(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 8 月 26 日(26.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/095656 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/78 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052362

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 17 日(17.02.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-039675 2009 年 2 月 23 日(23.02.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 義紀 (SUZUKI, Yoshinori). 前田 史緒(MAEDA, Fumio). 渡邊 隆宏(WATANABE, Takahiro). 佐藤 浩幸 (SATO, Hiroyuki).

(74) 代理人: 猿渡 章雄, 外(ENDO, Yukio et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目１７番１６号 宮田ビル２階東京国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

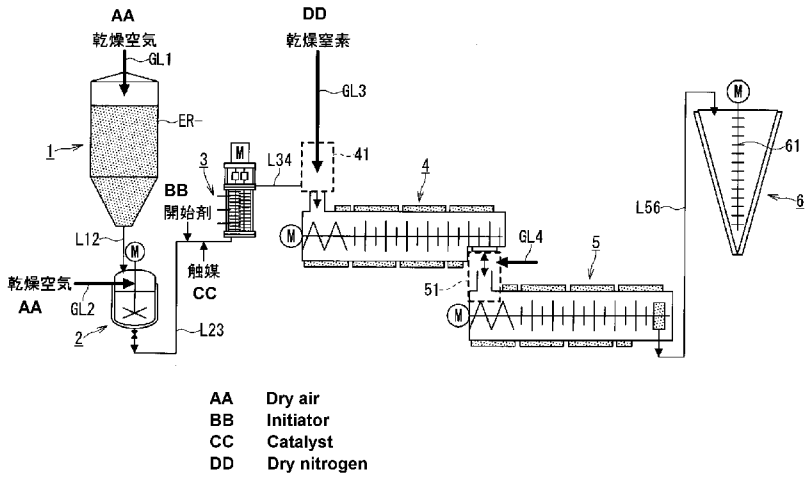
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: ALIPHATIC POLYESTER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称 : 脂肪族ポリエステルの製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is an aliphatic polyester manufacturing method for manufacturing an aliphatic polyester by subjecting a cyclic ester to an at least two-stage tandem bulk ring-opening polymerization step and a solid-state polymerization step. With the method, the cyclic ester, which is kept in a dry air atmosphere, is supplied to a first reactor where first-stage polymerization occurs, and the resulting partial polymer melt is supplied to a second reactor in which a dry inert gas atmosphere is maintained and where second-stage polymerization occurs. In this way, manufacturing efficiency can be improved while maintaining excellent properties in the final aliphatic polyester product.

(57) 要約: 環状エステルを少なくとも二段の直列塊状開環重合工程および固相重合工程に付して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、乾燥空気雰囲気下に保持した環状エステルを、第１反応装置に供給して第１段重合を行い、生成した部分重合体溶融物を乾燥不活性ガス雰囲気下に保持した第２反応装置に供給して第２段重合を行う脂肪族ポリエステルの製造方法。これにより、製品脂肪族ポリエステルの性状を良好に維持しつつ、製造効率を改善する。

WO 2010/095656 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 脂肪族ポリエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリコリドなどの環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法の改良に関する。

背景技術

[0002] ポリグリコール酸やポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは、土壌や海中などの自然界に存在する水、微生物または酵素により分解されるため、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。

[0003] 脂肪族ポリエステルの中でも、ポリグリコール酸は、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性、水蒸気バリア性などのバリア性に優れ、耐熱性や機械的強度にも優れているので、包装材料などの分野において、単独で、あるいは他の樹脂材料などと複合化して用途展開が図られている。

[0004] 脂肪族ポリエステルは、例えば、グリコール酸や乳酸などのα－ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により合成することができるが、この方法によっては、高分子量の脂肪族ポリエステルを製造することが困難である。これに対し、高分子量の脂肪族ポリエステルを効率よく製造するために、α－ヒドロキシカルボン酸の二量体環状エステルを合成し、該環状エステルを開環重合する方法が採用されている。例えば、グリコール酸の二量体環状エステルであるグリコリドを開環重合すると、ポリグリコール酸が得られる。乳酸の二量体環状エステルであるラクチドを開環重合すると、ポリ乳酸が得られる。またラクトンの開環重合によっても脂肪族ポリエステルが得られる。これら環状エステルの開環重合による脂肪族ポリエステルの製造方法は、例えば下記特許文献１～６などにより知られている。また本発明者らも、環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、部分重合体の溶融物を二軸撹拌装置中に連続的に導入して固体粉砕状態の部分重合体を連続的に得、これを更に固相重合に付した後、生成した重合体を熱安定剤とと

もに溶融混練してペレット化することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法（特許文献７）を提案している。

[0005] これら環状エステルの開環重合による脂肪族ポリエステルの製造方法においては、いずれも重合雰囲気を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることが望ましいとされ、わずかに特許文献４において、反応器内雰囲気中水分の寄与を含むモノマー中水分の開始剤および製品ポリエステル分子量調節剤としての積極的利用が図られている程度である。しかしながら、分子量調整効果を持つ水分の利用は、高分子量で耐水性の良好な脂肪族ポリエステルの製造には必ずしも適していない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平７－１２６３５８号公報

特許文献2：特開平１０－６０１０１号公報

特許文献3：特開２００５－２２０２０３号公報

特許文献4：ＷＯ２００５／０３５６２３Ａ号公報（外特１７６４ＷＯ）

特許文献5：特開平１１－３４９６７０号公報

特許文献6：特開平１０－１６８１７１号公報

特許文献7：ＷＯ２００７／０８６５６３Ａ号公報（外特１９２１ＷＯ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記特許文献の重合工程の改良を目的とし、特に製品特性を維持しつつ製造効率を改善した脂肪族ポリエステルの製造方法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

[0008] 本発明者らの研究によれば、重合の前半工程における雰囲気制御を適切に行うことにより、上記目的の達成が可能であることが見出された。本発明の脂肪族ポリエステルの製造方法は、このような知見に基づくものであり、よ

り詳しくは、環状エステルを少なくとも二段の直列塊状開環重合工程および固相重合工程に付して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、乾燥空気雰囲気下に保持した環状エステルを、第１反応装置に供給して第１段重合を行い、生成した部分重合体溶融物を乾燥不活性ガス雰囲気下に保持した第２反応装置に供給して第２段重合を行うことを特徴とするものである。

