

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5679411号
(P5679411)

(45) 発行日 平成27年3月4日 (2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 63/08 (2006.01) C O 8 G 63/08
C O 8 G 63/82 (2006.01) C O 8 G 63/82
C O 8 L 101/16 (2006.01) C O 8 L 101/16

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-137992 (P2010-137992)	(73) 特許権者	000005119
(22) 出願日	平成22年6月17日 (2010.6.17)		日立造船株式会社
(65) 公開番号	特開2012-1634 (P2012-1634A)		大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
(43) 公開日	平成24年1月5日 (2012.1.5)		9号
審査請求日	平成25年6月11日 (2013.6.11)	(73) 特許権者	000222037
			東北電力株式会社
			宮城県仙台市青葉区本町一丁目7番1号
		(73) 特許権者	504139662
			国立大学法人名古屋大学
			愛知県名古屋市中千種区不老町1番
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を製造する方法であって、
 (1) 高温高压水中でグリセリンを水酸化ナトリウムと反応させることによって、ラセミ乳酸ナトリウム水溶液を製造する工程と、
 (2) 該ラセミ乳酸ナトリウム水溶液からナトリウムを分離してラセミ乳酸を回収する工程と、
 (3) 該ラセミ乳酸を二量化することによりメソラクチドおよびラセミラクチドからなるラクチド混合物を生じさせる工程と、
 (4) 該混合物からメソラクチドを分離してラセミラクチドを回収する工程と、
 (5) サレン型金属錯体を触媒として、該ラセミラクチドを重合することにより、ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を製造する工程と
 を包含することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記工程 (1) は、グリセリンと水酸化ナトリウムを水に溶かして水溶液とし、これを 250 ~ 350 の範囲の温度および 5 ~ 15 MPa の範囲の圧力の高温高压の条件下に保持することにより行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 (2) は、ラセミ乳酸ナトリウム水溶液を酸性とし、これを有機溶媒と接触させることによりラセミ乳酸を有機溶媒に抽出し、続いて、有機溶媒を蒸発させることによ

リラセミ乳酸を回収することにより行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機溶媒は、プロパノール、ブタノール、酢酸メチル、トリエチルアミンおよびメチルエチルケトンからなる群から選択される 1 種である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記工程 (3) は、ラセミ乳酸の脱水縮合により乳酸のオリゴマーを前駆体として生じさせ、続いて、これを解重合・環化することによってメソラクチドおよびラセミラクチドのラクチド混合物を生成させ、これを蒸気として反応系外に取り出すことにより行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記オリゴマー前駆体を生じさせるための条件は、温度 1 0 0 ~ 2 0 0 、圧力 1 0 ~ 8 0 k P a である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ラクチドを生成させるための条件は、温度 1 5 0 ~ 2 5 0 、圧力 0 . 5 ~ 5 k P a である、請求項 5 または 6 に記載の方法。

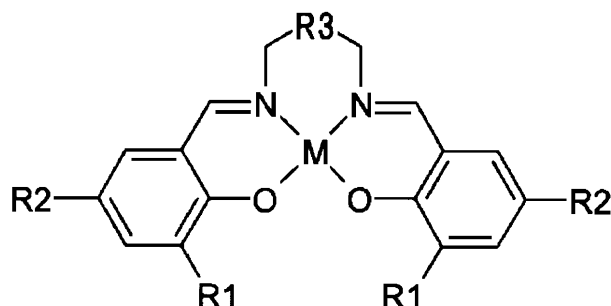
【請求項 8】

前記工程 (4) は、融点 1 1 8 のラセミラクチドと融点 6 0 のメソラクチドの融点差を利用する溶融晶析法により行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 (5) は、一般式：

【化 1】



(式中、R 1 、R 2 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン基、シリル基、核炭素数 6 ~ 1 8 のアリール基、またはメトキシメチル基を表し、R 3 は炭素数 2 ~ 6 の二価の脂肪族炭化水素基を表し、M は A l 、F e 、T i 、Y を表す)

で表されるサレン型金属錯体を触媒として利用することにより行われる、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリセリンからポリ乳酸を製造する方法であって、製造されるポリ乳酸は、ポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸の共晶を形成することによりポリ - L - 乳酸やポリ - D - 乳酸よりも耐熱性の高い樹脂であることが知られているステレオコンプレックス型ポリ乳酸である、方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化への懸念から天然の植物を原料としたバイオプラスチックが注目されている。バイオプラスチックの大きな利点は、元来地上にある植物を原料とするため、地上の二酸化炭素の増減に影響を与えないカーボンニュートラルの性質を持っていることである。バイオマス起源の素材を利用することで植物が大気中の二酸化炭素を固定して生成

10

20

30

40

50

した物質を使ってつくるプラスチックであるため、それを燃焼廃棄しても二酸化炭素の収支はゼロとなり地球温暖化対策になるといわれている。

【 0 0 0 3 】

ポリ乳酸は乳酸がエステル結合によって重合された高分子であり、植物起源の素材から合成できるバイオプラスチックの一つである。ブドウ糖（グルコース）・砂糖（スクロース）などに乳酸菌を作用させると、その発酵作用により乳酸が得られる。原料となる糖類はジャガイモやトウモロコシなどから得られるデンプンに酵素（アミラーゼなど）を作用させる、あるいはサトウキビなどから抽出することにより大量に得られる。「カーボンニュートラル」の観点から、近年、ポリ乳酸の需要が増加している。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ポリ乳酸の原料であるトウモロコシやサトウキビは食糧としても利用されるため、食糧との競合が問題視されている。

【 0 0 0 5 】

乳酸は1つの不斉炭素を持ち、L体とD体の2種が存在する。L体のみを重合させたものはポリ-L-乳酸、D体のみを重合させたものはポリ-D-乳酸と呼ばれる。これらはその立体配置により、互いに逆回りのらせん構造をとることが知られており、その融点は約175 といわれている。

【 0 0 0 6 】

これに対して、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を混合したものは、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の共晶を形成することにより、ポリ-L-乳酸やポリ-D-乳酸よりも耐熱性の高い樹脂となることが知られている。これをステレオコンプレックス型ポリ乳酸（SC-PLA）と呼んでおり、その融点は約225 といわれている。

【 0 0 0 7 】

一方、L-乳酸とD-乳酸が混合した状態から直接重合すると、一本の乳酸ポリマーの中にL-乳酸とD-乳酸が混ざったランダムな重合体、いわゆる、ポリ-DL-乳酸になる。これは、結晶性を示さず、50 程度のガラス転移点で軟化するため実用的でない。

【 0 0 0 8 】

従来、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造するためには、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を別々に製造して混合する作業が必要であり効率が悪かった。乳酸菌のうち、L-乳酸生産株であるStc. Thermophilus等を作用させると糖類は主にL-乳酸に転換される。一方、乳酸菌のうち、高純度D-乳酸生産株であるLeus. Mesenteroides等を作用させると、糖類は主にD-乳酸に転換される。このように、L-乳酸とD-乳酸を製造するためには、それぞれ、別々の菌体を使用して、別々に発酵製造する必要があり効率が悪かった。

【 0 0 0 9 】

他の乳酸の製造方法として、酵素の存在下でアセトアルデヒドからシアノヒドリンを生成させ、これを酸加水分解することにより製造する方法（非特許文献1参照）または、アセトアルデヒドと青酸からシアノヒドリンを生成させ、これを塩酸の存在下等にエステル化する方法が知られている。このような方法によると、L-乳酸とD-乳酸が等量混合したラセミ乳酸が製造される。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、ラセミ乳酸をそのまま重合すると、一本の乳酸ポリマーの中にL-乳酸とD-乳酸が混ざったポリ-DL-乳酸となるだけで、ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を製造することはできない。ラセミ乳酸からステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造するためには、一旦、L-乳酸とD-乳酸を光学分割法により分離する必要がある。ラセミ乳酸の光学分割法は、結晶化法やクロマトグラフィーによる分離が知られているが、これらの方法はいずれも、煩雑な手順が必要な上に高価であり、また大量の化合物を分割するのは難しいという欠点があった。

