

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4062622号  
(P4062622)

(45) 発行日 平成20年3月19日 (2008. 3. 19)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 63/06 (2006. 01)** CO8G 63/06  
**CO8G 63/64 (2006. 01)** CO8G 63/64  
**CO8G 64/30 (2006. 01)** CO8G 64/30

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-503684 (P2003-503684)	(73) 特許権者	398074751
(86) (22) 出願日	平成14年6月7日 (2002. 6. 7)		ネイチャーワークス・エル・エル・シー
(65) 公表番号	特表2004-530031 (P2004-530031A)		アメリカ合衆国 ミネソタ州 55345
(43) 公表日	平成16年9月30日 (2004. 9. 30)		ミネトンカ ミネトンカ プールバード
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/018443		15305
(87) 国際公開番号	W02002/100921	(74) 代理人	100110249
(87) 国際公開日	平成14年12月19日 (2002. 12. 19)		弁理士 下田 昭
審査請求日	平成17年5月16日 (2005. 5. 16)	(74) 代理人	100113022
(31) 優先権主張番号	60/296, 975		弁理士 赤尾 謙一郎
(32) 優先日	平成13年6月8日 (2001. 6. 8)	(72) 発明者	レイ イー ドラムライト
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48640
			ミッドランド イーストオルセンロード
			785

最終頁に続く

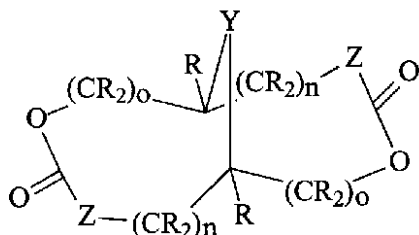
(54) 【発明の名称】 単環式エステル及びカーボネートの共重合体並びにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 単環式エステル若しくは対応するヒドロキシ酸、(b) 単環式カーボネート、又は (a) 及び (b) の両方から誘導された単位、並びに二環式エステル及び / 又はカーボネートから誘導された単位を重合された形態で有する熱可塑性の共重合体であって、該二環式エステル及び / 又はカーボネートが次式で表される熱可塑性の共重合体。

【化 1】



(式中、R はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Z はそれぞれ独立に - O - 又は共有結合を表し、n 及び o はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表し、Y は - (CR<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - を表し、但し m は 1、2 又は 3 を表し、R は上記と同様を表す。)

【請求項 2】

二環式エステル及び / 又はカーボネートから誘導された単位を、共重合体の総重量を基準

として、0.05～1.5重量%含む請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】

前記単環式エステルがラクチドである請求項1又は2に記載の共重合体。

【請求項4】

前記二環式エステルが2,5-ジオキサ-ビシクロ[2.2.2]オクタン-3,6-ジオンである請求項1～3のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項5】

前記共重合体が半結晶性であって、乳酸のD又はL異性体のいずれか一方から誘導された単位を、乳酸単位の合計モル数を基準として、98.4～99.9モル%含み、他方の異性体から誘導された単位を、乳酸単位の合計モル数を基準として、0.1～1.6モル%含む請求項1～4のいずれか一項に記載の共重合体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はレオロジー特性を改変したポリエステル及び/又はカーボネート並びに該ポリエステル及び/又はポリカーボネートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一定の単環式化合物を重合するとポリエステル又はポリカーボネートを形成することができる。これらの単環式エステルの例として、ジオキサノン（例えば、p-ジオキサノン）、ラクトン（例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン又は4-バレロラクトン）、ジオキサン（ジオン）（例えば、グリコリド、ラクチド又はテトラメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン）、炭酸エチレン及び炭酸トリメチレンのようなカーボネート、及び、エステルアミド類（例えば、モルホリン-2,5-ジオン）が挙げられる。これらのポリマー、特にポリラクチドポリマー（ポリ乳酸又はPLAとしても知られている）に対する商業的関心は急速に高まっている。何らかの改質がなされていない限り、該ポリエステルは線状分子であり、故に熱可塑性材料である。これらは、様々なフィルム、ファイバーその他の製品を製造するのに有用である。PLAの場合、これらのポリマーは再生資源から得られ（乳酸はデキストロースのような植物性炭水化物から作られる）、生分解されるため、大変有用である。

20

しかし、これらのポリマーのレオロジー特性のため、特定の用途では加工が難しい。この加工難点のため、現在までこれらのポリマーの利用用途は制限されていた。例えば、押出しコーティングでは、レオロジー特性が劣るとネックインやドロワー不安定（ドロワーゾナンスやエッジウィーブ）といった現象が生じる。レオロジー特性の劣化によりブロー成形品の製造が非常に困難となり、操作範囲が非常に狭いため押出された発泡体が壊れてしまう。

30

【0003】

主な関心の対象であるレオロジー特性は「溶融強度」と通常呼ばれる溶融弾性である。大まかに言えば、熱可塑性ポリマーは、すぐ加工可能なように、適度に低いせん断粘性を有する溶融物を形成することが好ましいが、同時にこのような溶融ポリマーは、一度所望の形に形成されるとその形を維持することができて、場合によっては冷却し硬化する時間まで加工可能であるような十分な強度を有するものでなければならない。

40

一般原則として、分子量を増やすことにより熱可塑性樹脂の溶融強度を高めることができる。しかし、これは一方でせん断粘性を高めてしまい、溶融強度を向上してもその利点はポリマーの成形に要する力を大きくするために相殺される。必要な力が大きくなると、それが如何に小さくとも、ポリマー加工のための消費電力の増加につながる。これは、場合によってはより重くより高価な設備を必要とし、そうでなければ加工速度の低下を意味する。これに加えて、分子量を増加すると、必要な加工温度が高くなり、これがポリマーの劣化を悪化させる。

このため、いつかの機構を通じた分枝の導入に焦点を当てて、これらのポリマーの加工特性を向上させる試みがなされてきた。例えば、PLAの場合、特許文献1に示されるよう

50

にラクチドとエポキシ化油脂を共重合したり、特許文献 2、3 に示されるように PLA を過酸化物で処理したり、特許文献 4～7 に示されるように一定の多官能性開始剤を使用するといった試みが行われてきた。

