

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3684711号
(P3684711)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月10日(2005.6.10)

(51) Int.C1.⁷

F 1

CO8G 63/06	CO8G 63/06	Z B P
CO8G 63/78	CO8G 63/78	Z B P
CO8K 5/20	CO8K 5/20	
CO8L 67/04	CO8L 67/04	Z B P
// CO8L 101/16	CO8L 101/16	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-265325
(22) 出願日	平成8年9月13日(1996.9.13)
(65) 公開番号	特開平10-87796
(43) 公開日	平成10年4月7日(1998.4.7)
審査請求日	平成15年9月2日(2003.9.2)

(73) 特許権者	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区霞島矢倉町13番地
(72) 発明者	池田 直紀 京都府京都市伏見区霞島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(72) 発明者	吉村 雅史 京都府京都市伏見区霞島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(72) 発明者	木村 良晴 滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1
審査官	森川 聰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂の製造方法及びその方法により得られたポリ乳酸樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

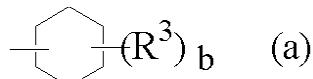
【請求項 1】

乳酸を脱水重合して、又はラクチドを開環重合してポリ乳酸を製造するにあたり、一般式(1)又は一般式(2)で表される1種又は2種以上のアミド系化合物の存在下で重合することを特徴とするポリ乳酸樹脂の製造方法。

$$R^1 - (CONH - R^2)^a \quad (1)$$

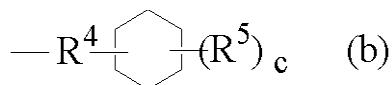
[式中、R¹は炭素数2~30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。R²は炭素数1~18のアルキル基若しくは炭素数2~18のアルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。aは2~6の整数を示す。]

【化1】



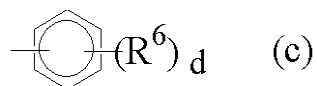
[式中、R³は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数3~18のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。bは1~5の整数を表す。]

【化2】



[式中、R⁴は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。R⁵は前記のR³と同義である。cは0～5の整数を表す。]

【化3】



10

[式中、R⁶は前記のR³と同義である。dは1～5の整数を表す。]

【化4】



[式中、R⁷は前記のR⁴と、R⁸は前記のR³と夫々同義である。eは0～5の整数を表す。]

R⁹—(NHCO—R¹⁰)_f (2)

[式中、R⁹は、炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基を表す。R¹⁰は前記のR²と同義である。fは2～6の整数を示す。]

20

]

【請求項2】

ラクチドを開環重合してポリ乳酸樹脂を製造する請求項1に記載のポリ乳酸樹脂の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は請求項2の製造方法で得られるポリ乳酸樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸樹脂の製造方法及びその方法により得られたポリ乳酸樹脂に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

ポリ乳酸は、自然環境下で分解する生分解性を有するポリマーとして、昨今注目を集めている。特に、最終的には二酸化炭素や水として自然界の物質循環の中へ組み込まれていくことから、その用途は、従来の医用材料を初め、最近では使用後に環境中へ廃棄されることが予想される汎用資材への応用展開も検討されている。

【0003】

とりわけ、その優れた生分解特性や透明性、更には他ポリマーとの相溶性が良好で改質が行い易いことに加えて、加熱操作や特定溶剤の添加により容易にモノマーにまで分解することから、モノマーリサイクルが可能な材料としても、その用途開発が非常に期待されている。

40

【0004】

ポリ乳酸の製造法としては、触媒の存在下又は無触媒下で、乳酸の環状二量体であるラクチドを原料とし、これを開環重合しポリマーを得る方法と、乳酸を直接脱水重縮合することによりポリマーを得る二通りの方法がある。