【 0 0 1 1 】

また、アセトアルデヒドはほとんど石油原料から作られているため、この方法で製造さ

10

20

30

40

50

れた乳酸から重合したポリ乳酸はバイオプラスチックと呼ぶことはできない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Chem. Commun., 2001, p1800

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、糖類等の食糧と競合することがないカーボンニュートラルな材料を用いることができ、かつ、手続が煩雑な上に高価であり大量製造が困難な光学分割法によらずに、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造することができる方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

図1に本発明によるグリセリンからステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造するプロセスを示す。

【0015】

上記課題を解決するため、本発明は、ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を製造する方法であって、

(1) 高温高压水中でグリセリンを水酸化ナトリウムと反応させることによって、ラセミ乳酸ナトリウム水溶液を製造する工程と、

20

(2) 該ラセミ乳酸ナトリウム水溶液からラセミ乳酸を回収する工程と、

(3) 該ラセミ乳酸を二量化することによりメソラクチドおよびラセミラクチドからなるラクチド混合物を生じさせる工程と、

(4) 該混合物においてラセミラクチドをメソラクチドから分離する工程と、

(5) サレン型金属錯体を触媒として、該ラセミラクチドを重合することにより、ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を製造する工程と

を包含することを特徴とする。

【0016】

好ましくは、前記工程(1)は、グリセリンと水酸化ナトリウムを水に溶かして水溶液とし、これを250～350の範囲の温度および5～15MPaの範囲の圧力の高温高压の条件下に保持することにより行われる。

30

【0017】

好ましくは、前記工程(2)は、ラセミ乳酸ナトリウム水溶液を酸性とし、これを有機溶媒と接触させることによりラセミ乳酸を有機溶媒に抽出し、続いて、有機溶媒を蒸発させることによりラセミ乳酸を回収することにより行われる。

【0018】

工程(2)において、好ましくは、前記有機溶媒は、プロパノール、ブタノール、酢酸メチル、トリエチルアミンおよびメチルエチルケトンからなる群から選択される1種である。

40

【0019】

好ましくは、前記工程(3)は、ラセミ乳酸の脱水縮合により乳酸のオリゴマーを前駆体として生じさせ、続いて、これを解重合・環化することによってメソラクチドおよびラセミラクチドのラクチド混合物を生成させ、これを蒸気として反応系外に取り出すことにより行われる。

【0020】

工程(3)において、前記オリゴマー前駆体を生じさせるための条件は、好ましくは、温度100～200、圧力10～80kPaである。

【0021】

工程(3)において、前記ラクチドを生成させるための条件は、好ましくは、温度15

50

0 ~ 250 、圧力 0 . 5 ~ 5 k P a である。

【 0 0 2 2 】

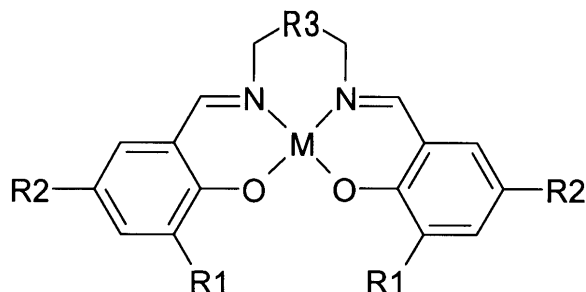
好ましくは、前記工程 (4) は、融点 1 1 8 のラセミラクチドと融点約 6 0 のメソラクチドの融点差を利用する溶融晶析法により行われる。

【 0 0 2 3 】

好ましくは、前記工程 (5) は、一般式：

【 0 0 2 4 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 5 】

で表されるサレン型金属錯体を触媒として利用することにより行われる。

20

【 0 0 2 6 】

R 1、R 2 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン基、シリル基、核炭素数 6 ~ 1 8 のアリール基、またはメトキシメチル基を表す。R 3 は炭素数 2 ~ 6 の二価の脂肪族炭化水素基を表す。M は A l、F e、T i または Y を表す。

【 0 0 2 7 】

また、本発明は、上記のいずれか 1 つに記載の方法により製造される、グリセリンから合成されたステレオコンプレックス型ポリ乳酸である。

【 0 0 2 8 】

ここで比較のため、従来の発酵乳酸からステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造するプロセスを図 2 に示す。発酵法によると、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を別々に製造した後、これらを混合してステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する。(1)、(6)では、それぞれ、別種の微生物を用いて L-乳酸または D-乳酸を製造する。(2)、(7)では発酵に用いた糖類、培地、pH 調整用のアルカリ物質および水などを分離して乳酸を精製する。(3)、(8)では L-ラクチドまたは D-ラクチドを製造する。(4)、(9)ではラクチド中の乳酸や直鎖 2 量体および水分などの不純物を除去する。(5)、(1 0)では、ラクチドからポリ L 乳酸またはポリ D 乳酸を製造する。(1 1)ではポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を混合してステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する。図 2 に示される従来の方法は、図 1 に示す本発明の方法に比べて多くの工程が必要であることが分かる。

30

40

【 0 0 2 9 】

図 3 に石油合成乳酸からステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造するプロセスを示す。本方法では、L-乳酸と D-乳酸を同時に当量製造することができるが、途中で光学分割法によって L-乳酸と D-乳酸を分離する工程が要求される。(1)では石油を原料として乳酸を製造する。ここで製造される乳酸は L-乳酸と D-乳酸が当量混合したラセミ乳酸である。(2)ではラセミ乳酸中の不純物(未反応の原料など)を除去する。(3)では、ラセミ乳酸を L-乳酸と D-乳酸に分離する。ラセミ乳酸の光学分割法は、結晶化法やクロマトグラフィーによる分離が知られている。(4)、(7)では L-ラクチドまたは D-ラクチドを別々に製造する。(5)、(8)ではラクチド中の乳酸や直鎖 2 量体および水分などの不純物を除去する。(6)、(9)ではラクチドからポリ L 乳酸またはポリ D 乳酸

50

を製造する。(10)ではポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を混合してステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する。図3に示される従来の方法は、図1に示す本発明の方法に比べて多くの工程が必要であることが分かる。

【発明の効果】

【0030】

本発明の請求項1に規定する工程(1)～(5)を行うことにより以下の種々の効果を得ることができる。

【0031】

(1)従来のポリ乳酸の原料は食糧であるトウモロコシやイモ類であったが、本発明で製造されるポリ乳酸の原料は工業的な副産物であるグリセリンであるため、食糧との競合を避けることができる。油脂産業における副産物であるグリセリンを、乳酸製造のための原料としているので、乳酸を安価にかつ大量にプラスチック産業へ供給することによって、ポリ乳酸の普及を推進することができ、ひいては循環型社会の形成に貢献することができると期待される。

10

【0032】

(2)本発明では、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する際、L-乳酸とD-乳酸あるいはラクチドとDラクチドをいわゆる光学分割法によって分離する工程を含まない。光学分割操作は、操作が非常に煩雑でまたコストがかかるため、産業的には、高価な食糧品(アミノ酸など)や医薬品の分野で主に利用されている。このため、光学分割操作を含むことなく、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造できることは、産業的に大きなメリットがある。したがって、本発明では、従来の方法では、安価にかつ大量に供給することができなかった、熱的安定性に優れたステレオコンプレックス型ポリ乳酸を工業的に供給することが可能である。

20

【0033】

(3)本発明で製造されるポリ乳酸は、動植物油脂由来のバイオマスプラスチックであるため、カーボンニュートラルの観点から地球温暖化への対策に貢献できると期待される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】グリセリンからステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する本発明のプロセスを示す図である。

30

【図2】発酵乳酸からステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する従来のプロセスを示す図である。

【図3】石油合成乳酸からステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する従来のプロセスを示す図である。