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 5,359,026 号

【特許文献 2】米国特許第 5,594,095 号

【特許文献 3】米国特許第 5,798,435 号

【特許文献 4】米国特許第 5,210,108 号

【特許文献 5】米国特許第 5,225,521 号

【特許文献 6】GB 2277324

【特許文献 7】EP 632 081

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

残念ながら上記方法はどれも完璧に満足のものではない。ある場合にはポリマーのレオロジー特性は期待したほど向上していない。良好なレオロジー特性が得られる場合もあるが、製造工程の管理が難しく希望する製品を、再現性を維持し製造することが困難である。分枝剤が単環式エステル又はカーボネートと都合よく共重合されない場合がある。特にラクチドの場合はそうである。また、分枝の導入工程が重合を妨げることもある。これにより、重合時間が長くなり、製品の品質が不均一になる等の諸問題を生じる。

ポリマーが著しく劣化し始める温度以下で加工可能であり、尚且つ、レオロジー特性が向上したポリマーである、単環式エステル（又は対応するヒドロキシ酸）及び／又は単環式カーボネートのポリマーを提供することが望ましい。このポリマーが生分解性を有せば更に有用である。単環式エステル及び／又はカーボネートを重合して、レオロジー特性が向上したポリマーを形成することのできる好都合な製法、特に予測可能で再現性のあるレオロジー特性を備えるポリマー形成を容易に制御できる製法を提供することはより好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(a)単環式エステル若しくは対応するヒドロキシ酸、(b)単環式カーボネート、又は(a)及び(b)の両方から誘導された単位、並びに 2 環式ジエステル及び／又はカーボネートから誘導された単位を重合された形態で有する共重合体である。

2 環式ジエステル及び／又はカーボネートの単位の比率に応じて、この共重合体は軽度に分枝したものから高密度に架橋したものに至るまで範囲が広い。後に詳述されるように、これらの共重合体における分枝は長鎖型の分枝である傾向がある。好ましい例において、2 環式モノマー単位の比率は、この共重合体が、優れた熔融強度を示しながら熔融加工可能である熱可塑性共重合体であるような比率である。例えば、好ましい共重合体は押出しコーティングで加工される場合、対応する線状ポリエステル又はポリカーボネートに比べ、ネックインが軽減され、ウェブ安定性が向上した特性を示し、ブロー成形及び押出しフォーミング工程においてより容易に加工される。

【0007】

また、本発明は、単環式エステル及び／又はカーボネート並びに 2 環式ジエステル及び／又はカーボネートを含む混合物を、該混合物を重合して単環式エステル及び／又はカーボネートから誘導された単位並びに 2 環式モノマーから誘導された反復単位を重合された形態で含む共重合体を形成するに十分な条件に置く段階から成る方法である。

2 環式ジエステル及び／又はカーボネートの比率を高くすると、分枝度が増加するので、この方法は制御された分枝量を含む共重合体を製造する上で便利で再現性のある方法である。単環式モノマーがラクチドである場合、重合反応は予想通りに制御された状態で、尚且つ、同じ条件下でのラクチド単独重合とほぼ同じ速度で進行する。分枝されるが非架橋性の共重合体が望まれる場合、この方法によりレオロジー特性をうまく制御しながらゲ

10

20

30

40

50

ル化を最小限にして所望の共重合体を製造することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明においては、「ポリラクチド」、「ポリ乳酸」及び「PLA」という用語は、上記の乳酸の反復単位がどのようにポリマーに組み込まれるかに関わらず、いずれも上記の乳酸反復単位を含むポリマーを意味するものとして用いられる。

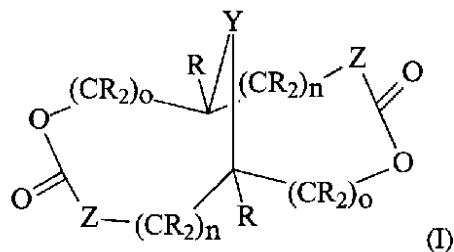
この共重合体は、(a)単環式エステル又は対応するヒドロキシ酸又は(b)単環式カーボネートから誘導された重合単位を含有する。本発明においては、「単環式エステル」は、その環状構成に取り込まれたエステル結合を1つ以上含有した、重合可能である、いかなる単環式分子をも意味する。同様に、「単環式カーボネート」とは、その環状構成に取り込まれたカーボネート結合を1つ以上含有した、重合可能である、いかなる単環式分子をも意味する。単環式エステル（及び対応するヒドロキシ酸）及び単環式カーボネートをここでは総称して「単環式モノマー」という。適切な単環式エステル及びカーボネートの例としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン又は4-バレロラクトンのようなラクトン、p-ジオキサノンのようなジオキサノン、グリコリド、ラクチド又はテトラメチル1,4-ジオキサン-2,5-ジオンのようなジオキサン（ジオン）、炭酸エチレンや炭酸トリメチレンのようなカーボネート、及びモルホリン-2,5-ジオンのようなエステル アミド類が挙げられる。ヒドロキシ酸は、対応する単環式エステルの（1つ以上の）エステル基の加水分解形成物に相当するヒドロキシル置換カルボン酸である。該ヒドロキシ酸としては、グリコール酸、ジメチルグリコール酸、乳酸、 $\epsilon$ -ヒドロキシカプロン酸、 $\epsilon$ -ヒドロキシ吉草酸等の、 $\epsilon$ -ヒドロキシカルボン酸が挙げられる。共重合体は、ブロック及び/又はランダム配列する2個以上のモノマーの重合残留物を含んでもよい。ポリラクチド（PLA）共重合体が最も好ましい。

【0009】

また、共重合体は2環式ジエステル及び/又はジカーボネート（ここでは総称して「2環式モノマー」ということもある）から誘導された単位も含む。2環式モノマーから誘導された単位は、分枝部位を少なくとも幾つかの共重合体分子に導入する。重合された2環式モノマー単位の構造は、1つの環状構造に2個のエステル基及び/又はカーボネート基を有し2環状構造に、また、少なくとも1個の原子を架橋に含む架橋環式化合物である2環式モノマー構造から誘導されたものである。2環式モノマーは次のように表される。