[0009] 本発明の脂肪族ポリエステルの製造方法によれば、重合初期には乾燥空気との接触により適度の濃度で環状エステル中に含まれる酸素の存在により重合が効果的に進行し、次いで乾燥不活性ガス雰囲気下で引き続く重合過程を進行させることにより、大気中に存在する過剰な酸素および水分の存在による製品脂肪族ポリエステルの耐水性で代表される特性の劣化が防止され、また重合工程の安定化が図られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明法を実施するのに好適な装置系の一例の概略フローチャート。

発明を実施するための形態

[0011] （環状エステル）

本発明で用いる環状エステルとしては、α－ヒドロキシカルボン酸の二量体環状エステル及びラクトンが好ましい。二量体環状エステルを形成するα－ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、Ｌ－及び／またはＤ－乳酸、α－ヒドロキシ酪酸、α－ヒドロキシイソ酪酸、α－ヒドロキシ吉草酸、α－ヒドロキシカプロン酸、α－ヒドロキシイソカプロン酸、α－ヒドロキシヘプタン酸、α－ヒドロキシオクタン酸、α－ヒドロキシデカン酸、α－ヒドロキシミリスチン酸、α－ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体などを挙げることができる。

[0012] 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、ピバロラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトンなどが挙げられる。また環状エーテルエステルとしては、例えばジオキサノンなどが挙げられる。

[0013] 環状エステルは、不斉炭素を有する物は、Ｄ体、Ｌ体、及びラセミ体のい

ずれでもよい。これらの環状エステルは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。２種以上の環状エステルを使用すると、任意の脂肪族コポリエステルを得ることができる。環状エステルは、所望により、共重合可能なその他のコモノマーと共重合させることができる。他のコモノマーとしては、例えば、トリメチレンカーボネート、１，３－ジオキソランなどの環状モノマーなどが挙げられる。

[0014] 環状エステルの中でも、グリコール酸の二量体環状エステルであるグリコリド、Ｌ－及び／またはＤ－乳酸の二量体環状エステルであるＬ－及び／またはＤ－ラクチド、及びこれらの混合物が好ましく、グリコリドがより好ましい。グリコリドは、単独で使用することができるが、他の環状モノマーと併用してポリグリコール酸共重合体（コポリエステル）を製造することもできる。ポリグリコール酸共重合体を製造する場合、生成コポリエステルの結晶性、ガスバリア性などの物性上の観点から、共重合体中のグリコリドの割合は、好ましくは７０重量%、より好ましくは８０重量%以上、特に好ましくは９０重量%以上とすることが望ましい。また、グリコリドと共重合させる環状モノマーとしては、ラクチド、ε－カプロラクトン、トリメチレンカーボネートが好ましい。

[0015] 環状エステルの製造方法は、特に限定されない。例えば、グリコリドは、グリコール酸オリゴマーを解重合する方法により得ることができる。グリコール酸オリゴマーの解重合法として、例えば、米国特許第２，６６８，１６２号明細書に記載の溶融解重合法、特開２０００－１１９２６９号公報に記載の固相解重合法、特開平９－３２８４８１号公報や国際公開第０２／１４３０３Ａ１公報に記載の溶液相解重合法等を採用することができる。Ｋ．ＣｈｕｊｏらのＤｉｅ Ｍａｋｒｏｍｏｌｅｋｕｌａｒｅ Ｃｈｅｍｅ，１００（１９６７），２６２－２６６に報告されているクロロ酢酸塩の環状縮合物として得られるグリコリドも用いることができる。

[0016] グリコリドを得るには、上記解重合法の中でも、溶液相解重合法が好ましい。溶液相解重合法では、（１）グリコール酸オリゴマーと２３０～４５０

℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、（２）該オリゴマーの融液相の残存率（容積比）が０．５以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、（３）同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、（４）生成した二量体環状エステル（すなわち、グリコリド）を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、（５）溜出物からグリコリドを回収する。

[0017] 高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ（２－メトキシエチル）フタレートなどのフタル酸ビス（アルコキシアルキルエステル）、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル、ポリエチレンジアルキルエーテルなどのポリアルキレングリコールエーテル等を挙げることができ、該オリゴマーに対して、通常、０．３～５０倍量（重量比）の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、２３０℃以上であり、好ましくは２３０～３２０℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、０．１～９０．０ｋＰａ（１～９００ｍｂａｒ）の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

[0018] ≪脂肪族ポリエステルの製造≫

本発明法においては、上記した環状エステルを出発原料として、図１に好適な一例を示す装置系を用いて、脂肪族ポリエステルを製造することができる。図１を参照して、この装置系は、概略構成として、モノマータンク１、モノマー溶解槽２、第１反応装置３、第２反応装置４および固化・粉砕装置５をほぼ直列に配設し、その後に切替使用可能な複数（一のみ図示）の固相重合装置６を配置してなる。ここで、モノマー溶解槽２および装置３～６は

、それぞれ温度制御セグメントを備える。ここで、温度制御セグメントとは、熱媒油、スチーム、温水、冷水等を熱媒体とするジャケット型、電気ヒーター、赤外線ヒーター、空冷ファン等の非ジャケット型、またはこれらの組み合わせ型の温度制御セグメントを含むものである。

[0019] 以下、本発明の好ましい実施態様であるグリコリドの開環重合によるポリグリコール酸の例を主として、本発明の脂肪族ポリエステルの製造方法の好ましい態様を説明する。

[0020] （乾燥空気、モノマータンク１、モノマー溶解槽２）

本発明に従い、モノマータンク１およびモノマー溶解槽２内に存在する気相空間は配管ＧＬ１およびＧＬ２よりそれぞれに供給された乾燥空気により乾燥空気雰囲気とされる。ここで乾燥空気とは、代表的には約２１％の酸素および７８％強の窒素を主成分とする大気の乾燥物であるが、環状エステルの重合性に応じて、例えば酸素あるいは窒素の追加により、酸素濃度を１０～２１％程度の範囲で増減調整することができる。例えば、比較的重合性の高いグリコリドについては、大気乾燥物がそのまま用いられるが、必要に応じて希釈して酸素の重合促進効果を抑制することもできる。他方、ラクチド等のより重合性の低い環状エステルモノマーについては、酸素濃度を上昇させて、重合促進効果を増大してもよい。一般に、大気中の水分は製品脂肪族ポリエステルの分子量を低減させ、また耐水性を低下させる効果があり、また大気中の水分量の変化によりこの効果が増減するので、この段階で使用する空気は、露点が好ましくは－１０℃以下、より好ましくは－３０℃以下となるように乾燥させたものを用いる。

