンプ 1 4 の背圧が一定となるように、反応部 1 3 の内部の送液機構及び送液ポンプ 1 0 の送液量は制御される。同様に、送液ポンプ 1 0 の背圧が一定となるように、接触部 9 内部の送液機構及び計量フィーダー（2, 4）、及び計量ポンプ（6, 8）の供給速度は制御される。制御方式は、ON-OFF 型、つまり間欠フィード型でもよいが、ポンプ等の回転速度を徐々に増減する連続又はステップ方式の方がより好ましいことが多い。いずれにしても、このような制御によって、均一なポリマー生成物を安定に得ることができる。

30

【0092】

本実施形態により得られるポリマー生成物に残存する触媒は、必要に応じて除去される。除去方法としては、特に限定するものではないが、例えば、沸点を有する化合物であれば減圧留去や、触媒を溶解させる物質をエントレーナーとして用いて触媒を抽出してこれを除去する方法や、カラムにより触媒を吸着して除去する方法などが挙げられる。この場合、触媒を除去する方式としては、ポリマー生成物を反応部 1 3 から取り出した後に除去するバッチ方式でも、取り出さずそのまま連続処理する方式でもかまわない。減圧留去する場合、減圧条件は触媒の沸点に基づいて設定される。例えば、減圧の際の温度は、1 0 0 °C 以上 1 2 0 °C 以下であり、ポリマー生成物が解重合する温度より低い温度で触媒を除去することが可能である。この抽出操作において有機溶媒を用いると、触媒を抽出後に有機溶媒を除去する工程が必要となる場合がある。このため、抽出操作においても溶媒として圧縮性流体を用いることが好ましい。このような抽出操作としては、香料の抽出などの公知の技術が転用できる。

40

【0093】

50

〔第 2 の実施形態〕（応用例）

続いて、第 1 の実施形態の応用例としての第 2 の実施形態について説明する。第 1 の実施形態の製造方法では、残存開環モノマーがほとんどなく反応が定量的に進む。このことから、第 2 の実施形態の第 1 の方法では、第 1 の実施形態の製造方法で製造されたポリマー生成物を用い、1 種以上の開環重合性モノマーを加えるタイミングを適宜設定することにより、ポリマー生成物を合成する。また、第 2 の実施形態の第 2 の方法では、第 1 の実施形態の製造方法で製造されたポリマー生成物を含む、2 種以上のポリマーを用いて、2 種以上のポリマー生成物を前記圧縮性流体の存在下で連続的に混合させることにより、複合体を形成する。なお、本実施形態において、「複合体」とは、モノマーを複数の系列に分けて重合して得られる 2 種以上のポリマーセグメントを有する共重合体又はモノマーを複数の系列に分けて重合して得られる 2 種以上のポリマー生成物の混合物を意味する。

10

以下、複合体の一例として、ステレオコンプレックスの合成方法を二通り示す。

【0094】

< 第 1 の方法及び装置 >

第 2 の実施形態の第 1 の方法は、前記重合工程（第 1 の重合工程）と、第 1 の重合工程で第 1 の開環重合性モノマーを開環重合させて得られた第 1 のポリマー生成物と、第 2 の開環重合性モノマーとを連続的に接触させて、前記第 1 のポリマー生成物及び前記第 2 の開環重合性モノマーを重合させる第 2 の重合工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

第 2 の実施形態の第 1 の装置である複合体製造装置は、前記ポリマー生成物製造装置と、圧縮性流体を流通させる第 2 の反応部とを有してなり、前記第 2 の反応部が、その上流側に、第 2 の開環重合性モノマーを導入する第 2 のモノマー導入口、及び前記ポリマー生成物製造装置の押出口金 15 から排出される第 1 のポリマー生成物を導入するポリマー生成物導入口と、前記第 2 のモノマー導入口よりも下流側に、第 2 の触媒を導入する第 2 の触媒導入口と、前記第 2 の触媒導入口よりも下流側に、前記第 1 のポリマー生成物と前記第 2 の開環重合性モノマーとを重合させて得られた複合体を排出する排出口とを有し、更に必要に応じてその他の部材を含む。

20

前記製造方法は、前記複合体製造装置により好適に実施することができる。

また、前記ポリマー生成物複合体製造装置は、前記第 2 の反応部が、一端部（前記上流側）に、第 2 の開環重合性モノマーを導入する第 2 のモノマー導入口、及び前記ポリマー生成物製造装置の押出口金 15 から排出される第 1 のポリマー生成物を導入する導入口を有し、他端部に、前記第 1 のポリマー生成物と前記第 2 の開環重合性モノマーとを重合させて得られた複合体を排出する排出口を有し、前記一端部と前記他端部との間に、第 2 の触媒を導入する第 2 の触媒導入口を有する管状の反応部であり、前記ポリマー生成物製造装置が、前記管状のポリマー生成物連続製造装置であり、かつ前記導入口（第 1 のポリマー生成物を導入する導入口）が、前記ポリマー生成物製造装置の前記押出口金 15 と接続した、管状のポリマー生成物複合体連続製造装置であることが好ましい。

30

前記第 1 の開環重合性モノマー及び第 2 の開環重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて前記開環重合性モノマーとして記載したものを選択することができる。互いに異なる種類の開環重合性モノマーであっても、同一種類であっても構わないが、例えば、互いに光学異性体を用いることによって、ステレオコンプレックス体を得ることも可能である。

40

前記第 1 の触媒及び第 2 の触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて前記触媒として記載したものを選択することができ、同一であってもよく、互いに異なってもよい。

【0095】

まず、図 6 A 及び図 6 B を用いて第 1 の方法について説明する。図 6 A 及び図 6 B は、第 1 の方法で用いられる複合体製造システムを示す模式図である。第 1 の方法では、第 1 の実施形態の製造方法で得られたポリマー生成物を、圧縮性流体の存在下、連続的に混合させる混合工程を有する。具体的には、図 6 A の製造システム 200 における系列 1（図

50

6 A 中、符号 2 0 1) で、第 1 の実施形態の製造方法でポリマー生成物を生成し、得られたポリマー生成物 P と、新たに導入された第 2 の開環重合性モノマーとを系列 2 (図 6 A 中、符号 2 0 2) で接触させて圧縮性流体の存在下、連続的に混合させることによって、複合体生成物 P P (最終的なポリマー生成物) を製造する。なお、図 6 A の製造システム 2 0 0 における系列 2 と同様の系列を直列に繰り返すことにより、3 種以上のセグメントを有する複合体生成物 P P を得ることもできる。

【0096】

続いて、図 6 B を用いて製造システム 2 0 0 の具体例について説明する。製造システム 2 0 0 は、第 1 の実施形態で用いたものと同様の重合反応装置 1 0 0 と、タンク (2 1, 2 7) と、計量フィーダー 2 2 と、計量ポンプ 2 8 と、接触部 2 9 と、反応部 3 3 と、圧調整バルブ 3 4 と、を有する。

10

【0097】

製造システム 2 0 0 において、反応部 3 3 は、一端部に、複数のポリマー生成物を導入するための導入口 3 3 a を有し、他端部に、複数のポリマー生成物を混合して得られたポリマー生成物の複合体を排出する複合体排出口を有する管又は管状の装置により構成される。反応部 3 3 の導入口 3 3 a は、耐圧性の配管 3 1 を介して重合反応装置 1 0 0 の排出口と接続している。ここで、重合反応装置 1 0 0 の排出口 3 1 d とは、反応部 1 3 における配管 3 0 或いはシリンダーの先端、計量ポンプ 1 4 (図 4)、又は、圧調整バルブ 1 6 (図 5) の排出口を意味する。いずれの場合でも、各重合反応装置 1 0 0 で生成されたポリマー生成物 P を常圧に戻すことなく反応部 3 3 に供給することができる。

20

【0098】

タンク 2 1 は、第 2 の開環重合性モノマーを貯蔵する。なお、第 1 の方法において、第 2 の開環重合性モノマーは、タンク 1 に貯蔵される開環重合性モノマーの光学異性体である。タンク 2 7 は、圧縮性流体を貯蔵する。タンク 2 7 に貯蔵される圧縮性流体は、特に限定されないが、均一に重合反応を進めるために、タンク 7 に貯蔵される圧縮性流体と同種のものであることが好ましい。なお、タンク 2 7 は、接触部 2 9 に供給される過程で、或いは、接触部 2 9 内で加熱又は加圧されて圧縮性流体となる気体 (ガス)、又は、固体を貯蔵してもよい。この場合、タンク 2 7 に貯蔵される気体又は固体は、加熱又は加圧されることにより、接触部 2 9 内で図 3 の相図における (1)、(2)、又は (3) の状態となる。

30

【0099】

計量フィーダー 2 2 は、タンク 2 1 に貯蔵された第 2 の開環重合性モノマーを計量して接触部 2 9 に連続的に供給する。計量ポンプ 2 8 は、タンク 2 7 に貯蔵された圧縮性流体を、一定の圧力及び流量で接触部 2 9 に連続的に供給する。

【0100】

接触部 2 9 は、タンク 2 1 から供給された第 2 の開環重合性モノマーと、タンク 2 7 から供給された圧縮性流体とを連続的に接触させ、原材料を溶解又は溶融させるための耐圧性の装置或いは管などにより構成される。接触部 2 9 の容器には、計量ポンプ 2 8 によってタンク 2 7 から供給された圧縮性流体を導入する導入口 2 9 a と、計量フィーダー 2 2 によってタンク 2 1 から供給された第 2 の開環重合性モノマーを導入する導入口 2 9 b とが設けられている。また、接触部 2 9 には、供給された第 2 の開環重合性モノマー及び圧縮性流体を加熱するためのヒーター 2 9 c が設けられている。なお、本実施形態において、接触部 2 9 としては、接触部 9 と同様のものが用いられる。

40

【0101】

反応部 3 3 は、重合反応装置 1 0 0 で得られた、圧縮性流体に溶解又は溶融した状態の中間体としてのポリマー生成物 P と、接触部 2 9 で圧縮性流体に溶解又は溶融させた第 2 の開環重合性モノマーとを重合させるための耐圧性の装置或いは管などにより構成される。反応部 3 3 には、上記の溶解又は溶融した中間体としてのポリマー生成物 P を管内に導入するための導入口 3 3 a と、上記の溶解又は溶融させた第 2 の開環重合性モノマーを管内に導入する導入口 3 3 b とが設けられている。また、反応部 3 3 には、送液されたポリ

50

マー生成物 P 及び第 2 の開環重合性モノマーを加熱するためのヒーター 33c が設けられている。なお、本実施形態において、反応部 33 として、反応部 13 と同様のものが用いられる。排出口の一例としての圧調整バルブ 34 は、反応部 33 の内外の圧力差を利用することにより、反応部 33 で重合された複合体生成物 PP を反応部 33 の外に送り出す。

【0102】

第 1 の方法では、反応部 13 で開環重合性モノマー（例えば、L-ラクチド）を重合し、反応が定量的に終了した後、第 2 の開環重合性モノマーの一例としての光学異性体の開環重合性モノマー（例えば、D-ラクチド）を反応部 33 に加え、更に重合反応を行う。これにより、ステレオブロック共重合体を得られる。この方法は、残存モノマーが少ない状態で開環重合性モノマーの融点以下で反応を進められることから、ラセミ化が非常に起こりにくく、かつ 1 段階の反応で得られるため非常に有用である。

【0103】

<第 2 の方法及び装置>

第 2 の実施形態の第 2 の方法であるポリマー生成物の製造方法は、前記重合工程と、前記重合工程で得られたポリマー生成物を含む 2 種以上のポリマー生成物を、圧縮性流体の存在下、連続的に混合させる混合工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

前記 2 種以上のポリマー生成物が、第 1 の開環重合性モノマーを開環重合させて得られた第 1 のポリマー生成物と、第 2 の開環重合性モノマーを開環重合させて得られた第 2 のポリマー生成物を含み、前記第 1 の開環重合性モノマー及び前記第 2 の開環重合性モノマーが、互いに光学異性体であることが好ましい。

第 2 の実施形態の第 2 の装置である複合体製造装置は、前記ポリマー生成物製造装置を 2 以上有してなり、前記 2 以上のポリマー生成物製造装置における 1 の排出口と他の排出口とから排出される 2 種以上のポリマー生成物を混合する混合容器を更に有し、更に必要に応じてその他の部材を含む。

前記 2 以上のポリマー生成物製造装置において、1 のポリマー生成物製造装置では、ポリマー生成物が製造され、他のポリマー生成物製造装置では、ポリマー生成物（前記開環重合性モノマーを前記圧縮性流体存在下で開環重合して得られるポリマー生成物）が製造される。

前記ポリマー生成物の製造方法は、前記複合体製造装置により好適に実施することができる。

また、前記複合体製造装置は、前記 2 以上のポリマー生成物製造装置が、各々前記管状のポリマー生成物連続製造装置であり、前記混合容器が、一端部（前記上流側）に、2 種以上のポリマー生成物を導入するための 2 以上の導入口を有し、他端部に、前記 2 種以上のポリマー生成物を混合して得られた複合体を排出する複合体排出口を有する管状の混合容器であり、かつ、前記 2 以上の導入口が、前記 2 以上のポリマー生成物製造装置の 2 以上の排出口とそれぞれ接続した、管状の複合体連続製造装置であることが好ましい。