【0010】

【化2】



【0011】

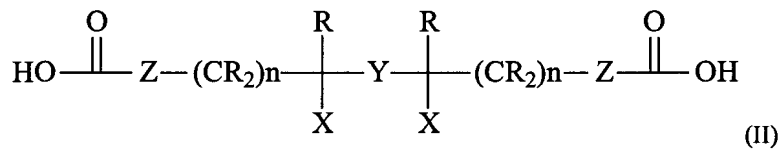
ここで、Rは各々独立した、水素原子、アルキル基又は不活性置換アルキル基であり、nとoは各々独立したゼロ又は正の整数であり、Yは架橋基である。Zはエステル基の場合は共有結合で、カーボネート基の場合は-O-である。Rは低級（ $C_1 - C_4$ ）アルキル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。Yはmが正の整数の $-(CR_2)_m-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ （ $R^1$ はアルキル基又は置換アルキル基）等、又は、これら2つ以上の基を組み合わせたものが適切である。nは各々1以下が好ましい。oは各々ゼロが好ましい。各nとoは、エステルの場合は主環（2つのエステル基及び/又はカーボネート基を含むが-Y-架橋は除く）が6又は7員を含み、カーボネートの場合は主環が8又は9員を含むような値であることがより好ましい。また、nとoは各々ゼロであることが最も好ましい。Yは、mが少なくとも1、好ましく

は1、2又は3、最も好ましくは2である $-(CR_2)_m-$ が好ましい。各Zは共有結合が好ましく、この場合2環式モノマーはジエステルである。最も好ましい2環式モノマーは2,5-ジオキサ-ビスクロ[2,2,2]オクタン-3,6-ジオンである。n、o、Y及びmの好ましい、より好ましい、最も好ましい値は、2環式モノマーにラクチドと同等の反応性を付加するものであり、その場合2環式モノマーはラクチドと共重合する能力が高まる。

【0012】

oがゼロでYが $-(CR_2)_m-$ の2環式モノマーは、次の形式の置換ジカルボン酸から形成される。

【化3】



10

【0013】

ここで、R、Z、m及びnは前記定義と同じであり、Xはカルボン酸基と反応してカルボニル炭素と共有結合する基又はカルボン酸基により置換される基である。Xとしては水酸基、ハロゲン原子又は $-\text{NO}_2$ が好ましく、塩素又は臭素がより好ましい。構造式IIの置換ジカルボン酸は、対応する非置換2酸クロリドをX基に導入する試剤を用いて反応させた後に、酸性塩化物の基を遊離酸性形に転化する必要がある場合は、得られた置換塩化2酸を水で反応させて生成することができる。次に、該置換ジカルボン酸を炭酸ナトリウムのような弱塩基の存在下で加熱すると2環式ジエステルが生じる。この種類の合成方法は、例えば、H. レスーアによる「 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の加熱作用、IV部、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシアジピン酸及びメソ- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシアジピン酸ラセミ体」化学学会誌1908年93号716~725頁、R. コスチャノヴィスキーらによる「 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジメチルグルタル酸及び $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジメチルアジピン酸d, 1体からのジラクトンのオートフィッティング」ソビエト連邦科学学会公報、化学部(英訳)1986年35号2420~2421頁、R. コスチャノヴィスキーらによる「かご構造のオートアッセンプリー-5:  $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジメチルアジピン酸誘導体の合成、立体化学及び環化」ロシア化学公報、1994年43(4)号599~607頁、コスチャノヴィスキーらによる「かご構造のオートアッセンプリー-9\*、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジメチルアジピン酸及びピメリン酸のジラクトンのオートアッセンプリー」、ロシア化学公報、1995年44(2)号318~321頁等に記載されている。

20

30

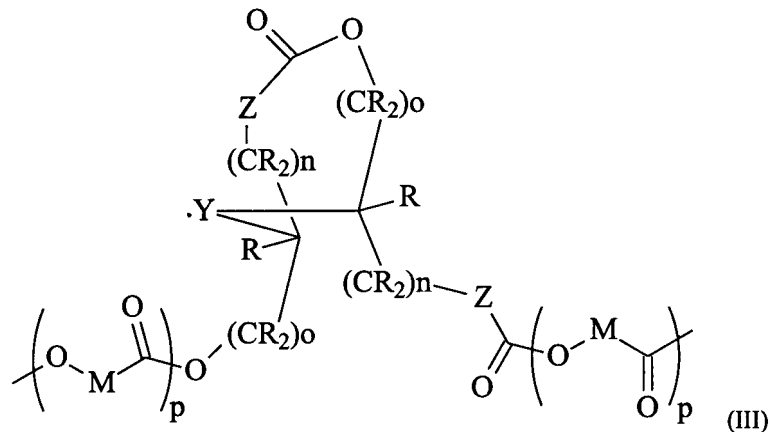
【0014】

本発明はいかなる理論にも限定されるものではないが、2環式モノマーは重合条件下で反応し、主環に存在するエステル基又はカーボネート基の1個が開き、下記の構造式で表される環式エステル基又はカーボネート基を含むポリマーをポリマー鎖に形成すると考えられている。

【0015】

40

## 【化 4】

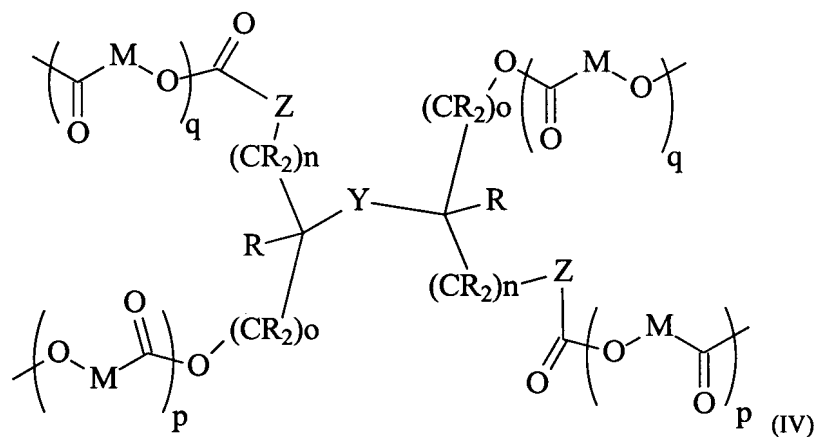


## 【 0 0 1 6 】

ここで、 $O-M-C(=O)-$ は単環式エステル(又は対応するヒドロキシ酸)又はカーボネートモノマーの重合された単位を表し、 $p$ は正の数を表す。更に、ポリマー鎖にある環式エステル又はカーボネート基はもう1つの単環式モノマー(又はヒドロキシ酸)と開環反応し、下記の構造を有する分枝点を形成する。