【図4】本発明のステレオコンプレックス型ポリ乳酸の製造方法を説明するフローシートである。

【図5】ステレオコンプレックス型ポリ乳酸の重合原理を示す図である。

【図6】乳酸製造工程において用いられる乳酸製造装置のフロー図である。

【図7】ラクチド製造工程において用いられるラクチド製造装置を示す図である。

【図8】ラクチド精製工程において用いられるラクチド精製装置を示す図である。

40

【図9】グリセリンから合成したステレオコンプレックス型ポリ乳酸のX線回折スペクトルを示す図である。

【図10】実施例5aで得られたポリ乳酸のメチン基域の¹H-NMRスペクトル図である。

【図11】比較例1で得られたポリ乳酸のメチン基域の¹H-NMRスペクトル図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明のステレオコンプレックス型ポリ乳酸の製造方法について詳細に説明する。

50

【 0 0 3 6 】

図 4 は、本発明のステレオコンプレックス型ポリ乳酸の製造方法を説明するフローシートである。

【 0 0 3 7 】

本発明の製造方法では、原料としてグリセリンが用いられる。

【 0 0 3 8 】

グリセリンは産業的に、石鹼や高級脂肪酸あるいはバイオディーゼル燃料の副産物として生産されている。石鹼や高級脂肪酸、バイオディーゼル燃料は、動植物油脂を原料として生産されているが、油脂はグリセリンと脂肪酸から構成されているため、その生産過程では必ず副産物としてグリセリンが産出される。石鹼や高級脂肪酸あるいはディーゼル燃料は、日常生活には欠かせないものであり、その生産量は年々増加している。したがって、その副産物であるグリセリンの生産量も増加しており、近年、その有効利用方法が求められており、本発明は、そのような社会的要請に沿っている。

10

【 0 0 3 9 】

(乳酸製造工程)

乳酸製造工程 (1) は、アルカリと高温高压水の作用によってグリセリンを乳酸に転換する工程である。

【 0 0 4 0 】

原料であるグリセリンと水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質を水に混合して水溶液として、これを、250 ~ 350 の範囲、例えば300 の温度および5 ~ 15 MPa の範囲、例えば10 MPa の圧力の高温高压の条件下に10 ~ 200 分間の期間、例えば60 分間にわたって保持することにより、70 % 以上の収率でグリセリンを乳酸に転換することができる。

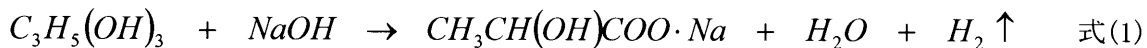
20

【 0 0 4 1 】

反応の化学量論式は式 (1) のように表すことができる。

【 0 0 4 2 】

【 化 2 】



30

グリセリン 水酸化ナトリウム 乳酸ナトリウム塩 水 水素

【 0 0 4 3 】

式 (1) から分かるように副産物として水素ガスが発生する。ここで合成される乳酸はラセミ乳酸である。

【 0 0 4 4 】

(乳酸精製工程)

乳酸精製工程 (2) は、工程 (1) で得られた乳酸ナトリウム水溶液から、ナトリウムと水を分離して純粋な乳酸を取り出す工程である。

40

【 0 0 4 5 】

乳酸の精製には、(i) 抽出法、(ii) エステル化法、(iii) 電気透析法などいくつかの方法を利用することができるが、ここでは溶媒抽出法について具体的に説明する。

【 0 0 4 6 】

溶媒抽出法では、例えば、プロパノールやブタノールなどのアルコール系、酢酸メチルなどのエステル系、トリエチルアミンなどのアミン系、メチルエチルケトンなどのケトン系を使用することができる。乳酸ナトリウム水溶液から有機溶媒によって、乳酸を抽出するためには、まず、乳酸ナトリウム水溶液の酸性化が必要である。乳酸ナトリウム水溶液中で、乳酸はほとんど乳酸イオン ($CH_3 - CH(OH) - COO^-$) として存在するが、水溶液の pH を 2 . 0 以下に下げることによって乳酸は乳酸 ($CH_3 - CH(OH) -$)

50

COOH)として存在することになる。これにより、乳酸は有機溶媒に抽出されやすくなる。

【0047】

硫酸などの酸により酸性化した乳酸ナトリウム水溶液を、先述の有機溶媒と接触させることによって、大部分の乳酸は有機溶媒中に移行する。このとき、ほとんどのナトリウムイオンは、硫酸イオンと塩をなすカウンターカチオンの状態で水中に残留する。乳酸が抽出された溶媒相を水相から分離して、さらに蒸留法により、溶媒を揮発させることによって、ナトリウムと分離された乳酸を得ることができる。

【0048】

(ラクチド製造工程)

ラクチド製造工程(3)はラセミ乳酸からラクチドを合成する工程である。本工程により得られるラクチドは、ラセミラクチドとメソラクチドの混合物である。

【0049】

ラクチドとは、2分子の乳酸において、互いのヒドロキシル基とカルボキシル基が脱水縮合してできた環状化合物を指す。Lラクチドとは、2分子のL-乳酸が脱水縮合してできた環状化合物をさす。Dラクチドとは、2分子のD-乳酸が脱水縮合してできた環状化合物をさす。

【0050】

メソラクチドとは、1分子のL-乳酸と1分子のD-乳酸が脱水縮合してできた環状化合物をさす。

【0051】

ラセミラクチドとは、LラクチドとDラクチドの等量混合物、即ち、光学純度0%のラクチドをさす。

【0052】

乳酸からその環状2量体であるラクチドを合成する方法は各種報告されているが、オリゴマーと呼ばれるプレポリマーを合成してから、分子内エステル交換反応により環化して合成する方法が一般的である。この方法は、Kulkarin(R. K. Kulkarin, Arch. Uurg., 93, 839 (1966))により報告されている。本発明においてオリゴマーとは乳酸分子が2~30個程度からなる乳酸ポリマーを指す。

【0053】

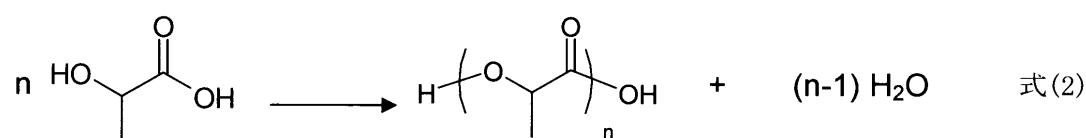
ラセミ乳酸からラクチドを合成すると、Lラクチド、Dラクチド、メソラクチドの3種の異性体が生成する。それぞれの存在比は、確率的には25:25:50であるが、ラクチドを合成する条件によってある程度変化する。しかし、LラクチドとDラクチドの重量比は必ず1:1になる。

【0054】

100kPa以下の減圧下で200℃に加熱することによって、乳酸は脱水縮合されて、10~20量体のオリゴマーを生成することができる。乳酸縮合の化学量論式は下記式(2)のように表すことができる。

【0055】

【化3】



【0056】

オリゴマーとラクチドは次式(3)のような平衡関係にある。

【0057】

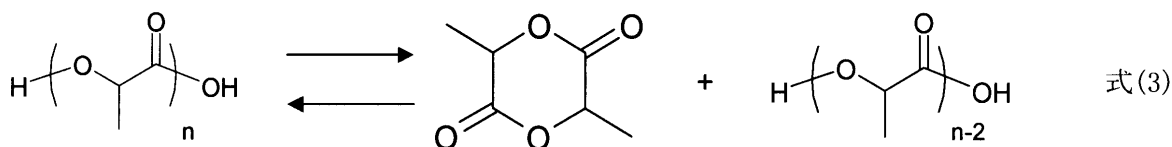
10

20

30

40

【化 4】



【 0 0 5 8 】

ラクチドの蒸気圧は、オリゴマーの蒸気圧より高いため、減圧加熱（210℃、2 kPa）することで、ラクチドを反応蒸発させて系外に取り出すことができる。ラクチドが系外に出されることにより、式の平衡はラクチドが生成する方向に進行する。これを繰り返すことで、大部分のオリゴマーをラクチドに転換することができる。