[0021] モノマータンク１内には、次のモノマー溶解槽２中での環状エステルモノマーの溶解（融解）を促進するために、例えば、直径が３ｍｍ以下の粉粒状とした環状エステルモノマーが保持され、モノマー溶解槽２中での溶解モノマーの残留量に応じて、適時、配管Ｌ１２を通じて、モノマー溶解槽２へと供給される。

[0022] モノマー溶解槽２中では、モノマータンク１から供給された粉粒状環状エ

ステルモノマーが、その融点以上、一般に８５～１５０℃程度の温度に加熱され、溶解されて、第１反応装置へと供給される。このようにして形成されるモノマー溶解槽２中の溶解モノマーには、一般に１．０～３．０ｖｏｌ％（溶存酸素の標準状態：０℃、１気圧における容積／モノマー液容積×１００）、好ましくは１．０～２．５ｖｏｌ％に制御された濃度の溶存酸素が含まれ、水分は６０ｐｐｍ（ｗｔ．）未満、好ましくは３０ｐｐｍ未満に抑制される。

[0023] （開始剤、触媒）

第１反応装置３には、上記環状エステルモノマーとともに開始剤（分子量調節剤）および触媒を供給する。

[0024] 開始剤（分子量調節剤）としては、水、ブタノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）等の一価アルコール、好ましくは高級アルコール；ブタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリンなどの多価アルコール等が用いられる。

[0025] 触媒としては、各種環状エステルの開環重合触媒として使用されているものであればよく、特に限定されない。このような触媒の具体例としては、例えば、スズ（Ｓｎ）、チタン（Ｔｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、アンチモン（Ｓｂ）、ゲルマニウム（Ｇｅ），ジルコニウム（Ｚｒ）、亜鉛（Ｚｎ）など金属化合物の酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシドなどが挙げられる。より具体的に、好ましい触媒としては、例えば、ハロゲン化スズ（例えば、二塩化スズ、四塩化スズなど）、有機カルボン酸スズ（例えば、２－エチルヘキサン酸スズなどのオクタン酸スズ）などのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物；ハロゲン化アンチモンなどのアンチモン系化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0026] 触媒の使用量は、一般に、環状エステルに対して少量でよく、環状エステルを基準として、重量基準で通常３００ｐｐｍ以下、好ましくは１～１００

ｐｐｍ、より好ましくは１０～６０ｐｐｍである。

[0027] 第１反応装置３には、モノマー溶解槽２を経由せずに、モノマータンク１中の環状エステルモノマーを、ドライフィード装置を用いて直接に供給することもできる。また開始剤および触媒を直接第１反応装置３に供給することもできる。しかし、これら助剤を重合前にモノマー中に均一分散するために、予めモノマー溶解槽２中でモノマーを溶解させ、溶解モノマーに分散させてから、第１反応装置３に供給することが好ましい。すなわち、開始剤はモノマー溶解槽２中、あるいは第１反応装置３への供給配管Ｌ２３の途中に供給することが好ましい。また触媒は、ペースト状、溶融状または溶液状、より好ましくは溶液状で供給することが好ましく、特に生成ポリマー中における溶媒の残存を防止するためにジエチルエーテルなどのエーテル類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのカルボン酸エステル類等の重合温度で揮散し得る低沸点溶媒を用い、０．１ｇ／ｍｌ以下、より好ましくは０．０５ｇ／ｍｌ以下、更に好ましくは０．００１～０．０２ｇ／ｍｌに稀釈して、溶融状態で供給されるモノマーの供給経路１の途中に供給することが好ましい。定量的に供給できる濃度であれば、これに限らない。供給される触媒溶液は、窒素等の不活性ガス雰囲気に保持されていることが好ましい。一般的には、開始剤は、触媒より前にモノマーに添加され、あるいはモノマーの供給系路上で触媒と同時に添加される。これら助剤の分散性をより向上させるために、供給後に、スタティックミキサー等の混合機を供給ライン中に装備することもできる。

[0028] （第１反応装置３）

第１反応装置３においては、必要に応じて二以上に分割されたジャケットに出入りする熱媒により制御される重合温度を１００～２４０℃、好ましくは１２０～２２０℃として内容物の溶融状態を維持しつつ、５～５０％、より好ましくは１０～４０％の反応率とすることが好ましく、その反応率が得られるよう、１～３０分、好ましくは３～１５分の範囲内の滞留時間を設定する。本発明においては、乾燥空気雰囲気中で保持された、特に好ましくは

乾燥空気雰囲気下のモノマー溶解槽２中で溶解されることにより、１．０～３．０ｖｏｌ％の濃度で溶存する酸素の作用により、第２段以降の重合負荷の軽減が可能な、上記反応効率が達成される。但し、過度に高い反応率とすると、部分重合体の着色が増加するとともに第１反応装置３での撹拌の負荷を増大するので制約がある。

[0029] 撹拌装置としては、高粘性内容物の撹拌に適した多段パドル翼、ヘリカルリボン翼、ヘリカルスクリュー翼など、あるいは特開平１１－２７９２６７号公報に示されるような縦型あるいは横型の二軸スクリュー式撹拌装置が好ましく用いられる。

[0030] また撹拌層内の液レベルの変動に伴う撹拌槽の空間部の槽壁等への付着の防止および空間気相雰囲気（存在する場合は、より低減した酸素濃度の乾燥空気雰囲気とする必要がある）の制御の必要性を除く意味で、図１に示すような満液型の撹拌槽３（この例では二軸多段パドル翼撹拌装置を備える）を用いることが好ましい。

[0031] （第２反応装置４）

第２反応装置４には、第１反応装置３からの部分重合体が、配管Ｌ３４および乾燥窒素雰囲気とされた連結部４１を通じて、溶融状態で導入される。連結部４１は、流入する粘稠な反応混合物を受け入れ第２反応装置４のホッパーへと流下させるための箱状空間であり、内部は配管ＧＬ３より導入される乾燥窒素雰囲気に保持される。第２反応装置４の内温は、必要に応じて二以上に分割されたジャケットに出入りする熱媒により、１２０～２４０℃、好ましくは１４０～２２０℃の温度に制御され、好ましくは５０～９０％、より好ましくは６０～８７％まで重合率を高める。必要な滞留時間、たとえば５～２０分、を与えつつ、このような高粘性内容物を処理するため第２反応装置４の撹拌装置としては縦型あるいは横型の二軸撹拌装置が好ましく用いられ、特に図１に示すような横型の二軸撹拌装置が搬送性、セルフクリーニング性を有しているため好ましい。滞留時間は、撹拌装置の設置角度の傾斜あるいは撹拌装置の排出部口径によっても調節可能である。この段階での