【0104】

続いて、図 7 を用いて第 2 の方法について説明する。図 7 は、第 2 の方法で用いられる複合体製造システムを示す模式図である。第 2 の方法では、第 1 の実施形態の製造方法により得られたポリマー生成物と、モノマーとを連続的に接触させて、ポリマー生成物及びモノマーを重合させる第 2 の重合工程を有する。第 2 の方法では、第 1 の実施形態の製造方法でそれぞれ製造された複数のポリマー生成物を圧縮性流体の存在下、連続的に混合させることによって、複合体生成物 PP を製造する。複数のポリマー生成物は、例えば、互いに光学異性体の開環重合性モノマーをそれぞれ重合したものである。製造システム 300 は、複数の重合反応装置 100 と混合装置 41 と圧調整バルブ 42 とを有する。

【0105】

複合体製造システム 300 において、混合装置 41 のポリマー生成物導入口 41d は、耐圧性の配管 31 を介して各重合反応装置 100 の排出口（31b, 31c）と接続している。ここで、重合反応装置 100 の排出口とは、反応部 13 における配管 30 或いはシリンダーの先端、計量ポンプ 14（図 4）、又は、圧調整バルブ 16（図 5）の排出口を

10

20

30

40

50

意味する。いずれの場合でも、各重合反応装置 100 で生成されたポリマー生成物 P を常圧に戻すことなく反応部 33 に供給することができる。その結果、圧縮性流体の存在下、各ポリマー生成物 P が低粘度化するので、混合装置 41 では、より低温で 2 種類以上のポリマー生成物 P を混合することが可能となる。なお、図 7 では、配管 31 が一つの継手 31a を有することにより重合反応装置 100 を並列に二つ備えた例を示したが、複数の継手を設けることにより、重合反応装置 100 を並列に三つ以上備えていてもよい。

【0106】

混合装置 41 としては、各重合反応装置 100 から供給された複数のポリマー生成物を混合可能なものであれば、限定されないが、攪拌装置を備えたものが挙げられる。攪拌装置としては、一軸のスクリュウ、互いに噛み合う二軸のスクリュウ、互いに噛み合う又は重なり合う多数の攪拌素子をもつ二軸の混合機、互いに噛み合うらせん形の攪拌素子を有するニーダー、スタティックミキサーなどが好ましく用いられる。混合装置 41 で各ポリマー生成物を混合させる際の温度（混合温度）は、各重合反応装置 100 の反応部 13 における重合反応温度と同様に設定することができる。なお、混合装置 41 は、混合されるポリマー生成物に、別途、圧縮性流体を供給する機構を有していてもよい。複合体排出口の一例としての圧調整バルブ 42 は、混合装置 41 でポリマー生成物が混合されて得られた複合体生成物 PP の流量を調整するための装置である。

【0107】

第 2 の方法では、重合反応装置 100 であらかじめ L 体、D 体のモノマー（例えば、ラクチド）を圧縮性流体中でそれぞれ重合する。更に、重合させて得られたポリマー生成物を圧縮性流体中でブレンドしてステレオブロック共重合体を得る（混合工程）。通常、ポリ乳酸などのポリマー生成物は、残存モノマーが限りなく少ない場合でも、再度融点以上に加熱すると、分解してしまうことが多い。第 2 の方法では、圧縮性流体で溶融させた低粘性のポリ乳酸を、融点以下でブレンドすることにより、第一の方法と同様にラセミ化や熱劣化を抑えることができるため有用である。

【0108】

なお、第 1 の方法及び第 2 の方法では、互いに光学異性体の開環重合性モノマーをそれぞれ重合してステレオコンプレックスを製造する場合について説明した。しかしながら、本実施形態で用いられる開環重合性モノマーは互いに光学異性体である必要はない。また、第 1 の方法と第 2 の方法とを組み合わせることにより、ステレオコンプレックスを形成するブロック共重合体を混合することも可能である。

【0109】

〔第 3 の実施形態〕

続いて、バッチ式の工程で用いられる重合反応装置 400 について説明する。図 8 の系統図において、重合反応装置 400 は、タンク 121 と、計量ポンプ 122 と、添加ポット 125 と、反応容器 127 と、バルブ（123, 124, 126, 128, 129）とを有している。上記の各装置は耐圧性の配管 130 によって図 8 に示したように接続されている。また、配管 130 には、継手（130a, 130b）が設けられている。

【0110】

タンク 121 は、圧縮性流体を貯蔵する。なお、タンク 121 は、反応容器 127 に供給される供給経路或いは反応容器 127 内で加熱、加圧されて圧縮性流体となる気体（ガス）又は固体を貯蔵してもよい。この場合、タンク 121 に貯蔵される気体又は固体は、加熱又は加圧されることにより、反応容器 127 内で図 3 の相図における（1）、（2）、又は（3）の状態となる。

【0111】

計量ポンプ 122 は、タンク 121 に貯蔵された圧縮性流体を、一定の圧力及び流量で反応容器 127 に供給する。添加ポット 125 は、反応容器 127 内の原材料に添加される触媒を貯蔵する。バルブ（123, 124, 126, 129）は、それぞれを開閉させることにより、タンク 121 に貯蔵された圧縮性流体を、添加ポット 125 を経由して反応容器 127 に供給する経路と、添加ポット 125 を経由せずに反応容器 127 に供給す

る経路などとを切り換える。

【0112】

反応容器127には、重合を開始する前に予め開環重合性モノマー、及び開始剤が収容される。反応容器127は、予め収容された開環重合性モノマー、及び開始剤と、タンク121から供給された圧縮性流体と、添加ポット125から供給された触媒とを接触させて、開環重合性モノマーを開環重合させるための耐圧性の容器である。なお、反応容器127には、蒸発物を除去するための気体出口が設けられていてもよい。また、反応容器127は、原材料及び圧縮性流体を加熱するためのヒーターを有している。更に、反応容器127は、原材料、及び圧縮性流体を攪拌する攪拌装置を有している。原材料と生成したポリマー生成物との密度差が生じたときに、攪拌装置の攪拌を加えることで生成したポリマー生成物の沈降を抑制できるので、重合反応をより均一かつ定量的に進められる。バルブ128は、重合反応終了後に開放されることにより反応容器127内のポリマー生成物Pを排出する。

10

【実施例】

【0113】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0114】

(実施例1-1-1)

図8に示すバッチ式の重合反応装置400を用いて、L-ラクチド及びD-ラクチド混合物(90/10(質量比率))の開環重合を行った。重合反応装置400の構成を以下に示す。

20

・タンク121 : 炭酸ガスボンベ

・添加ポット125 : 1/4インチのSUS316の配管をバルブ(124、129)に挟んで添加ポットとして使用した。予め、触媒としてオクチル酸スズを開環重合性モノマーに対して1mol%となるように充填した。

・反応容器127 : 100mLのSUS316製の耐圧容器(耐圧68MPa)、予め開環重合性モノマーとして液体の状態のラクチド(L-ラクチド及びD-ラクチド混合物(質量比90/10))(製造会社名:ピューラック社、融点:100℃)と、開始剤としてのラウリルアルコールと、の混合物(モル比99/1)108gを充填した。

30

なお、温度保持及び加熱処理は、同じ反応容器127内で温度及び圧力を変更して行った。

【0115】

計量ポンプ122を作動させ、バルブ(123、126)を開放することにより、タンク121に貯蔵された二酸化炭素を、添加ポット125を経由せずに反応容器127に供給した。反応容器127内の空間を二酸化炭素で置換した後、反応容器127内を150℃にし、圧力10MPaになるまで二酸化炭素を充填した。バルブ(124、129)を開き、添加ポット125内のオクチル酸スズを、反応容器127内に供給した。その後、反応容器127内で、2時間ラクチドの重合反応を行った。反応終了後、反応容器127内を100℃まで冷却した後、圧力が20MPaになるまで二酸化炭素を充填した。そのまま30分間温度を保持した後、バルブ128を開放し、徐々に反応容器127内の圧力を常圧まで戻し、反応容器127内のポリマー(ポリ乳酸)を取り出した。

40

【0116】

<混合比〔原材料/(圧縮性流体+原材料)〕>

混合比〔原材料/(圧縮性流体+原材料)〕は、下式により算出した。

超臨界二酸化炭素の空間容積: 100mL - 108g / 1.27 (原材料の比重) = 15mL

超臨界二酸化炭素の質量: 15mL × 0.481 (100℃、20MPaでの二酸化炭素の比重) = 9.1

混合比: 108g / (108g + 9.1g) = 0.94

50

【0117】

<重合密度>

前記重合密度は、文献「R. Span and W. Wagner “A New Equation of State for Carbon Dioxide covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa” J. Phys. Chem. Ref. Data 25, pp. 1509-1596 (1996)」を参照して求めた。

【0118】

得られたポリマー生成物について、以下のようにして、残存開環重合性モノマーの含有量、分子量、分子量分布、融点、衝撃強度、及びYI値を評価した。結果を表1-1に示す。

10

【0119】

<残存開環重合性モノマーの含有量>

得られたポリマー生成物の残存開環重合性モノマーの含有量は、「ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準、第3版改訂版、2004年6月追補、第3部、衛生試験法、P13」記載のラクチド量の測定方法に従って求めた。具体的には、ポリ乳酸等のポリマー生成物をジクロロメタンに均一に溶解し、アセトン/シクロヘキサン混合溶液を加えてポリマー生成物を再沈させた上澄み液を、水素炎検出器(FID)付ガスクロマトグラフ(GC)に供し、残存開環重合性モノマー(ラクチド)を分離し、内部標準法により定量することによりポリマー生成物中の残存開環重合性モノマーの含有量を測定した。なお、GCの測定は以下の条件で行うことができる。各表中の「ppm」は質量分率を示す。

20

<<GC測定条件>>

- ・カラム : キャピラリーカラム (J&W社製、DB-17MS、長さ30m×内径0.25mm、膜厚0.25μm)
- ・内部標準 : 2,6-ジメチル-γピロン
- ・カラム流量 : 1.8mL/分間
- ・カラム温度 : 50℃で1分間保持。25℃/分間で定速昇温して320℃で5分間保持。
- ・検出器 : 水素炎イオン化法(FID)

30

【0120】

<ポリマー生成物の分子量>

GPC (Gel Permeation Chromatography) により以下の条件で測定した。

- ・装置 : GPC-8020 (東ソー株式会社製)
- ・カラム : TSK G2000HXL及びG4000HXL (東ソー株式会社製)
- ・温度 : 40℃
- ・溶媒 : クロロホルム
- ・流速 : 1.0mL/分間

40

濃度0.5質量%の試料を1mL注入し、上記の条件で測定したポリマー生成物の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用してポリマー生成物の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)を算出した。分子量分布はMwをMnで除した値である。

【0121】

<ポリマー生成物の加熱前の融点Tm0、Tm2、加熱後の融点Tm1、Tm3>

得られたポリマー生成物の融点は、JIS K7121 (プラスチックの転移温度測定方法)に準拠し、示差走査熱量分析計(TAインスツルメンツ社製、Q2000)を用い、昇温速度10℃/minで測定を行った。

【0122】

50

<イエローインデックス(Y I 値)>

得られたポリマー生成物について、厚み2 mm樹脂ペレットを作製してJ I S - K 7 1 0 3に従い、S Mカラーコンピューター（スガ試験機株式会社製）を用いて測定し、Y I 値を求めた。

【0 1 2 3】

<衝撃強度の評価>

厚み0.4 mmのシートを作製（シート作製時の溶解温度はT m 1又はT m 3を算出時の加熱温度）し、200 gの錘を落下させ、試験片が割れない最大高さを測定し、下記基準により衝撃強度を評価した。

〔評価基準〕

- ◎：300 mm以上
- ：150 mm以上300 mm未満
- △：50以上150 mm未満
- ×：50 mm未満

【0 1 2 4】

（実施例1-1-2～実施例1-1-23）

実施例1-1-1において、下記表1-1～表1-6に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例1-1-1と同様にして、実施例1-1-2～実施例1-1-23のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、原則後添加とし、実施例1-1-16～1-1-17のみ、反応容器127に、開環重合性モノマー、開始剤、触媒を初めから入れて反応させた。

なお、実施例1-1-14～1-1-15には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して1 mol %添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表1-1～表1-6に示した。

