

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年8月31日(2006.8.31)

【公開番号】特開2001-122954(P2001-122954A)

【公開日】平成13年5月8日(2001.5.8)

【出願番号】特願平11-304951

【国際特許分類】

C 08 G 63/80 (2006.01)

C 08 G 63/06 (2006.01)

【F I】

C 08 G 63/80

C 08 G 63/06

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月12日(2006.7.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数式(1)で示される数値範囲にある重量平均分子量( $Mw_1$ )を有する結晶化した脂肪族ヒドロキシカルボン酸ユニット50%以上を含む脂肪族ポリエステルプレポリマーを、触媒存在下で固相重合することからなる、数式(2)と数式(3)で示される数値範囲にある重量平均分子量( $Mw_2$ )と脂肪族ヒドロキシカルボン酸ユニット50%以上を含む脂肪族ポリエステルの製造方法において、脂肪族ポリエステルプレポリマーを流通ガスと交流接触させて固相重合する、脂肪族ポリエステルの製造方法。

$$2 \times 10^3 \quad Mw_1 \quad 1 \times 10^5 \quad (1)$$

$$5 \times 10^4 \quad Mw_2 \quad 1 \times 10^6 \quad (2)$$

$$Mw_1 < Mw_2 \quad (3)$$

【請求項2】 触媒が、揮発性触媒である、請求項1に記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 触媒が、揮発性触媒であり、かつ、数式(4)に示される、触媒残留率Rが、50%以下である、請求項1記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

$$R [\%] = C_A [\text{ppm}] \div C_B [\text{ppm}] \times 100 \quad (4)$$

(数式(4)において、Rは、固相重合反応前後における触媒濃度の変化の尺度である触媒残留率[%]であり、 $C_B [\text{ppm}]$ は、数式(5)により算出される、固相重合前、及び/又は固相重合反応中に反応系に仕込まれた触媒が全て脂肪族ポリエステル中に残留する場合の理論触媒濃度であり、 $C_A [\text{ppm}]$ は、数式(6)により算出される、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステル中の触媒濃度である)

$$C_B [\text{ppm}] = W_B [g] \div W_P [g] \times 10^6$$

(5)

(数式(5)において、 $W_B [g]$ は、固相重合前、及び/又は固相重合反応中に反応系に仕込まれた触媒の合計重量であり、 $W_P [g]$ は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステルの重量である)

$$C_A [\text{ppm}] = W_A [g] \div W_P [g] \times 10^6 \quad (6)$$

(数式(6)において、 $W_A [g]$ は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステル中に含有される触媒重量であり、 $W_P [g]$ は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステルの重量である)

【請求項 4】 固定層型反応機で固相重合を行なう、請求項1～3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 5】 移動層式反応機で固相重合を行なう、請求項1～3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 6】 流通ガス流速が比速度  $S_v$  にして  $10 [m^1 / hr / g]$  より大きい、請求項4又は5記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

( $S_v$  は脂肪族ポリエステルプレポリマー単位重量、単位時間当たりの、流通ガス量である)

【請求項 7】 流通ガス流速が  $S_v$  にして  $12000 [m^1 / hr / g]$  未満である請求項4又は5記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 8】 流通ガス流速が空塔線速度  $L_v$  にして  $3600 [m / hr]$  未満である、請求項1乃至5の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 9】 流通ガス流速が  $L_v$  にして  $36 [m / hr]$  より大きい、請求項1乃至5の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 10】 塔型反応器で固相重合を行なう、請求項1乃至5の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 11】 結晶化された脂肪族ポリエステルプレポリマーを触媒の存在下、固相重合するに際し、脂肪族ポリエステルプレポリマーの充填高さ  $L [m]$  が、数式(10)で示される範囲にある、請求項10記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

$$0.003 / [m] < L < 360 / [m] \quad (10)$$

(数式(10)において、 $[g / m^1]$  は脂肪族ポリエステルプレポリマーの嵩密度である)

【請求項 12】 脂肪族ポリエステルプレポリマーがポリ乳酸である、請求項1記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項 13】 脂肪族ポリエステルプレポリマーが、L-乳酸とペントエリスリトールとコハク酸を含むものからなるスターポリマー、又はL-乳酸とトリメチロールプロパンとコハク酸を含むものからなるスターポリマーである、請求項1記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0012】

すなわち、本発明は、以下の[1]～[13]に記載した事項により特定される。

[1] 数式(1)で示される数値範囲にある重量平均分子量 ( $M_w_1$ ) を有する結晶化した脂肪族ヒドロキシカルボン酸ユニット50%以上を含む脂肪族ポリエステルプレポリマーを、触媒存在下で固相重合することからなる、数式(2)と数式(3)で示される数値範囲にある重量平均分子量 ( $M_w_2$ ) と脂肪族ヒドロキシカルボン酸ユニット50%以上を含む脂肪族ポリエステルの製造方法において、脂肪族ポリエステルプレポリマーを流通ガスと交流接触させて固相重合する、脂肪族ポリエステルの製造方法。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0014】

$$R [\%] = C_A [ppm] \div C_B [ppm] \times 100 \quad (4)$$

(数式(4)において、Rは、固相重合反応前後における触媒濃度の変化の尺度である触媒残留率 [%] であり、 $C_B [ppm]$  は、数式(5)により算出される、固相重合前、