【0005】

しかし、前者のラクチドを経由するプロセスの方が、ポリマーの高分子量化がより容易であり、工業的に有利である。

【0006】

50

ところが、いずれの方法で生成したポリ乳酸においても、未反応のモノマーを含有しており、この残留モノマーがポリ乳酸の劣化の原因となる。具体的には、溶融成形時の分子量低下、強度低下を引き起こす。更には、ポリ乳酸の加水分解反応を促進する。そのため、再沈殿、溶媒抽出等の精製方法により残留モノマーの除去工程が必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明は、残存するモノマー量の少ないポリ乳酸を製造することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、結晶核剤として、特定のアミド系化合物を重合時に添加することにより所定の目的が達成されることを見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明に係るポリ乳酸の製造方法は、乳酸を脱水重合して、又はラクチドを開環重合してポリ乳酸を製造するにあたり、一般式(1)又は一般式(2)で表される1種又は2種以上のアミド系化合物の存在下で重合することを特徴とする。

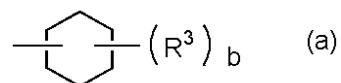
【0010】

$R^1 - (CONH - R^2)^a$ (1)

[式中、 R^1 は炭素数2~30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数1~18のアルキル基若しくは炭素数2~18のアルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。aは2~6の整数を示す。]

【0011】

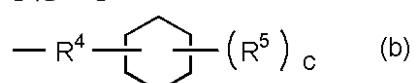
【化5】



[式中、 R^3 は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数3~18のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。bは1~5の整数を表す。]

【0012】

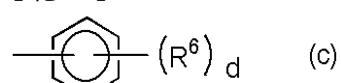
【化6】



[式中、 R^4 は炭素数1~4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R^5 は前記の R^3 と同義である。cは0~5の整数を表す。]

【0013】

【化7】



[式中、 R^6 は前記の R^3 と同義である。dは1~5の整数を表す。]

【0014】

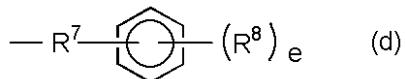
【化8】

10

20

30

40



[式中、R⁷は前記のR⁴と、R⁸は前記のR³と夫々同義である。eは0～5の整数を表す。]

【0015】



[式中、R⁹は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基を表す。R¹⁰は前記のR²と同義である。fは2～6の整数を示す。]

【0016】

10

【発明の実施の形態】

本発明に使用する乳酸は、D-乳酸、L-乳酸及びそれらの混合物が使用できる。当該乳酸には、得られるポリマーの結晶性が損なわれない限りDL-乳酸を併用することができる（併用されるDL-乳酸の併用最大量としては、20重量%が挙げられる）。

【0017】

更に、本発明に使用するラクチドは、D-ラクチド、L-ラクチド及びそれらの混合物が使用できる。

【0018】

一般式(1)で示されるポリカルボン酸系アミド化合物は、一般式(1a)で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそれらの無水物と一般式(1b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

20

【0019】



[式中、R¹¹は前記のR¹と、gは前記のaと夫々同義である。]

【0020】



[式中、R¹²は前記のR²と同義である。]

【0021】

脂肪族ポリカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブantanテトラカルボン酸（特に1,2,3,4-ブantanテトラカルボン酸。）、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコ-ルビス(-アミノエチルエ-テル)N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール-N,N,N',N'-四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

30

【0022】

脂環族ポリカルボン酸としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブantanテトラカルボン酸、シクロペンantanテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ビシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5,6,9

40

50

, 10 - テトラカルボキシトリシクロ [6 . 2 . 2 . 0^{2,7}] ドデカ - 2 , 11 - ジエン及びその低級アルキル置換体（例えば3位、8位、11位又は12位のメチル置換体）、1 , 2 - シクロヘキサンジアミン四酢酸、2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1 , 2 , 3 - トリカルボン酸、3 , 5 , 6 - トリカルボキシノルボネン - 2 - 酢酸、チオビス（ノルボネン - 2 , 3 - ジカルボン酸）、ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタン - 3 , 4 , 7 , 8 - テトラカルボン酸、1 , 1 ' - ビシクロプロパン - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラカルボン酸、1 , 2 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ジカルボキシシクロブチル) エタン、ピラジン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸、トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0^{2,5}] デカン - 9 - エン - 3 , 4 , 7 , 8 - テトラカルボン酸、3 , 4 - ジカルボキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸及びその低級アルキル置換体（例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体）、2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 12 , 13 - オクタヒドロフェナントレン - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラカルボン酸等が例示される。
10