反応率も高いほうが望ましいが、重合率を高めることには、得られる部分重合体の着色も増加傾向を示すという制約がある。

[0032] （固化・粉砕装置５）

本発明の好ましい態様で用いられる二軸撹拌装置である固化・粉砕装置５においては、第２反応装置４からの部分重合体が乾燥窒素雰囲気とされた連結部５１を通じて、溶融状態で導入される。固化・粉砕装置５の少なくとも後段においては、部分重合体が固化され、二軸撹拌装置の持つ固体粉砕力を利用して、粉砕状態で連続的に排出される。このためには、装置５の出口において部分重合体温度を、生成脂肪族ポリエステルの融点以下にする必要があり、必要に応じて二以上に分割されたジャケットに出入りする熱媒体温度を、通常は当該融点以下に、調整することになる。部分重合体の反応率により、その融点、溶融状態からの結晶化温度が変化する。一般的には、反応率が高いほど融点、結晶化温度は高くなる。熱媒体温度が部分重合体の融点に近づくほど、固化・粉砕装置５から排出される部分重合体は、融着して大きい粒状物となりやすくなる。熱媒体温度が部分重合体の結晶化温度に対して低すぎるほど、固化・粉砕装置５から排出される部分重合体は、急冷によって結晶化しきれずに非晶状態となり粘着しやすくなる。そのため、固化・粉砕装置５の熱媒体温度は、供給される部分重合体の反応率によって適宜決定される。すなわち、この固化・粉砕装置５の主たる機能は、部分重合体の固化ならびに粉砕であり、部分重合体の更なる重合は、第２反応装置４から導入される部分重合体の熱容量および融液から固化するときの変化に伴う熱容量と、許容される固化・粉砕装置５内の滞留時間（例えば、１～１０分）に依存した、従たる機能となる。したがって、第２段反応装置の出口反応率にもよるが、この固化・粉砕装置５における反応率は、５％以下、特に０～３％程度となるのが通常であり、排出される固体部分重合体の着色を抑制するためにも、最終反応率としては、好ましくは５０～９５％、特に６０～９０％とすることが好ましい。固化・粉砕装置５としては、異方向あるいは同方向の縦型または横型の二軸撹拌装置が用いられるが、部分重合体の搬送性の

良い同方向二軸撹拌装置が好ましく、また同様の理由により横型二軸撹拌装置がより好ましい。粉砕物としては、微粉を含む３０ｍｍを超える粒径までの粒状体が得られるが、操作性の点で、その平均粒径としては、１～２０ｍｍ程度が好ましい。その後の固相重合工程における重合度の均一性を得るため、できるだけ均一な粒径とすることが好ましい。

[0033] （固相重合）

上記のようにして好ましくは固化・粉砕装置５を用いることにより得られた部分重合体の固体粉砕物を、その融点以下、好ましくは融点－１００℃～－２０℃の範囲内の温度に所定時間保持して、９８％以上、好ましくは９９～１００％の反応率を達成し、残留モノマー量を好ましくは２％以下、より好ましくは１％以下とする。その装置としては、上記反応率を達成するために必要な所定時間だけ、例えば０．５～１０時間、好ましくは１～５時間、部分重合体を所定温度、且つ窒素等の不活性ガス雰囲気に保持できる、逆円錐形伝導伝熱装置、ドラム型装置、溝型伝導伝熱装置、流動層乾燥機、気流乾燥機、コンベア等の、任意の回分または連続移送型の装置が用いられる。連続移送型の装置を用いる場合、その後段を減圧雰囲気として生成ポリマー中の残留環状エステル量を更に低減することもできる。図１に示す例では、粉体撹拌翼６１を備えた逆円錐形伝導伝熱装置６が用いられている。この装置６は、基本的に回分式に運転されるため、複数設けて、重合・粉砕系からの部分重合体の固体粉砕物の受入・蓄積用と、固相重合用とで切替使用することが好ましい。

[0034] （変形例）

上記において本発明の脂肪族ポリエステルの製造方法を、図１を参照しつつ、その好ましい一態様について説明したが、本発明の範囲内で種々の変形が可能である。例えば、第１段反応を攪拌型の回分式反応装置で進め、生成した部分重合体を回分式の管型静置重合装置に充填して第２段反応を進めることが可能である。

[0035] （ペレット化）

上記のようにして得られた粉砕状態の重合体、すなわち脂肪族ポリエステルを、熱安定剤とともに溶融混練してペレット化することが好ましい。

[0036] 熱安定剤の好ましい例としては、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，６－ジー ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，４－ジー ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト等のペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル；モノ－またはジ－ステアリルアシッドホスフェートあるいはこれらの混合物等の、炭素数が好ましくは８～２４のアルキル基を有するリン酸アルキルエステルまたは亜リン酸アルキルエステル；炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等の炭酸金属塩；更には一般に重合触媒不活性剤として知られる、ビス［２－（２－ヒドロキシベンゾイル）ヒドラジン］ドデカン酸、Ｎ，Ｎ′－ビス［３－（３，５－ジー ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニル］ヒドラジンなどの－ＣＯＮＨＮＨ－ＣＯ－単位を有するヒドラジン系化合物；３－（Ｎ－サリチロイル）アミノ－１，２，４－トリアゾール等のトリアゾール系化合物、更には、トリアジン系化合物などが挙げられる。これら熱安定剤の構造は、必要であれば、ＷＯ２００３／０３７９５６Ａ１公報に示されている。これら熱安定剤は、脂肪族ポリエステル１００重量部に対して、好ましくは３重量部以下、より好ましくは０．００３～１重量部、最も好ましくは０．０１～０．０５重量部の割合で用いられる。

[0037] 更に、熱安定剤に加えて、カルボキシル基封止剤を加えることにより、得られるペレット状脂肪族ポリエステルの耐水性（耐加水分解性）を向上することもできる。

[0038] カルボキシル基封止剤としては、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルの耐水性向上剤として知られているものを一般に用いることができ、例えば、Ｎ，Ｎ－２，６－ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどのモノカルボジイミドおよびポリカルボジイミド化合物を含むカルボジイミド化合物、２，２′－ｍ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２′－ｐ－フェニレン

