

(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
2011 年 7 月 28 日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/089802 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 319/12 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072671
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 16 日(16.12.2010)
- (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 2010-009017 2010 年 1 月 19 日(19.01.2010) 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 (米国についてののみ): 鈴木 茂 (SUZUKI Shigeru) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 山根 和行(YAMANE Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 神子島 克 (KAGOSHIMA Masaru) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 菊地 三千男 (KIKUCHI Michio) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1 金鳳堂ビル 9 階 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, JP, 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, LR, 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 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GLYCOLIDE

(54) 発明の名称: グリコリドの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing glycolide, which comprises: a step wherein a mixture containing a glycolic acid oligomer, a high boiling point polar organic solvent having a boiling point of 230-450°C and a tin compound is heated, at atmospheric pressure or reduced pressure, to a temperature at which the glycolic acid oligomer is depolymerized, thereby dissolving the glycolic acid oligomer in the high boiling point polar organic solvent; a step wherein the solution in which the glycolic acid oligomer is dissolved is heated, at atmospheric pressure or reduced pressure, to a temperature at which the glycolic acid oligomer is depolymerized, thereby depolymerizing the glycolic acid oligomer in the solution and producing glycolide; and a step wherein the high boiling point polar organic solvent and the thus-produced glycolide are co-distilled out of the depolymerization reaction system.

(57) 要約: グリコール酸オリゴマー、沸点が 230~450°C である高沸点極性有機溶媒、およびスズ化合物を含有する混合物を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させる工程と、前記グリコール酸オリゴマーが溶解した溶液を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコール酸オリゴマーを前記溶液中で解重合させてグリコリドを生成させる工程と、高沸点極性有機溶媒と生成したグリコリドとを解重合反応系外へ共留出させる工程と、を含むグリコリドの製造方法。

WO 2011/089802 A1

明 細 書

発明の名称：グリコリドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリコリドの製造方法に関し、より詳しくは、グリコール酸オリゴマーを溶媒中で解重合させて得られるグリコリドの製造方法に関する。

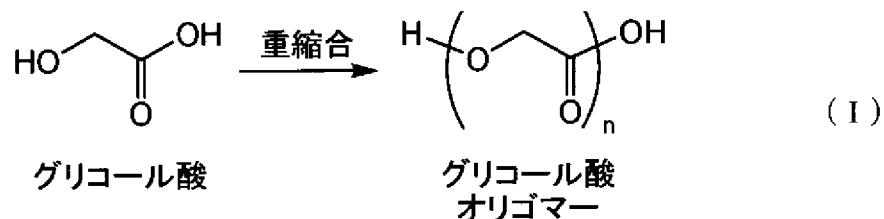
背景技術

[0002] ポリグリコール酸は、生分解性、ガスバリア性、強度などに優れた樹脂材料であり、縫合糸や人工皮膚などの医療用高分子材料；ボトル、フィルムなどの包装材料；射出成形品、繊維、蒸着フィルム、釣糸などの各種工業製品の樹脂材料などとして、広範な技術分野で用いられている。

[0003] ポリグリコール酸は、グリコール酸を脱水重縮合させることによって得ることができる。しかしながら、この方法で得られるポリグリコール酸は重量平均分子量が2万以下の低重合度のものであり、生分解性には優れるものの、ガスバリア性、強度、耐久性といった特性については多くの分野において十分に満足できるものではなかった。

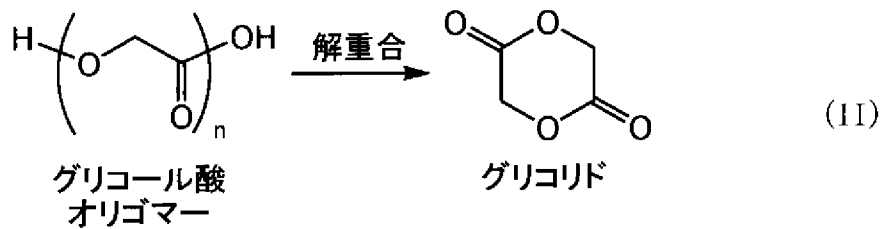
[0004] このため、ポリグリコール酸は、通常、グリコリドの開環重合によって製造されている。この方法によれば、ポリグリコール酸の重合度を容易に制御できるとともに、重量平均分子量が2万を超える高重合度のポリグリコール酸を得ることができる。このとき用いられるグリコリドは、通常、下記式（I）：