【0 1 2 5】

<バッチ式、ラクチドホモ、金属触媒、その1>

10

20

【表 1 - 1】

		実施例1-1-1	実施例1-1-2	実施例1-1-3	実施例1-1-4	実施例1-1-5
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.2	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	50	50	10
重合温度(°C)		150	150	120	120	150
重合密度(kg/m ³)		146	146	585	837	146
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度(°C)	100	100	100	100	140
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	481	481	481	481	247
	時間(min)	30	30	30	30	10
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.97
加熱 工程	温度(°C)	—	180	—	180	—
	圧力(MPa)	—	15	—	15	—
	密度(kg/m ³)	—	204	—	204	—
	時間(min)	—	60	—	60	—
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	—	0.97	—	0.97	—
重量平均分子量Mw		220,000	220,000	480,000	480,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.5	1.5	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		3,400	3,400	7,300	7,300	3,400
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		170	175	179	181	170
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		175	177	182	183	173
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		5	2	3	2	3
YI値		2	3	3	5	4
衝撃強度		○	○	◎	◎	○

【0126】

<バッチ式、ラクチドホモ、金属触媒、その2>

【表 1 - 2】

		実施例1-1-6	実施例1-1-7	実施例1-1-8	実施例1-1-9	実施例1-1-10
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		150	150	150	150	150
重合密度(kg/m ³)		146	146	146	146	146
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	140	80	100	100	80
	圧力(MPa)	20	30	20	20	30
	密度(kg/m ³)	247	746	481	481	746
	時間(min)	30	30	60	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.97	0.91	0.94	0.94	0.94
加熱工程	温度(°C)	—	—	—	180	190
	圧力(MPa)	—	—	—	30	30
	密度(kg/m ³)	—	—	—	424	406
	時間(min)	—	—	—	60	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	—	—	0.94	0.95
重量平均分子量Mw		220,000	220,000	220,000	220,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		3,400	3,400	3,400	3,400	3,400
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		170	170	170	175	175
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		174	177	179	177	176
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		4	7	9	2	1
YI値		4	3	3	4	5
衝撃強度		○	○	○	○	○

10

20

30

【0127】

<バッチ式、ラクチドホモ、金属触媒、その3>

【表 1 - 3】

		実施例1-1-11	実施例1-1-12	実施例1-1-13	実施例1-1-14	実施例1-1-15
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		150	150	150	150	150
重合密度(kg/m ³)		146	146	146	146	146
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度(°C)	80	100	100	100	100
	圧力(MPa)	10	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	222	481	481	481	481
	時間(min)	60	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.94	0.26	0.26	0.94	0.94
加熱 工程	温度(°C)	200	－	180	－	180
	圧力(MPa)	30	－	15	－	15
	密度(kg/m ³)	390	－	204	－	204
	時間(min)	10	－	60	－	60
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.95	－	0.45	－	0.97
重量平均分子量Mw		220,000	220,000	220,000	220,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		3,400	5,800	5,800	3,400	3,400
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		175	170	181	170	178
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		175	181	183	178	179
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0	11	2	8	1
YI値		5	2	3	5	5
衝撃強度		○	○	○	○	○

【0128】

<バッチ式、ラクチドホモ、金属触媒、その4>

10

20

30

【表 1 - 4】

		実施例1-1-16	実施例1-1-17
モノマー種		ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10
重合温度(°C)		150	150
重合密度(kg/m ³)		146	146
反応時間(min)		120	120
温度保持工程	温度(°C)	100	100
	圧力(MPa)	20	20
	密度(kg/m ³)	481	481
	時間(min)	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94	0.94
加熱工程	温度(°C)	—	180
	圧力(MPa)	—	15
	密度(kg/m ³)	—	204
	時間(min)	—	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.97
重量平均分子量Mw		220,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		4,200	4,200
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		170	176
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		176	177
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	1
YI値		4	5
衝撃強度		○	○

10

20

30

【0129】

<バッチ式、ラクチドホモ、有機分子触媒、その1>

【表 1 - 5】

		実施例1-1-18	実施例1-1-19	実施例1-1-20	実施例1-1-21	実施例1-1-22
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		DBU	DBU	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		60	60	60	60	60
重合密度(kg/m ³)		290	290	290	290	290
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度(°C)	40	40	40	40	40
	圧力(MPa)	10	10	10	10	30
	密度(kg/m ³)	629	629	629	629	910
	時間(min)	30	30	30	30	30
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.92	0.92	0.92	0.92	0.89
加熱 工程	温度(°C)	—	180	—	180	—
	圧力(MPa)	—	15	—	15	—
	密度(kg/m ³)	—	204	—	204	—
	時間(min)	—	60	—	60	—
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	—	0.97	—	0.97	—
重量平均分子量Mw		15,000	15,000	180,000	180,000	180,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
残存モノマー含有量(質量ppm)		1,100	1,100	700	700	700
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		166	172	170	175	170
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		172	173	175	177	177
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	1	5	2	7
YI値		8	10	13	14	10
衝撃強度		○	○	○	○	○

【0130】

<バッチ式、ラクチドホモ、有機分子触媒、その2>

【表 1 - 6】

		実施例1-1-23
モノマー種		ラクチド
触媒		DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
重合圧力(MPa)		10
重合温度(°C)		60
重合密度(kg/m ³)		290
反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	40
	圧力(MPa)	10
	密度(kg/m ³)	629
	時間(min)	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.92
加熱工程	温度(°C)	180
	圧力(MPa)	10
	密度(kg/m ³)	130
	時間(min)	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		180,000
分子量分布Mw/Mn		1.5
残存モノマー含有量(質量ppm)		700
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		175
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		175
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0
YI値		11
衝撃強度		○

10

20

30

【0131】

(実施例1-2-1～実施例1-2-18)

実施例1-1-1において、下記表2-1～表2-5に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例1-1-1と同様にして、実施例1-2-1～実施例1-2-18のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、後添加とした。

40

なお、実施例1-2-7～1-2-12には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して1mol%添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表2-1～表2-5に示した。

【0132】

＜バッチ式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その1＞

50

【表 2 - 1】

		実施例1-2-1	実施例1-2-2	実施例1-2-3	実施例1-2-4	実施例1-2-5
モノマー種		ϵ -カプロラクトン	ϵ -カプロラクトン	グリコリド	グリコリド	p-ジオキサノン
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
重合温度 (°C)		120	120	180	180	120
重合密度 (kg/m ³)		167	167	130	130	167
反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度 (°C)	50	50	150	150	80
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	784	784	327	327	594
	時間 (min)	30	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.96	0.96	0.92	0.92	0.87
加熱 工程	温度 (°C)	—	100	—	250	—
	圧力 (MPa)	—	15	—	15	—
	密度 (kg/m ³)	—	332	—	163	—
	時間 (min)	—	60	—	60	—
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	—	0.98	—	0.96	—
重量平均分子量Mw		250,000	250,000	230,000	230,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.3	1.3	1.5	1.5	1.4
残存モノマー含有量 (質量ppm)		4,200	4,200	2700	2700	5600
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		58	64	226	233	106
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		64	66	233	234	114
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	2	7	1	8
YI値		1	2	5	5	4
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点算出時の温度 (°C)		100	100	250	250	130

【0133】

< バッチ式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その2 >

【表 2 - 2】

		実施例1-2-6	実施例1-2-7	実施例1-2-8	実施例1-2-9	実施例1-2-10
モノマー種		p-ジオキサノン	ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	グリコリド	グリコリド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
重合温度 (°C)		120	120	120	180	180
重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	130	130
反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度 (°C)	80	50	50	150	150
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	594	784	784	327	327
	時間 (min)	30	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.87	0.96	0.96	0.92	0.92
加熱 工程	温度 (°C)	130	—	100	—	250
	圧力 (MPa)	15	—	15	—	15
	密度 (kg/m ³)	262	—	332	—	163
	時間 (min)	60	—	60	—	60
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.94	—	0.98	—	0.96
重量平均分子量Mw		220,000	250,000	250,000	230,000	230,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.3	1.3	1.5	1.5
残存モノマー含有量 (質量ppm)		5,600	4,200	4,200	2,700	2,700
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		114	58	67	226	236
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		116	67	69	236	238
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		2	9	2	10	2
YI値		5	3	4	5	5
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点算出時の温度 (°C)		130	100	100	250	250

【0134】

< バッチ式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その3 >

【表 2 - 3】

		実施例1-2-11	実施例1-2-12
モノマー種		p-ジオキサノン	p-ジオキサノン
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10
重合温度 (°C)		120	120
重合密度 (kg/m ³)		167	167
反応時間 (min)		120	120
温度 保持 工程	温度 (°C)	80	80
	圧力 (MPa)	20	20
	密度 (kg/m ³)	594	594
	時間 (min)	30	30
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.87	0.87
加熱 工程	温度 (°C)	—	130
	圧力 (MPa)	—	15
	密度 (kg/m ³)	—	262
	時間 (min)	—	60
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	—	0.94
重量平均分子量Mw		220,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4
残存モノマー含有量 (質量ppm)		5,600	5,600
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		106	116
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		116	117
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		10	1
YI値		4	4
衝撃強度		○	○
融点算出時の温度 (°C)		130	130

【0135】

<バッチ式、その他のモノマーホモ、有機分子触媒、その1>

10

20

30

【表 2 - 4】

		実施例1-2-13	実施例1-2-14	実施例1-2-15	実施例1-2-16	実施例1-2-17
モノマー種		ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	グリコリド	グリコリド	p-ジオキサノン
触媒		TBD	TBD	DMAP	DMAP	DABCO
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		150	150	120	120	150
重合密度(kg/m ³)		146	146	167	167	146
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	50	50	150	150	80
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	784	784	327	327	594
	時間(min)	30	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.96	0.96	0.92	0.92	0.87
加熱工程	温度(°C)	－	100	－	250	－
	圧力(MPa)	－	15	－	15	－
	密度(kg/m ³)	－	332	－	163	－
	時間(min)	－	60	－	60	－
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	－	0.98	－	0.96	－
重量平均分子量Mw		120,000	120,000	90,000	90,000	70,000
分子量分布Mw/Mn		1.1	1.1	1.5	1.5	1.3
残存モノマー含有量(質量ppm)		600	600	800	800	900
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		56	64	223	229	104
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		64	65	229	229	111
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		8	1	6	0	7
YI値		8	9	7	7	9
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点算出時の温度(°C)		100	100	250	250	130

【0136】

＜バッチ式、その他のモノマーホモ、有機分子触媒、その2＞

10

20

30

【表 2 - 5】

		実施例1-2-18
モノマー種		p-ジオキサノン
触媒		DABCO
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5
重合圧力 (MPa)		10
重合温度 (°C)		150
重合密度 (kg/m ³)		146
反応時間 (min)		120
温度保持工程	温度 (°C)	80
	圧力 (MPa)	20
	密度 (kg/m ³)	594
	時間 (min)	30
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.87
加熱工程	温度 (°C)	130
	圧力 (MPa)	15
	密度 (kg/m ³)	262
	時間 (min)	60
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.94
重量平均分子量 Mw		70,000
分子量分布 Mw/Mn		1.3
残存モノマー含有量 (質量 ppm)		900
加熱前融点 (°C) (Tm0 又は Tm2)		111
加熱後融点 (°C) (Tm1 又は Tm3)		113
融点差 (°C) (Tm1-Tm0 又は Tm3-Tm2)		2
YI 値		9
衝撃強度		○
融点算出時の温度 (°C)		130

【0137】

(実施例 1 - 3 - 1)

図 9 に示す重合反応装置 500 を用い、実施例 1 - 1 - 1 において、モノマー種を第 1 モノマーと第 2 モノマーに変えた以外は、実施例 1 - 1 - 1 と同様にして、実施例 1 - 3 - 1 のポリマー生成物を作製した。なお、図 9 の重合反応装置 500 は、添加ポット 225 と、バルブ (223, 224, 226, 229) と、継手 (230a, 230b) が設けられた配管 230 を有する点を除き、図 8 の重合反応装置 400 と同様の構成である。

なお、温度保持及び加熱処理は、同じ反応容器 127 内で温度及び圧力を変更して行った。

触媒の添加は、前添加は、反応容器 127 に、開環重合性モノマー、開始剤、触媒を初めから入れて反応させた。後添加は、反応容器 127 に、開環重合性モノマー、及び開始剤を入れて混合した後に、触媒を入れて反応させた。なお、圧力は、ポンプの流量を変えることにより制御した。

10

20

30

40

50

【0138】

(実施例1-3-2～実施例1-3-10)

実施例1-3-1において、下記表3-1～表3-3に示すように、モノマー種、重合圧力、重合反応温度、密度、反応時間、混合比〔原材料／(圧縮性流体＋原材料)〕を変えた以外は、実施例1-3-1と同様にして、実施例1-3-2～実施例1-3-10のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、後添加とした。

なお、実施例1-3-5～1-3-6には、有機溶媒(エントレーナー)として、トルエンを開環重合性モノマーに対して1mol%添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表3-1～表3-3に示した。

