

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97104937

※申請日期：97年02月05日

※IPC分類：

C08J 3/20 (2006.01)

C08H 5/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 聚乳酸之製造方法
(英)

二、申請人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 帝人股份有限公司
(英) TEIJIN LIMITED

代表人：(中) 1. 長島徹
(英) 1. NAGASHIMA, TORU

地址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番七號
(英) 6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0054 JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓名：(中) 國立大學法人京都工藝纖維大學
(英) KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

代表人：(中) 1. 江島義道
(英)

地址：(中) 日本國京都府京都市左京區松崎橋上町一番地
(英) 1, Matsugasaki Hashikamicho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, KYOTO 606-8585 JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

3. 姓名：(中) 武藏野化學研究所股份有限公司
(英) MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.

代表人：(中) 1. 濱野一衛
(英)

地址：(中) 日本國東京都中央區京橋一丁目一番一號
(英) 1-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku, TOKYO 104-0031 JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

4. 姓名：(中) 睦得陸股份有限公司
(英) MUTUAL CORPORATION

代表人：(中) 1. 十河和明

(英)
 地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區南久寶寺町二丁目一番二號 竹田大樓
 二〇一
 (英) Takeda Building 201, 1-2, Minamikyuhojimachi 2-chome, Chuo-
 ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0058 JAPAN
 國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 豐原清綱
 (英) TOYOHARA, KIYOTSUNA
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 池龜綠
 (英) IKEGAME, MIDORI
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山根秀樹
 (英) YAMANE, HIDEKI
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 木村良晴
 (英) KIMURA, YOSHIHARU
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 政木大典
 (英) MASAKI, DAISUKE
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 唐振
 (英) TO, SHIN
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/02/09 ; 2007-030114 有主張優先權

(英)
地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區南久寶寺町二丁目一番二號 竹田大樓
二〇一
(英) Takeda Building 201, 1-2, Minamikyuhojimachi 2-chome, Chuo-
ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0058 JAPAN
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 豐原清綱
(英) TOYOHARA, KIYOTSUNA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 池龜綠
(英) IKEGAME, MIDORI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山根秀樹
(英) YAMANE, HIDEKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 木村良晴
(英) KIMURA, YOSHIHARU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 政木大典
(英) MASAKI, DAISUKE
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 唐振
(英) TO, SHIN
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/02/09 ; 2007-030114 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚乳酸之製造方法。更詳細而言之，係關於一種含有立體絡合物結晶的聚乳酸之製造方法。

【先前技術】

來自石油之塑膠大部份係輕而強韌且耐久性優異，可容易且任意成形，故可被大量生產，維持涉及多方面我們的生活。然而，此等塑膠於環境中被廢棄時，不容易被分解而累積。又，焚毀時，釋放出大量之二氧化碳，加快地球暖化。

有鑑於現狀，經由脫石油原料所組成之樹脂或是經由微生物被分解之生物分解塑膠開始盛大地被研究。現在、被檢討之大部份的生物分解塑膠係具有脂肪族羧酸酯單位，藉由微生物易於被分解。反之，熱安定性缺乏、熔融紡絲、射出成形、熔融製膜等之高溫下進行被曝曬之成形步驟時，分子量降低或嚴重色相不佳。

其中，聚乳酸係耐熱性優異、取得色相、機械強度之平衡的塑膠，但是與聚對苯二甲酸乙二醇酯與聚對苯二甲酸丁二醇酯代表之石油化學系聚酯比較下，則耐熱性為低，例如為織物時，有無法以熨斗整燙之課題。

所以，應該克服該等現狀，開始檢討關於聚乳酸之耐熱性提升。其中之一係可舉例如立體絡合物聚乳酸。立體

絡合物聚乳酸係表示含有立體絡合物結晶之聚乳酸，比由一般的均質（homo）結晶組成之聚乳酸高 30℃ 至 50℃ 之熔點。

然而，立體絡合物結晶並不常表現，特別是倒不如於高分子領域往往表現均質結晶。又，即使僅由立體絡合物結晶組成之聚乳酸，再熔融之後，進行結晶化時，混合均質結晶。應儘量改善該等現象，對於使僅立體絡合物結晶成長之結晶核劑進行研究。

例如，於專利文獻 1 中指示，將重量平均分子量（以下，稱爲 Mw）約 12 萬之聚-L 乳酸與聚-D 乳酸與之氫仿/六氟-2-丙醇溶液，於草酸醯胺衍生物之存在下混合製得之混合物係於 DSC 測定之結果中顯示僅由立體絡合物結晶組成之聚乳酸。