10

【 0 0 5 9 】

（ラクチド精製工程）

ラクチド精製工程（4）は、ラセミラクチドとメソラクチドの混合物からメソラクチドを除去する工程である。

【 0 0 6 0 】

LラクチドとDラクチドの立体構造以外の物理的性状は全く同じであるが、LラクチドとDラクチドの混合体であるラセミラクチドとメソラクチドの物理的性状（沸点や融点や溶媒への溶解度など）は若干異なる。この物理的性状の差を利用してラセミラクチドとメソラクチドを分離することができる。例えば、溶媒からの晶析法、溶融晶析法あるいは蒸留法などである。

20

【 0 0 6 1 】

溶融晶析法では、ラセミラクチドの融点が約118℃であるのに対して、メソラクチドの融点が約60℃であるので、これらの融点の差を利用して分離することができる。

【 0 0 6 2 】

ラセミラクチドとメソラクチドの混合物をそれぞれの融点である60℃と118℃との間である65℃に加熱すると、混合物は液体相と固体相に分離する。液体相には液体状態のラセミラクチドとメソラクチドが存在するが、その存在比はメソラクチドの方が多い。

30

【 0 0 6 3 】

一方、固体相にも固体状態のラセミラクチドとメソラクチドが存在するが、その存在比はラセミラクチドの方が多くなる。

【 0 0 6 4 】

固体相のみを取り出し、これを65℃と118℃の間の75℃に加熱すると、再び、液体相と固体相に分離する。固体相中のラセミラクチドの組成は、先ほどよりも多くなっている。このような操作を繰り返すことで、純度の高いラセミラクチドを得ることができる。

【 0 0 6 5 】

（ポリ乳酸製造工程）

ポリ乳酸製造工程（5）は、ラセミラクチドを重合することによってステレオコンプレックス型ポリ乳酸を製造する工程である。

40

【 0 0 6 6 】

特定の置換基を有するサレン型配位子をもつアルミニウム錯体を触媒に用いることで、ラセミラクチドを立体選択的に開環重合させることができる。

【 0 0 6 7 】

図5にその反応の原理を示す。まず、開始反応においては、触媒としてのアルミニウム錯体がDラクチドまたはLラクチドと反応して、それぞれのラクチド由来の不斉を有する複合体となる。次に、成長反応においては、次々とモノマーが反応してポリマーが成長するが、反応するモノマーはポリマー成長端に位置するモノマー由来の不斉によって立体的

50

に選択されつつ反応していく。すなわち、ポリマー成長端が、例えばDラクチド由来である場合には、次に反応するモノマーもこれと同じDラクチドが立体選択されて反応していく。つまり、開始反応でアルミニウム錯体とDラクチドが反応すると成長反応でもラクチド中のDラクチドが次々と反応してポリD-乳酸を生成する。同様に、反応開始反応でアルミニウム錯体とLラクチドが反応すると成長反応でもラセミラクチド中のLラクチドが次々と反応してポリL-乳酸を生成する。このようにして、ラセミラクチドを原料として、ポリD-乳酸とポリL-乳酸が同時に合成されるため、ステレオコンプレックス型のポリ乳酸を合成することができる。

【0068】

次に、本発明の実施例およびこれとの比較を示すための比較例により、本発明をより具体的に説明する。

【0069】

(実施例1：乳酸製造工程)

(操作手順)

図6に本発明に関わる乳酸製造装置のフローを示す。

【0070】

原料貯蔵槽(11)では、グリセリンと水酸化ナトリウムと水を混合して所定濃度のグリセリン水溶液を調合する。水酸化ナトリウムの量はグリセリンと等モルかそれ以上であることが望ましい。

【0071】

定量ポンプ(12)では、グリセリン水溶液を所定圧力に昇圧し、所定の流量で反応装置に送液する。送液量は20L/時である。圧力は、反応温度によって調節するが、概ね6~20MPaである。

【0072】

予熱器(13)では、グリセリン水溶液を所定温度まで昇温する。反応温度は250~350である。反応温度が低いと反応速度が遅くなり、また、反応温度が高いと生成した乳酸が分解する。このため、概ね280~320が望ましい。ここでは、電気ヒータにより加熱をしているが、熱媒や水蒸気、その他の熱源を利用しても良い。

【0073】

反応塔(14)では、グリセリンが反応して乳酸と水素ガスに転換する。このため、反応器(14)出口の流体は乳酸ナトリウム水溶液と水素ガスの2相流体となる。反応器(14)の容積は20Lであり、滞留時間は1時間である。定量ポンプの送液量を調節することで、滞留時間は10~200分に変化させることができる。

【0074】

冷却塔(15)では、乳酸ナトリウム水溶液と水素ガスの2相流体の温度を100以下に冷却する。ここでは、水により冷却しているが、予熱器との熱交換により冷却しても良い。

【0075】

圧力調節弁(16)では、乳酸ナトリウム水溶液と水素ガスの2相流体の圧力を大気圧に減圧する。

【0076】

気液分離器(17)では、乳酸ナトリウム水溶液と水素ガスの2相流体を水素ガスと乳酸ナトリウム水溶液に分離する。ここでは、サイクロンにより気液分離をしている。

【0077】

(結果)

表1に乳酸製造の結果をまとめる。

【0078】

実施例1aでは、グリセリン濃度300g/L、水酸化ナトリウム濃度130g/Lの水溶液を原料として、温度300、圧力10MPa、時間1時間の条件で乳酸製造を行った。反応液中の乳酸濃度は220g/L、未反応グリセリン濃度50g/Lであり、ガ

10

20

30

40

50

ス発生量はグリセリン 1 g あたり、210 mL / g - グリセリンであった。ガス組成は 97 vol % が水素であった。旋光計により乳酸水溶液の光学純度を測定したところ光学純度 0 % であり、得られた乳酸はラセミ体であることが分かった。

【0079】

実施例 1 b では、温度を 280 に下げたが、その他の条件は実施例 1 a と同じ条件である。実施例 1 a と比較して、乳酸濃度が 150 g / L と低くなった。この原因は、反応温度を下げることでグリセリンの反応速度が遅くなったからであると考えられる。

【0080】

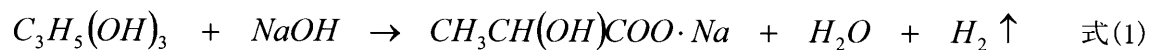
実施例 1 c では、温度を 320 に上げたが、その他の条件は実施例 1 a と同じ条件である。実施例 1 a と比較して、乳酸濃度が 180 g / L と低くなった。この原因は、反応温度を上げることで生成した乳酸が分解したからであると考えられる。

【0081】

実施例 1 d では、水酸化ナトリウム濃度を 50 g / L に下げたが、その他の条件は実施例 1 a と同じ条件である。実施例 1 a と比較して、乳酸濃度が 80 g / L と低くなった。この原因は、水酸化ナトリウム濃度を下げることで、グリセリンが反応しなくなったからであると考えられる。下記式 (1) に示すように、水酸化ナトリウムはグリセリンと等モル以上加えることが必要だと考えられる。

【0082】

【化 5】



グリセリン 水酸化ナトリウム 乳酸ナトリウム塩 水 水素

【0083】

実施例 1 e では、水酸化ナトリウム濃度を 150 g / L に上げたが、その他の条件は実施例 1 a と同じ条件である。実施例 1 a と比較して、乳酸濃度が 175 g / L と低くなった。この原因は、水酸化ナトリウム濃度を上げることで、生成した乳酸が分解しやすくなったからであると考えられる。

【0084】

【表 1】

	操作条件					結果					
	濃度条件		反応条件			液体相		気体相	ガス組成		
	グリセリン	水酸化ナトリウム	温度	圧力	時間	乳酸濃度	未反応グリセリン濃度	ガス発生量	水素	メタン	エチレン
	g/L	g/L	℃	MPa	hr	g/L	g/L	mL/g	vol%	vol%	vol%
実施例 1a	300	130	300	10	1	220	50	210	97.0	2.0	1.0
実施例 1b	300	130	280	10	1	150	120	110	98.0	1.5	0.5
実施例 1c	300	130	320	10	1	180	10	220	95.0	4.0	1.0
実施例 1d	300	50	300	10	1	80	200	50	98.0	1.5	0.5
実施例 1e	300	150	300	10	1	175	5	210	94.0	4.5	1.5