及び／又は固相重合反応中に反応系に仕込まれた触媒が全て脂肪族ポリエステル中に残留する場合の理論触媒濃度であり、 $C_A$  [ ppm ] は、数式(6)により算出される、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステル中の触媒濃度である)

$$C_B \text{ [ ppm ]} = W_B \text{ [ g ]} \div W_P \text{ [ g ]} \times 10^6 \quad (5)$$

(数式(5)において、 $W_B$  [ g ] は、固相重合前、及び／又は固相重合反応中に反応系に仕込まれた触媒の合計重量であり、 $W_P$  [ g ] は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステルの重量である)

$$C_A \text{ [ ppm ]} = W_A \text{ [ g ]} \div W_P \text{ [ g ]} \times 10^6 \quad (6)$$

(数式(6)において、 $W_A$  [ g ] は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステル中に含有される触媒重量であり、 $W_P$  [ g ] は、固相重合反応終了後、最終的に得られた脂肪族ポリエステルの重量である)

[4] 固定層型反応機で固相重合を行なう、[1]～[3]のいずれかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[5] 移動層式反応機で固相重合を行なう、[1]～[3]のいずれかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[6] 流通ガス流速が比速度  $S_v$  にして  $10$  [ ml / hr / g ] より大きい、[4] 又は [5] 記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

( $S_v$  は脂肪族ポリエステルプレポリマー単位重量、単位時間当たりの、流通ガス量である)

[7] 流通ガス流速が  $S_v$  にして  $12000$  [ ml / hr / g ] 未満である [4] 又は [5] 記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[8] 流通ガス流速が空塔線速度  $L_v$  にして  $3600$  [ m / hr ] 未満である、[1] 乃至 [5] の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[9] 流通ガス流速が  $L_v$  にして  $36$  [ m / hr ] より大きい、[1] 乃至 [5] の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[10] 塔型反応器で固相重合を行なう、[1] 乃至 [5] の何れかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[11] 結晶化された脂肪族ポリエステルプレポリマーを触媒の存在下、固相重合するに際し、脂肪族ポリエステルプレポリマーの充填高さ  $L$  [ m ] が、数式(10)で示される範囲にある、[10] 記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

$$0.003 / [m] < L < 360 / [m] \quad (10)$$

(数式(10)において、[ g / ml ] は脂肪族ポリエステルプレポリマーの嵩密度である)

[12] 脂肪族ポリエステルプレポリマーがポリ乳酸である、[1] 記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

[13] 脂肪族ポリエステルプレポリマーが、L-乳酸とペンタエリスリトールとコハク酸を含むものからなるスターポリマー、又はL-乳酸とトリメチロールプロパンとコハク酸を含むものからなるスターポリマーである、請求項1記載の脂肪族ポリエステルの製造方法。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

(5) 及び(6)のプレポリマーを製造するための2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸は、特に制限されない。2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族多塩基酸の具体例としては、上記の脂肪族二塩基酸のほか、例えば、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、1,2,3,4-シクロヘキサカルボン酸、テトラヒドロフラン2R,3T,4T,5C-テトラカルボン酸、1,2,3,4-シク

ロブタンテトラカルボン酸、4 - カルボキシ - 1 , 1 - シクロヘキサンジ酢酸、1 , 3 , 5 - シクロヘキサントリカルボン酸、(1 , 3 , 5) - 1 , 3 , 5 - トリメチル - 1 , 3 , 5 - シクロヘキサントリカルボン酸、2 , 3 , 4 , 5 - フランテトラカルボン酸等の環状化合物及びその無水物、ブタン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラカルボン酸、meso - ブタン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラカルボン酸、1 , 3 , 5 - ペンタントリカルボン酸、2 - メチロールプロパントリカルボン酸、1 , 2 , 3 - プロパントリカルボン酸、1 , 1 , 2 - エタントリカルボン酸、1 , 2 , 4 - ブタントリカルボン酸等の線状化合物及びその無水物が挙げられる。これらは、単独で、又は、2種類以上組み合わせて使用することができる。また、分子内に不斉炭素原子を有する場合には、D体、L体及びそれらの等量混合物（ラセミ体）が存在するが、それらの何れも使用することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

本発明の固相重合に用いるプレポリマーとして、(1)、(5)及び(6)のプレポリマーが好ましい。(1)のプレポリマーとして、乳酸を原料としたポリ乳酸がより好ましく、ポリL - 乳酸が特に好ましい。(5)のプレポリマーとして、L - 乳酸とペンタエリスリトールとコハク酸からなるスターポリマー又はL - 乳酸とトリメチロールプロパンとコハク酸からなるスターポリマーが特に好ましい。