又，於專利文獻 2 中被指示，使用芳香族脲系化合物，則製得僅由立體絡合物結晶組成之聚乳酸。

然而，使用此等之方法製造立體絡合物聚乳酸時，欲使用大量之含鹵系有機溶劑，回收之步驟爲必要，環境負荷亦顯著。又，應盡量迴避此經由熔融混練立體絡合物聚乳酸調製時，草酸醯胺衍生物與芳香族脲系化合物係含氮化合物，故產生分子量降低之問題，不易製得 Mw 爲 15 萬以上之立體絡合物聚乳酸。

又，專利文獻 3 中被指示出 Mw 爲未達 10 萬之鏈長比較短之聚-L-乳酸與聚-D-乳酸所組成之多段式共聚物（multiblock copolymer）之製造方法，該共聚物係含有

僅立體絡合物結晶之聚乳酸。然而，每增加該共聚合物之嵌段（block）數，一定要再實施沈澱，故不適合工業生產。

如以上所述，製造 M_w 超過 10 萬、即使反覆熔融與結晶化，僅立體絡合物結晶成長之聚乳酸的方法為未知。

（專利文獻 1）特開 2005-255806 號公報

（專利文獻 2）特開 2005-187630 號公報

（專利文獻 3）特開 2002-356543 號公報

【發明內容】

本發明之目的係提供一種具有重量平均分子量（ M_w ）超過 10 萬之高的分子量，且即使反覆熔融與結晶化，僅立體絡合物結晶成長之聚乳酸。

本發明者們係將聚-L 乳酸及聚-D 乳酸於兩者之熔點以上之溫度一邊剪切一邊混練，則發現聚乳酸經由結晶化成為固體狀。又，發現將該固體狀之聚乳酸再度熔融混練，則立體絡合物結晶之含有率極為高，且即使反覆熔融與結晶化，立體絡合物結晶之含有率不易降低，可製得聚乳酸，以完成本發明。

即，本發明係一種聚乳酸之製造方法，其特徵為含有（i）將聚-L 乳酸與聚-D 乳酸於 $160 \sim 225^\circ\text{C}$ 之溫度混練，經結晶化製得固體的步驟（i）及（ii）將製得之固體熔融混練之步驟（ii）。

又，本發明係包含以該方法所製造之聚乳酸。又，本

發明係包含該聚乳酸所組成之纖維、薄膜等之成形品。

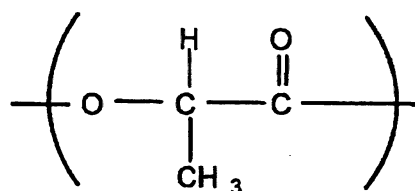
用以實施本發明之最佳形態

以下，詳細地說明本發明。

(聚乳酸之製造方法)

(聚-L 乳酸、聚-D 乳酸)

本發明使用之聚-L 乳酸(以下，稱為 PLLA)及聚-D 乳酸(以下，稱為 PDLA)係實質上由下述式所表示之 L-乳酸單位(D-乳酸)成爲。



PLLA 例如含有較佳爲 90~100 莫耳%，更佳爲 95~100 莫耳%，最佳爲 98~100 莫耳%之 L-乳酸。作爲其他之單位例如 D-乳酸單位、乳酸以外之單位。D-乳酸單位、乳酸以外之單位的含有量，較佳爲 0~10 莫耳%，更佳爲 0~5 莫耳%，最佳爲 0~2 莫耳%

PDLA 係含有較佳爲 90~100 莫耳%，更佳爲 95~100 莫耳%，最佳爲 98~100 莫耳%之 D-乳酸單位。作爲其他之單位例如 L-乳酸單位、乳酸以外之單位。L-乳酸單位、乳酸以外之單位的含有量係 0~10 莫耳%，較佳爲 0~5 莫耳%，更佳爲 0~2 莫耳%。

作爲乳酸以外之單位係揭示具有來自可形成 2 個以上

之酯鍵的官能基之二羧酸、多元醇、羥基羧酸、內酯等及來自此等之各種構成成份所組成之各種聚酯、各種聚醚、各種聚碳酸酯等之單位。

作為二羧酸例如琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸等。多元醇係可舉例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、甘油、山梨糖醇、新戊醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等之脂肪多元醇等或是於雙酚中加成環氧乙烷等之芳香族多元醇等。羥基羧酸係可舉例如甘醇酸、羥基丁酸等。內酯例如乙交酯、 ϵ -己內酯乙交酯、 ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 δ -丁內酯、 β -或是 γ -丁內酯、新戊內酯、 δ -戊內酯等。