ガス発生量＝グリセリン 1g に対するガスの発生量

【0085】

(実施例 2 : 乳酸精製工程)

(操作手順)

乳酸精製工程 (2) は、工程 (1) で得られた乳酸ナトリウム水溶液から、ナトリウムと水を分離して乳酸のみを取り出す工程である。表 2 に乳酸精製時の条件を示す。また、以下に操作手順を示す。

【 0 0 8 6 】

(1) 実施例 1 a で得られた乳酸ナトリウム水溶液を硫酸で pH 1 . 0 に調節する。

【 0 0 8 7 】

(2) 容積 3 L の分液ロートに (1) で調節した乳酸ナトリウム水溶液 1 0 0 0 g と有機溶媒 8 0 0 g を加えよく混合する。

【 0 0 8 8 】

(3) 水相と有機相に分離するまで、約 4 0 の恒温槽内で静置する。

【 0 0 8 9 】

(4) 水相と有機相を分離する。有機相には大部分の乳酸と若干の水が含まれるが硫酸ナトリウムはほとんど含まれていない。一方、水相には、大部分の硫酸ナトリウムが含まれており、若干の乳酸と有機溶媒も含まれている。

【 0 0 9 0 】

(5) エバポレーターにより、有機相から有機溶媒と水を蒸発させて回収する。(4) で回収した有機相を 4 0 、 7 k P a の条件下で約 5 時間保持することで、水と有機溶媒が蒸発して乳酸のみ回収することができる。

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

	原料組成				抽出条件					蒸留条件		
	乳酸 濃度 wt%	硫酸 ナトリウム wt%	水 wt%	その他(グ リセリンな wt%	溶媒 -	混合量		静置条件		温度 °C	圧力 kPa	時間 hr
						原料 g	溶媒 g	温度 °C	時間 hr			
実施例 2a	20	21	54.5	4.5	酢酸メチル	1000	800	40	2	40	7	5
実施例 2b	20	21	54.5	4.5	プロパノール	1000	800	40	2	40	7	5
実施例 2c	20	21	54.5	4.5	ブタノール	1000	800	40	2	60	7	5
実施例 2d	20	21	54.5	4.5	トリエチルアミン	1000	800	40	2	70	7	5
実施例 2e	20	21	54.5	4.5	メチルエチルケトン	1000	800	40	2	40	7	5

【 0 0 9 2 】

(結果)

表 3 に乳酸精製の結果をまとめる。

【 0 0 9 3 】

実施例 2 a では、抽出溶媒に酢酸メチルを使用した。抽出後の有機相の全重量は 8 1 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 6 6 g であった。また、有機相に含まれる硫酸ナトリウムの量は 0 . 6 g であり、大部分のナトリウム分を除去することができた。有機相には、乳酸以外に、水、グリセリン、その他の不純物が含まれていた。この有機相をエバポレーターで蒸留したところ、蒸留後の残留液の全重量は 7 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 6 3 g であった。蒸留により、有機相から溶媒と水を蒸発させて、乳酸を分離回収することができた。以上の操作によって、乳酸ナトリウム水溶液から乳酸を回収することができた。

【 0 0 9 4 】

実施例 2 b では、抽出溶媒にプロパノールを使用した。抽出後の有機相の全重量は 1 3 2 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 1 3 2 g であった。また、有機相に含まれる硫酸ナトリウムの量は 7 . 3 g であり、大部分のナトリウム分を除去することができた。この有機相をエバポレーターで蒸留したところ、蒸留後の残留液の全重量は 1 4 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 1 2 8 g であった。実施例 2 a と比べると回収された乳酸量が多いが、乳酸に含まれる硫酸ナトリウムの量も多い。また、有機相に多量の水が溶け込むため、その蒸発にエネルギーが必要であるため、実施例 2 a より不利である。

【 0 0 9 5 】

実施例 2 c では、抽出溶媒にブタノールを使用した。抽出後の有機相の全重量は 9 3 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 6 0 g であった。また、有機相に含まれる硫酸ナトリウムの量は 3 . 0 g であり、大部分のナトリウム分を除去することができた。この有機相をエバポレーターで蒸留したところ、蒸留後の残留液の全重量は 6 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 5 5 g であった。

【 0 0 9 6 】

実施例 2 d では、抽出溶媒にトリエチルアミンを使用した。抽出後の有機相の全重量は 6 3 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 1 0 4 g であった。また、有機相に含まれる硫酸ナトリウムの量は 0 . 0 7 g であり、大部分のナトリウム分を除去することができた。この有機相をエバポレーターで蒸留したところ、蒸留後の残留液は 7 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 5 0 g であった。乳酸に含まれる硫酸ナトリウムは、実施例 2 a よりも少ないが、溶媒の蒸発工程で乳酸のロスが多い。

【 0 0 9 7 】

実施例 2 e では、抽出溶媒にメチルエチルケトンを使用した。抽出後の有機相の全重量は 9 5 0 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 8 0 g であった。また、有機相に含まれる硫酸ナトリウムの量は 1 . 6 g であり、大部分のナトリウム分を除去できた。この有機相をエバポレーターで蒸留したところ、蒸留後の残留液の全重量は 8 5 g であり、その中に含まれる乳酸の重量は 7 8 g であった。実施例 2 a よりも乳酸の収率は大きい、乳酸中に含まれる硫酸ナトリウムの量が多い。

【 0 0 9 8 】

【 表 3 】

	抽出後の有機相の性状				蒸留後の残留液の性状		
	全重量	有機相中に含まれる各物質の含有量			全重量	残留液中に含まれる各物質の含有量	
		乳酸	硫酸ナトリウム	水		乳酸	硫酸ナトリウム
	g	g	g	g	g	g	g
実施例 2a 酢酸メチル	810	66.0	0.6	57	70	63	0.6
実施例 2b プロパノール	1320	132.0	7.3	450	140	128	7.3
実施例 2c ブタノール	930	60.0	3.0	135	63	55	3.0
実施例 2d トリエチルアミン	630	104.0	0.04	7	70	50	0.04
実施例 2e メチルエチルケトン	950	80.0	1.6	170	85	78	1.6

【 0 0 9 9 】

(実施例 3 : ラクチド合成工程)

(装置)

図 7 に本工程に用いられるラクチド製造装置を示す。

【 0 1 0 0 】

フラスコ (2 1) は容量 2 0 0 m L のナス型フラスコであり、ここに原料である乳酸と

触媒であるオクチル酸スズを供給する。フラスコ(21)には温度計T1が備えてあり、加熱中の試料温度を測定することができる。また、フラスコ(21)内には攪拌子(22)が入っておりスターラー(23)により加熱中に試料を良く攪拌することができる。フラスコ(21)の加熱および温度制御はオイルバス(24)によって行う。また、フラスコ(21)には真空ポンプ(25)がつながっており、所定の圧力に減圧することができる。

【0101】

乳酸を減圧下で加熱することで、乳酸が脱水縮合された縮合水が蒸発する。乳酸自体はオリゴマーに転換される。生成したオリゴマーを更に減圧し加熱することで、オリゴマーからラクチドが生じて、ラクチドが蒸発する。

10

【0102】

温度計T2は、フラスコ(21)の出口温度を測定する。

【0103】

冷却器(26)は、水冷式または空冷式のガラス管であり、蒸発した水蒸気あるいはラクチド蒸気を凝縮し液体状態にする。

【0104】

受器(27)は、目盛付きのガラス製容器であり発生した縮合水量またはラクチド量を計測することができる。

【0105】

真空トラップ(28)は、受器で回収できなかった水蒸気や乳酸蒸気を回収する。ドライアイスにより-79℃に冷却している。

20

【0106】

(操作手順)