ビス（２－オキサゾリン）、２－フェニル－２－オキサゾリン、スチレン・イソプロペニル－２－オキサゾリンなどのオキサゾリン化合物；２－メトキシ－５，６－ジヒドロ－４Ｈ－１，３－オキサジンなどのオキサジン化合物；Ｎ－グリシジルフタルイミド、シクロヘキセンオキシド、トリグリシジルイソシアヌレートなどのエポキシ化合物などが挙げられる。なかでもカルボジイミド化合物やエポキシ化合物が好ましい。これらカルボキシル基封止剤は、必要に応じて２種以上を併用することが可能であり、脂肪族ポリエステル１００重量部に対して、０．０１～１０重量部、更には０．１～２重量部、特に０．２～１重量部の割合で配合することが好ましい。

[0039] 上述した脂肪族ポリエステル粉砕物および熱安定剤、更には必要に応じて加えるカルボキシル基封止剤、を脂肪族ポリエステルの融点＋５～＋６０℃、例えば脂肪族ポリエステルがポリグリコール酸（ＰＧＡ）の場合、好ましくは２３０～２８０℃、より好ましくは、２４０～２７０℃の温度範囲に加熱して溶融（混合）する。溶融（混合）手段は基本的には任意であり、撹拌機、連続式混練機等も用いられるが、短時間処理が可能であり、その後の冷却工程への移行も円滑に行われる押出機(たとえば、同方向回転二軸混練押出機)中での加熱溶融（混合）が好ましい。例えばＰＧＡの場合、熱溶融温度が２３０℃未満では、熱安定剤やカルボキシル基封止剤などの添加剤効果が不十分となりやすい。他方２８０℃を超えると、ＰＧＡ樹脂組成物の着色が起こりやすい。押出機を用い、且つ熱安定剤に加えて、カルボキシル基封止剤を添加する場合、脂肪族ポリエステルとともに熱安定剤を押出機入口ホッパーから供給し、カルボキシル基封止剤を押出機中段から供給することにより、添加剤効果を最大にすることができる。また、必要に応じて押出機の中段以降において溶融物に減圧を付与して、残留環状エステルの一層の低減を図ることもできる。

[0040] 脂肪族ポリエステルに、機械的強度、その他の特性を付与するために、充填材を使用することが可能であり、その種類は特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材を使用することができる。具

体的には、ガラス繊維、ＰＡＮ系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、キチン・キトサン、セルロース、綿などの天然繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機合成繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスカー、チタン酸バリウムウイスカー、ほう酸アルミニウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカーなどの繊維状あるいはウイスカー状充填材；マイカ、タルク、カオリン、シリカ、砂などの天然無機鉱物、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラステナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリ燐酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填材が挙げられる。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化に用いられるものなら特に限定はなく、たとえば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また上記の充填材は２種以上を併用することもできる。上記の充填材は、その表面を公知のカップリング剤(たとえばシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。またガラス繊維は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。充填材の添加量は、ＰＧＡ樹脂１００重量部に対して０．１～１００重量部、特に好ましくは１～５０重量部である。

実施例

[0041] 以下、脂肪族ポリエステルとしてＰＧＡを製造する実施例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載を含めて、本明細書中に記載した物性（値）は、以下の方法による測定値に基づく。

[0042] （１）反応率：

反応混合物中のグリコリド含有量を測定し、グリコリドの転化率として算出した。またグリコリド含有量測定のためには、サンプル約１００ｍｇに、

内部標準物質の４－クロロベンゾフェノン（関東化学（株）製）を０．２ｇ／ｌの濃度で溶解した特級ジメチルスルホキシド（関東化学（株）製）２ｍｌを加え、１５０℃で約５分間加熱して溶解させ、室温まで冷却した後、濾過を行った。その濾液を１μｌ採取し、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）装置に注入して測定した。

[0043] ＜ＧＣ条件＞

装置：（株）島津製作所製「ＧＣ－２０１０」

カラム：「ＴＣ－１７」、０．２５ｍｍφ×３０ｍ

カラム温度：１５０℃５分間保持、２０℃／ｍｉｎで２７０℃まで昇温、２７０℃３分間保持

インジェクション温度：１８０℃

検出器：ＦＩＤ（水素炎イオン化検出器）、温度：３００℃。

[0044] （２）分子量：

２７５℃で９０秒加熱、更に２ＭＰａで６０秒のプレス後、氷水中で急冷することにより、非晶質化したポリマーシートを形成し、これから切り出したポリマーサンプル１０ｍｇを、下記ＧＰＣ溶離液に溶解させて１０ｍｌのサンプル溶液とした。その溶液をＰＴＦＥ製０．１μｍメンブランフィルターで濾過後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）装置に注入して分子測定した。なお、溶解から注入までの時間は３０分以内とした。測定された分子量分布に基づき、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量(Ｍｎ)を求め、これから更に多分散度（＝重量平均分子量／数平均分子量）を求めた。

[0045] ＜ＧＰＣ条件＞

装置：昭和電工（株）製Ｓｈｏｄｅｘ－１０４

カラム：ＨＦＩＰ－６０６Ｍ（２本）、プレカラム：ＨＦＩＰ－Ｇ（１本）を直列接続。カラム温度：４０℃

溶離液：５ｍＭトリフルオロ酢酸ナトリウム／ＨＦＩＰ（ヘキサフルオロイソプロパノール）中溶液

流速：０．６ｍｌ／ｍｉｎ

検出器：ＲＩ（示差屈折率検出器）

分子量決定基準物質：標準ポリメタクリル酸メチル（昭和電工（株）製、分子量１９５．０万、６５．９万、２１．８万、５．０万、２．１万、０．７万及び０．２万）。

[0046] （３）黄色度（ＹＩ）：

ペレットサンプルを専用シャーレ（直径３ｃｍ×高さ１．３ｍ）に最密充填となるように敷き詰め、標準白色板（Ｎｏ．８８４１７）により校正した色差計（東京電色技術センター製「ＴＣ－１８００」）を用いて測定した。

[0047] 測定条件：２度視野、標準光Ｃ、反射光測定、測定ステージに載せたサンプル位置を変えて行った３回の測定の平均値。

[0048] （４）溶存酸素：

１００℃で融解させたグリコリドモノマー１００μｌをＧＣ装置に注入し、得られた酸素のピーク面積から、グリコリド中の溶存酸素（単位：ｖｏｌ％（標準状態酸素容積／モノマー液容積×１００））を算出した。予め、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）に体積１～５０μｌの空気（酸素濃度：約２１ｖｏｌ％）を注入し、得られるピーク面積から酸素の検量線を作成した：