## 【 0 0 1 7 】

## 【化 5】



## 【 0 0 1 8 】

ここで、 $q$ は正の数を表す。その結果、この順序の全反応工程を完了する2環式モノマーの各単位は共重合体分子に取り込まれ、4本のポリマーの「腕」が結合する分枝点を生じると考えられている。1個以上の2環式モノマー分子がポリマー鎖に重合されると分枝度の高いポリマー分子が形成される。共重合体の生成に使用される2環式モノマーの比率によっては、必ずしもすべてのポリマー分子がそれらに取り込まれた2環式モノマー分子を含むわけではない。そのような場合では、共重合体は、実際には、単環式モノマー線状ポリマーと2環式モノマーから誘導された分枝点を含む分枝共重合体の混合物である。好ましい熱可塑性共重合体は一般にそうであり、この後者の場合である。

## 【 0 0 1 9 】

共重合体における分枝度はそれに取り込まれる2環式モノマーの量と共重合体の分子量に依存する。所定の分子量では、2環式モノマーの使用量が多いと分枝度が向上し架橋をもたらす。分子量の減量効果により架橋を生じることなく2環式モノマー使用比率を高くすることができる。取込み2環式モノマーの量と分子量を変化させるることにより、分枝が制御され、非常に軽度の分枝や重度な分枝又は架橋性の共重合体が生成される。この方法では、特定用途の加工要件を満足するように共重合体のレオロジー特性を「設定」でき

10

20

30

40

50

る。分枝を導入し著しい架橋を回避するために、取込み 2 環式モノマーはポリマー重量の 0.05~1.5パーセントとすることが好ましいが、共重合体の分子量が減少又は増大するとこれらの量も同様に減少又は増大する。取込み 2 環式モノマーの好ましい量は特定の用途の加工要求に応じて異なる。軽分枝を望む場合は取込み 2 環式モノマーの量をポリマー重量の 0.1~0.3パーセントとする。共重合体のレオロジー特性を更に改質するためには、同様に、2 環式モノマーの 0.3~1.0パーセントがそれに取り込まれる。0.3重量パーセント以上の取込み 2 環式モノマーを含む熱可塑性PLA共重合体は、後述の実施例に記載されている方法で決定されるように、4 cN以上、更には6~16 cNの範囲の溶融張力を頻繁に示すことが見出された。このような値はPLA樹脂としてはかなり高いもので、多くの用途において大幅に向上した加工性と相互関係がある。

10

#### 【0020】

架橋の誘導に必要な 2 環式モノマーの正確な量は共重合体の分子量にやや依存するが、取込み 2 環式モノマーの約1.5%以上を含む共重合体は通常架橋される。特定の用途に求められる架橋度に応じて、取込み 2 環式モノマーの量は、最高、重量の99%まで可能であるが、好ましくは重量の50%以下、更に好ましくは重量の15%以下、最も好ましくは重量の10%以下である。

また、共重合体は1種類以上の開始剤の残留物を含有してもよい。これらの開始剤は、共重合体の分子量及び/又はレオロジー特性を更に向上させる目的で付加してもよいし、又は、特にラクチドの場合がそうであるが、単環式モノマーに不純物として存在しており、共重合工程中で反応しポリマー分子を開始する。2 環式モノマーに不純物が含まれる場合は、不純物も開始剤として機能することもある。従って、2 環式モノマーを純化するか（例えば、不純物のレベルを<5wt.%、好ましくは<2wt.%、特に好ましくは<1wt.%に引き下げる）、又は、不純物の数及びタイプを判定して、共重合体製造時に不純物を考慮することが好ましい。

20

#### 【0021】

更に、共重合体はアルキレン酸化物（エチレン酸化物、プロピレン酸化物、ブチレン酸化物、テトラメチレン酸化物等を含む）のような単環式モノマーと共重合可能なその他のモノマーから誘導される反復単位を含んでもよい。このようなその他のモノマーから誘導される反復単位はブロック及び/又はランダムな配列で存在する。該モノマーは共重合体に分枝点を導入しないことが望まれる。その理由は、分枝点の導入によりレオロジー特性の制御がより困難になるからである。

30

熱可塑性共重合体の数平均分子量は、実施例に記述されているGPC/DV方法で測定されているように、10,000から、好ましくは30,000から、更に好ましくは40,000から500,000まで、好ましくは300,000まで、更に好ましくは250,000までの範囲で、優れている。熱可塑性共重合体は、少なくとも1.9、好ましくは少なくとも2.1、更に好ましくは少なくとも2.5対5、好ましくは対4、さらに好ましくは対3.5の優れた多分散性指標（PDI、GPC/DV方法によると重量平均分子量対数平均分子量として定義される）を示す。また、実施例に示される条件で測定した時、少なくとも1.05、好ましくは少なくとも1.2、更に好ましくは1.4、特に好ましくは1.5から2.0まで、好ましくは1.8までの範囲のダイスウェル値を示し優れている。

40

#### 【0022】

好ましい共重合体は、少なくとも0.8cN、好ましくは少なくとも2 cN、更に好ましくは少なくとも 4 cNから、更に更に好ましくは少なくとも 6 cNから、最も好ましくは少なくとも12 cNから 16 cN以上の溶融張力を示すことが下記の実施例にて測定されている。上記の範囲内の溶融張力を有すると同時に下記の実施例の測定値のように1~15g/10分、特に4~12g/10分の範囲の溶融流量を示す共重合体が特に望ましい。

好ましい非架橋共重合体は下記の実施例において測定されたように、少なくとも1.1、好ましくは少なくとも1.5のダイスウェル値を示すものである。好ましい非架橋共重合体のMz+1/Mnの比率（下記の実施例に記載されている測定値）は、少なくとも8、更に好ましくは10、更に更に好ましくは少なくとも15である。

50

## 【 0 0 2 3 】

本発明の共重合体の製造方法としては、2環式モノマーと単環式エステル及び／又はカーボネートの共重合によるものが好ましい。一般に単環式エステルと単環式カーボネートの単独重合に適した重合方法と条件を、2環式モノマーを反応混合物に含有する以外は特に変更をせずに用いることができる。適切なラクチド重合工程は、グルバーらに付与された米国特許第5,247,059号、第5,258,488号及び第5,274,073号、ベリスらに付与された米国特許第5,288,841号、並びに米国特許第2,951,828号、及びドライスデールらに付与された米国特許第5,235,031号に記載されている。その他の単環式モノマーの重合方法は、ベリスらの米国特許第5,288,841号及びスピヌの米国特許第5,225,521号に記載されている。2環式モノマーはそれを他のモノマーと混合したり、別の流れで反応装置に供給したり、溶液として適切な溶媒に加えたり、又は、その他の便利な方法により添加することができる。