[0005] [化1]



[0006] に従って、グリコール酸を脱水重縮合させて低重合度のグリコール酸オリゴマーを合成し、次に、このグリコール酸オリゴマーを、下記式（II）：

[0007] [化2]



[0008] に従って、解重合させることにより合成される。

[0009] このようなグリコール酸オリゴマーの解重合によるグリコリドの製造方法としては、例えば、グリコール酸オリゴマーと高沸点極性有機溶媒を含有する混合物を加熱してグリコール酸オリゴマーを溶解させ、その状態で加熱を継続してグリコール酸オリゴマーを解重合させ、生成したグリコリドを高沸点極性有機溶媒と共に留出させた後、留出物からグリコリドを回収するグリコリドの製造方法が提案されている〔例えば、特開平 9-328481 号公報（特許文献 1）、国際公開第 02/014303 号（特許文献 2）および特表 2004-523596 号公報（特許文献 3）〕。特に、特許文献 2 には、高沸点極性有機溶媒として特定のポリアルキレングリコールエーテルを使用することによって高沸点極性有機溶媒の熱劣化を抑制できることが開示されており、また、このような解重合反応においては、解重合のための触媒が必要でないことが開示されている。さらに、特許文献 3 には、解重合反応系内に連続的または間欠的にグリコール酸オリゴマーを投入し、さらに、アルコール性水酸基を有する化合物の存在下で解重合反応を行なうことによって長期にわたって安定して効率的にグリコリドが製造できることが開示されている。

[0010] しかしながら、このようなグリコール酸オリゴマーの解重合反応においては、目的成分であるグリコリドの他に、グリコール酸やその鎖状二量体などの不純物が生成する。したがって、高純度のグリコリドを得るためにはこれらの不純物を除去する必要があった。また、このような不純物はグリコリドの純度を低下させるだけでなく、長期にわたって製造する場合においては製造ラインの閉塞の原因となることもあった。このため、グリコール酸オリゴ

マーの解重合反応においてグリコール酸やその鎖状二量体などの副生を抑制し解重合反応後のグリコリドの純度を高める必要があった。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平 9－3 2 8 4 8 1 号公報
特許文献2：国際公開第 0 2／0 1 4 3 0 3 号
特許文献3：特表 2 0 0 4－5 2 3 5 9 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、グリコール酸オリゴマーを溶液相中で解重合させてグリコリドを製造する場合において、高純度のグリコリドを得ることができるグリコリド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

- [0013] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、グリコール酸オリゴマーを溶液相中で解重合させてグリコリドを製造する場合において、前記解重合をスズ化合物の存在下で行なうことによって、解重合反応におけるグリコール酸やその鎖状二量体などの生成が抑制され、得られるグリコリドの純度が向上し、しかも、グリコリドの収量が大きく増大することを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0014] すなわち、本発明のグリコリドの製造方法は、

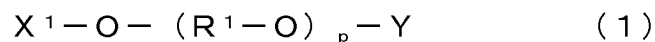
グリコール酸オリゴマー、沸点が 2 3 0～4 5 0℃である高沸点極性有機溶媒、およびスズ化合物を含有する混合物を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させる工程と、

前記グリコール酸オリゴマーが溶解した溶液を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコ

ール酸オリゴマーを前記溶液中で解重合させてグリコリドを生成させる工程と、

高沸点極性有機溶媒と生成したグリコリドとを解重合反応系外へ共留出させる工程と、
を含む方法である。

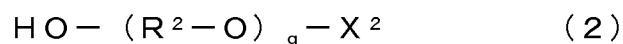
[0015] 本発明に用いられるスズ化合物としては二塩化スズまたはオクタン酸スズが好ましい。また、高沸点極性有機溶媒としては、下記式（１）：



（式（１）中、 R^1 はメチレン基または炭素数２～８の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、 X^1 は炭化水素基を表し、 Y^1 は炭素数２～２０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基を表す。 p は１以上の整数であり、 p が２以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