［ＧＣ測定条件］

装置　：島津製作所製「ＧＣ－７Ａ」

キャリヤーガス　：ヘリウム，５０ｍｌ／ｍｉｎ

カラム　：３ｍｍｆ×３ｍ，モレキュラーシーブス５Ａ充填

カラム温度　：５０℃

インジェクション温度　：室温

検出器　：ＴＣＤ（熱伝導度型検出器，１２５ｍＡ，１５０℃）。

[0049] （５）水分量：

約２ｇに精秤したグリコリドモノマーを用いて、カールフィッシャー水分計（ＫＦ）で測定した：

［ＫＦ測定条件］

装置　　：三菱化学製「ＣＡ－１００」（気化装置「ＶＡ－１００」）

気化温度　　：１４０℃

キャリヤーガス　：窒素，２５０ｍｌ／ｍｉｎ

エンドセンス　　：バックグラウンドより＋０．０５μｇ／ｓまで低下した時点で測定を終了した。

[0050] （６）残存カルボン酸末端（ＣＯＯＨ）濃度

ポリマーサンプル２００～３００ｍｇを精秤し、そこにジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を１０ｍｌ加え１５０℃で溶解させた後、１ｗｔ．％ブロモチモールブルー／アルコール溶液を数滴添加し約０．０２Ｎの水酸化ナトリウム／ベンジルアルコール溶液で滴定を行い、その滴下量より、ポリマー1トンあたりに存在するカルボキシル基の当量数（単位：ｅｑ／ｔ）として算出した。

[0051] （７）溶融粘度：

キャピラリー（１ｍｍｆ×１０ｍｍＬ）を装着した東洋精機製「キャピログラフ　１－Ｃ」を用いて測定した。設定温度２７０℃に加熱した装置に、サンプル約２０ｇを導入し、５分間保持した後、剪断速度１２１ｓｅｃ$^{-1}$での溶融粘度（単位：Ｐａ・ｓ）を測定した。

[0052] （８）耐水性測定：

ポリマーサンプルから作製した非晶質シートを８０℃で１０分間かけて結晶化させ、それを５０℃／９０％ＲＨの条件下で所定時間暴露し、暴露後のシートの分子量より重量平均分子量が７万まで低下するのに要する時間を算出した。その時間の相対比率を耐水性指数として表した。

[0053] （実施例）

概要を図１に示す装置系によりグリコリドの開環重合によりポリグリコール酸（ＰＧＡ）の製造を行った。すなわち、適宜配管ＧＬ１を通して供給される乾燥空気（酸素濃度：約２１ｖｏｌ％、露点：約－４０℃）雰囲気に保

持されたモノマータンク１中には粒径（長径基準）約２ｍｍの粒状グリコリドを収容した。この粒状グリコリドを、配管ＧＬ２を通して適宜供給される乾燥空気雰囲気に保持された内容積５０Ｌのモノマー溶解槽２に配管Ｌ１２を通して適時に供給して１００℃で加熱して融解した。融解グリコリド中の溶存酸素量は２．０ｖｏｌ％、水分量は３０ｐｐｍ未満であった。

[0054] モノマー溶解槽２中の融解グリコリドを配管Ｌ２３を通して、二軸の多段パドル翼による撹拌下で内温約１８０℃に設定された内容積１．８Ｌの縦型円筒状満液型の第１反応装置３の底部に３０ｋｇ／ｈで連続的に供給した。同時に、配管Ｌ２３の途中には、１－ドデカノール（開始剤）をグリコリドに対して０．２５ｍｏｌ％となるように、また二塩化スズ（触媒）の酢酸エチル溶液（濃度：０．０１５ｇ／ｍｌ）をグリコリドに対して３０ｐｐｍ（二塩化スズ重量基準）となるように、それぞれ供給して、装置３の底部に連続的に供給した。平均滞留時間約５分で第１反応装置３の上部から排出される内容物は、定常状態におけるその一部の分析の結果、グリコリド反応率が約３０％で、生成ポリマーの重量平均分子量は約１０万であることが確認された。

[0055] 第１反応装置３からの約１８０℃の反応物（融液）は、連続的に配管Ｌ３４を通じて長手方向に４分割され、独立に２００℃、２１０℃、２１０℃、２１０℃に温度設定されたジャケットを有する同方向・回転２軸横型の第２反応装置４（（株）栗本鉄工所製「ＫＲＣニーダーＳ５型」）の装置連結部（ホッパー）４１に供給された。この装置連結部４１内は、配管ＧＬ３から供給される乾燥窒素雰囲気に保持された。配管ＧＬ３に供給される乾燥窒素（露点：約－４０℃）は、同装置４の上部に生ずる空間も乾燥窒素雰囲気に保持するように設計されている。撹拌下に平均滞留時間約１２分で排出された反応物は、反応率７５％、モノマーの重量平均分子量約２０万の値を示した。

[0056] 第２反応装置４から約２１５℃の温度で排出される反応物は、連結部５１を経て、温度約８０℃に設定されたジャケットを有する同方向軸２軸横型の

固化・粉砕装置５（（株）栗本鉄工所製「ＫＲＣニーダーＳ４型」）に導入された。連結部５１は、装置５のホッパーを覆う気密構造とされ、配管ＧＬ４より導入された乾燥窒素は、連結部５１を乾燥窒素雰囲気に保持するとともに装置５の内部空間も乾燥窒素雰囲気とするように設計されている。装置５内の平均滞留時間は約２分であり、その排出部からは平均粒径（長径基準）が約５ｍｍの粒状反応物が約３０ｋｇ／ｈｒで排出された。装置５内での反応率の上昇は、約２％であり、重合装置としての役割は実質的にない。

[0057] 定常状態に到達した後、装置３～５の連続運転を６０時間続けた。

[0058] 固化・粉砕装置５から排出された粒状反応物は移送路Ｌ５６を経て、遊星型スクリュー撹拌機６１（図示とは若干異なるが、周囲にヘリカル翼を有するスクリュー状攪拌翼が逆円錐型容器の内面を周回しながら内容物を攪拌する機能を有する）を備え且つ内温制御可能な内容量約１m^3の逆円錐形状の混合装置（（株）神鋼環境ソリューション製「ＳＶミキサー」）からなる固相重合装置６に送られ、ここで約４８０ｋｇまで粒状反応物を蓄積してから、内温１７０℃で２時間の固相重合を行った。その結果、重合反応率は９９％超（残留モノマー量：０．２ｗｔ．％）に達した。得られたＰＧＡの融点（Ｔｍ）は２２２℃、重量平均分子量（Ｍｗ）は２２万、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、２．０、黄色度（ＹＩ）は１６だった。