10

## 【 0 0 2 4 】

特に適切なPLAの生成工程は、米国特許第5,247,059号、第5,258,488号及び第5,274,073号に記載されている。この工程は本発明の共重合体の製造に容易に用いられる。上記特許に記載された工程において、ラクチドは液体として重合系に直接供給され、そこで触媒の存在下に昇温度して重合される。分子量が増加するにつれ、ポリマーと遊離したラクチドの間に平衡が確立されるので、分子量の蓄積が制約され、一定量の遊離ラクチドを含むポリマーが生成される。遊離ラクチドは望しくない可塑化効果を及ぼし、また、ポリマー加工装置の表面を被膜する傾向がある。このような理由により、重合工程に揮発停止段階を含み、この段階でポリマーの遊離ラクチド含有分が、好ましくは重量の1%以下に、更に好ましくは重量の0.5%以下に軽減される。

20

## 【 0 0 2 5 】

重合はバッチ方式で半継続的又は継続的に行うことができる。重合容器としては、継続攪拌タンク反応器やチューブ又はパイプ反応器が適切である。複数の段階で重合を行うために、一連のCSTRやチューブ又はパイプ反応器を用いてもよい。これにより、重合工程の特定段階で添加物を導入することも可能であり、また、異なる重合段階で異なる反応条件を用いることもできる。

適切な重合温度は、溶媒を用いない工程では、モノマー又はモノマー混合物の熔融温度以上及び生成共重合体の熔融温度以上であるが、ポリマーの著しい劣化が生じる温度以下である。好ましい温度範囲は100 ~ 220 である。より好ましい温度範囲は 120 ~ 200 、特に160 ~ 200 が好ましい。重合温度での滞留時間を選択して、所望の分子量及び／又は所望のモノマー変換の共重合体を生成する。

30

## 【 0 0 2 6 】

分子量と転換は、重合時間と温度、遊離ラクチドとポリマーの間の平衡、及び開始剤の使用により制御される。一般に、モル基準で開始剤の量を増加すると生成ポリマーの分子量が減少する傾向がある。十分純化されないと、ラクチドのような単環式モノマーは重合工程の中で開始剤として機能するヒドロキシ機能及び／又は酸性機能の不純物を含む傾向がある。分子量を更に制御するために別の開始剤を追加することもできる。このような開始剤の好ましい例としては、水、アルコール、グリコールエーテル、及び、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ヒドロキシルにより終端されたブタジエン・ポリマー等の様々な種類のポリヒドロキシ化合物が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 7 】

重合触媒としては様々なタイプを用いることができる。具体例としては、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnBr}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnBr}_4$ 、 $\text{SnO}$ やスズ(II)ビス(2-エチルヘキサン酸)、ブチルスズトリス(2-エチルヘキサン酸)、水和酸化モノブチルスズ、ジブチルスズ2ラウリン酸等の有機スズ化合物をはじめとする様々なスズ化合物、 $\text{PbO}$ 、亜鉛アルコキシド、ステアリン酸亜鉛、アルミニウムアルコキシドのような有機アルミニウム化合物、アンチモントリアセテートやアンチモン(2-エチルヘキサン酸)のような有機アンチモン化合物、ビスマス(2-エ

50

チルヘキサン酸)のような有機ビスマス化合物、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、マクレインらの米国特許第 5,208,667号に記載されているような特定イットリウムや希土類化合物等が挙げられる。効果的な触媒の使用量は各触媒にもよるが、通常は1モル触媒あたり3000~50,000モルのモノマーで、好ましい触媒濃度は1モル触媒あたり5000モルモノマー以上で、特に1モル触媒あたり10,000モルモノマーが好ましい。触媒はその除去を容易にすることが望まれるならば支持される。

#### 【0028】

溶融安定化ラクチドポリマーを生成するために、重合の最終工程で触媒を除去又は失活することが望ましい。これは触媒を沈殿させるか又は好ましくは効果的な量の失活剤をポリマーに添加することにより実現できる。触媒の失活は、揮発停止段階の前に、重合容器に失活剤を加えて適切に行うことが好ましい。失活剤としては、カルボン酸(ポリカルボン酸が好ましい)、アルキル基、アリール及びフェニールのヒンダード・ヒドラシド、脂肪族及び芳香族のモノカルボン酸及びジカルボン酸のアミド類、環式アミド類、脂肪族及び芳香族アルデヒドのヒドラゾン及びビスヒドラゾン、脂肪族及び芳香族のモノカルボン酸及びジカルボン酸のヒドラジド、ビスアシル化ヒドラジン誘導体、亜リン酸化合物、及び、複素環式化合物が適している。

#### 【0029】

一定のヒドロキシ酸、特に乳酸のような  $\alpha$ -ヒドロキシ酸は、一般に「D」異性体及び「L」異性体と呼ばれる2種類の光学異性体に存在する。D-又はL-乳酸は合成工程で生成されるが、発酵工程はL異性体の生成に都合がよい。同様にラクチドも様々な異性体に、即ち、2個のL-乳酸分子の2量体である「L-ラクチド」、2個のD-乳酸分子の2量体である「D-ラクチド」、1個のL-乳酸分子と1個のD-乳酸分子から形成される2量体である「メソ-ラクチド」に存在する。また、溶融温度が約126℃のL-ラクチドとD-ラクチドの50/50の混合物は「D, L-ラクチド」と呼ばれることが多い。これらの形態のラクチド又はその混合物はすべて本発明に従い共重合できる。光学純度が高いと(即ち、D-又はL-異性体の濃度が高いと)生成されたポリマーの結晶性が高くなる。半結晶性のポリマーが望まれる場合は、ポリマーは、重合された形で、L-又はD-のどちらか一方の乳酸単位のみを含むか、又は、異性体の1つ(L又はDの一方)が異性体単位の3モル%まで、好ましくは2モル%まで、更に好ましくは1.6モル%まで、特に好ましくは1.2モル%までのL-及びD-乳酸単位の混合物を含むことが好ましい。半結晶性の共重合体は98.4~100%のL異性体及び0~1.6%のD異性体を含むことが特に好ましい(乳酸反復単位の合計基準)。更に非結晶性のポリマーが望まれる場合は、共重合体におけるL-及びD-異性体反復単位の比率は98:2~2:98が適切であり、90:10~10:90が好ましく、70~90%L-異性体対10~30%D-異性体が特に好ましい(乳酸反復単位のモル合計基準)。通常、特定の用途及び/又は望まれる共重合体の特性に応じて立体異性体比率が選択される。一般に、結晶性が高いほど、共重合体の熱性能と引張応力が向上する。