で表される分子量１５０～４５０のポリアルキレングリコールジエーテルが好ましい。

[0016] また、本発明にかかる混合物は、アルコール類、フェノール類、脂肪族カルボン酸類、脂肪族アミド類、脂肪族イミド類、分子量が４５０を超えるポリアルキレングリコールジエーテルおよびスルホン酸類からなる群から選択される少なくとも１種の可溶化剤であって沸点が１８０℃以上のものを、さらに含有するものであることが好ましく、このような可溶化剤としては、下記式（２）：



（式（２）中、 R^2 はメチレン基または炭素数２～８の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、 X^2 は炭化水素基を表す。 q は１以上の整数であり、 q が２以上の場合、複数の R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

で表されるポリアルキレングリコールモノエーテルが好ましい。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、グリコール酸オリゴマーを溶液相中で解重合させてグリコリドを製造する場合において、グリコリドの純度を向上させることができるとともに、その収量を大きく増大させることが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。
- [0019] 本発明のグリコリドの製造方法は、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒およびスズ化合物を含有する混合物を、所定の条件で加熱して前記グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させる工程と、これにより得られた溶液を、所定の条件で加熱して前記グリコール酸オリゴマーを前記溶液中で解重合させてグリコリドを生成させる工程と、高沸点極性有機溶媒と生成したグリコリドとを解重合反応系外へ共留出させる工程と、を含む方法である。
- [0020] (1) グリコール酸オリゴマー
- 本発明に用いられるグリコール酸オリゴマーは、重量平均分子量が2万以下のポリグリコール酸である。このようなグリコール酸オリゴマーはグリコール酸の重縮合反応によって合成することができる。なお、グリコール酸オリゴマーの重量平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した、標準ポリメチルメタクリレート換算値である。
- [0021] このようなグリコール酸オリゴマーの合成方法の一例を以下に説明するが、本発明に用いられるグリコール酸オリゴマーはこの方法によって合成されたものに限定されない。例えば、グリコール酸、そのエステル（例えば、低級アルキルエステル）およびその塩（例えば、ナトリウム塩）のうちの少なくとも1種を、必要に応じて重縮合触媒またはエステル交換触媒の存在下、通常100～250℃、好ましくは140～230℃の温度に加熱し、水、アルコールなどの低分子量物質が実質的に留出しなくなるまで重縮合反応またはエステル交換反応を行なうことによってグリコール酸オリゴマーが得られる。このようにして得られたグリコール酸オリゴマーは、そのまま本発明

の製造方法における原料として使用してもよいが、目的とするグリコリドの純度の観点から、得られたグリコール酸オリゴマーをベンゼンやトルエンなどの貧溶媒で洗浄して未反応物、低重合成分および触媒などを除去した後、使用することが好ましい。

[0022] 本発明に用いられるグリコール酸オリゴマーの重合度には特に制限はないが、グリコール酸オリゴマーの融点（ T_m ）が 140°C 以上（より好ましくは 160°C 以上、特に好ましくは 180°C 以上）となるような重合度が好ましい。グリコール酸オリゴマーの融点が前記下限未満になると解重合反応により得られるグリコリドの収率が低下する傾向にある。なお、グリコール酸オリゴマーの融点は、示差走査熱量計（DSC）を用いて不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で熱量分析を行なった場合に観察される吸熱ピーク温度として検出される温度である。グリコール酸オリゴマーの融点の上限値は約 220°C である。

[0023] （２）高沸点極性有機溶媒

本発明にかかるグリコール酸オリゴマーの解重合反応においては、溶媒として沸点が $230\sim 450^{\circ}\text{C}$ である高沸点極性有機溶媒を使用する。この高沸点極性有機溶媒は、解重合反応において溶媒として作用するとともに、生成したグリコリドを反応系から取り出す際の共留出成分として作用し、製造ラインの内壁にグリコリドなどが付着することを防ぐことができる。したがって、高沸点極性有機溶媒の沸点が前記下限未満になると解重合反応温度を高く設定することができず、グリコリドの生成速度が低下する。他方、高沸点極性有機溶媒の沸点が前記上限を超えると解重合反応時に高沸点極性有機溶媒が留出しにくく、生成したグリコリドとの共留出が困難となる。このような観点から、高沸点極性有機溶媒の沸点としては $235\sim 450^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $255\sim 430^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $280\sim 420^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。なお、本発明において高沸点極性有機溶媒の沸点は、常圧下での値であり、減圧下で沸点を測定した場合には常圧での値に換算する。