【0023】

芳香族ポリカルボン酸としては、p - フェニレン二酢酸、p - フェニレンジエタン酸、フタル酸、4 - tert - ブチルフタル酸、イソフタル酸、5 - tert - ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1 , 8 - ナフタル酸、1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3 , 3 ' - ピフェニルジカルボン酸、4 , 4 ' - ピフェニルジカルボン酸、4 , 4 ' - ピナフチルジカルボン酸、ビス (3 - カルボキシフェニル) メタン、ビス (4 - カルボキシフェニル) メタン、2 , 2 - ビス (3 - カルボキシフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (4 - カルボキシフェニル) プロパン、3 , 3 ' - スルホニルジ安息香酸、4 , 4 ' - スルホニルジ安息香酸、3 , 3 ' - オキシジ安息香酸、4 , 4 ' - オキシジ安息香酸、3 , 3 ' - カルボニルジ安息香酸、4 , 4 ' - カルボニルジ安息香酸、3 , 3 ' - チオジ安息香酸、4 , 4 ' - チオジ安息香酸、4 , 4 ' - (p - フェニレンジオキシ) ジ安息香酸、4 , 4 ' - イソフタロイルジ安息香酸、4 , 4 ' - テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルфонテトラカルボン酸（特に3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ジフェニルスルфонテトラカルボン酸）、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4 , 4 ' - ジナフタル酸、ベンジジン - 3 , 3 ' - ジカルボキシル - N , N ' - 四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、エチレングリコール - トリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリン - トリメリット酸トリエステル等が例示される。
20

【0024】

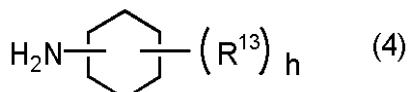
脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n - ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n - アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。
30

【0025】

脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロブチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式 (4) 又は一般式 (5) で表される化合物が挙げられる。
40

【0026】

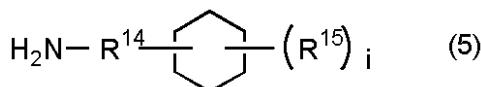
【化9】



[式中、R^{1~3}は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシ基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。hは1~5の整数を表す。]

【0027】

【化10】



10

[式中、R^{1~4}は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R^{1~5}は前記のR^{1~3}と同義である。iは0~5の整数を表す。]

【0028】

一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン、トリプロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0029】

一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、-シクロヘキシルエチルアミン、-シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、-シクロヘキシルプロピルアミン、-シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

【0030】

20

30

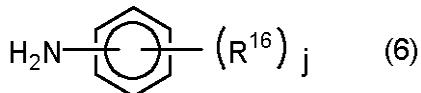
40

50

芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【0031】

【化11】

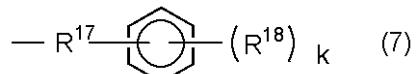


[式中、 R^{1-6} は前記の R^{1-3} と同義である。 \underline{j} は1~5の整数を表す。]

【0032】

10

【化12】



[式中、 R^{1-7} は前記の R^{1-4} と、 R^{1-8} は前記の R^{1-3} と夫々同義である。 \underline{k} は0~5の整数を表す。]

【0033】

一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、アミノスチレン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン、トリプロモアニリン等が例示される。

【0034】

30

一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、-フェニルエチルアミン、-フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、-フェニルプロピルアミン、-フェニルプロピルアミン、-フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

【0035】

一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)で表される脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

40

【0036】



[式中、 R^{1-9} は前記の R^9 と、 $\underline{1}$ はfと夫々同義である。]