PLLA 或是 PDLA 之共同重量平均分子量 (Mw)，較佳為 10 萬 ~ 50 萬、更佳為 10 萬 ~ 35 萬。

PLLA 及 PDLA 係可使用公知之方法製造。例如，於金屬觸媒之存在下，可加熱經開環聚合製造 L-或是 D-丙交酯。又，將含有金屬觸媒之低分子量之聚乳酸經結晶化後，於減壓或是惰性氣體氣流下，可加熱經固相聚合製造。再者，於有機溶劑之存在/非存在下，可使用將乳酸以脫水縮合之直接聚合法製造。聚合反應係可使用以往公知之反應器實施，例如可將 Helical Ribbon、附有高黏度攪拌翼之直型反應器單獨或是並列使用。

於此，作為可使用之金屬觸媒係含有選自鹼土類金屬、稀土類金屬、第三週期之過渡金屬、鋁、鎳、錫及銻

所成群中選出之至少一種之金屬元素的化合物。鹼土類金屬例如鎂、鈣、鋇等。稀土類金屬例如釷、釷、鐳、鈾等。第三週期之過渡金屬例如鐵、鈷、鎳、鋅、鈦。錫化合物例如辛酸錫、氯化錫、錫之烷氧基金屬、乙氧基錫、丁氧基錫。金屬觸媒係可添加於作為此等之金屬的羧酸鹽、金屬烷氧化物、芳基氧化物或是 β -二酮之烯醇化物等之組成物。考慮到聚合活性與色相時，辛酸錫、四異丙氧基鈦、三異丙氧基鋁為特別佳。

又，聚合起始劑係可使用乙醇。關於作為乙醇係不阻礙聚乳酸之聚合且不揮發性為佳，例如可適合使用癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇等。

固相聚合法係依據前述之開環聚合法與乳酸之直接聚合法製得之較低分子量之乳酸聚酯作為預具體使用。預聚體係於該玻璃轉移溫度（ T_g ）以上、未達熔點（ T_m ）之溫度範圍預先經結晶化，但是由融著防止的觀點而言為較佳的形態。經結晶化之預具體係被填充於固定之直立型反應容器或是轉鼓機與電爐之這般的容器本身旋轉之反應容器中，於預聚體之玻璃轉移溫度（ T_g ）以上、未達熔點（ T_m ）之溫度範圍被加熱。聚合溫度係伴隨聚合之進行，即使階段性昇溫亦無任何問題。又，以有效率地除去固相聚合中生成之水的目的，亦適合合併使用將前述反應器之內部減壓者與使已加熱之惰性氣體氣流流通之方法。

本發明中，除去原料中之 PLLA 及 PDLA 所包含之剩餘的丙交酯為佳。剩餘的丙交酯之除去係可經由藉由有機

溶劑之洗淨等之操作進行，但是因為操作之簡易性，將反應性內經由減壓進行為佳。

又，本發明中，減低、除去原料中之 PLLA 及 PDLA 中之觸媒成份為佳。作為減低除去觸媒成份之方法，首先將聚合觸媒之添加的量變少之外，可經由與酸性之洗淨液接觸，使用洗淨除去之方法等。作為洗淨液可使用例如含有鹽酸之丙酮水溶液等。減低後所包含之觸媒成份的量例如使用錫觸媒時，以錫之量未達 1ppm 為佳。

因此，本發明中，使用已洗淨之聚-L 乳酸及聚 D- 乳酸為佳。

本發明使用之 PLLA 及 PDLA 含有使觸媒失活之成份，但是使樹脂之性能、品質安定為佳。作為失活劑可適合使用磷酸系化合物、亞磷酸系化合物、次亞磷酸系化合物、縮合磷酸類、縮合亞磷酸類、有機螯合化合物、烷基磷酸酯類等。

PLLA 及 PDLA 係可以碎片狀、粉體狀、薄片、塊狀使用之外，可提供於熔融狀態之下一個步驟。又，此時，PLLA 及 PDLA 之水分率盡可能減低，但是可減低加工中之分子量低下為佳。水分率，較佳為 200ppm 以下，更佳為 100ppm 以下。

(第 1 步驟)

本發明之製造方法係含有將 PLLA 與 PDLA 一邊剪切一邊混練之步驟 (i) (以下，稱為第 1 步驟) 與將已製

得之結晶化的固體混練熔融之步驟 (ii) (以下，稱為第 2 步驟)。

第 1 步驟係將 PLLA 與 PDLA 以特定之溫度混練，經結晶化製得固體的步驟。混練溫度係 PLLA 與 PDLA 進行熔融，則同時於混練中產生結晶之溫度。因此，混練溫度係 160 ~ 225 °C，較佳為 175 ~ 210 °C，更佳為 185 ~ 200 °C。