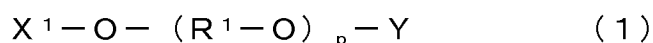
[0024] このような高沸点極性有機溶媒の分子量としては $150\sim 450$ が好まし

く、180～420がより好ましく、200～400が特に好ましい。高沸点極性有機溶媒の分子量が前記範囲外になるとグリコリドとの共留出が起こりにくい傾向にある。

[0025] このような高沸点極性有機溶媒としては、例えば、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸ジエステル、ポリアルキレングリコールジエーテル、芳香族ジカルボン酸ジアルコキシアルキルエステル、脂肪族ジカルボン酸ジアルコキシアルキルエステル、ポリアルキレングリコールジエステル、芳香族リン酸エステルなどが挙げられる。これらの高沸点極性有機溶媒の中でも、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族ジポリアルキレングリコールジエーテルとしては、下記式カルボン酸ジエステル、ポリアルキレングリコールジエーテルが好ましく、熱劣化が起こりにくいという観点から、ポリアルキレングリコールジエーテルがより好ましい。また、前記高沸点極性有機溶媒は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0026] 前記芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ベンジルブチルフタレートなどのフタル酸エステル類が挙げられる。前記芳香族カルボン酸エステルとしては、例えば、ベンジルベンゾエートなどの安息香酸エステルが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸ジエステルとしては、ジオクチルアジペートなどのアジピン酸エステル、ジブチルセバケートなどのセバシン酸エステルが挙げられる。

[0027] 前記ポリアルキレングリコールジエーテルとしては、下記式(1)：



(前記式(1)中、 R^1 はメチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、 X^1 は炭化水素基を表し、 Y^1 は炭素数2～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表す。 p は1以上の整数であり、 p が2以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物が挙げられる。

[0028] 前記式(1)中の R^1 は、メチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基であれば特に制限はないが、前記式(1)で表されるポリアルキレングリコールジエーテルを入手または合成しやすいという観点からエチレン基であることが好ましい。

[0029] 前記式(1)中の X^1 は、アルキル基、アリール基などの炭化水素基であり、中でも、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。この炭化水素基の炭素数が前記上限を超えると前記式(1)で表されるポリアルキレングリコールジエーテルの極性が低下してグリコール酸オリゴマーの溶解性が低下するとともにグリコリドとの共留出が困難となる傾向にある。前記アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられる。これらのアルキル基は分岐状のものでも直鎖状のものでもよい。前記アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、置換フェニル基、置換ナフチル基などが挙げられる。置換フェニル基および置換ナフチル基の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(Cl、Br、Iなど)が好ましい。このような置換基の数は、例えば、置換フェニル基の場合には1～5であり、好ましくは1～3であり、置換基が複数存在する場合にはそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、このような置換基はポリアルキレングリコールジエーテルの沸点と極性を調整する役割を果たす。

[0030] 前記式(1)中の Y^1 は、炭素数2～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。 Y^1 の炭素数が前記上限を超えると前記式(1)で表されるポリアルキレングリコールジエーテルの極性が低下してグリコール酸オリゴマーの溶解性が低下するとともにグリコリドとの共留出が困難となる。他方、 Y^1 がメチル基になると前記式(1)で表されるポリアルキレングリコールジエーテルがグリコリドとの共留出に適切な高沸点の溶媒となるためには R^1 の炭素数を大きくする必要がある。しかしながら、このようなポリア

ルキレングリコールジエーテルを合成すると p が幅広い分布を持ち、蒸留による精製が必要となるなど製造工程が煩雑となる。従って、工業的規模での実施という観点から、前記式 (1) 中の Y^1 がメチル基であるポリアルキレングリコールジエーテルは好ましくない。前記アルキル基およびアリール基としては、それぞれ前記 X^1 のアルキル基およびアリール基として例示したものが挙げられる。