【0037】



[式中、 R^{2-0} は前記の R^{1-0} と同義である。]

【0038】

脂環族ポリアミンとしては、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロ

50

ヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2,4,6-トリアミノピリミジン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4,5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0039】

芳香族ポリアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレン、2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、9,10-ジアミノフェナ NSレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンジ-o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、4,4'-ジアミノスチルベン、3,4'-ジアミノ-2,2-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、o-トリジンスルホン、2,7-ジアミノフルオレン、3,7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、パラローズアニリン、2,4,6-トリアミノフェノール、3,3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等が例示される。

【0040】

脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペントデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレイン酸、ピバリン酸等が例示れる。

【0041】

脂環族モノカルボン酸としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペタンカルボン酸、シクロペントンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロペタンカルボン酸、フェニルシクロペタンカルボン酸、ブチルシクロヘキセンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

10

20

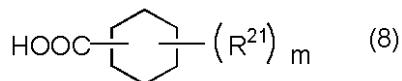
30

40

50

【0042】

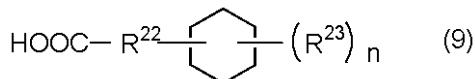
【化13】



[式中、R²⁻¹は前記のR¹⁻³と同義である。mは1~5の整数を表す。]

【0043】

【化14】



10

[式中、R²⁻²は前記のR¹⁻⁴と、R²⁻³は前記のR¹⁻³と夫々同義である。nは0~5の整数を表す。]

【0044】

一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、ブロモシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、メトキシシクロヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

20

【0045】

一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。

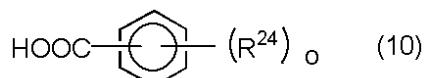
【0046】

芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフト酸、2-ナフト酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

30

【0047】

【化15】



[式中、R²⁻⁴は前記のR¹⁻³と同義である。oは1~5の整数を表す。]

【0048】

【化16】

40



[式中、R²⁻⁵は前記のR¹⁻⁴と、R²⁻⁶は前記のR¹⁻³と夫々同義である。pは0~5の整数を表す。]

【0049】

一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-tert-

50

ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸等が例示される。

【0050】

一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

【0051】

本発明に係るアミド系化合物の中でも、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシリアミド、トリメシン酸トリ(t-ブチルアミド)、1,4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジアリド、アジピン酸ジアリド等の化合物が特に推奨される。

【0052】

アミド系化合物の添加量は、原料である乳酸又はラクチドに対して0.01~5重量%が例示され、好ましくは0.05~1重量%が挙げられる。

【0053】

重合反応は、触媒存在下又は無触媒下にて反応を行うことができる。触媒を使用する場合、その触媒としては、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、テトライソプロピルチタネート等のチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物、三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物等、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等いずれも乳酸の重合に従来公知の触媒が挙げられる。また、添加する触媒量によって、最終ポリマーの分子量を調整することもできる。一般的に、触媒量が少ないほど反応速度は遅くなるが、分子量は高くなる。

【0054】

触媒を使用する場合の使用量としては、原料である乳酸又はラクチドに対して0.001~0.5重量%が例示され、好ましくは0.1~0.3重量%が挙げられる。

【0055】

重合時の加熱温度としては、90~180が好ましく、130~160が更に好ましい。加熱温度が低すぎると反応が進行しにくく、高すぎると解重合が起こり易くオリゴマー又はラクチドの生成反応が促進されるので好ましくない。

【0056】

重合反応は、通常2~20時間加熱重合する。反応は窒素など不活性ガス雰囲気または気流中にて行うのが好ましい。

【0057】

更に、ポリ乳酸を製造する際、乳酸又はラクチドと、他の環状モノマーとの共重合も可能である。共重合に用いる環状モノマーとしては、グリコリド、D-ブロピオラクトン、D-L-ブチロラクトン、L-D-ブチロラクトン、D,L-D-ブチロラクトン、D-ブチロラクトン、D-バレロラクトン、D-カブロラクトン等が例示される。