10

【0139】

<バッチ式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、金属触媒、その1>

【表 3 - 1】

		実施例1-3-1	実施例1-3-2	実施例1-3-3	実施例1-3-4	実施例1-3-5
第1のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間(min)		120	120	120	120	120
第2の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	100	100	100	100	100
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	481	481	481	481	481
	時間(min)	30	30	30	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱工程	温度(°C)	—	180	—	180	—
	圧力(MPa)	—	15	—	15	—
	密度(kg/m ³)	—	204	—	204	—
	時間(min)	—	60	—	60	—
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.97	—	0.97	—
重量平均分子量Mw		240,000	240,000	450,000	450,000	240,000
分子量分布Mw/Mn		1.7	1.7	1.8	1.8	1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		6,300	6,300	900	900	6,300
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		193	197	198	201	193
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		197	198	201	202	203
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		4	1	3	1	10
YI値		2	3	2	2	4
衝撃強度		◎	◎	◎	◎	◎

【0140】

＜バッチ式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、金属触媒、その2＞

【表 3 - 2】

		実施例1-3-6
第1のモノマー種		L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		120
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		120
温度 保持 工程	温度(°C)	100
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	481
	時間(min)	30
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.94
加熱 工程	温度(°C)	180
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	204
	時間(min)	60
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.97
重量平均分子量Mw		240,000
分子量分布Mw/Mn		1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		6,300
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		203
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		203
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0
YI値		5
衝撃強度		◎

10

20

30

【0141】

40

< バッチ式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、有機分子触媒 >

【表 3 - 3】

		実施例1-3-7	実施例1-3-8	実施例1-3-9	実施例1-3-10
第1のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド
触媒		DBU	DBU	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力 (MPa)		10	10	30	30
第1の重合温度 (°C)		60	60	60	60
第1の重合密度 (kg/m ³)		290	290	830	830
第1の反応時間 (min)		120	120	120	120
第2の重合圧力 (MPa)		10	10	30	30
第2の重合温度 (°C)		60	60	60	60
第2の重合密度 (kg/m ³)		290	290	830	830
第2の反応時間 (min)		120	120	120	120
温度保持工程	温度 (°C)	40	40	40	40
	圧力 (MPa)	10	10	10	10
	密度 (kg/m ³)	629	629	629	629
	時間 (min)	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.92	0.92	0.92	0.92
加熱工程	温度 (°C)	—	180	—	180
	圧力 (MPa)	—	15	—	15
	密度 (kg/m ³)	—	204	—	204
	時間 (min)	—	60	—	60
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	—	0.97	—	0.97
重量平均分子量Mw		16,000	16,000	260,000	260,000
分子量分布Mw/Mn		1.5	1.5	1.8	1.8
残存モノマー含有量 (質量ppm)		900	900	500	500
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		191	198	196	202
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		198	200	202	203
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		7	2	6	1
YI値		9	10	13	15
衝撃強度		○	○	◎	◎

【0142】

(実施例1-4-1～実施例1-4-12)

実施例1-3-1において、下記表4-1～表4-4に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例1-3-1と同様にして、実施例1-4-1～実施例1-4-12のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、後添加とした。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価し

た。結果を表４－１～表４－４に示した。

【０１４３】

＜バッチ式、Ｌ－ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、金属触媒、その１＞

【表４－１】

		実施例1-4-1	実施例1-4-2	実施例1-4-3	実施例1-4-4	実施例1-4-5
第1のモノマー種		ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	Ｌ-ラクチド	Ｌ-ラクチド	p-ジオキサノン
第2のモノマー種		Ｌ-ラクチド	Ｌ-ラクチド	グリコリド	グリコリド	Ｌ-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間(min)		120	120	120	120	120
第2の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	70	70	70	70	70
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	659	659	659	659	659
	時間(min)	30	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.94	0.94	0.88	0.88	0.94
加熱工程	温度(°C)	－	180	－	250	－
	圧力(MPa)	－	15	－	15	－
	密度(kg/m ³)	－	204	－	163	－
	時間(min)	－	60	－	60	－
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	－	0.98	－	0.97	－
重量平均分子量Mw		210,000	210,000	190,000	190,000	200,000
分子量分布Mw/Mn		1.6	1.6	1.7	1.7	1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		8,700	8,700	3,900	3,900	4,400
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		58/177	62/182	173/224	176/228	102/173
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		62/182	63/183	176/228	177/228	106/177
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		4/5	1/1	3/4	1/0	4/4
YI値		2	2	3	4	4
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点算出時の加熱温度(°C)		200	200	250	250	130

【０１４４】

＜バッチ式、Ｌ－ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、金属触媒、その２＞

【表 4 - 2】

		実施例1-4-6
第1のモノマー種		p-ジオキサノン
第2のモノマー種		L-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		120
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	70
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	659
	時間(min)	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94
加熱工程	温度(°C)	130
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	262
	時間(min)	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		200,000
分子量分布Mw/Mn		1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		4,400
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		106/177
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		106/178
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0/1
YI値		5
衝撃強度		○
融点算出時の加熱温度(°C)		130

10

20

30

40

【0145】

＜バッチ式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、有機分子触媒、その1＞

【表 4 - 3】

		実施例1-4-7	実施例1-4-8	実施例1-4-9	実施例1-4-10	実施例1-4-11
第1のモノマー種		ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	L-ラクチド	L-ラクチド	p-ジオキサノン
第2のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	グリコリド	グリコリド	L-ラクチド
触媒		TBD	TBD	DMAP	DMAP	DABCO
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間 (min)		120	120	120	120	120
第2の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度 (°C)	70	70	70	70	70
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	659	659	659	659	659
	時間 (min)	30	30	30	30	30
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.94	0.94	0.88	0.88	0.94
加熱工程	温度 (°C)	—	180	—	250	—
	圧力 (MPa)	—	15	—	15	—
	密度 (kg/m ³)	—	204	—	163	—
	時間 (min)	—	60	—	60	—
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	—	0.98	—	0.97	—
重量平均分子量 Mw		50,000	50,000	70,000	70,000	10,000
分子量分布 Mw/Mn		1.6	1.6	1.4	1.4	1.5
残存モノマー有量 (質量 ppm)		600	600	800	800	700
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		56/176	61/181	171/223	176/227	102/173
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		61/181	62/182	176/227	177/228	106/177
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		5/5	1/1	5/4	1/1	4/4
YI値		8	8	9	10	9
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点算出時の加熱温度 (°C)		200	200	250	250	130

【0146】

＜バッチ式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、有機分子触媒、その2＞

【表 4 - 4】

		実施例1-4-12
第1のモノマー種		p-ジオキサノン
第2のモノマー種		L-ラクチド
触媒		DABCO
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		120
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	70
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	659
	時間(min)	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94
加熱工程	温度(°C)	130
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	262
	時間(min)	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		10,000
分子量分布Mw/Mn		1.5
残存モノマー含有量(質量ppm)		700
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		106/177
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		108/178
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		2/1
YI値		9
衝撃強度		○
融点算出時の加熱温度(°C)		130

10

20

30

40

【0147】

(比較例1-1～1-8)

実施例1-1-1において、下記表5-1～表5-2に示すように、温度保持工程及び加熱工程を行わず、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例1-1-1と同様にして、比較例1-1～比較例1-8のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、原則後添加とし、比較例1-4及び比較例1-8のみ反応容器127に、開環重合性モノマー、開始剤、及び触媒を初めから入れて反応させた。

なお、比較例1-3及び比較例1-7には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して1mol%添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価し

50

た。結果を表 5-1～表 5-2 に示した。

【0148】

<バッチ式、ラクチドホモ、金属触媒、比較例>

【表 5-1】

	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
モノマー種	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)	30	30	30	30
重合温度 (°C)	120	120	120	120
重合密度 (kg/m ³)	585	585	585	585
反応時間 (min)	120	120	90	120
原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.93	0.23	0.93	0.93
温度保持工程	なし	なし	なし	なし
加熱工程	なし	なし	なし	なし
重量平均分子量Mw	240,000	250,000	260,000	250,000
分子量分布Mw/Mn	1.6	1.6	1.5	1.4
残存モノマー含有量 (質量ppm)	3,400	3,200	3,300	1,100
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)	175	175	175	177
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)	174	174	174	175
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)	-1	-1	-1	-2
YI値	18	16	19	20
衝撃強度	△	△	△	△

【0149】

<バッチ式、ラクチドホモ、有機分子触媒、比較例>

10

20

30

【表 5 - 2】

	比較例1-5	比較例1-6	比較例1-7	比較例1-8
モノマー種	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)	30	30	30	30
重合温度 (°C)	60	60	60	60
重合密度 (kg/m ³)	830	830	830	830
反応時間 (min)	120	120	90	120
原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.9	0.17	0.9	0.9
温度保持工程	なし	なし	なし	なし
加熱工程	なし	なし	なし	なし
重量平均分子量Mw	130,000	150,000	140,000	150,000
分子量分布Mw/Mn	1.4	1.3	1.4	1.3
残存モノマー含有量 (質量ppm)	700	800	600	400
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)	170	172	172	174
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)	169	171	170	172
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)	-1	-1	-2	-2
YI値	21	25	28	26
衝撃強度	△	△	△	△

【 0 1 5 0 】

(実施例 2 - 1 - 1)

図 4 に示す連続式の重合反応装置 1 0 0 を用いて、表 6 - 1 に示す条件で L - ラクチド及び D - ラクチド混合物（質量比 9 0 / 1 0）の開環重合を行った。重合反応装置 1 0 0 の構成を示す。

・タンク 1，計量フィーダー 2：

日本精密株式会社製 プランジャーポンプ NP-S 4 6 2
タンク 1 には、開環重合性モノマーとして溶融状態のラクチド（L - ラクチド及び D - ラクチド混合物（質量比 9 0 / 1 0、ピューラック社製、融点：1 0 0 °C））を充填した。

・タンク 3，計量フィーダー 4：

日本分光株式会社製 インテリジェント H P L C ポンプ (PU-2080)
タンク 3 には、開始剤としてラウリルアルコールを充填した。

・タンク 5，計量ポンプ 6：本実施例では使用しなかった。

・タンク 7：炭酸ガスボンベ

・タンク 1 1，計量ポンプ 1 2：

日本分光株式会社製 インテリジェント H P L C ポンプ (PU-2080)
タンク 1 1 には触媒としてオクチル酸スズを充填した。

・接触部 9：互いに噛み合うスクリュウを取付けた二軸攪拌装置

シリンダー内径 3 0 mm

シリンダー設定温度 1 0 0 °C

二軸同方向回転

回転速度 30 rpm

・反応部 13 : 二軸混練機

シリンダー内径 40 mm

シリンダー設定温度 原材料供給部 100℃ 先端部 80℃

二軸同方向回転

回転速度 60 rpm

・温度保持手段（圧縮性流体含浸手段）として、ヒーターを有したシリンダーを用いた。なお、温度保持手段は、反応部 13 と計量ポンプ 14 の間に設けられている（不図示）。

・加熱手段として、ヒーターを有したシリンダーを用いた。なお、加熱手段は、温度保持手段の下流に設けられている（不図示）。

10

【0151】

接触部 9 の二軸攪拌装置及び反応部 13 の二軸混練機を上記の設定条件で作動させた。計量フィーダー 2 は、タンク 1 内の溶融状態のラクチドを二軸攪拌装置の容器内に定量供給した。計量フィーダー 4 は、タンク 3 内のラウリルアルコールを、ラクチドの供給量 99.5 モルに対し 0.5 モル（0.5 mol %）となるように二軸攪拌装置の容器内に定量供給した。計量ポンプ 8 は、タンク 7 より圧縮性流体としての炭酸ガス（二酸化炭素）を二軸攪拌装置の容器内の圧力が 1.5 MPa となるように供給した。これにより、二軸攪拌装置は、各タンク（1, 3, 7）から供給されたラクチド及びラウリルアルコールの各原材料と圧縮性流体とを連続的に接触させるとともに、スクリュウで混合して、各原材料

20

【0152】

接触部 9 で溶融させた各原材料は、送液ポンプ 10 によって反応部 13 に送液された。計量ポンプ 12 は、タンク 11 の触媒としてのオクチル酸スズをラクチド 99 モルに対して 1 モル（1 mol %）となるように反応部 13 としての二軸混練機の原料供給孔へ供給する。二軸混練機内で、送液ポンプ 10 によって送液された各原材料と、計量ポンプ 12 によって供給されたオクチル酸スズとを混合し、ラクチドを開環重合した。この場合、二軸混練機の各原材料の平均滞留時間は約 1,200 秒間とした。二軸混練機の先端には、計量ポンプ 14、及び押出口金 15 が取付けられていた。計量ポンプ 14 の生成物としてのポリマー（ポリ乳酸）の送り速度は 200 g/min であった。

30

得られた実施例 2-1-1 のポリマー生成物について、実施例 1-1-1 と同様にして、結果を表 6-1 に示した。

【0153】

（実施例 2-1-2～実施例 2-1-20）

実施例 2-1-1 において、下記表 6-1～表 6-5 に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例 2-1-1 と同様にして、実施例 2-1-2～実施例 2-1-20 のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、原則後添加とし、実施例 2-1-16～2-1-17 のみ、反応部 13 に、開環重合性モノマー、開始剤、触媒を初めから入れて反応させた。