混練係對於樹脂成份以剪切之條件進行為佳。混練係可藉由雙螺桿擠壓機與各種之捏合機等進行。PLLA 與 PDLA 之混練的初期於已熔融之狀態，但是藉由混練經由產生之剪切形成高熔點之立體絡合物結晶為粉體狀之固體。

由此製得之固體狀的中間混合物加工為粉體狀、薄片狀、粉碎之碎片狀等之形狀或是可以已製得之固定狀態提供於第 2 步驟。

(第 2 步驟)

第 2 步驟係將已製得之固體，再次熔融混練之步驟。第 2 步驟係將第 1 步驟製得之中間混合物藉由熔融混練可製得立體絡合物結晶之含有率高的聚乳酸。

熔融混練係可藉由 1 螺桿擠壓機、2 螺桿擠壓機、各種之捏合機、附有攪拌翼之反應器、水平式反應器等進行。熔融混練之溫度係比中間混合物之熔點為高的溫度，較佳為 5 °C 以上之高的溫度，更佳為 10 ~ 30 °C 高的溫度。

即，混練溫度，較佳為 230～270℃，更佳為 235～250℃。熔融混練係於惰性氣氛下或是減壓下進行為佳。若為該氣氛，則抑制樹脂之劣化，可使品質安定。

熔融混練係於酯交換觸媒之存在下進行為佳。作為酯交換觸媒例如鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物、錫化合物、鋅化合物、鈦化合物等。

鹼金屬化合物例如鋰化合物、鈉化合物、鉀化合物。鹼土類金屬化合物例如鎂化合物、鈣化合物。錫化合物係例如辛酸錫、氯化錫、錫烷氧基金屬、乙氧基錫、甲氧基錫、氧化錫。其中，鈣化合物，特別是碳酸鈣為佳。

本發明中 PLLA 與 PDLA 之製造中使用之錫化合物等之金屬觸媒與酯交換觸媒係具有重覆者。因此，本發明中酯交換觸媒為鹼土類金屬化合物、錫化合物或是此等之混合物為佳。

此等之酯交換觸媒係使用盡可能之微粒化者為佳。又，特別是含有失活劑之 PLLA 與 PDLA 作為原料時，使酯交換觸媒共存為極佳。酯交換觸媒之量係對於 PLLA 及 PDLA 之合計 100 重量份而言，較佳為 0.000001～0.005 重量份，更佳為 0.000005～0.001 重量份。

(聚乳酸)

依據本發明之製造方法製得之聚乳酸的重量平均分子量 (Mw)，較佳為 10 萬以上未達 30 萬，更佳為 18 萬以上未達 25 萬。又，聚乳酸所包含之 PLLA 及 PDLA 之

Mw，較佳為 10 萬以上未達 50 萬，更佳為 12 萬以上未達 25 萬。聚乳酸之 Mw 未達上述範圍時，聚乳酸無法為充分機械強度，且為範圍以上時，熔融黏度極端地上昇，所謂成形加工與熔融紡絲之加工步驟不易。重量平均分子量 (Mw) 係於溶離液中使用氯仿，藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 測定，換算標準聚苯乙烯的重量平均分子量值。

依據本發明製得之聚乳酸係形成立體絡合物結晶。聚乳酸中之下述式所表示之立體絡合物結晶含有率 (Rs)，較佳為 95 ~ 100%，更佳為 98 ~ 100%，最佳為 99 ~ 100%，特別佳 100%。

$$R_s = \{ \Delta H_b / (\Delta H_a + \Delta H_b) \} \times 100 (\%)$$

式中、 ΔH_a 與 ΔH_b 係表示藉由樣本之示差掃描熱量分析儀 (DSC) 之測定中，於昇溫過程中 150°C 以上未達 190°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 (ΔH_a) 與 190°C 以上未達 250°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 (ΔH_b)。於此，樣本係使用由室溫至立體絡合物結晶之熔點以上為止昇溫後，急冷且非結晶化之樣本。且昇溫速度以 20°C / 分進行。

依據本發明製得之聚乳酸的熔點，較佳為 190 ~ 250°C，更佳為 200 ~ 220°C。150°C 以上未達 190°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 (ΔH_a)，較佳為 0 ~ 10 J/g，更佳為 0 ~ 5 J/g，最佳為 0 ~ 2.5 J/g。又，190°C 以上未達 250°C 所