・オリゴマーの合成

(1)実施例2aで得られた乳酸150gおよび触媒としてオクチル酸スズ0.75gを200mLのナス型フラスコ(21)に入れる。

【0107】

(2)オイルバス(24)を130℃に設定して、真空ポンプ(25)によりフラスコ(21)内を80kPaに減圧する。

【0108】

30

(3)乳酸の縮合により縮合水の蒸発が始まると、オイルバス(24)の温度を徐々に上げていき、また、真空ポンプ(25)により圧力を10kPaまで徐々に下げていく。

【0109】

(4)蒸発した縮合水は、冷却器(26)によって冷却、凝縮され受器(27)に回収される。

【0110】

(5)約4時間後、脱水量が27gに達した時点で、オリゴマー合成反応を終える。

【0111】

・ラクチドの合成

(1)オイルバス(24)の温度を210℃に設定して、真空ポンプ(25)によりフラスコ内を2kPaに減圧する。

40

【0112】

(2)オリゴマーからラクチドが生成して、ラクチドの蒸発が始まる。

【0113】

(3)蒸発したラクチドは冷却器(26)で冷却、凝縮されて受器(27)に回収される。

【0114】

(4)1.5時間後、オリゴマーが70g回収された時点で、ラクチド合成反応を終える。

【0115】

50

(結果)

表4にラクチド合成時の条件を、表5にラクチド合成工程の結果をまとめる。

【0116】

【表4】

	操作条件									
	原料				オリゴマー合成条件			ラクチド合成条件		
	乳酸		触媒		温度	圧力	時間	温度	圧力	時間
	-	g	-	g	°C	kPa	hr	°C	kPa	hr
実施例 3a	実施例 2aで製造したもの	150	オクチル酸スズ	0.75	130 200	80 10	4	210	2	1.5
実施例 3b	実施例 2aで製造したもの	150	オクチル酸スズ	0.75	200	80	6	210	2	1.5
実施例 3c	実施例 2aで製造したもの	150	オクチル酸スズ	0.75	130 200	80 10	4	210	10	1.5

10

20

【0117】

【表 5】

	結果					
	オリゴマー合成結果		ラクチド合成結果			
	オリゴマーの 数平均分子 縮合水量 量	ラクチドの 全回収量	ラクチド組成			
			ラセミラクチド	メソラクチド	その他(水、乳酸、直鎖 鎖乳酸2量体など)	
	Mw	g	g	g	g	
実施例 3a	1600	27	76	34	27	15
実施例 3b	1000	23	60	21	18	21
実施例 3c	1800	28	45	11	13	21

【0118】

実施例 3 a では、原料に実施例 2 a で製造した乳酸を 150 g 使用した。触媒として、
 オクチル酸スズを 0.75 g 使用した。オリゴマーの合成条件は温度 130 ~ 200、
 圧力 80 ~ 10 kPa、時間 4 時間である。ラクチド合成条件は温度 210、圧力 2 k
 Pa、反応時間 1.5 時間である。オリゴマー合成工程では、回収された縮合水量は 27
 g であった。ゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により、得られたオリゴマーの
 数平均分子量を測定した結果、1600 であった。また、ラクチド合成実験により回収さ
 れたラクチドの全量は 76 g であった。核磁気共鳴分析法 (^1H -NMR) により回収さ
 れたラクチドの組成を分析した結果、ラセミラクチドを 34 g 含み、メソラクチドを 27
 g 含むことが分かった。回収されたラクチドはその他の不純物として水や乳酸、直鎖乳酸
 2 量体などを含んでいた。

【0119】

実施例 3 b では、オリゴマーの合成条件を、200 の一定温度、80 kPa の一定圧
 力、反応時間 6 時間とした。それ以外の条件は実施例 3 a と同様である。ゲル浸透クロマ
 トグラフ分析装置 (GPC) により、得られたオリゴマーの数平均分子量を測定した結果
 、1000 であり、実施例 3 a で得られたオリゴマーより小さいことが分かった。また、
 ラクチド合成実験により回収されたラクチドの全量は 60 g であり、実施例 3 a で得られ
 たラクチドより少なかった。核磁気共鳴分析法 (^1H -NMR) により回収されたラクチ
 ドの組成を分析した結果、水や乳酸、直鎖乳酸 2 量体など不純物を 21 g 含んでおり、不
 純物量は実施例 3 a で得られたラクチドより多かった。

【0120】

実施例 3 c では、ラクチドの合成条件を圧力 10 kPa とした。それ以外の条件は実施
 例 3 a と同様である。ラクチド合成実験により回収されたラクチドの全量は 45 g であり
 、実施例 3 a で得られたラクチドより少なかった。核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) に
 より回収されたラクチドの組成を分析した結果、水や乳酸、直鎖乳酸 2 量体など不純物を

21 g 含んでおり、不純物量は実施例 3 a で得られたラクチドより多かった。

【0121】

(実施例 4 : ラクチド精製工程)

(操作手順)

図 8 に本ラクチド精製工程において用いられるラクチド精製装置を示す。表 6 にラクチド精製工程の条件と結果を示す。以下に操作手順を示す。

【0122】

(1) 原料として実施例 3 a で得られたラクチドを使用する。使用した原料ラクチドは、表 6 に示すように、ラセミラクチドとメソラクチドの混合物である。また、不純物として乳酸や直鎖乳酸 2 量体を含む。

10

【0123】

(2) 原料ラクチド 100 g を容量 200 mL のガラス製ビーカー (31) に入れる。

【0124】

(3) ビーカー (31) をオイルバス (32) に浸して、ラクチドを 130 に昇温して原料を全て溶解する。ラクチド温度は温度計 T で測定する。また、昇温中ラクチドはスターラ (33) により攪拌子 (34) を回転させてよく攪拌する。

【0125】

(4) ラクチドが全て溶解したことを確認した後、オイルバス (32) の温度を 65 に設定し、約 1 時間放置する。

20

【0126】

(5) ラクチドが固相と液相に分離するので、固相のみ取り出す。取り出した固相はプロパノールで洗浄する。

【0127】

(6) プロパノールで洗浄したラクチドを再び 130 に加熱して全て溶解する。

【0128】

(7) ラクチドが全て溶解したことを確認した後、オイルバス (32) の温度を 75 に設定し、約 1 時間放置する。

【0129】

(8) ラクチドが固相と液相に分離するので、固相のみ取り出す。取り出した固相はプロパノールで洗浄する。

30

【0130】

(9) プロパノールで洗浄したラクチドを再び 130 に加熱して全て溶解する。

【0131】

(10) ラクチドが全て溶解したことを確認した後、オイルバス (32) の温度を 95 に設定し、約 1 時間放置する。

【0132】

(11) ラクチドが固相と液相に分離するので、固相のみ取り出す。取り出した固相はプロパノールで洗浄する。

【0133】

(結果)

40

表 6 に条件と結果を示す。

【0134】

【表 6】

	操作条件		結果			
	洗浄回数	保持温度	全量	ラクチド組成		
				ラセミラクチド	メソラクチド	その他(水、乳酸、直鎖乳酸2量体など)
		℃	g	g	g	g
実施例4	原料		100	45	30	20
	1回目	65	65	41	24	0
	2回目	75	35	33	2	0
	3回目	95	25	25	0	0

10

【0135】

精製に使用したラクチドは実施例3aで合成したもので、その組成はラセミラクチド45重量%、メソラクチド30重量%、その他(水、乳酸、直鎖乳酸2量体など)20重量%である。

20

【0136】

原料ラクチドを130で完全に溶解した後、65に冷却して約1時間放置し、これをプロパノールで洗浄した。1回目の溶解晶析操作で回収されたラクチドは65gであった。核磁気共鳴分光法(^1H -NMR)により回収されたラクチドの組成を分析した結果、ラセミラクチド41g、メソラクチド24g含んでいた。水や乳酸その他の直鎖乳酸2量体などはほとんど含まれていなかった。

【0137】

このラクチドを75で2回目の溶解晶析操作を行った結果で回収されたラクチドは35gであった。核磁気共鳴分光法(^1H -NMR)により回収されたラクチドの組成を分析した結果、ラセミラクチド33g、メソラクチド24g含んでいた。