[0031] 前記式 (1) 中の p は 1 以上の整数であるが、2 以上の整数であることが好ましい。他方、 p の上限としては特に制限はないが、8 以下の整数であることが好ましく、5 以下の整数であることがより好ましい。 p が前記上限をこえるとポリアルキレングリコールジエーテルの合成時に重合度分布が広くなり、前記式 (1) 中の p が同じであるポリアルキレングリコールジエーテルを単離しにくくなる傾向にある。また、 p が 2 以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0032] このようなポリアルキレングリコールジエーテルのうち、前記式 (1) 中の X^1 および Y^1 がともにアルキル基であり、且つ、 X^1 と Y^1 の炭素数の合計が $3 \sim 21$ (より好ましくは $6 \sim 20$) であるポリアルキレングリコールジエーテルが好ましい。また、この場合、 X^1 および Y^1 は同一のアルキル基であってもよいし、異なるアルキル基であってもよい。

[0033] このようなポリアルキレングリコールジエーテルの具体例としては、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジオクチルエーテル、ジエチレングリコールブチルー 2-クロロフェニルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルデシルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレン

グリコールジヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジオクチルエーテル、ジエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルオクチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールブチルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルオクチルエーテルなどのポリエチレングリコールジアルキルエーテル；

このポリエチレングリコールジアルキルエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（例えば、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリブチレングリコールジアルキルエーテル）；

ジエチレングリコールブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、ジエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールブチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、トリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールブチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、およびこれらのポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルのフェニル基の水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換された化合物といったポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル；

このポリエチレングリコールアルキルアリールエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールアルキルアリールエーテル（例えば、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル、ポリブチレングリコールアルキルアリールエーテル）；

ジエチレングリコールジフェニルエーテル、トリエチレングリコールジフェ

ニルエーテル、テトラエチレングリコールジフェニルエーテル、およびこれらのポリエチレングリコールジフェニルエーテルのフェニル基の水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換された化合物といったポリエチレングリコールジアリールエーテル；

このポリエチレングリコールジアリールエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールジアリールエーテル（例えば、ポリプロピレングリコールジアリールエーテル、ポリブチレングリコールジアリールエーテル）；

などが挙げられる。また、このようなポリアルキレングリコールジエーテルは、国際公開第02/014303号に記載の方法により合成することができる。

[0034] このようなポリアルキレングリコールジエーテルのうち、合成が容易であり、熱劣化が起こりにくいという観点から、ポリアルキレングリコールジアリールエーテルが好ましく、ジエチレングリコールジアリールエーテル、トリエチレングリコールジアリールエーテル、テトラエチレングリコールジアリールエーテルがより好ましい。

[0035] また、本発明に用いられるポリアルキレングリコールジエーテルとしては、25℃におけるグリコリドの溶解度が0.1～10%であるものが好ましい。なお、グリコリドの溶解度とは、25℃のポリアルキレングリコールジエーテルにグリコリドを飽和状態になるまで溶解させたときのポリアルキレングリコールジエーテルの容積（ml）に対するグリコリドの質量（g）を百分率で表したものである。グリコリドの溶解度が前記下限未満になるとポリアルキレングリコールジエーテルと共留出したグリコリドが製造ラインの途中で析出して製造ラインの閉塞などが起こる傾向にあり、他方、前記上限を超えると共留出したグリコリドを回収するために、例えば、共留出物を0℃以下に冷却したり、共留出物に貧溶媒を加えたりして、グリコリドを単離しなければならない場合がある。

[0036] このような所定のグリコリドの溶解度を有するポリアルキレングリコール

ジエーテルとしては、テトラエチレングリコールジブチルエーテル（沸点＝340℃、分子量＝306、グリコリドの溶解度＝4.6%）、トリエチレングリコールブチルオクチルエーテル（沸点＝350℃、分子量＝350、グリコリドの溶解度＝2.0%）、トリエチレングリコールブチルデシルエーテル（沸点＝400℃、分子量＝400、グリコリドの溶解度＝1.3%）、ジエチレングリコールジブチルエーテル（沸点＝256℃、分子量＝218、グリコリドの溶解度＝1.8%）、及びジエチレングリコールブチル2-クロロフェニルエーテル（沸点＝345℃、分子量＝273、グリコリドの溶解度＝1.8%）が挙げられる。これらの中でも、合成の容易性、耐熱劣化性、解重合反応性、グリコリドの回収性などの観点から、テトラエチレングリコールジブチルエーテル及びトリエチレングリコールブチルオクチルエーテルがより好ましい。