表現之結晶熔點的溶解焓 (ΔH_b)，較佳為 20 J/g 以上，更佳為 30 J/g 以上，最佳為 40 J/g 以上。

聚乳酸欲表示為優異之耐熱性，立體絡合物結晶含有率、結晶熔點、溶解焓為上述數值範圍為佳。

聚乳酸中 L 乳酸與 D 乳酸之莫耳比 (L/D)，較佳為 30/70 ~ 70/30，更佳為 40/60 ~ 60/40。L/D 未達上述範圍或光學純度偏離以上時，聚乳酸之結晶化度顯著降低為不佳。

依據本發明製得之聚乳酸係於 DSC 中，即使反覆三次以上由 20°C ~ 250°C 之昇溫過程與 250°C ~ 20°C 之冷卻過程所組成之程式，於昇溫過程中所觀測之結晶熔點為 190°C 以上未達 250°C。即，意指即使反覆熔融與結晶化，立體絡合物結晶成長。

依據本發明製得之聚乳酸係於不損害本發明之目的的範圍內，可含有依據所期望之一般的添加劑，例如，可塑劑、氧化防止劑、光安定劑、紫外線吸收劑、熱安定劑、滑劑、脫模劑、各種填充料、防靜電劑、難燃劑、發泡劑、充填劑、抗菌、防霉劑、核形成劑、染料、含顏料之著色劑等、相溶化劑等。

< 成形品 >

使用依據本發明製得之聚乳酸，可製得射出成形品、擠壓成形品、真空壓空成形品、吹模成形品、薄膜、薄片不織布、纖維、布、其他之材料與之複合體、農業用材

料、漁業用材料、土木・建築用材料、文具、醫療用品或是其他之成形品，而成形係藉由常法可進行。

【實施方式】

以下，依據實施例更具體說明本發明。但是，本發明係依據以下之實施例並不特別限定此等。實施例中組成物之物性係使用以下之方法測定。

(1) 重量平均分子量 (M_w)

重量平均分子量 (M_w) 係使用 shodex 製作 GPC-11，使試料 50 mg 溶解於 5mL 之氯仿，以 40°C 之氯仿展開。重量平均分子量 (M_w) 係算出聚苯乙烯換算值。

(2) DSC 之反覆三次測定

將試料片 5mg 放入專用鋁盤，使用美國熱分析儀器公司 (TA instruments) 製作之示差掃描熱量分析儀 (DSC2920) 進行測定。測定條件如下所述，結晶熔解焓係依據 DSC 圖表表現之結晶熔解峰與基線被包圍之領域面積算出。

(a) 以 20°C /分昇溫為 20~250°C

(b) 到達 250°C 後，使用乾冰，冷卻至 20°C

(c) 將該 (a) 及 (b) 之反覆實施 3 次

(3) 結晶熔點 (T_m)、立體絡合物結晶含有率 (R_s)

結晶熔點（ T_m ）係對於樣本進行 DSC 進行測定以求得。立體絡合物結晶含有率（ R_s ）係對於樣本進行 DSC 進行測定，由 150°C 以上未達 190°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 ΔH_a 與 190°C 以上未達 250°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 ΔH_b ，以下述式算出。於此，樣本係使用由室溫至立體絡合物結晶之熔點以上為止昇溫後，急冷且非結晶化之樣本。且昇溫速度以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行。

$$R_s = \{ \Delta H_b / (\Delta H_a + \Delta H_b) \} \times 100(\%)$$

(4) L 乳酸與 D 乳酸之比（L/D）之測定

L/D 係使用於 25°C 、氯仿/六氟-2-丙醇之 95/5（v/v）溶液中已測定之比旋光度 $[\alpha]$ ，依據下式求得。

$$L/D = ([\alpha] / 320 + 0.5 / (0.5 + [\alpha] / (-320)))$$

[式中 320 係純粹的 L 乳酸之比旋光度、-320 係純粹的 D 乳酸之比旋光度]

(5) 拉伸強度、彈性模數、伸度

製得之纖維的力學物性係使用（股份有限公司）A & D 公司製作 TENSILON（商品名）拉伸試驗機（RTC-1225A），以標線間距離為 20cm，拉伸速度為 100cm/分之條件下測定。

製造例 1 PLLA-1 之製造

對於 L 丙交酯（股份有限公司武藏野化學研究所製作、光學純度 100%）100 重量份，加入辛酸錫 0.005 重量份，於氮氣氛下，以附有攪拌異之反應器中，於 180℃ 反應 2 小時，之後，經減壓除去殘存之丙交酯經碎片化製得 PLLA-1。已製得之 PLLA-1 之重量平均分子量（Mw）為 19.7×10^4 、玻璃轉移點為（Tg）63℃、熔點為 180℃。