#### 【0030】

2環式モノマーの中には2種類以上の立体異性体として存在するものもある。この例としては、下記の実施例に示される2,5-ジオキサ-ビスクロ-[2.2.2.]オクタン-3,6-ジオンが挙げられる。2環式モノマーの光学的純度が劣る場合は、立体異性体の比率は結晶化度に影響を及ぼすので、望ましい特性を得るためには共重合体の製造時にモノマーの立体異性体含有量(即ち、単環式エステル(又は対応するヒドロキシ酸)と単環式カーボネート)とともに考慮されるべきである。

好ましいラクチドは、乳酸を重合してプレポリマーを形成した後、プレポリマーを解重合し同時に生成したラクチドを蒸留して製造される。このような工程はグルバーらの米国特許第5,247,073号に記載されている。

#### 【0031】

ラクチド共重合体を生成する時は、コモノマーを重合装置に導入する。これは、コモノマーを単環式エステルと混合したり、コモノマー・ニートを別の流れとして添加したり、又は、コモノマーを適当な溶媒に溶液として加えたりして行われる。コモノマーはランダ

10

20

30

40

50

ム又は継続的に共重合されランダム及び/又はブロック共重合体を形成する。

もう1つの共重合体製造方法は、2環式モノマーに単環式エステル及び/又はカーボネートの既成ポリマーを混合した後、この混合物をエステル交換反応条件下で反応させる方法である。

本発明の熱可塑性共重合体は、(ステープル繊維、モノフィラメント繊維、混紡繊維、加工繊維、バイオコンポーネント繊維、糸等を含む)繊維、キャストフィルム、ブローフィルム、延伸フィルム(同時又は継続的に2方向に引き伸ばされる2軸延伸フィルムを含む)、押出しフォーム、ブロー成形、圧縮成形、シート成形、射出成形、押出しコーティング、ペーパーコーティングなど様々な用途に有益である。一般に、本発明の共重合体は対応するホモポリマーと同じ用途のほか、より優れたレオロジー特性が求められる用途にも使用できる。特に、共重合体は良好なずり減粘及び/又は高溶融張力が求められる用途に有用である。

10

#### 【0032】

本発明の共重合体には、同じ単環式モノマー(同等のMw)の線状ポリマーよりも優れたずり減粘と溶融張力の特性がある。従って、対応する線状ポリマーの加工に必要な分子量と同等かそれ以下で加工ができる。このため、より低い加工温度及び/又は圧力を用いることができ、ポリマーの劣化(モノマーの変性、分子量の減量、発色)を低減し、また装置の大きさを縮小し安価なものとすることも可能である。

勿論、本発明の共重合体は、酸化防止剤、防腐剤、触媒失活剤、安定剤、可塑剤、充填剤、核形成剤、全種類の着色剤、発泡剤などあらゆるタイプの添加剤と混合することができる。複合構造を形成するためにこの共重合体を他の樹脂と混合し、他の材料と積層又は共押出してもよい。

20

#### 【0033】

本発明の共重合体は、特定のレオロジー特性をもった混合ポリマーを生成するために線状ポリ乳酸ポリマーを増量して混合することもできる。その他のポリマー、例えば、ポリエステル、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカーボネート、ポリスチレニック、ポリオレフィン等と混合することもできる。

本発明を例証するために次の実施例を提供するが、これらの実施例は本発明の範囲を制限することを意図するものではない。部及び%は特に注釈がない限りすべて重量による。

30

#### 【実施例1】

#### 【0034】

##### 実施例1~5

A. 2,5-ジオキサ-ビスクロ[2.2.2]オクタン-3,6-ジオン(2環式ジエステル)の生成

アジピン酸ジクロリド(100.65部)を蒸発させ、還流凝縮器、滴下漏斗、攪拌棒の付いた3管形フラスコに入れる。2塩化アジピン酸を100に加熱し、193.6部の臭素(Br<sub>2</sub>)を加え、約48時間攪拌する。真空にして(20 Torr(約2660 Pa)、0.5時間)揮発物を除去し、187部の、'-ジブロモアジピン酸ジクロリドのメソ及びd,l-体の混合物を得る。

#### 【0035】

40

、'-ジブロモアジピン酸ジクロリドを激しく攪拌しながら1750部の砕いた氷に徐々に加えると、水中で高分散油の滴下物が乳濁液状態になる。約10時間攪拌を続けると、その間に滴下物は柔らかい塊状物になり、その後硬い粉になる。この乳濁液を濾過し、水で洗浄し、空気乾燥する。溶融温度185~188の、'-ジブロモアジピン酸のメソ及びd,l-体(~2.0比)115部を回収する。水相を500 mlのジエチルエーテルで2回抽出する。エーテル抽出物をCaCl<sub>2</sub>上で乾燥させ濃縮し、溶融温度135~149の、'-ジブロモアジピン酸のメソ及びd,l-体(約1.4比)を46部得る。別々に生成された[上記の]、'-ジブロモアジピン酸を混合する。

アセトニトリル~800部の中の、'-ジブロモアジピン酸100部を、還流凝縮器が2台、攪拌棒が1本付いたフラスコに入れる。この溶液を加熱し沸騰させ、攪拌しながらNa

50

$\text{CO}_2$  35部を1つの凝縮器の上から約1時間加える。この凝縮器を少量のアセトニトリルで定期的に洗浄する。次に混合物を加熱し6時間還流する。その後冷却すると沈殿物が形成されるので、濾過する。濾液を真空状態(20 Torr (約2660 Pa))、室温で蒸発させる。残渣を96%エタノール100~150部に溶かし、溶液を冷蔵する。約20部の生成物が得られ、これを真空状態(90 , 1~1.5 Torr (約133~200 Pa))で昇華し溶融温度136.5 の , ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ [2.2.2]オクタン - 3,6,-ジオン18~19 gを得る。