【0058】

この重合挙動は、結晶核剤の添加による結晶成長に伴って結晶領域から排除された残留モノマー及び触媒が、非晶領域に濃縮され、重合平衡がポリマー側に有利に進行したため、残留ラクチドが消滅したと考えられる。

【0059】

本発明に係るポリ乳酸樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、着色剤、滑剤、無機粒子、帯電防止剤、離型剤等の公知の添加剤の1種若しくは2種以上を配合してもよい。配合量は、所定の効果を奏する限り特に限定されるものではない。

【0060】

かくして得られるポリ乳酸樹脂は、縫合糸、組織再生用足場、支持材料等の医療材料、ドラッグデリバリーシステム(DDS)用のマトリックス、化粧品、食品、日用品、雑貨等の容器又は文房具(ボールペン、シャーペンの軸及びケース等)等の用途に使用される。

【0061】

【実施例】

以下、実施例を掲げて本発明を詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものでは

10

20

30

40

50

ない。

【0062】

残留モノマーは、経時的に反応液の¹H-NMRを測定することにより定量した。

【0063】

数平均分子量は、生成ポリ乳酸をGPC分析することにより測定した。

【0064】

実施例1

L-ラクチド(Purac製)300gに触媒(オクチル酸スズ)を0.2重量%添加し、500ml容ガラス製セパラブルフラスコに入れた。N₂置換を行った後、120にて融解混合した。その後、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシリルアミドを、原料に対し、0.1重量%添加し、150に加熱した。その後、143～150の温度範囲で10時間重合反応を行いポリ乳酸を得た。経時的に¹H-NMRによりモノマー比を測定したところ、反応開始後5時間でモノマー残留量が認められなくなった。更に、反応終了後、ポリ乳酸の数平均分子量をGPCにて測定した。その結果、数平均分子量は、172000であった。

【0065】

実施例2

アミド系化合物として、トリメシン酸トリ(t-ブチルアミド)を0.5重量%を用いた他は実施例1と同様の方法によりポリ乳酸を得た。経時的に¹H-NMRによりモノマー比を測定したところ、反応開始後3時間でモノマー残留量が認められなくなった。更に、反応終了後、ポリ乳酸の数平均分子量をGPCにて測定した。その結果、数平均分子量は、166000であった。

【0066】

実施例3

アミド系化合物として、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアニリドを0.5重量%を用いた他は実施例1と同様の方法によりポリ乳酸を得た。経時的に¹H-NMRによりモノマー比を測定したところ、反応開始後4時間でモノマー残留量が認められなくなった。更に、反応終了後、ポリ乳酸の数平均分子量をGPCにて測定した。その結果、数平均分子量は、165000であった。

【0067】

実施例4

アミド系化合物として、アジピン酸ジアニリドを0.3重量%を用いた他は実施例1と同様の方法によりポリ乳酸を得た。経時的に¹H-NMRによりモノマー比を測定したところ、反応開始後7時間でモノマー残留量が認められなくなった。更に、反応終了後、ポリ乳酸の数平均分子量をGPCにて測定した。その結果、数平均分子量は、158000であった。

【0068】

比較例1

アミド系化合物を添加しない他は実施例1と同様の方法によりポリ乳酸を得た。経時的に¹H-NMRによりモノマー比を測定したところ、反応開始後3時間でモノマー残留量は5重量%まで低下したが、その後、平衡状態となり、10時間経過後も残留量は5重量%のままであった。更に、このものの数平均分子量は、113000であった。

【0069】

【発明の効果】

本発明に係るポリ乳酸樹脂の製造方法は、従来のアミド系化合物を添加しない製造方法に比して残存モノマーの含有量が極端に少ない。その結果得られるポリ乳酸樹脂は、平均分子量が高く、溶融成形時の分子量低下及び強度低下が起こらない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-087975(JP,A)
特開平08-157640(JP,A)
特開平08-193123(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 63/00- 63/91
C08L 67/04