製造例 2 PDLA-2 之製造

對於 D 丙交酯（股份有限公司武藏野化學研究所製作、光學純度 100%）100 重量份，加入辛酸錫 0.005 重量份，於氮氣氛下，以附有攪拌異之反應器中，於 180℃ 反應 2 小時，之後，經減壓除去殘存之丙交酯經碎片化製得 PDLA-2。已製得之 PDLA-2 之重量平均分子量（Mw）為 17.7×10^4 、玻璃轉移點（Tg）為 63℃、熔點為 180℃。

製造例 3 PLLA-3 之製造

對於 L 丙交酯（股份有限公司武藏野化學研究所製作、光學純度 100%）100 重量份，加入辛酸錫 0.005 重量份，於氮氣氛下，以附有攪拌異之反應器中，於 180℃ 反應 2 小時，加入亞磷酸 0.005 重量份（除去水份）後，經減壓除去殘存之丙交酯經碎片化製得 PLLA-3。已製得之 PLLA-3 之重量平均分子量（Mw）為 14×10^4 、玻璃轉移

點 (T_g) 爲 63°C 、熔點爲 180°C 。

製造例 4 PDLA-4 之製造

對於 D 丙交酯 (股份有限公司武藏野化學研究所製作、光學純度 100%) 100 重量份，加入辛酸錫 0.005 重量份，於氮氣氛下，以附有攪拌異之反應器中，於 180°C 反應 2 小時，加入亞磷酸 0.005 重量份 (除去水份) 後，經減壓除去殘存之丙交酯經碎片化製得 PDLA-4。已製得之 PDLA-4 之重量平均分子量 (M_w) 爲 14.5×10^4 、玻璃轉移點 (T_g) 爲 63°C 、熔點爲 180°C 。

實施例 1

(洗淨)

將製造例 1 及 2 已製得之 PLLA-1 及 PDLA-2 之碎片的洗淨如以下所述進行。對於各碎片 100g，加入含有 3N 鹽酸爲 7 重量 % 之丙酮溶液 200 mL，攪拌 1 小時後，回收碎片。之後，以丙酮進行洗淨 3 次。該作業反覆進行 2 次。於熔融混練之前，將 PLLA-1、PDLA-2 於 80°C 真空乾燥 2 小時、於 130°C 真空乾燥 12 小時。

(第 1 步驟)

將 PLLA-1 及 PDLA-2 以各自碎片之狀態，以 1 對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。混練係使用井元製作所製作、小型混練擠壓機 (PPK) 進行。熔融溫度

為 190℃。於轉數為 120 rpm 中，投入混練用試料，以停留時間大約為 10 秒之方式進行混練擠壓。被混練之樹脂係經固化為白色之粉體特性。

(第 2 步驟)

接者，將製得之粉體使用小型之單螺桿擠壓機 (Φ 10mm、L/D = 10、轉數為 12 rpm)，於 250℃ 熔融混練。停留時間為 5 分。已製得之樹脂的特性如表 1 及表 2 所述。

實施例 2

(第 1 步驟)

將製造例 3 及 4 已製得之 PLLA-3 及 PDLA-4 之碎片，以 1 對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。熔融混練係使用井元製作所製作、小型混練擠壓機 (PPK) 進行。熔融溫度為 190℃。於轉數為 120 rpm 中，投入混練用試料，以停留時間為大約 10 秒之方式進行混練擠壓。被混練之樹脂係經固化為白色之粉體。

(第 2 步驟)

接者，於已製得之粉體中撒滿 0.005 重量%之碳酸鈣 (使用濕式球磨機於甲醇中粉碎者) 使用小型之單螺桿擠壓機 (Φ 10 mm、L/D = 10、轉數為 12 rpm)，於 250℃ 進行。停留時間大約為 5 分，投入之前的粉體。已製得之樹

脂的特性如表 1 及表 2 所述。

實施例 3 纖維

將實施例 1 中已製得之樹脂使用小型紡絲裝置，以噴嘴溫度為 170℃ 進行擠壓，製得未延伸絲。接者，於 80℃ 之 patch 式延伸機中，進行延伸為 4 倍後，於 140℃ 進行熱設定。已製得之纖維的物性如表 3 所表示。

實施例 4 薄膜

將實施例 1 中已製得之樹脂於沖壓成形機中，於 220℃ 沖壓製得薄膜狀之成形品。已製得之成形品之 DSC 如表 4 所示。

比較例 1 (僅第 2 步驟)