[0037] 本発明において、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒、スズ化合物、および必要に応じて可溶化剤を含有する混合物中の高沸点極性有機溶媒の含有量としては、グリコール酸オリゴマー100質量部に対して30～5000質量部が好ましく、50～2000質量部がより好ましく、60～200質量部が特に好ましい。高沸点極性有機溶媒の含有量が前記下限未満になると解重合温度条件下において、本発明にかかる前記混合物中のグリコール酸オリゴマーの溶液相の比率が低下（グリコール酸オリゴマーの融液相の比率が増大）し、グリコール酸オリゴマーの解重合反応性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると解重合反応時の熱効率が低下し、解重合反応によるグリコリドの生産性も低下する傾向にある。

[0038] （3）スズ化合物

本発明に用いられるスズ化合物としては、二塩化スズ、四塩化スズ、アルキルカルボン酸スズなどが挙げられる。このようなスズ化合物を使用することによって、解重合反応におけるグリコール酸やその鎖状二量体などの生成が抑制され、スズ化合物を使用しない場合に比べて、グリコリドを高純度で得ることができ、しかも、グリコリドの収量も大きく増大させることが可能

となる。

[0039] このようなスズ化合物は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。また、前記スズ化合物のうち、得られるグリコリドの純度と生産性の観点から、二塩化スズまたはオクタン酸スズが好ましく、オクタン酸スズがより好ましい。

[0040] 本発明において、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒、スズ化合物、および必要に応じて可溶化剤を含有する混合物中のスズ化合物の含有量としては、グリコール酸オリゴマー100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.05～2質量部がより好ましく、0.1～0.5質量部が特に好ましい。スズ化合物の含有量が前記下限未満になると解重合反応におけるグリコール酸やその鎖状二量体などの生成が十分に抑制されず、グリコリドの純度が向上せず、また、グリコリドの収量も十分に増大しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると高沸点極性溶媒や可溶化剤の分解反応が促進され、分解物がグリコリドと共留出するため、グリコリド純度が低下する傾向にある。

[0041] (4) 可溶化剤

本発明においては、高沸点極性有機溶媒に対するグリコール酸オリゴマーの溶解特性（溶解度および／または溶解速度）を向上させるために、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒およびスズ化合物を含有する混合物に、可溶化剤を添加することが好ましい。また、可溶化剤を添加することによってグリコール酸オリゴマーの解重合反応性を高めることもできる。このような可溶化剤としては、次の要件（1）～（5）のいずれか1つ以上を満たす化合物であることが好ましい。

[0042] (1) 非塩基性化合物であること。なお、アミン、ピリジン、キノリンなどの塩基性化合物は、グリコール酸オリゴマーや生成するグリコリドと反応するおそれがあるため、好ましくない。

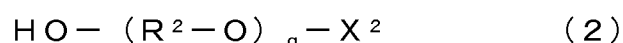
[0043] (2) 高沸点極性有機溶媒に相溶性または可溶性の化合物であること。高沸点極性有機溶媒に相溶性または可溶性の化合物であれば、常温で液体でも

固体でもよい。

- [0044] (3) 沸点が180℃以上、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは250℃以上の化合物であること。特に、解重合反応に使用する高沸点極性有機溶媒の沸点よりも高沸点の化合物を可溶化剤として使用すると、グリコリドと高沸点極性有機溶媒の共留出時には、留出しないか、留出量が極めて少なくなるので好ましい。多くの場合、沸点が450℃以上の化合物を可溶化剤として使用することにより、良好な結果を得ることができる。ただし、解重合反応に使用する高沸点極性有機溶媒の沸点よりも低沸点の化合物であっても、アルコール類などは、可溶化剤として好適に使用することができる。
- [0045] (4) 例えば、OH基、COOH基、CONH基などの官能基を有する化合物であること。
- [0046] (5) 高沸点極性有機溶媒よりもグリコール酸オリゴマーとの親和性が高いこと。なお、可溶化剤とグリコール酸オリゴマーとの親和性は、グリコール酸オリゴマーと高沸点極性有機溶媒との混合物を230℃以上の温度に加熱して均一な溶液相を形成させ、そこに、グリコール酸オリゴマーを更に添加して、その濃度を、混合物が均一溶液相を形成しなくなるまで高め、そこに可溶化剤を加えて、再び均一溶液相を形成するか否かを目視により観察することによって確認することができる。
- [0047] 本発明においては、このような要件のいずれか1つ以上を満たす化合物が可溶化剤として使用されるが、具体的には、アルコール類、フェノール類、脂肪族カルボン酸類、脂肪族アミド類、脂肪族イミド類、分子量が450を超えるポリアルキレングリコールジエーテルおよびスルホン酸類からなる群から選択される少なくとも1種の非塩基性有機化合物であって、沸点が180℃以上（好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは250℃以上）のものが可溶化剤として使用される。
- [0048] このような可溶化剤の中でもアルコール類は特に効果的である。前記アルコール類としては、デカノール、トリデカノール、デカンジオール、エチレ

ングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族アルコール；クレゾール、クロロフェノール、ナフチルアルコールなどの芳香族アルコール；ポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。これらのアルコール類は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0049] また、このようなアルコール類の中でも、高沸点であるため留出することがほとんどなく、しかも、グリコール酸オリゴマーの溶解性が高く、解重合反応が促進され、さらに反応容器内壁のクリーニング効果が特に優れていることから、下記式(2)：



(式(2)中、 R^2 はメチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、 X^2 は炭化水素基を表す。 q は1以上の整数であり、 q が2以上の場合、複数の R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

で表されるポリアルキレングリコールモノエーテルが好ましい。

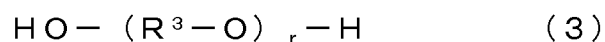
[0050] 前記式(2)中の R^2 は、メチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基であれば特に制限はないが、前記式(2)で表されるポリアルキレングリコールジエーテルを入手または合成しやすいという観点からエチレン基であることが好ましい。

[0051] 前記式(2)中の X^2 は、アルキル基、アリアル基などの炭化水素基であり、中でも、炭素数1～18の炭化水素基が好ましく、炭素数6～18の炭化水素基がより好ましい。

[0052] このようなポリアルキレングリコールモノエーテルのうち、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルなどのポリ

エチレングリコールモノアルキルエーテル；このポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル（例えば、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリブチレングリコールモノアルキルエーテル）が好ましく、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル；このポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールモノエーテルがより好ましい。このようなポリアルキレングリコールモノエーテルは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0053] また、他の好ましいアルコール類としては、下記式（3）：



（式（3）中、 R^3 はメチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表す。 r は1以上の整数であり、 r が2以上の場合、複数の R^3 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

で表されるポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0054] 前記式（3）中の R^3 は、メチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基であれば特に制限はないが、前記式（3）で表されるポリアルキレングリコールを入手または合成しやすいという観点からエチレン基であることが好ましい。

[0055] このようなポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。これらは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0056] また、可溶化剤として用いられる、分子量が450を超えるポリアルキレングリコールジエーテルとしては、ポリエチレングリコールジメチルエーテル#500（平均分子量500）、ポリエチレングリコールジメチルエー

ル#2000（平均分子量2000）などが挙げられる。分子量が前記下限以下になると解重合反応時のグリコリドの留出とともに可溶化剤も留出し、本発明にかかる混合物中でのグリコール酸オリゴマーの溶解性が低下する傾向にある。

[0057] なお、グリコール酸オリゴマーの解重合反応における前記可溶化剤の作用は、未だ十分に明らかではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、可溶化剤は、1) グリコール酸オリゴマーの末端と反応してグリコール酸オリゴマーを溶けやすいもの（状態）に変える作用、2) グリコール酸オリゴマーの分子鎖の中間に作用して分子鎖を切断し、分子量を調整してグリコール酸オリゴマーを溶けやすいものに変える作用、3) 溶媒系全体の極性を変えて親水性を高め、グリコール酸オリゴマーの溶解性を高める作用、4) グリコール酸オリゴマーを乳化分散させる作用、5) グリコール酸オリゴマーの一方の末端に結合して解重合反応点を増やす作用、6) グリコール酸オリゴマーの中間に作用して切断するとともに、切断した分子鎖末端に結合して解重合反応点を増やす作用、7) これらの複合作用を行うもの、と推定される。