[0059] 上記のようにして安定状態で固相重合後に、若干角のとれた粒状のＰＧＡが約７２０ｋｇ得られ、これをシリンダー温度を２００～２６５℃に設定した二軸混練押出機（東芝機械（株）製「ＴＥＭ４１ＳＳ」）を用いて、以下のようにしてペレット化した。すなわち、上記ＰＧＡ粒子と、その２００ｐｐｍ（重量基準）の割合の熱安定剤としてのモノおよびジステアリルアシットホスフェートのほぼ等モル混合物（旭電化工業（株）製、商品名「アデカスタブＡＸ－７１」）とを、上記押出機のホッパー上で同時フィードしながら、合計量として８０ｋｇ／ｈの速度で同押出機に供給した。同時に、カルボキシル基封止剤としてＮ，Ｎ－２，６－ジイソプロピルフェニルカルボジイミド（川口化学工業（株）製）をＰＧＡに対して０．３重量部となるよう

に押出機の途中からサイドフィードしながら、ＰＧＡ組成物のペレット化を行った。得られたＰＧＡペレットの長軸長さ平均径は３ｍｍ，残留グリコリド量は０．２％，融点は２２２℃，重量平均分子量は２２万，多分散度は２．０，色調ＹＩは１８，溶融粘度は６００Ｐａ・ｓ，残留カルボキシル基末端温度は０．８ｅｑ／ｔだった。

[0060] また、得られたＰＧＡペレットから作製したプレスシートを５０℃／９０％ＲＨの環境下で暴露し、経時的に分子量変化を追跡したところ、重量分子量７万に達する時間は１５２時間だった。

[0061] 上記実施例におけるモノマー溶解槽および第１反応装置－第２反応装置間連結部の気相雰囲気、ならびに得られた製品ＰＧＡペレット性状の概要を後記表１に、また各重合工程後の反応率および生成ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）（および固相重合については時間）を後記表２に、以下の比較例の結果とまとめて記す。

[0062] （比較例１）

配管ＧＬ３からの供給ガスとして乾燥窒素から、乾燥空気（露点：－４０℃）に変更して第１反応装置－第２反応装置間連結部を乾燥空気雰囲気とする以外は、実施例と同様にＰＧＡの製造を行った。

[0063] （比較例２）

配管ＧＬ１およびＧＬ２からの供給ガスを乾燥空気から乾燥窒素に変更して、モノマータンク１およびモノマー溶解槽２内を乾燥窒素雰囲気とする以外は、実施例と同様にしてＰＧＡの製造を行った。但し、内温１７０℃での固相重合の２時間終了時の反応率は８５～９０％程度であったので、加熱を続け、重合反応率９９％以上を達成するには、６時間の加熱が必要であった。

[0064] （比較例３）

図１に示す概要を示す装置を用い、但し、装置間連結部４１および５１内の乾燥窒素雰囲気制御を行わない（すなわち大気（相対湿度：約６０％）へ開放とする）以外は、比較例２と同様にして、装置１～５の連続運転を行っ

た。

[0065] しかし、定常状態に到達後、更に１時間を過ぎた頃から徐々にＫＲＣニーダーＳ４型から排出される被重合物の粘度が上昇し始め、反応が暴走して最終的には制御不能となった。これは、第１反応装置からの低い反応率の反応液が、第２反応装置において、大気中の酸素および水分による重合促進効果で急激に反応したためと考えられる。

[0066] 上記の定常状態で得られたＰＧＡ部分重合体の粉砕物２０ｋｇを窒素雰囲気に保ちながら、内温制御可能な３０Ｌオートクレーブに仕込んだ。内温１７０℃で２時間加熱を続け、固相重合を行ったところ、重合反応率は９９％以上に達した。この固相重合後の粒状ポリマーを用いて、実施例と同様にペレット化を行い、特性評価を行った。

[0067] （比較例４）

図１に概要を示す装置を用い、但し、モノマータンク１内、モノマー溶解槽２内ならびに装置間連結部４１および５１内の雰囲気制御を行わない（すなわち大気開放とする）以外は、実施例と同様にＰＧＡの製造を行った。

[0068] 上記実施例および比較例の概要および製品の評価結果をまとめて次表１および２に示す。

[0069] [表1]

	気相雰囲気		製品PGA性状						
	溶解槽	装置連結部	溶融粘度 (Pa・s)	COOH (eq／t)	耐水性指数*	残留モノマー量 (wt.%)	Tm (℃)	Mw (×10^4)	YI
実施例	乾燥空気	乾燥窒素	600	0.8	1.0	0.2	222	22	18
比較例1	乾燥空気	乾燥空気	150	3.5	0.5	0.2	222	15	28
比較例2	乾燥窒素	乾燥窒素	650	0.8	1.0	0.2	222	23	22
比較例3	乾燥窒素	大気	350	1.2	0.9	0.2	222	19	18
比較例4	大気	大気	100	4.1	0.5	0.2	222	14	32

＊：実施例の耐水性を1.0とする相対値。

[0070]

[表2]

	溶存酸素 vol.%	水分 ppm	第1段重合工程		第2段重合工程		固相重合工程		
			反応率 (%)	分子量 ($\times 10^4$)	反応率 (%)	分子量 ($\times 10^4$)	時間 (hrs)	反応率 (%)	分子量 ($\times 10^4$)
実施例	2.0	<30	30	10	75	20	2	>99	22
比較例1	2.0	<30	30	10	90	15	2	>99	15
比較例2	0.5	<30	<10	<5	15	5	6	>99	23
比較例3	0.5	<30	<10	<5	85	19	2	>99	19
比較例4	2.0	200	40	8	95	14	2	>99	14

産業上の利用可能性

[0071] 表１および表２の結果を見れば、本発明に従い、環状エステルを少なくとも二段の直列塊状開環重合工程および固相重合工程に付して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、第１段重合までの環状エステルモノマーを乾燥空気雰囲気に保持し、第１段重合後の生成物を乾燥窒素雰囲気に制御することにより、製品脂肪族ポリエステルの性状と製造効率の好ましい両立が得られることが分る。