(洗淨)

將 PLLA-1 及 PDLA-2 之碎片的洗淨如以下所述進行。對於各碎片 100g，加入含有 3N 鹽酸為 7 重量%之丙酮溶液 200 mL，攪拌 1 小時後，回收碎片。之後，以丙酮進行洗淨 3 次。該作業反覆進行 2 次。於熔融混練之前，將 PLLA-1、PDLA-2 於 80℃ 真空乾燥 2 小時、於 130℃ 真空乾燥 12 小時。

(第 2 步驟)

將 PLLA-1 及 PDLA-2 於各自顆粒狀之狀態，以 1

對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。將熔融混練使用小型之單螺桿擠壓機 ($\Phi 10\text{mm}$ 、 $L/D = 10$ 、轉數為 12 rpm)，於 250°C 進行。停留時間大約為 5 分。已製得之樹脂的特性如表 1 及表 2 所述。

比較例 2 (僅第 1 步驟)

(洗淨)

將 PLLA-3 及 PDLA-4 之碎片的洗淨如以下所述進行。對於各碎片 100g，加入含有 3N 鹽酸為 7 重量%之丙酮溶液 200 mL，攪拌 1 小時後，回收碎片。之後，以丙酮進行洗淨 3 次。該作業反覆進行 2 次。熔融混練之前，將 PLLA-3、PDLA-4 於 80°C 真空乾燥 2 小時、於 130°C 真空乾燥 12 小時。

(第 1 步驟)

將 PLLA-3 及 PDLA-4 之於各自顆粒狀之狀態，以 1 對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。混練係使用井元製作所製作、小型混練擠壓機 (PPK) 進行。熔融溫度為 190°C 。於轉數為 120 rpm 中，投入混練用試料，以停留時間為大約 10 秒之方式進行混練擠壓。被被混練之樹脂經固化為白色的粉體。已製得之樹脂的特性如表 1 及表 2 所述。

表 1

	Tm(°C)	Rs(%)	3 次 DSC 測定 時之 Tm(°C)	3 次 DSC 測 定時之 Rs(%)
實施例 1	215	100	210	100
實施例 2	220	100	215	100
比較例 1	233.5	100	222	25
比較例 2	223	41	220	55

Rs：立體絡合物結晶含有率

Tm：熔點

表 2

	PLLA 之 Mw	PDLA 之 Mw	樹脂之 Mw
實施例 1	20 萬	18 萬	16 萬
實施例 2	14 萬	14.5 萬	12 萬
比較例 1	20 萬	18 萬	18 萬
比較例 2	14 萬	14.5 萬	12 萬

表 3

	Tm (°C)	Rs (%)	拉伸強度 (Mpa)	拉伸彈性模數 (Gpa)	伸度 (%)
實施例 3	210	100	580	5.8	25

Rs：立體絡合物結晶含有率

表 4

	Tm(°C)	Rs(%)	外觀
實施例 4	213	100	半透明

Rs：立體絡合物結晶含有率

實施例 5

(洗淨)

將製造例 1 及 2 製得之 PLLA-1 及 PDLA-2 之碎片的洗淨如以下所述進行。對於各碎片 100g，加入含有 3N 鹽酸為 7 重量%之丙酮溶液 200 mL，攪拌 1 小時後，回收碎片。之後，以丙酮進行洗淨 3 次。該作業反覆進行 2 次。熔融混練之前，將 PLLA-1、PDLA-2 於 80°C 真空乾燥 2 小時、於 130°C 真空乾燥 12 小時。

(第 1 步驟)

將 PLLA-1 及 PDLA-2 於各自碎片之狀態，以 1 對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。混練係使用井元製作所製作、小型混練擠壓機 (PPK) 進行。熔融溫度為 190°C。於轉數為 120 rpm 中，投入混練用試料，以停留時間大約為 10 秒之方式進行混練擠壓。被混練之樹脂係經由固化為白色之粉體特性。

(第 2 步驟)

接者，於已製得之粉體中撒滿 0.005 重量%之碳酸鈣 (使用濕式球磨機於甲醇中粉碎者) 使用小型之單螺桿擠壓機 (Φ 10mm、L/D = 10、轉數為 12 rpm)，於 250°C 進行。停留時間大約為 5 分，投入之前的粉體。已製得之樹脂的特性如表 5 及表 6 所述。

實施例 6

(第 1 步驟)