40

なお、実施例 2-1-14～2-1-15 には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して 1 mol % 添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例 1-1-1 と同様にして、諸特性を評価した。結果を表 6-1～表 6-5 に示した。

【0154】

<連続式、ラクチドホモ、金属触媒、その 1>

【表 6 - 1】

		実施例2-1-1	実施例2-1-2	実施例2-1-3	実施例2-1-4	実施例2-1-5
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.2	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	50	50	10
重合温度 (°C)		150	150	120	120	150
重合密度 (kg/m ³)		146	146	585	837	146
反応時間 (min)		10	10	10	10	10
温度 保持 工程	温度 (°C)	100	100	100	100	100
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	481	481	481	481	481
	時間 (min)	10	10	10	10	5
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱 工程	温度 (°C)	－	180	－	180	－
	圧力 (MPa)	－	15	－	15	－
	密度 (kg/m ³)	－	204	－	204	－
	時間 (min)	－	10	－	10	－
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	－	0.97	－	0.97	－
重量平均分子量Mw		210,000	210,000	480,000	480,000	210,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.5	1.5	1.4
残存モノマー含有量 (質量ppm)		4,300	4,300	6,400	6,400	4,300
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		169	175	178	181	169
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		175	176	181	183	172
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	1	3	2	3
YI値		2	2	3	4	3
衝撃強度		○	○	◎	◎	○

10

20

30

【0155】

<連続式、ラクチドホモ、金属触媒、その2>

【表 6 - 2】

		実施例2-1-6	実施例2-1-7	実施例2-1-8	実施例2-1-9	実施例2-1-10
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
重合温度 (°C)		150	150	150	150	150
重合密度 (kg/m ³)		146	146	146	146	146
反応時間 (min)		10	10	10	10	10
温度保持工程	温度 (°C)	100	100	80	100	100
	圧力 (MPa)	20	20	30	20	20
	密度 (kg/m ³)	481	481	746	481	481
	時間 (min)	30	30	30	30	30
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.94	0.94	0.94	0.26	0.26
加熱工程	温度 (°C)	—	180	200	—	180
	圧力 (MPa)	—	10	30	—	15
	密度 (kg/m ³)	—	130	390	—	204
	時間 (min)	—	30	10	—	10
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	—	0.98	0.95	—	0.45
重量平均分子量Mw		210,000	210,000	210,000	210,000	210,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
残存モノマー含有量 (質量ppm)		4,300	4,300	4,300	5,600	5,600
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		169	175	175	170	181
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		176	176	176	181	182
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		7	1	1	11	1
YI値		4	4	4	3	3
衝撃強度		○	○	○	○	○

【0156】

<連続式、ラクチドホモ、金属触媒、その3>

【表 6 - 3】

		実施例2-1-11	実施例2-1-12	実施例2-1-13	実施例2-1-14
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10
重合温度(°C)		150	150	150	150
重合密度(kg/m ³)		146	146	146	146
反応時間(min)		8	8	10	10
温度 保持 工程	温度(°C)	100	100	100	100
	圧力(MPa)	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	481	481	481	481
	時間(min)	30	30	30	30
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱 工程	温度(°C)	—	180	—	180
	圧力(MPa)	—	15	—	15
	密度(kg/m ³)	—	204	—	204
	時間(min)	—	10	—	10
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	—	0.97	—	0.97
重量平均分子量Mw		210,000	210,000	210,000	210,000
分子量分布Mw/Mn		1.4	1.4	1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		4,300	4,300	4,300	4,300
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		170	179	170	174
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		179	181	174	175
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		9	2	4	1
YI値		5	5	4	4
衝撃強度		○	○	○	○

10

20

30

【0157】

<連続式、ラクチドホモ、有機分子触媒、その1>

【表 6 - 4】

		実施例2-1-15	実施例2-1-16	実施例2-1-17	実施例2-1-18	実施例2-1-19
モノマー種		ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒		DBU	DBU	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		60	60	60	60	60
重合密度(kg/m ³)		290	290	290	290	290
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度 保持 工程	温度(°C)	40	40	40	40	40
	圧力(MPa)	10	10	10	10	30
	密度(kg/m ³)	629	629	629	629	910
	時間(min)	10	10	10	10	10
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.92	0.92	0.92	0.92	0.89
加熱 工程	温度(°C)	—	180	—	180	—
	圧力(MPa)	—	15	—	15	—
	密度(kg/m ³)	—	204	—	204	—
	時間(min)	—	10	—	10	—
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	—	0.97	—	0.97	—
重量平均分子量Mw		16,000	16,000	220,000	220,000	220,000
分子量分布Mw/Mn		1.3	1.3	1.6	1.6	1.6
残存モノマー含有量(質量ppm)		2,300	2,300	500	500	500
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		165	171	169	173	169
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		171	172	173	173	175
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	1	4	0	6
YI値		9	10	14	14	10
衝撃強度		○	○	○	○	○

【0158】

<連続式、ラクチドホモ、有機分子触媒、その2>

【表 6 - 5】

		実施例2-1-20
モノマー種		ラクチド
触媒		DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5
重合圧力 (MPa)		10
重合温度 (°C)		60
重合密度 (kg/m ³)		290
反応時間 (min)		120
温度 保持 工程	温度 (°C)	40
	圧力 (MPa)	10
	密度 (kg/m ³)	629
	時間 (min)	10
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.92
加熱 工程	温度 (°C)	180
	圧力 (MPa)	10
	密度 (kg/m ³)	130
	時間 (min)	10
	原材料／(圧縮性流体＋ 原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		220,000
分子量分布Mw/Mn		1.6
残存モノマー含有量(質量ppm)		500
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		176
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		177
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		1
YI値		10
衝撃強度		○

【0159】

(実施例2-2-1～実施例2-2-18)

実施例2-1-1において、下記表7-1～表7-5に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例2-1-1と同様にして、実施例2-2-1～実施例2-2-18のポリマー生成物を作製した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表7-1～表7-5に示した。

【0160】

<連続式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その1>

【表 7 - 1】

		実施例2-2-1	実施例2-2-2	実施例2-2-3	実施例2-2-4	実施例2-2-5
モノマー種		バレロラクトン	バレロラクトン	エチレンカーボネート	エチレンカーボネート	プロピレンカーボネート
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
重合温度 (°C)		120	120	180	180	180
重合密度 (kg/m ³)		167	167	130	130	167
反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度 (°C)	70	70	120	120	120
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	659	659	401	401	401
	時間 (min)	10	10	10	10	10
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.96	0.96	0.99	0.99	0.99
加熱工程	温度 (°C)	－	130	－	260	－
	圧力 (MPa)	－	15	－	15	－
	密度 (kg/m ³)	－	262	－	163	－
	時間 (min)	－	60	－	60	－
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	－	0.99	－	0.99	－
重量平均分子量Mw		210,000	210,000	170,000	170,000	190,000
分子量分布Mw/Mn		1.3	1.3	1.4	1.4	1.6
残存モノマー含有量 (質量ppm)		1,300	1,300	3,600	3,600	5100
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		97	97	221	221	229
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		103	99	228	222	237
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6	2	7	1	8
YI値		1	2	5	5	4
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点差算出時の加熱温度 (°C)		130	130	260	260	270

【0161】

<連続式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その2>

【表 7 - 2】

		実施例2-2-6	実施例2-2-7	実施例2-2-8	実施例2-2-9	実施例2-2-10
モノマー種		プロピレンカーボネート	バレロラクトン	バレロラクトン	エチレンカーボネート	エチレンカーボネート
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
重合温度(°C)		180	120	120	180	180
重合密度(kg/m ³)		167	167	167	130	130
反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	120	70	70	120	120
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	401	659	659	401	401
	時間(min)	10	10	10	10	10
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.99	0.96	0.96	0.99	0.99
加熱工程	温度(°C)	270	—	130	—	260
	圧力(MPa)	15	—	15	—	15
	密度(kg/m ³)	262	—	262	—	163
	時間(min)	60	—	60	—	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.99	—	0.99	—	0.99
重量平均分子量Mw		190,000	210,000	210,000	170,000	170,000
分子量分布Mw/Mn		1.6	1.3	1.3	1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		5,100	1,300	1,300	3,600	3,600
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		229	97	108	221	230
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		231	108	108	230	231
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		2	11	0	9	1
YI値		5	3	3	4	5
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点差算出時の加熱温度(°C)		270	130	130	260	260

【0162】

<連続式、その他のモノマーホモ、金属触媒、その3>

【表 7 - 3】

		実施例2-2-11	実施例2-2-12
モノマー種		プロピレンカーボネート	プロピレンカーボネート
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5
重合圧力(MPa)		10	10
重合温度(°C)		180	180
重合密度(kg/m ³)		167	167
反応時間(min)		120	120
温度保持工程	温度(°C)	120	120
	圧力(MPa)	20	20
	密度(kg/m ³)	401	401
	時間(min)	10	10
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.99	0.99
加熱工程	温度(°C)	—	270
	圧力(MPa)	—	15
	密度(kg/m ³)	—	262
	時間(min)	—	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.99
重量平均分子量Mw		190,000	190,000
分子量分布Mw/Mn		1.6	1.6
残存モノマー含有量(質量ppm)		5,100	5,100
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		229	237
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		237	238
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		8	1
YI値		5	5
衝撃強度		○	○
融点差算出時の加熱温度(°C)		270	270

【0163】

<連続式、その他のモノマーホモ、有機分子触媒、その1>

10

20

30

【表 7 - 4】

		実施例2-2-13	実施例2-2-14	実施例2-2-15	実施例2-2-16	実施例2-2-17
モノマー種		バレロラクトン	バレロラクトン	エチレンカーボネート	エチレンカーボネート	プロピレンカーボネート
触媒		TBD	TBD	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
重合温度 (°C)		120	120	180	180	180
重合密度 (kg/m ³)		167	167	130	130	167
反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度 (°C)	70	70	120	120	120
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	659	659	401	401	401
	時間 (min)	10	10	10	10	10
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.96	0.96	0.99	0.99	0.99
加熱工程	温度 (°C)	—	130	—	260	—
	圧力 (MPa)	—	15	—	15	—
	密度 (kg/m ³)	—	262	—	163	—
	時間 (min)	—	60	—	60	—
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	—	0.99	—	0.99	—
重量平均分子量 Mw		20,000	20,000	90,000	90,000	110,000
分子量分布 Mw/Mn		1.2	1.2	1.4	1.4	1.5
残存モノマー含有量 (質量 ppm)		900	900	1,000	1,000	800
加熱前融点 (°C) (Tm0 又は Tm2)		95	102	218	226	225
加熱後融点 (°C) (Tm1 又は Tm3)		102	103	226	227	231
融点差 (°C) (Tm1 - Tm0 又は Tm3 - Tm2)		7	1	8	1	6
YI 値		7	8	7	7	8
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点差算出時の加熱温度 (°C)		130	130	260	260	270

【 0 1 6 4 】

< 連続式、その他のモノマーホモ、有機分子触媒、その 2 >

【表 7 - 5】

		実施例2-2-18
モノマー種		プロピレンカーボネート
触媒		DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
重合圧力(MPa)		10
重合温度(°C)		180
重合密度(kg/m ³)		167
反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	120
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	401
	時間(min)	10
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.99
加熱工程	温度(°C)	270
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	262
	時間(min)	60
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.99
重量平均分子量Mw		110,000
分子量分布Mw/Mn		1.5
残存モノマー含有量(質量ppm)		800
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		231
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		231
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0
YI値		9
衝撃強度		○
融点差算出時の加熱温度(°C)		270

【0165】

(実施例 2 - 3 - 1)

図 6 A 及び図 6 B に示すポリマー生成物製造システム 200 を用いて、表 8 - 1 に示す条件で実施例 2 - 3 - 1 のポリマー生成物を製造した。図 6 A の装置は、図 4 の連続式の重合反応装置 100 を 2 つ、系列 1 の重合装置及び系列 2 の重合装置として直列につなげた構成である。前記製造システム 200 の構成を以下に示す。

・タンク 1，計量フィーダー 2：

日本精密株式会社製 プランジャーポンプ NP-S 462

タンク 1 には、開環重合性モノマー（第 1 モノマー）として

溶融状態の L 体のラクチドと、開始剤としてのラウリルアルコールと、の 99：1（モル比）混合物を充填した。

・タンク 3，計量フィーダー 4：本実施例では使用しなかった。

・タンク 5，計量ポンプ 6：本実施例では使用しなかった。

- ・タンク 7 : 炭酸ガスポンベ
- ・タンク 2 7 : 炭酸ガスポンベ
- ・タンク 2 1, 計量フィーダー 2 2 :
日本精密株式会社製 プランジャーポンプ N P - S 4 6 2
タンク 2 1 には、開環重合性モノマー（第 2 モノマー）として
溶融状態の D 体のラクチドを充填した。
- ・タンク 1 1, 計量ポンプ 1 2 :
日本分光株式会社製 インテリジェント H P L C ポンプ (PU-2080)
タンク 1 1 にはオクチル酸スズを充填した。
- ・接触部 9 : 互いに噛み合うスクリュウを取付けた二軸攪拌装置
シリンダー内径 3 0 m m
二軸同方向回転
回転速度 3 0 r p m
- ・接触部 2 9 : 互いに噛み合うスクリュウを取付けた二軸攪拌装置
シリンダー内径 3 0 m m
二軸同方向回転
回転速度 3 0 r p m
- ・反応部 1 3 : 二軸混練機
シリンダー内径 4 0 m m
二軸同方向回転
回転速度 6 0 r p m
- ・反応部 3 3 : 二軸混練機
シリンダー内径 4 0 m m
二軸同方向回転
回転速度 6 0 r p m