30

【0138】

このラクチドを95で3回目の溶解晶析操作を行った結果で回収されたラクチドは25gであった。核磁気共鳴分光法(^1H -NMR)により回収されたラクチドの組成を分析した結果、ラセミラクチドを25g含んでおり、メソラクチドはほとんど含んでいなかった。

【0139】

(実施例5:ステレオコンプレックス型ポリ乳酸の重合工程)

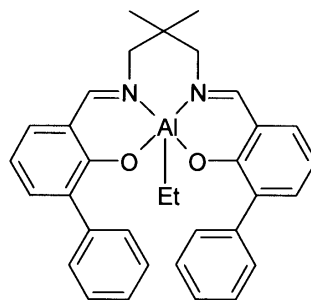
実施例5aでは、実施例4で精製したラセミラクチドを原料として使用し、また、下記のC1、C2およびC3に示される構造のサレン型アルミニウム錯体を触媒として使用した。

40

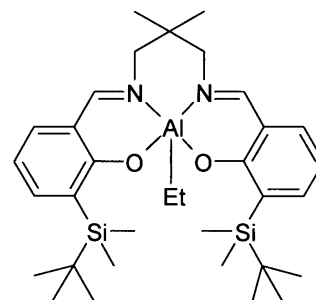
【0140】

Chemical structure of a poly(arylether)siloxane catalyst. The central aluminum atom (Al) is coordinated by an ethyl group (Et) and two nitrogen atoms of a 1,5-diaza-7-phospha-3-silobicyclo[3.3.1]non-5-ene ligand. The ligand is further substituted with two phenyl groups, each connected to a polymer chain represented by a line with cross-bars.

C1



C2



C3

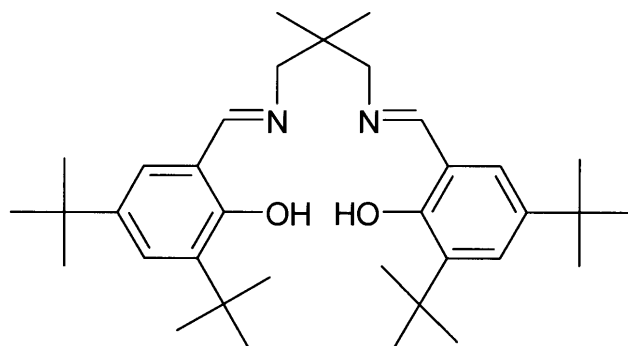
10

(触媒の調製)

【 0 1 4 2 】

【化 7】

20



L1

30

(ポリ乳酸の重合)

【 0 1 4 4 】

(結果)

40

得られたポリ乳酸のメチン基域の¹H-NMRスペクトルを図10に示す。メチン基の4重線が明確に観察される。このことから、重合されたポリ乳酸はL-乳酸のみが結合したポリマーおよびD-乳酸のみが結合したポリマーから構成され、規則正しい構造を有するステレオコンプレックス型のポリ乳酸であることが分かる。

【 0 1 4 6 】

50

表 7 に本実施例 5 a により得られたポリ乳酸の性状をまとめる。得られたポリ乳酸の重量収率は 93 重量%であった。得られたポリ乳酸の数平均分子量をゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により測定した結果、14,000 であった。得られたポリ乳酸の融点を示差走査熱量分析計 (DSC) により測定した結果、192 であった。L-乳酸のみで構成されるポリ-L-乳酸、または、D-乳酸のみで構成されるポリ-D-乳酸の融点は約 175 であることから、得られたポリ乳酸の熱安定性はより向上しているといえる。

【0147】

純粋な L ポリ乳酸と D ポリ乳酸からなるステレオコンプレックス型ポリ乳酸の融点は約 225 といわれているが、本実施例 5 a において製造したステレオコンプレックス型ポリ乳酸の融点が 225 より低い。この原因は、L ポリ乳酸分子の鎖中に少量の D 乳酸が混入して、(または、D ポリ乳酸分子の鎖中に少量の L 乳酸が混入する) その立体規則性が一部失われたために、若干融点が低下したと考えられる。

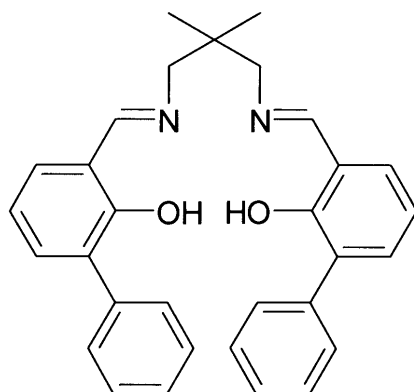
10

【0148】

実施例 5 b では触媒として化 8 の L 2 に示される配位子を使用した。また重合の反応時間は 0.4 時間である。

【0149】

【化 8】



20

L2

30

【0150】

表 7 に実施例 5 b により得られたポリ乳酸の性状をまとめる。

【0151】

得られたポリ乳酸の重量収率は 95 重量%であった。得られたポリ乳酸の数平均分子量をゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により測定した結果、10,000 であった。得られたポリ乳酸の融点を示差走査熱量分析計 (DSC) により測定した結果、171 であった。

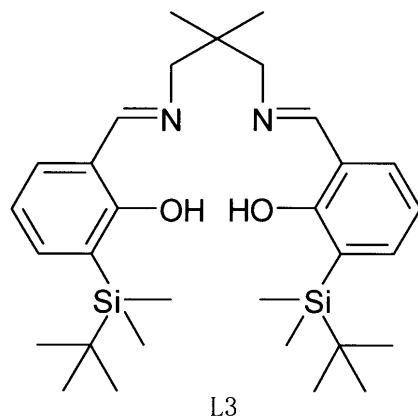
【0152】

40

実施例 5 c では触媒として化 9 の L 3 に示される配位子を使用した。触媒 C 3 と開始剤ベンジルアルコールの量は 0.25 mmol に減じて、重合の反応時間は 19 時間に増加させた。その他の条件は実施例 5 a と同様である。

【0153】

【化 9】



10

【0154】

表 7 に実施例 5 c により得られたポリ乳酸の性状をまとめる。

【0155】

得られたポリ乳酸の重量収率は 90 重量%であった。得られたポリ乳酸の数平均分子量をゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により測定した結果、23,000であった。得られたポリ乳酸の融点を示差走査熱量分析計 (DSC) により測定した結果、207 であった。

20

【0156】

実施例 5 d では、トルエン溶媒を使用しない、いわゆるバルグ重合を行った。トルエン溶媒を使用せず、触媒は化 6 の C 3 を使用し、反応温度は 130、反応時間は 0.5 時間とした。その他の条件は、実施例 5 a と同様である。

【0157】

表 7 に得られたポリ乳酸の性状をまとめる。得られたポリ乳酸の重量収率は 98 重量%であった。得られたポリ乳酸の数平均分子量をゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により測定した結果、12,000であった。得られたポリ乳酸の融点を示差走査熱量分析計 (DSC) により測定した結果、160 であった。バルグ重合法によると重合したポリ乳酸の融点が若干低下するが、反応時間が大幅に短縮できた。

30

【0158】

比較例 1 では、触媒としてアルミニウムイソプロポキシド ($Al(O-i-Pr)_3$) を使用して、重合時間を 3 時間とした。それ以外の条件は実施例 5 a と同じである。図 11 に得られたポリ乳酸のメチン基域の ^1H-NMR スペクトルを示す。メチン基の 4 重線が明確に観察されないことから、重合されたポリ乳酸は L - 乳酸および D - 乳酸のみがランダムに結合したランダム構造のポリ乳酸であると推測される。

【0159】

得られたポリ乳酸の重量収率は 88 重量%であった。得られたポリ乳酸の数平均分子量をゲル浸透クロマトグラフ分析装置 (GPC) により測定した結果、10,000であった。得られたポリ乳酸はアモルファス (ランダム構造) なポリマーであるため融点を示さなかった。