將製造例 3 及 4 已製得之 PLLA-3 及 PDLA-4 之碎片，以 1 對 1 (重量) 之比例混合，作為混練用試料。熔融混練係使用井元製作所製作、小型混練擠壓機 (PPK) 進行。熔融溫度為 190°C。於轉數為 120 rpm 中，投入混練用試料，以停留時間為大約 10 秒之方式進行混練擠壓。被混練之樹脂經固化為白色之粉體。

(第 2 步驟)

接者，於已製得之粉體使用小型之單螺桿擠壓機 ($\Phi 10$ mm、L/D = 10、轉數為 12 rpm)，於 250°C 熔融混練。停留時間為 5 分。被製得之樹脂的特性如表 5 及表 6 所述。

表 5

	Tm(°C)	Rs(%)	3 次 DSC 測定 時之 Tm(°C)	3 次 DSC 測定 時之 Rs(%)
實施例 5	215	100	210	100
實施例 6	219	100	210	100

Rs：立體絡合物結晶含有率

Tm：熔點

表 6

	PLLA 之 Mw	PDLA 之 Mw	樹脂之 Mw
實施例 5	18 萬	18 萬	12 萬
實施例 6	14 萬	14.5 萬	11 萬

本發明之效果

依據本發明之製造方法，可製得 Mw 超過 10 萬，且即使反覆熔融與結晶化，立體絡合物結晶成長之聚乳酸。

產業上之可利用性

藉由本發明製得之聚乳酸係耐熱性優異，故可經由熔融成形為纖維、薄膜等之各種成形品。

五、中文發明摘要

發明之名稱：聚乳酸之製造方法

本發明之目的係製造一種具有重量平均分子量 (Mw) 超過 10 萬之高的分子量，且即使反覆熔融與結晶化，僅立體絡合物結晶成長之聚乳酸。

本發明係一種聚乳酸之製造方法，其特徵為含有 (i) 將聚-L 乳酸與聚-D 乳酸於 160~225°C 之溫度中混練，經結晶化製得固體的步驟 (i) 及 (ii) 將製得之固體熔融混練之步驟 (ii)。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1.一種聚乳酸之製造方法，其特徵為含有 (i) 將聚-L 乳酸與聚-D 乳酸於 160~225℃ 之溫度中混練，經結晶化製得固體的步驟 (i) 及 (ii) 將製得之固體熔融混練之步驟 (ii)。

2.如申請專利範圍第 1 項記載之製造方法，其中使用已洗淨之聚-L 乳酸與聚-D 乳酸。

3.如申請專利範圍第 1 項或是第 2 項記載之製造方法，其中步驟 (ii) 之熔融混練於酯交換觸媒之存在下進行。

4.如申請專利範圍第 3 項記載之製造方法，其中酯交換觸媒為鹼土類金屬化合物、錫化合物或是此等之混合物。

5.如申請專利範圍第 4 項記載之製造方法，其中鹼土類金屬化合物為鈣化合物。

6.一種聚乳酸，其特徵為使用如申請專利範圍第 1~第 5 項中任一項記載之方法製造。

7.如申請專利範圍第 6 項記載之聚乳酸，其中下述式所表示之立體絡合物結晶含有率 (Rs) 為 95~100%，

$$Rs = \{ \Delta Hb / (\Delta Ha + \Delta Hb) \} \times 100 (\%)$$

[式中、 ΔHa 與 ΔHb 係表示藉由樣本之示差掃描熱量分析儀 (DSC) 之測定中，於昇溫過程中 150℃ 以上未達 190

°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 (ΔH_a) 與 190°C 以上未達 250°C 所表現之結晶熔點的熔解焓 (ΔH_b)，於此，樣本係使用由室溫至立體絡合物結晶之熔點以上為止昇溫後，急冷且非結晶化之樣本，且昇溫速度於 20°C /分下進行]。

8.如申請專利範圍第 6 項記載之聚乳酸，其中重量平均分子量 (Mw) 為 10 萬以上未達 30 萬。

9.如申請專利範圍第 6 項記載之聚乳酸，其中 L 乳酸與 D 乳酸之莫耳比 (L/D) 為 30/70 ~ 70/30。

10.如申請專利範圍第 6 項記載之聚乳酸，其中於 DSC 中，即使反覆三次以上由 20°C ~ 250°C 之昇溫過程與 250°C ~ 20°C 之冷卻過程所組成之程式，於昇溫過程中所觀測之結晶熔點為 190°C 以上未達 250°C。

11.一種成形品，其特徵為如申請專利範圍第 6 ~ 第 10 項中任一項記載之聚乳酸所組成。

12.如申請專利範圍第 11 項記載之成形品，其為纖維或是薄膜。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