請求の範囲

[請求項1] 環状エステルを少なくとも二段の直列塊状開環重合工程および固相重合工程に付して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、乾燥空気雰囲気下に保持した環状エステルを、第１反応装置に供給して第１段重合を行い、生成した部分重合体溶融物を乾燥不活性ガス雰囲気下に保持した第２反応装置に供給して第２段重合を行うことを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。

[請求項2] 乾燥空気雰囲気下で溶解した環状エステルを第１反応装置に供給して第１段重合を行う請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 第１反応装置が満液二軸撹拌型反応装置である請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 第１反応装置との連結部が乾燥不活性ガス雰囲気に保持された第２反応装置中で第２段重合を行う請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 乾燥不活性ガスが乾燥窒素である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 環状エステルがグリコリドである請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] グリコリドが、溶液相解重合法によるグリコール酸オリゴマーの解重合物である請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] 第１段反応装置への供給に先立って、環状エステルには、第１段重合温度で揮散し得る低沸点溶媒に溶解された触媒が添加される請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。

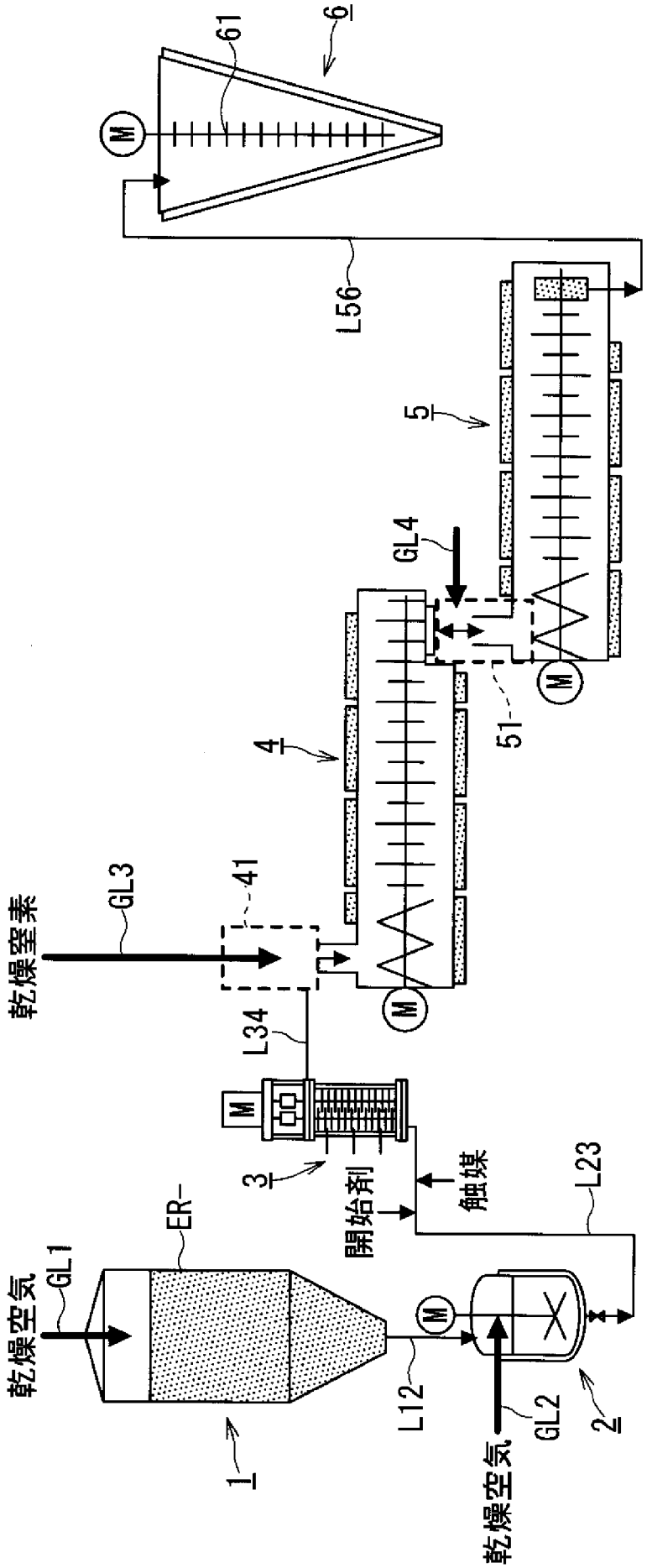
[請求項9] 環状エステルには、触媒と同時またはこれに先立って開始剤が添加される請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] 第２反応装置で生成した部分重合体溶融物を固化粉砕後に固相重合工程に付す請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 部分重合体の固化粉砕物を熱安定剤とともにペレット化後に固相重合

工程に付す請求項１０に記載の製造方法。

[図1]


6
61
M
L56
5
GL4
51
4
41
GL3
乾燥窒素
L34
3
開始剤
触媒
L23
ER-
GL1
乾燥空気
L12
GL2
乾燥空気
1
2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/78(2006.01)i, *C08G63/06*(2006.01)i, *C08L101/16*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/00-63/91, C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-30068 A (Kureha Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims & US 2003/0125431 A1 & EP 1449864 A1 & WO 2003/037956 A1	1-11
A	JP 2005-97361 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 April 2005 (14.04.2005), claims; paragraphs [0020], [0030]; examples (Family: none)	1-11
A	WO 2007/086563 A1 (Kureha Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims; paragraphs [0012] to [0035] & EP 1980581 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 May, 2010 (06.05.10)	18 May, 2010 (18.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-163073 A (Musashino Chemical Laboratory, Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraph [0045] (Family: none)	1-11
A	JP 2-99518 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 11 April 1990 (11.04.1990), claims; page 5, lower left column, lines 17 to 19 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５２３６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/78(2006.01)i, C08G63/06(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/00-63/91, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-30068 A (株式会社クレハ) 2009.02.12, 特許請求の範囲 & US 2003/0125431 A1 & EP 1449864 A1 & WO 2003/037956 A1	1-11
A	JP 2005-97361 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.04.14, 特許請求の範囲,【００２０】,【００３０】, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０５．２０１０	国際調査報告の発送日 １８．０５．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１３ 佐藤　のぞみ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2007/086563 A1（株式会社クレハ）2007.08.02, 請求の範囲，［００１２］－［００３５］ & EP 1980581 A1	1-11
A	JP 2008-163073 A（株式会社武蔵野化学研究所）2008.07.17, 特許請求の範囲，【００４５】（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2-99518 A（ダイセル化学工業株式会社）1990.04.11, 特許請求の範囲，第５頁左下欄第１７－１９行（ファミリーなし）	1-11