10

20

・温度保持手段（圧縮性流体含浸手段）として、ヒーターを有したシリンダーを用いた。なお、温度保持手段は、反応部 1 3 と計量ポンプ 1 4 の間に設けられている（不図示）。

・加熱手段として、ヒーターを有したシリンダーを用いた。なお、加熱手段は、温度保持手段の下流に設けられている（不図示）。

30

【0166】

計量フィーダー 2 を作動させて、タンク 1 内の L 体のラクチド及びラウリルアルコールの混合物を流速 4 g / 分間（原材料の供給速度）で接触部 9 の二軸攪拌装置の容器内に定量供給した。計量ポンプ 8 を作動させて、タンク 7 内の炭酸ガスを、原材料（L 体のラクチド及びラウリルアルコール）の供給量 1 0 0 質量部に対して 5 質量部となるように、二軸攪拌装置の容器内に連続的に供給した。これにより、二軸攪拌装置内で、L 体のラクチド及びラウリルアルコールの各原材料と圧縮性流体とを連続的に接触させるとともに、各原材料を溶融させた。

【0167】

二軸攪拌装置で溶融させた各原材料は、送液ポンプ 1 0 によって反応部 1 3 の二軸混練機に送液される。一方、計量ポンプ 1 2 を作動させて、タンク 1 1 に貯蔵された触媒としてのオクチル酸スズを、L 体のラクチドの供給量に対して 9 9 : 1（モル比）となるように二軸混練機内に供給した。これにより、二軸混練機内でオクチル酸スズの存在下 L 体のラクチドを開環重合させた。

40

【0168】

更に、計量フィーダー 2 2 を作動させて、タンク 2 1 内の第 2 の開環重合性モノマーとしての D 体のラクチドを 4 g / 分間（原材料の供給速度）で接触部 2 9 の二軸攪拌装置の容器内に定量供給した。また、計量ポンプ 2 8 を作動させて、タンク 2 7 内の炭酸ガスを、D 体のラクチドの供給量 1 0 0 質量部に対して 5 質量部となるように、接触部 2 9 の二軸攪拌装置の容器内に連続的に供給した（フィード比 = 2 0）。これにより、二軸攪拌装

50

置内で、D体のラクチドと圧縮性流体とを連続的に接触させるとともに、D体のラクチドを溶融させた。

【0169】

反応部13で重合して得られた溶融状態の中間体としてのポリマー生成物（L-ポリ乳酸）と、接触部29で溶融させたD体のラクチドとは、反応部33の二軸混練機に導入される。これにより、二軸混練機内で、中間体としてのポリマー生成物（L-ポリ乳酸）及び第2の開環重合性モノマー（D体のラクチド）を重合させた。

【0170】

反応部33の二軸混練機の先端には、圧調整バルブ34が取付けられており、この圧調整バルブ34から、ポリマー生成物（ステレオコンプレックスを形成したポリ乳酸）を連続的に送り出した。

10

得られた実施例2-3-1のポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表8-1に示した。

【0171】

（実施例2-3-2～実施例2-3-10）

実施例2-3-1において、下記表8-1～表8-3に示すように、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度、温度保持工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）、並びに加熱工程（温度、圧力、密度、混合比〔原材料／（圧縮性流体＋原材料）〕）の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例2-3-1と同様にして、実施例2-3-2～実施例2-3-10のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、

20

なお、実施例2-3-5～2-3-6には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して1mol%添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表8-1～表8-3に示した。

【0172】

＜連続式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、金属触媒、その1＞

【表 8 - 1】

		実施例2-3-1	実施例2-3-2	実施例2-3-3	実施例2-3-4	実施例2-3-5
第1のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間 (min)		10	10	10	10	10
第2の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間 (min)		10	10	10	10	10
温度保持工程	温度 (°C)	100	100	100	100	100
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	481	481	481	481	481
	時間 (min)	10	10	10	10	10
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱工程	温度 (°C)	—	180	—	180	—
	圧力 (MPa)	—	15	—	15	—
	密度 (kg/m ³)	—	204	—	204	—
	時間 (min)	—	10	—	10	—
	原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	—	0.97	—	0.97	—
重量平均分子量 Mw		230,000	230,000	430,000	430,000	230,000
分子量分布 Mw/Mn		1.6	1.6	1.7	1.7	1.6
残存モノマー含有量 (質量 ppm)		5,800	5,800	800	800	5,800
加熱前融点 (°C) (Tm0 又は Tm2)		194	198	197	200	194
加熱後融点 (°C) (Tm1 又は Tm3)		198	199	200	201	203
融点差 (°C) (Tm1-Tm0 又は Tm3-Tm2)		4	1	3	1	9
YI 値		2	2	1	2	4
衝撃強度		◎	◎	◎	◎	◎

【0173】

< 連続式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、金属触媒、その2 >

【表 8 - 2】

		実施例2-3-6
第1のモノマー種		L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		10
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		10
温度 保持 工程	温度(°C)	100
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	481
	時間(min)	10
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.94
加熱 工程	温度(°C)	180
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	204
	時間(min)	10
	原材料/(圧縮性流体+ 原材料)	0.97
重量平均分子量Mw		240,000
分子量分布Mw/Mn		1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		6,300
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		203
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		203
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		0
YI値		4
衝撃強度		◎

【0174】

＜連続式、L-ラクチドとD-ラクチドとの共重合体、有機分子触媒＞

【表 8 - 3】

		実施例2-3-7	実施例2-3-8	実施例2-3-9	実施例2-3-10
第1のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド	D-ラクチド
触媒		DBU	DBU	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力 (MPa)		10	10	30	30
第1の重合温度 (°C)		60	60	60	60
第1の重合密度 (kg/m ³)		290	290	830	830
第1の反応時間 (min)		10	10	10	10
第2の重合圧力 (MPa)		10	10	30	30
第2の重合温度 (°C)		60	60	60	60
第2の重合密度 (kg/m ³)		290	290	830	830
第2の反応時間 (min)		10	10	10	10
温度 保持 工程	温度 (°C)	40	40	40	40
	圧力 (MPa)	10	10	10	10
	密度 (kg/m ³)	629	629	629	629
	時間 (min)	10	10	10	10
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.92	0.92	0.92	0.92
加熱 工程	温度 (°C)	－	180	－	180
	圧力 (MPa)	－	15	－	15
	密度 (kg/m ³)	－	204	－	204
	時間 (min)	－	10	－	10
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	－	0.97	－	0.97
重量平均分子量Mw		17,000	17,000	28,000	28,000
分子量分布Mw/Mn		1.6	1.6	1.7	1.7
残存モノマー含有量 (質量ppm)		900	900	600	600
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		191	199	196	201
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		199	200	201	201
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		8	1	5	0
YI値		10	10	14	15
衝撃強度		○	○	◎	◎

【0175】

(実施例2-4-1～実施例2-4-12)

実施例2-3-1において、下記表9-1～表9-4に示すように、モノマー種、重合圧力、重合反応温度、密度、反応時間、混合比〔原材料／(圧縮性流体＋原材料)〕を変えた以外は、実施例2-3-1と同様にして、実施例2-4-1～実施例2-4-12のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、後添加とした。

得られた各ポリマー生成物について、実施例1-1-1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表9-1～表9-4に示した。

【0176】

<連続式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、金属触媒、その1>

【表9-1】

		実施例2-4-1	実施例2-4-2	実施例2-4-3	実施例2-4-4	実施例2-4-5
第1のモノマー種		バレロラクトン	バレロラクトン	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	エチレンカーボネート	エチレンカーボネート	プロピレンカーボネート
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間 (min)		120	120	120	120	120
第2の重合圧力 (MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度 (°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度 (kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間 (min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度 (°C)	70	70	70	70	70
	圧力 (MPa)	20	20	20	20	20
	密度 (kg/m ³)	659	659	659	659	659
	時間 (min)	30	30	30	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱工程	温度 (°C)	—	180	—	250	—
	圧力 (MPa)	—	15	—	15	—
	密度 (kg/m ³)	—	204	—	163	—
	時間 (min)	—	60	—	60	—
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.98	—	0.98	—
重量平均分子量Mw		220,000	220,000	180,000	180,000	240,000
分子量分布Mw/Mn		1.7	1.7	1.8	1.8	1.7
残存モノマー含有量 (質量ppm)		4,600	4,600	2,600	2,600	7,800
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)		96/169	102/174	168/220	173/225	169/228
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)		102/174	103/176	173/225	174/226	175/234
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		6/5	1/2	5/5	1/1	6/6
YI値		1	2	4	4	5
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点差算出時の加熱温度 (°C)		200	200	260	260	270

【0177】

<連続式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、金属触媒、その2>

【表 9 - 2】

		実施例2-4-6
第1のモノマー種		L-ラクチド
第2のモノマー種		プロピレンカーボネート
触媒		オクチル酸スズ
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		120
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	70
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	659
	時間(min)	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94
加熱工程	温度(°C)	130
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	262
	時間(min)	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		240,000
分子量分布Mw/Mn		1.7
残存モノマー含有量(質量ppm)		7,800
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		175/134
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		177/135
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		2/1
YI値		5
衝撃強度		○
融点差算出時の加熱温度(°C)		270

【0178】

＜連続式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、有機分子触媒、その1＞

10

20

30

40

【表 9 - 3】

		実施例2-4-7	実施例2-4-8	実施例2-4-9	実施例2-4-10	実施例2-4-11
第1のモノマー種		バレロラクトン	バレロラクトン	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド
第2のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド	エチレンカーボネート	エチレンカーボネート	プロピレンカーボネート
触媒		TBD	TBD	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第1の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第1の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第1の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第1の反応時間(min)		120	120	120	120	120
第2の重合圧力(MPa)		10	10	10	10	10
第2の重合温度(°C)		120	120	120	120	120
第2の重合密度(kg/m ³)		167	167	167	167	167
第2の反応時間(min)		120	120	120	120	120
温度保持工程	温度(°C)	70	70	70	70	70
	圧力(MPa)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	659	659	659	659	659
	時間(min)	30	30	30	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
加熱工程	温度(°C)	—	180	—	250	—
	圧力(MPa)	—	15	—	15	—
	密度(kg/m ³)	—	204	—	163	—
	時間(min)	—	60	—	60	—
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.98	—	0.98	—
重量平均分子量Mw		30,000	30,000	50,000	50,000	90,000
分子量分布Mw/Mn		1.3	1.3	1.4	1.4	1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		900	900	600	600	700
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		94/168	99/173	168/218	174/224	169/227
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		99/173	101/175	174/224	174/224	174/231
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		5/5	2/2	6/6	0/0	5/4
YI値		8	9	10	10	9
衝撃強度		○	○	○	○	○
融点差算出時の加熱温度(°C)		200	200	260	260	270

【0179】

＜連続式、L-ラクチドとその他のモノマーとの共重合体、有機分子触媒、その2＞

【表 9 - 4】

		実施例2-4-12
第1のモノマー種		Ｌ－ラクチド
第2のモノマー種		プロピレンカーボネート
触媒		DMAP
開始剤種		ラウリルアルコール
開始剤量(mol%)		0.5
第1の重合圧力(MPa)		10
第1の重合温度(°C)		120
第1の重合密度(kg/m ³)		167
第1の反応時間(min)		120
第2の重合圧力(MPa)		10
第2の重合温度(°C)		120
第2の重合密度(kg/m ³)		167
第2の反応時間(min)		120
温度保持工程	温度(°C)	70
	圧力(MPa)	20
	密度(kg/m ³)	659
	時間(min)	30
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.94
加熱工程	温度(°C)	130
	圧力(MPa)	15
	密度(kg/m ³)	262
	時間(min)	60
	原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.98
重量平均分子量Mw		90,000
分子量分布Mw/Mn		1.4
残存モノマー含有量(質量ppm)		700
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		174／131
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		175／133
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		1／2
YI値		10
衝撃強度		○
融点差算出時の加熱温度(°C)		270

【0180】

(実施例2-5-1～実施例2-5-2)

実施例2-3-1において、下記表10-1に示すように、モノマー種、重合圧力、重合反応温度、密度、反応時間、混合比〔原材料／(圧縮性流体＋原材料)〕を変えた以外は、実施例2-3-1と同様にして、実施例2-5-1～実施例2-5-2のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、後添加とした。なお、これらの実施例は、開始剤（ポリカプロラクトン）が、第3のモノマーを兼ねているので、3種のモノマーを添加した実施