40

【0160】

【表 7】

	重合条件					ポリ乳酸の性状		
	触媒	ラクチド/触媒 mol/mol	重合溶媒	反応温度 ℃	時間 hr	収率 wt%	数平均分子 量Mn -	融点Tm ℃
実施例 5a	C1	100	トルエン	70	6.0	93	14,000	192
実施例 5b	C2	100	トルエン	70	0.4	95	10,000	171
実施例 5c	C3	50	トルエン	70	19.0	90	23,000	207
実施例 5d	C3	100	なし (バルク重合)	130	0.5	98	12,000	160
比較例 1	Al (O-i-Pr) ₃	100	トルエン	70	3.0	88	10,000	<50

10

【符号の説明】

【 0 1 6 1 】

- 1

乳酸製造工程
- 2

乳酸精製工程
- 3

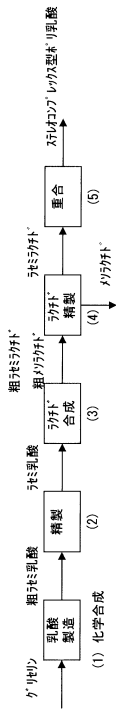
ラクチド製造工程
- 4

ラクチド精製工程
- 5

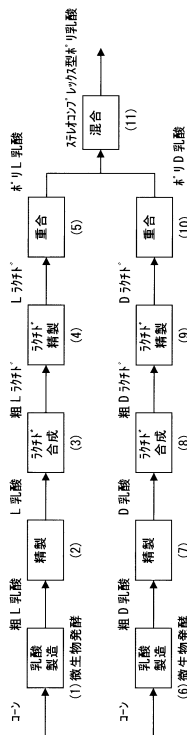
ポリ乳酸製造工程

20

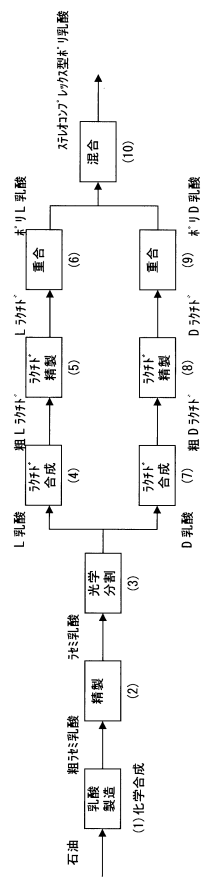
【図 1】



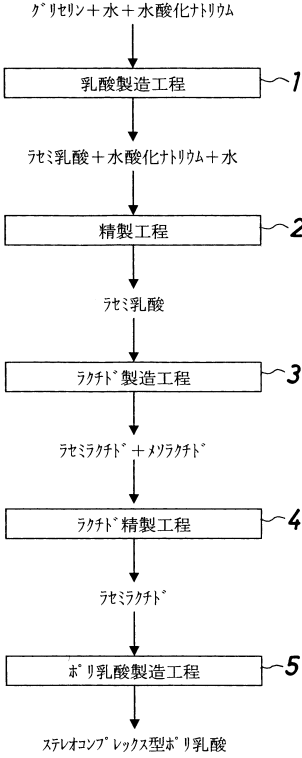
【図 2】



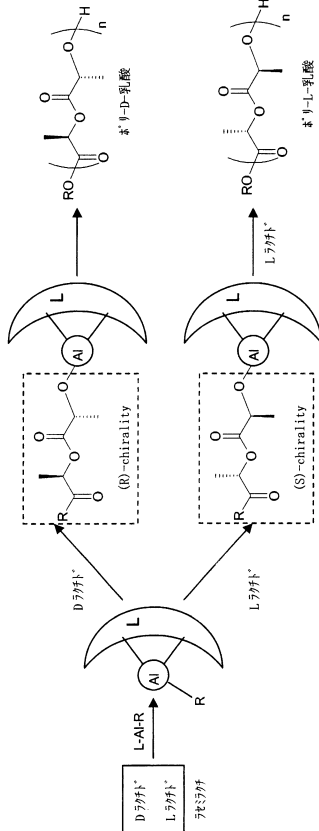
【図 3】



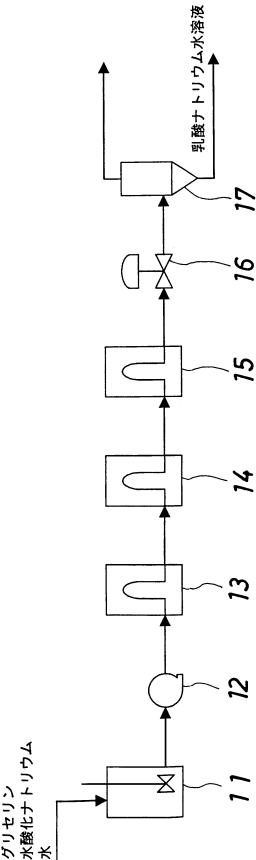
【図 4】



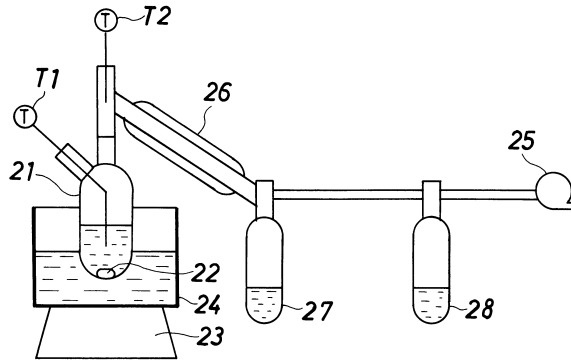
【図 5】



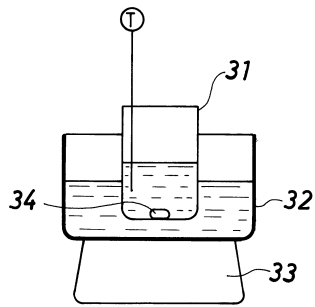
【図 6】



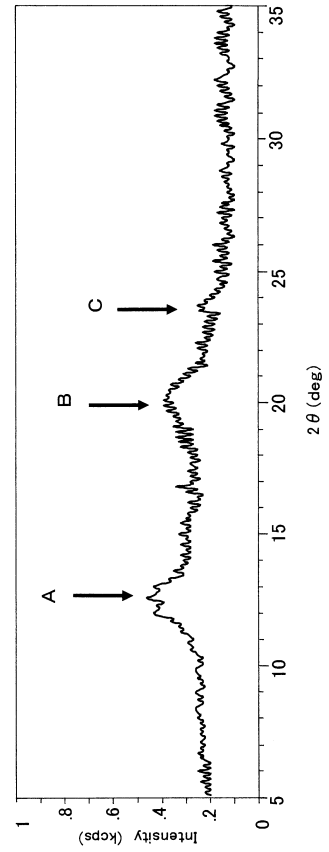
【図 7】



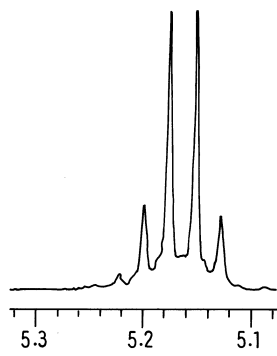
【図 8】



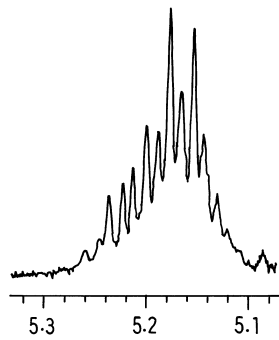
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

- (74)代理人 100106091
弁理士 松村 直都
- (72)発明者 岸田 央範
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 長谷川 剛史
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 宮口 賢司
宮城県仙台市青葉区中山7丁目2番1号 東北電力株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 守谷 武彦
宮城県仙台市青葉区中山7丁目2番1号 東北電力株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 野村 信嘉
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 小川 亮平
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 北澤 健一

- (56)参考文献 特開2003-064174(JP,A)
国際公開第2007/001043(WO,A1)
特表2006-501213(JP,A)
特表2003-518476(JP,A)
特表2003-511360(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08G 63/