#### 【0036】

#### B. 乳酸共重合体の重合

, ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ [2.2.2]オクタン - 3,6-ジオンとL-ラクチド(1.08% D異性体)の共重合体は、チューブ反応器3台と脱揮発機1台が装備された重合装置を用い生成される。各チューブ反応器は、長さ18.5インチ(約47 cm)、内径2.5インチ(約6.4 cm)のステンレススチール製チューブと内部静圧混合素子で構成されている。チューブ反応器は各々3つの加熱領域に分かれており、共重合中に、チューブ反応器は130、180、185 で加熱される。1台目と2台目のチューブ反応器は180 に保たれた移送ラインで連結されている。2台目と3台目のチューブ反応器は200 に保たれた移送ラインで連結されている。ラクチドは1台目のチューブ反応器の下端に導入され、1台目のチューブ反応器の上端から2台目のチューブ反応器の下端に移動され、2台目のチューブ反応器の上端から3台目のチューブ反応器の下端に移動され、分流弁付きの加熱移送ラインを介して3台目のチューブ反応器の上端から揮発停止器に移送される。揮発停止器は、電気平板加熱器(1台)、及びダイから溶融ポリマーを押出す直径15"×1"(約38cm×2.5cm)の単一スクリー押し出し機(1台)で構成されている。平板加熱器は250 で、押し出し機は190~200 で操作する。揮発停止器内で除去された非反応モノマーは、20 でカラム直径37"×4"(約94cm×10cm)の追跡可能な絶縁カーボンスチールに封入される。重合装置はすべてコンピュータにより制御される。

#### 【0037】

ここで使用したラクチドは、単独重合の場合は、101,000ダルトンのMnを有するポリマーを形成すると予想される。ラクチドは溶解し、フィードタンクに収められ、質量流動計を使い454グラム/時の流量で1台目のチューブ反応器の下端に供給される。トルエンの25%スズオクタートの別フィードを4.38マイクロリットル/分の流量で2台目のチューブ反応器の下端に供給する。ガンマ-ブチロラクトンの15%溶液として , ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ[2.2.2]オクタン - 3,6 - ジオンが、必要に応じて、1台目のチューブ反応器の下端へ、ショットチューブを用いた膜ポンプで供給される。触媒を失活させるためにN-メチルピロリジノンの25%ポリアクリル酸溶液が13マイクロリットル/分の流量で3台目のチューブ反応器の中央部に供給される。

#### 【0038】

比較サンプルAと実施例1~5は、重合装置に送り込まれる , ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ[2.2.2]オクタン - 3,6-ジオンの量を変化させて生成される。比較サンプルAには、 , ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ[2.2.2]オクタン - 3,6-ジオンは添加されていない。

実施例1~5では、 , ' - 2,5 - ジオキサ - ビシクロ[2.2.2]オクタン - 3,6 - ジオンの添加量は各々移送されるモノマーの総重量基準で0.1%、0.2%、0.4%、0.4%、0.6%である。

#### 【0039】

生成されたポリマーの分析の要約を下表に示す。

【表 1】

特性	サンプル／実施例番号					
	A*	1	2	3	4	5
2 環式ジエステル(%)	0	0.1	0.2	0.4	0.4	0.6
M <sub>n</sub> , PS標準値 <sup>1</sup>	100,300	86,200	88,300	85,000	90,900	91,300
M <sub>w</sub> , PS標準値 <sup>1</sup>	195,400	171,200	195,900	227,000	251,400	287,600
PDI, PS標準値 <sup>1</sup>	1.95	1.99	2.22	2.67	2.77	3.15
M <sub>z</sub> , PS標準値 <sup>1</sup>	ND	284,900	370,600	523,400	630,800	854,500
M <sub>z+1</sub> , PS標準値 <sup>1</sup>	ND	424,000	594,500	950,200	1,279,100	1,833,000
M <sub>n</sub> , PS絶対値 <sup>2</sup>	ND	48,500	51,400	45,900	50,000	50,800
M <sub>w</sub> , PS絶対値 <sup>2</sup>	ND	113,600	127,400	170,000	171,200	222,700
PDI, PS絶対値 <sup>2</sup>	ND	2.34	2.48	3.7	3.62	4.38
M <sub>n</sub> , PS絶対値 <sup>2</sup>	ND	215,400	279,600	498,600	527,800	706,200
MFR, g/10分 <sup>3</sup>	ND	11.1	10.4	6.5	6.6	5.2
ダイスウェル <sup>3</sup>	ND	1.07	1.19	1.54	1.52	1.66
残渣ラクチド(%)	8.73**	0.83	0.81	0.63	1.20	1.60

【 0 0 4 0 】

注： \* 本発明の実施例ではない。

\* \* 揮発停止前にとったサンプルから測定した。その他の残留ラクチド値はすべて揮発停止後の測定値である。

ND = 未定。

<sup>1</sup> ゲル浸透クロマトグラフィーによりポリスチレンの基準に反すると判定された分子量である。共重合体当たり 1 グラムのPLAのサンプルを0.2mL溶媒（非結晶性サンプルはテトラヒドロフラン、半結晶性サンプルは塩化メチレン）に溶かした後、5.5mLテトラヒドロフランで希釈し、0.45ミクロンの洗浄フィルターで濾過する。約50マイクロリットルの濾液をウォーターズ717型自動サンプラー / 自動インジェクターに注入する。移動層は1mL / 分で送り込まれるテトラヒドロフランである。直列連結のウォーターズ・スチラゲルHRカラム（粒径5ミクロン、カラム300mm×7.8mm、孔径 105 、104 、101 ）3 台で分離を行う。設定カラム及び検出器の温度は35 である。検出器はウォーターズ410型示差屈折計。データはミレニウム32のソフトウェアで分析する。

<sup>2</sup> 分子量はGPC/DV法で判定する。0.75gのサンプルを25mLのクロロホルムに溶解する。ストック液のアリコート1mLを10mL容量のフラスコに移し、クロロホルムでマークまで希釈する。サンプルは0.45ミクロン洗浄フィルターを通して自動サンプラーのバイアル瓶へ濾過する。ポンプと自動サンプラーとしてウォーターズ・アライアンス2690液体クロマトグラフィー装置を使用する。溶出液はクロロホルム、流量は1mL/分、温度は35 である。注入量は0.050mLである。PL - ゲル混合B - カラム（300×25 mm、部品番号1210-6100）を3 台使用する。検出器はビスコテック250型示差粘度計 / 屈折計である。収集データは3次曲線フィット、ユニバーサル校正を用いパソコンTriSEC GPCソフトウェアにより分析する。ユニバーサル校正プロットを確立するためにアメリカン・ポリマー・スタンダーズ・コーポレーションによるポリスチレンの詳細な基準を使う。