例となる。

得られた各ポリマー生成物について、実施例 1-1-1 と同様にして、諸特性を評価した。結果を表 10-1 に示した。

【0181】

＜連続式、L-ラクチドとその他のモノマー（3 種）との共重合体、金属触媒＞

【表 10-1】

		実施例2-5-1	実施例2-5-2
第1のモノマー種		p-ジオキサノン	p-ジオキサノン
第2のモノマー種		L-ラクチド	L-ラクチド
触媒		オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種(第3のモノマー種)		ポリカプロラクトン	ポリカプロラクトン
開始剤量(mol%)		30	30
第1の重合圧力(MPa)		10	10
第1の重合温度(°C)		120	120
第1の重合密度(kg/m ³)		167	167
第1の反応時間(min)		120	120
第2の重合圧力(MPa)		10	10
第2の重合温度(°C)		120	120
第2の重合密度(kg/m ³)		167	167
第2の反応時間(min)		120	120
温度 保持 工程	温度(°C)	70	70
	圧力(MPa)	20	20
	密度(kg/m ³)	659	659
	時間(min)	30	30
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	0.94	0.94
加熱 工程	温度(°C)	—	180
	圧力(MPa)	—	15
	密度(kg/m ³)	—	204
	時間(min)	—	60
	原材料/(圧縮性流体+原材料)	—	0.98
重量平均分子量Mw		230,000	230,000
分子量分布Mw/Mn		1.6	1.6
残存モノマー含有量(質量ppm)		5,200	5,200
加熱前融点(°C) (Tm0又はTm2)		57/102/173	61/107/178
加熱後融点(°C) (Tm1又はTm3)		61/107/178	61/108/179
融点差(°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)		4/5/5	0/1/1
YI値		4	5
衝撃強度		○	○
融点差算出時の加熱温度(°C)		200	200

【0182】

(比較例 2-1～2-8)

実施例 2-1-1 において、下記表 11-1～表 11-2 に示すように、温度保持工程及び加熱工程を行わず、触媒、重合開始剤の種類及び量、重合温度の少なくともいずれかを変えた以外は、実施例 2-1-1 と同様にして、比較例 2-1～比較例 2-8 のポリマー生成物を作製した。触媒の添加は、原則後添加とし、比較例 2-4 及び比較例 2-8 のみ反応部 13 に、開環重合性モノマー、開始剤、及び触媒を初めから入れて反応させた。

なお、比較例 2-3 及び比較例 2-7 には、有機溶媒（エントレーナー）として、トルエンを開環重合性モノマーに対して 1 mol % 添加した。

得られた各ポリマー生成物について、実施例 2-1-1 と同様にして、諸特性を評価した。結果を表 11-1～表 11-2 に示した。

【0183】

<連続式、ラクチドホモ、金属触媒、比較例>

【表 11-1】

	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	比較例2-4
モノマー種	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
開始剤種	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)	30	30	30	30
重合温度 (°C)	120	120	120	120
重合密度 (kg/m ³)	585	585	585	585
反応時間 (min)	10	10	8	10
原材料／(圧縮性流体＋原材料)	0.93	0.23	0.93	0.93
温度保持工程	なし	なし	なし	なし
加熱工程	なし	なし	なし	なし
重量平均分子量 Mw	250,000	260,000	260,000	240,000
分子量分布 Mw/Mn	1.6	1.6	1.6	1.5
残存モノマー含有量 (質量 ppm)	37,00	3,100	3,300	2,000
加熱前融点 (°C) (Tm0又はTm2)	175	175	175	174
加熱後融点 (°C) (Tm1又はTm3)	173	174	174	173
融点差 (°C) (Tm1-Tm0又はTm3-Tm2)	-2	-1	-1	-1
YI値	17	16	18	20
衝撃強度	△	△	△	△

【0184】

<連続式、ラクチドホモ、有機分子触媒、比較例>

10

20

30

40

【表 1 1 - 2】

	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7	比較例2-8
モノマー種	ラクチド	ラクチド	ラクチド	ラクチド
触媒	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP
開始剤種	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール	ラウリルアルコール
開始剤量 (mol%)	0.5	0.5	0.5	0.5
重合圧力 (MPa)	30	30	30	30
重合温度 (°C)	60	60	60	60
重合密度 (kg/m ³)	830	830	830	830
反応時間 (min)	10	10	8	10
原材料 / (圧縮性流体 + 原材料)	0.9	0.17	0.9	0.9
温度保持工程	なし	なし	なし	なし
加熱工程	なし	なし	なし	なし
重量平均分子量 Mw	150,000	140,000	140,000	140,000
分子量分布 Mw/Mn	1.3	1.3	1.4	1.4
残存モノマー含有量 (質量 ppm)	600	700	600	500
加熱前融点 (°C) (Tm0 又は Tm2)	173	172	172	172
加熱後融点 (°C) (Tm1 又は Tm3)	172	171	170	171
融点差 (°C) (Tm1 - Tm0 又は Tm3 - Tm2)	-1	-1	-2	-1
YI 値	22	24	28	28
衝撃強度	△	△	△	△

【0185】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

<1> 加熱前のポリマーの融点 Tm0 と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10 °C 以上 50 °C 以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 Tm1 との融点差 (Tm1 - Tm0) が、3 °C 以上であることを特徴とするポリマー生成物である。

<2> 残存開環重合性モノマーの含有量が、100 質量 ppm 以上 20,000 質量 ppm 以下である前記<1>に記載のポリマー生成物である。

<3> イエローインデックス (YI) 値が、15 以下である前記<1>から<2>のいずれかに記載のポリマー生成物である。

<4> ポリエステルである前記<1>から<3>のいずれかに記載のポリマー生成物である。

<5> 開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合工程と、

前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持工程と、

を含むことを特徴とするポリマー生成物の製造方法である。

<6> 前記温度保持工程において、前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より 10 °C 以上低い温度に保持する前記<5>に記載のポリマー生成物の製造方法である。

<7> 前記温度保持工程において、低い温度を 5 分間以上保持する前記<5>から<6>のいずれかに記載のポリマー生成物の製造方法である。

<8> 開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを

開環重合させる重合手段と、

前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持手段と、

を有することを特徴とするポリマー生成物製造装置である。

< 9 > 前記温度保持手段により、前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より 10℃以上低い温度に保持する前記< 8 >に記載のポリマー生成物製造装置である。

< 10 > 前記温度保持手段により、低い温度を 5 分間以上保持する前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載のポリマー生成物製造装置である。

< 11 > 加熱前のポリマーの融点 T_{m2} と、窒素雰囲気下、ポリマーの最高融点より 10℃以上 50℃以下高い温度で 60 分間加熱した後のポリマーの融点 T_{m3} との融点差 ($T_{m3} - T_{m2}$) が、0℃以上 3℃未満であることを特徴とするポリマー生成物である。

< 12 > 残存開環重合性モノマーの含有量が、100質量ppm以上 20,000質量ppm以下である前記< 11 >に記載のポリマー生成物である。

< 13 > イエローインデックス (YI) 値が、15以下である前記< 11 >から< 12 >のいずれかに記載のポリマー生成物である。

< 14 > ポリエステルである前記< 11 >から< 13 >のいずれかに記載のポリマー生成物である。

< 15 > 開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合工程と、

得られた重合物を、該重合物の融点より高い温度で加熱する加熱工程と、を含むポリマー生成物の製造方法である。

< 16 > 前記重合工程で得られた重合物を、前記重合工程における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持工程を含む前記< 15 >に記載のポリマー生成物の製造方法である。

< 17 > 前記加熱工程において、前記重合物の最高融点より 10℃以上 50℃以下高い温度で 10 分間以上加熱する前記< 15 >から< 16 >のいずれかに記載のポリマー生成物の製造方法である。

< 18 > 開環重合性モノマーと、圧縮性流体とを接触させて前記開環重合性モノマーを開環重合させる重合手段と、

得られた重合物を、該重合物の融点より高い温度で加熱する加熱手段と、を有することを特徴とするポリマー生成物製造装置である。

< 19 > 前記重合手段で得られた重合物を、前記重合手段における重合反応温度より低い温度に保持する温度保持手段を有する前記< 18 >に記載のポリマー生成物製造装置である。

< 20 > 前記加熱手段により、前記重合物の最高融点より 10℃以上 50℃以下高い温度で 10 分間以上加熱する前記< 18 >から< 19 >のいずれかに記載のポリマー生成物製造装置である。

【符号の説明】

【0186】

1	タンク
9	接触部
13	反応部
21	タンク
100	重合反応装置
125	添加ポット
127	反応容器
200	重合反応装置
300	重合反応装置

10

20

30

40

50

4 0 0 重合反応装置
P ポリマー生成物

【先行技術文献】

【特許文献】

【0187】

【特許文献1】特開平8-259676号公報

【特許文献2】特開2008-63420号公報

【特許文献3】特開2005-60474号公報

【特許文献4】特開2009-1614号公報

【非特許文献】

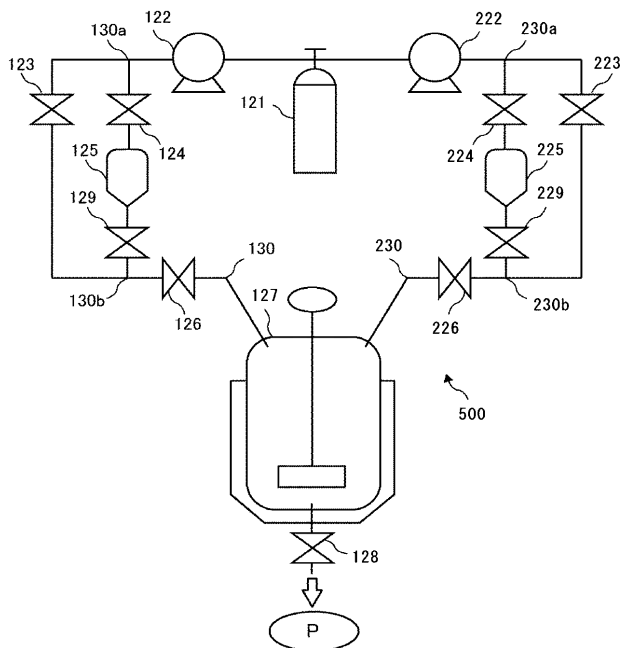
【0188】

【非特許文献1】Ganapathy, H. S.; Hwang, H. S.; Jeong, Y. T.; LEE, W-T.; Lim, K. T. Eur Polym J. 2007, 43 (1), 119-126.

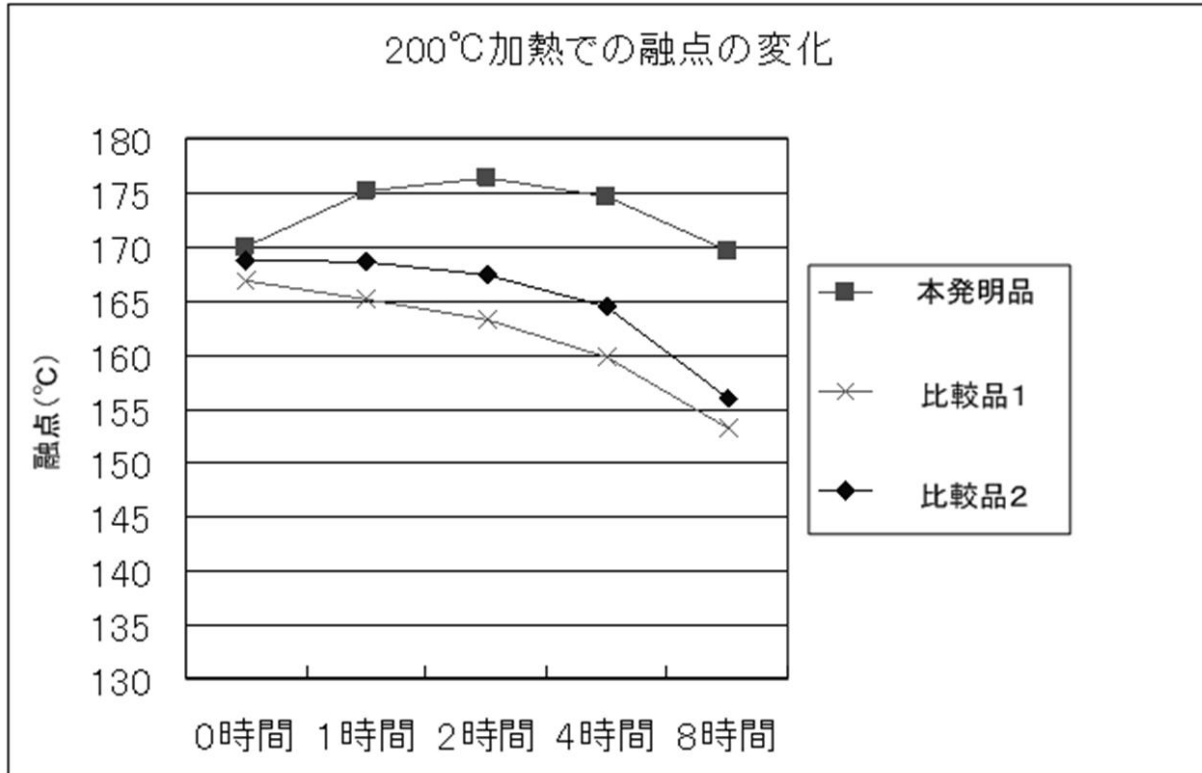
【非特許文献2】Idriss Blakey, Anguang Yu, Steven M. Howdle, Andrew K. Whittaker and Kris tofer J. Thurechta, Green Chemistry, 2011, Advance Article

10

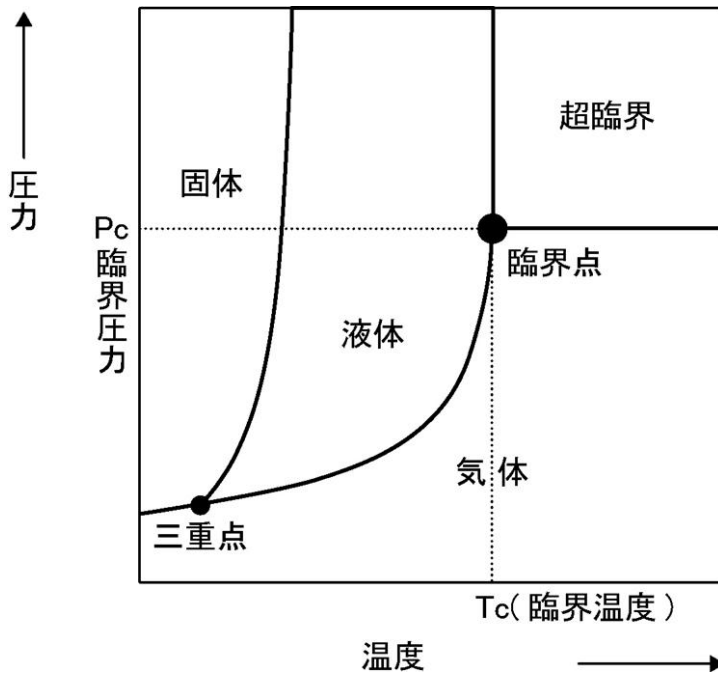
【図9】



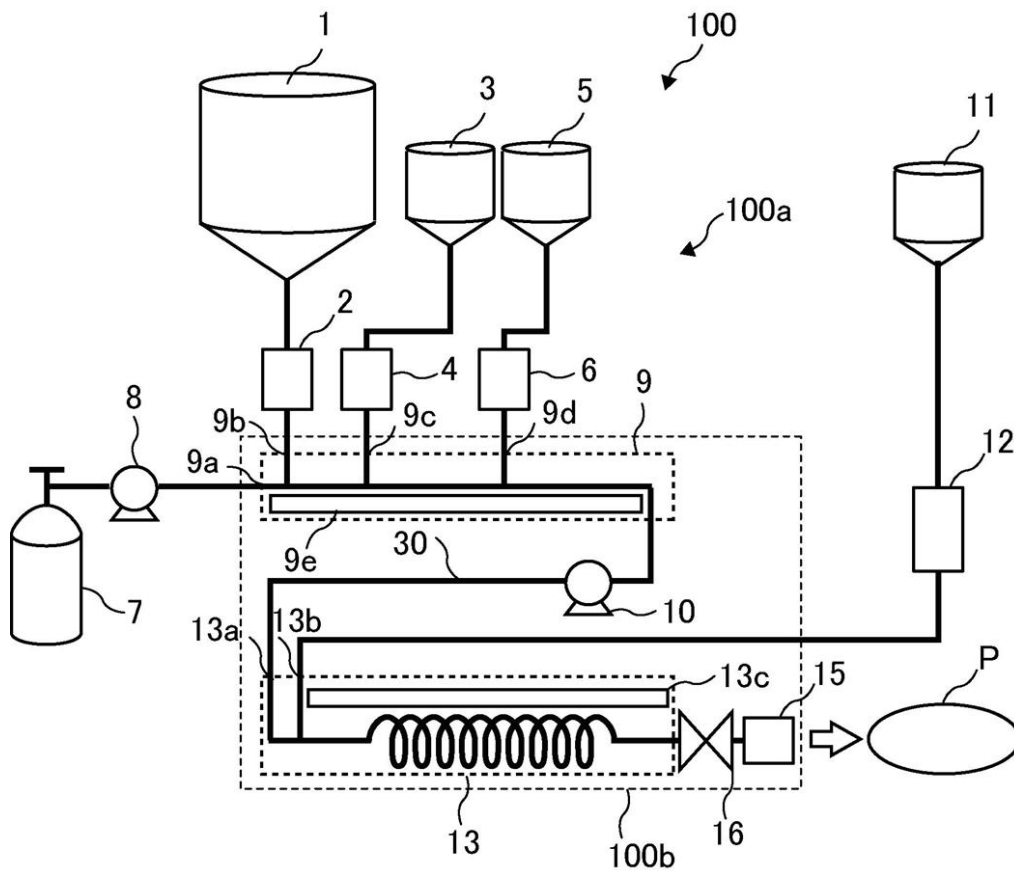
【図 1】



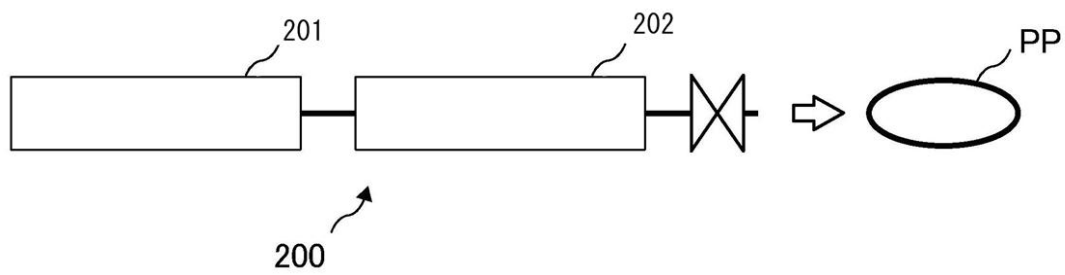
【図 2】



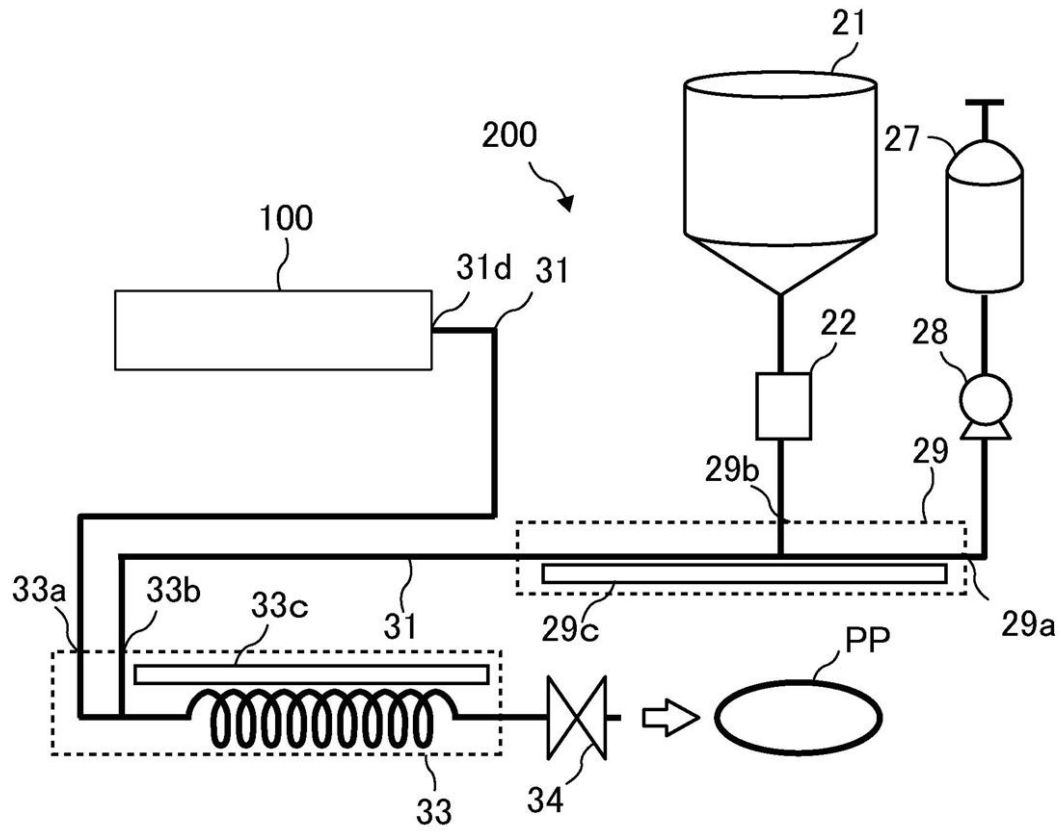
【図 5】



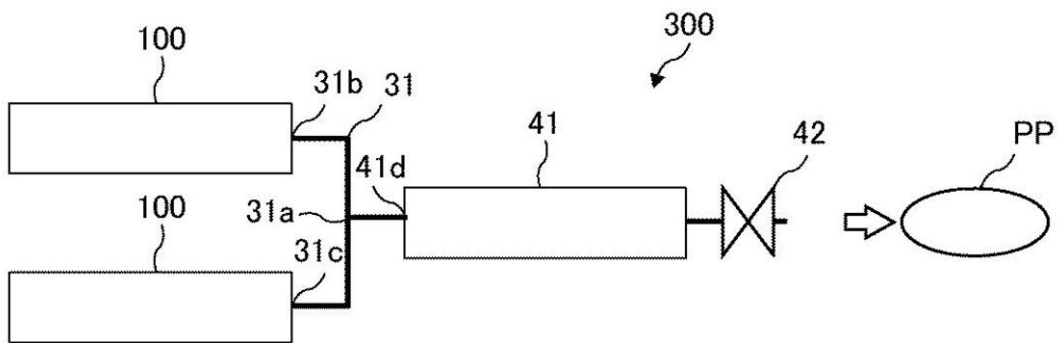
【図 6 A】



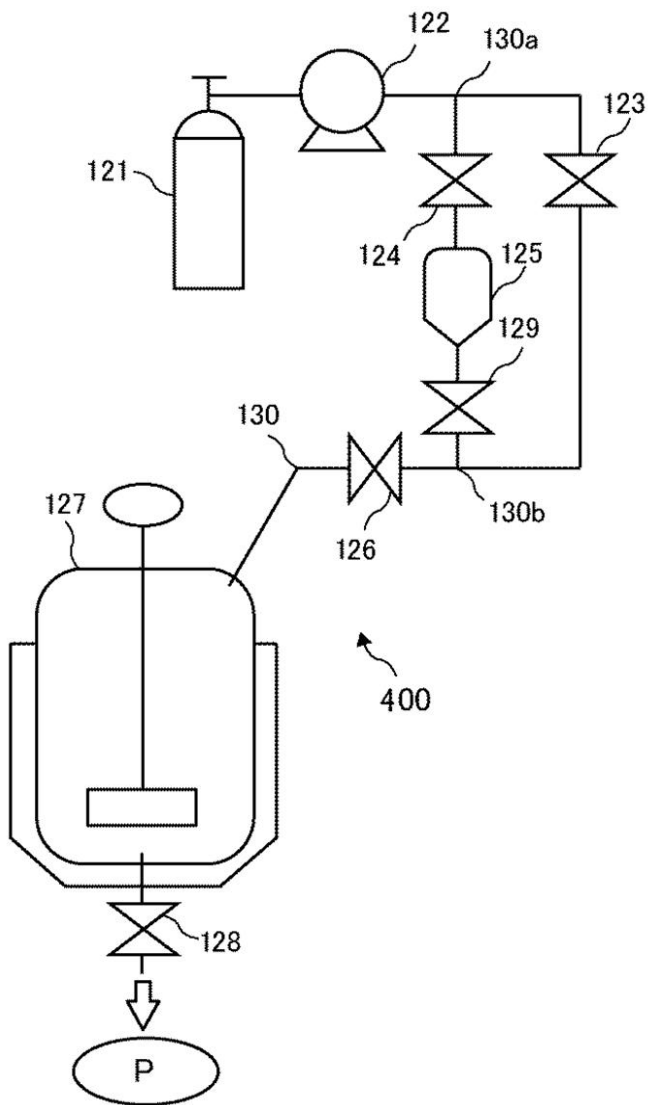
【図 6 B】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 鎌田 靖男
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 和泉 賢
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 田中 千秋
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 今永 之弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 4J029 AA02 AB01 AB05 AB07 AC01 AD06 AD10 AE01 AE02 AE03
AE06 EH00 EH01 EH03 FA02 JB171 JF371 KB18 KD02 KD03
KD06 KD09 KE03 KE06 KE08 KJ03 LA04 LA20 LB10