<sup>3</sup> ポリマーのペレットは100cc/分の窒素が流入する真空炉中で100 で一夜乾燥させる。乾燥したサンプルをこの炉から取り出しキャップをつけ、直ちに流す。熔融流動物は210 で、重さ2.16kg、ダイ直径約0.0825インチ（約2.1mm）のタイニアス・オルセン押出し可塑性計で測定する。サンプルのペレットを実験装置のバレルに入れ荷重する前に5分間放置する。少なくとも平均3回測定（各1分）を行い熔融流量を計算する。熔融流動中にダイスウェル測定用にサンプルを回収する。ダイにおいて長さ約1インチ（約2.5cm）の熔融ポリマーの束を切り落とし、冷却する。この束の直径を測定し、ダイの直径で割り、熔融スウ

エル値を得る。報告された結果は少なくとも5回測定の平均値である。

#### 【0041】

上記の表のデータは分枝が実施例の共重合体に導入されたことを示している。Mn値（PS標準値と絶対値）は2環式ジエステルの量を増加しても殆ど変化しない。一方、Mwと高分子量モーメント（MzとMz+1）は2環式ジエステルの使用量を増やすと著しく増加する。絶対分子量の測定結果から、高分子量モーメントは、2環式ジエステルの量を増やすと増加する高分子量ショルダーにほぼ起因することが判る。2環式ジエステルの使用量を増やすとダイスウェルも大きくなる。2環式ジエステルの含有量が増えると溶融流量は低下するが、これは急激な低下ではなく、報告値は容易に加工可能である熱可塑性の数値を表すものである。

10

多分散性のようなクロマトグラフィー測定から分枝の存在が推測される。また、複数の検出器付きゲルろ過クロマトグラフィーから分枝の定量定性分析が行える。分子量の対数に対して希釈液粘度の対数のグラフ作成（マーク・ホウィंक・プロット）も分枝判定方法として適している。一般に、分枝ポリマーは、一定の分子量では、希釈液粘度が類似の線状ポリマーより低い。実施例1、3及び5の共重合体のマーク・ホウィंक・プロットを図1に示す。図1から、任意の分子量では、2環式ジエステルの使用量が多いと共重合体の希釈液粘度が低下することがわかる。これらのデータから、この共重合体は分枝されており、また、高分子量ショルダーは主に分枝分子の存在によることが明らかである。

#### 【0042】

分枝長はレオロジー測定から推測される場合が多く、ダイスウェルや溶融強度のような特性の向上は長鎖分枝の存在を示唆する。長鎖分枝の存在の推定方法としては、動力学的分光法も適している。実施例1、2、3の共重合体を各々100 の真空炉で一夜乾燥して、五酸化リン乾燥剤を含む乾燥器に入れる。試料を炉から取り出してから8時間以内に、機械制御・データ収集用リオス4.4.4.ソフトウェアを実行するリオメトリクスRDS-2分光計で動力学的分光テストを実施する。試料を210 に加熱後直ちにテスト用として180 に冷却する。サンプルを25 mm 平行板を使い、100~0.01 rad/s、5%のひずみで流す。図2のグラフにその結果を示す。この結果から、2環式ジエステルの量が増えると低せん断粘度も向上する。また、すべての共重合体は著しいずり減粘を示すが、この効果は2環式ジエステルの量が増えると一層明らかになる。これらの2つの効果から、この共重合体には長鎖分枝が存在することがわかる。

20

30

共重合体の実施例1、2、3及び5の溶融張力はゲットフェルト・テストフレームで評価される。サンプルは毛管レオメーターに充填され、長さ30 mm、直径2 mmのダイを通じて33 sec<sup>-1</sup>のせん断速度、190 で押し出される。1~1000cNの範囲の滑車感度で測定される。溶融張力装置の滑車は毛管ダイの下110mmに位置する。

#### 【0043】

結果は次の通りである。

#### 【表2】

実施例番号	2環式ジエステル(%)	溶融張力(cN)
1	0	~0.8
2	0.2	~2.0
3	0.4	~8.5
5	0.6	~13.5

40

これらの結果は、2環式ジエステル含有量が増えると溶融張力も増すことを示し、また、2環式ジエステルのレベルを調整することにより共重合体の特性を設定できること実証するものである。特に、実施例3と5はPLA樹脂用途に良好な溶融張力の値を示す。

#### 【0044】

### C. ブローフィルム加工

共重合体の実施例4はブローフィルム加工用として選択された。この試料を40 、 - 40

50

露点で1～1/2日間乾燥器で乾燥し、13ポンド/時（約5.9Kg/時）の流量で、ダイギャップ0.035"（約0.9mm）、直径3"（約7.6cm）のダイを通じて40/80/40のメッシュスクリーンパック付きの1"（約2.5cm）キリオン3ゾーン押し機で単一層のプローフイルムに加工する。押し機機の温度は、クランプとダイ箇所では、ゾーン1が300度F（約149℃）、ゾーン2が345度F（約174℃）、ゾーン3が365度F（約185℃）である。牽引速度は22フィート/分（約6.7m/分）である。

ラインを立ち上げ、PLA単独ポリマーで暫時作動させ、システムをパージした後、約15分間共重合体の実施例4を用いてフィルムを生成する。バブル安定性は良好で、フィルムにはゲルが殆どない。DSCで測定されたように、フィルムの結晶性は非常に低い又は全くの非晶性であるが、延伸すると容易に結晶化する。

10

本発明の精神、即ち、請求の範囲に定義した範囲から外れない限りここに記載した発明について多くの変更を施すことが可能である。

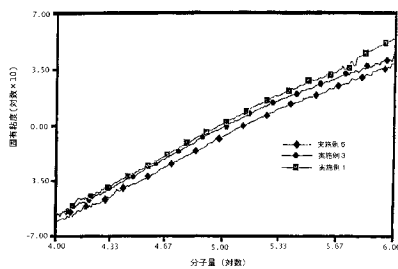
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0045】

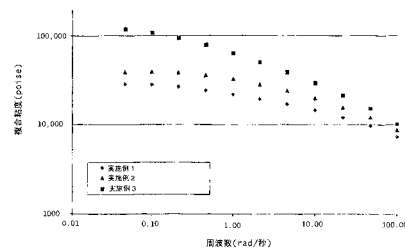
【図1】本発明の共重合体についての一定の実施例（複数）における固有粘度と分子量との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の共重合体についての一定の実施例（複数）における動力学的分光データを示すグラフである。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 マーク ハートマン

アメリカ合衆国 コロラド州 8 0 0 2 7 スペリア ロックビュードライブ 2 5 6

(72)発明者 リチャード ウォルフ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ウィンチェスター 1 5 1 5

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 米国特許第05145945(US, A)

米国特許第05340889(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/

C08G 64/

CA(STN)