[0058] 本発明において、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒、スズ化合物、および可溶化剤を含有する混合物中の可溶化剤の含有量としては、グリコール酸オリゴマー100質量部に対して0.1～500質量部が好ましく、1～300質量部がより好ましい。可溶化剤の含有量が前記下限未満になると高沸点極性有機溶媒に対するグリコール酸オリゴマーの溶解特性が低下することがある。他方、可溶化剤の含有量が前記上限を超えると可溶化剤の回収にコストがかかり、経済性の面で好ましくない傾向にある。

[0059] <グリコリドの製造方法>

本発明のグリコリドの製造方法は、グリコール酸オリゴマー、高沸点極性有機溶媒およびスズ化合物を含有する混合物を、所定の条件で加熱して溶液中で前記グリコール酸オリゴマーを解重合させてグリコリドを生成させる工程と、生成したグリコリドと高沸点極性有機溶媒とを解重合反応系外へ共留

出させる工程と、を含む方法である。

[0060] 以下、本発明のグリコリドの製造方法を具体的に説明する。

[0061] (溶解工程)

先ず、前記グリコール酸オリゴマー、前記高沸点極性有機溶媒、前記スズ化合物を混合し、得られた混合物を加熱してグリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させる。このようにグリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させて溶液相を形成することによって、後述するグリコール酸オリゴマーの解重合反応においてグリコリドの生成および揮発速度が飛躍的に増大する。他方、グリコール酸オリゴマーの溶解が不十分な場合には、グリコール酸オリゴマーは融液相を形成し、グリコリドが留出しにくくなる。このような場合には、可溶化剤を添加してグリコール酸オリゴマーの溶解性を向上させることが好ましい。

[0062] 前記加熱時の温度としては、グリコール酸オリゴマーが解重合する温度であれば特に制限はないが、200～350℃が好ましく、210～310℃がより好ましく、220～300℃が特に好ましく、230～290℃が最も好ましい。加熱温度が前記下限未満になるとグリコール酸オリゴマーが高沸点極性有機溶媒に溶解しにくく、均一な溶液が得られなかったり、生成したグリコリドが留出しなかったりする傾向がある。他方、加熱温度が前記上限を超えるとグリコール酸オリゴマーが重質化しやすい傾向にある。

[0063] 上記のような混合物の加熱は常圧下で行なっても減圧下で行なってもよいが、0.1～90kPa（より好ましくは1～30kPa、特に好ましくは1.5～20kPa、最も好ましくは2～10kPa）の減圧下で行なうことが好ましい。また、不活性ガス雰囲気下で加熱することも好ましい。

[0064] このようにしてグリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させた場合、均一な溶液相を形成させることが好ましいが、グリコール酸オリゴマー融液相の残存率が0.5以下であればグリコール酸オリゴマー融液相が残存していてもよい。なお、「融液相の残存率」とは、流動パラフィンのようにグリコール酸オリゴマーに対して実質的に溶解力のない溶媒中にグリコ

ール酸オリゴマー F (g) を添加してグリコール酸オリゴマーが解重合する温度まで加熱した場合に形成されるグリコール酸オリゴマー融液相の容積を a (ml) とし、実際に使用する高沸点極性有機溶媒中にグリコール酸オリゴマー F (g) を添加してグリコール酸オリゴマーが解重合する温度まで加熱した場合に形成されるグリコール酸オリゴマー融液相の容積を b (ml) とすると、 b/a で表される比率を意味する。このような融液相の残存率は 0.3 以下であることがより好ましく、0.1 以下であることが特に好ましく、実質的にゼロであることが最も好ましい。融液相の残存率が前記上限を超えるとグリコリドの純度が低下する傾向にある。

[0065] (解重合工程)

次に、このようにしてグリコール酸オリゴマーが高沸点極性有機溶媒中に実質的に均一に溶解した溶液相を、さらに加熱を継続して前記溶液相中でグリコール酸オリゴマーを解重合させ、グリコリドを生成させる。この解重合反応における温度および圧力などの好ましい条件は、前記溶解工程における好ましい条件と同じである。また、前記溶解工程における加熱条件と解重合工程における加熱条件は同じであっても異なってもよい。特に、圧力については、解重合反応温度が低下し、溶媒の回収率が向上するという観点からできる限り低いことが好ましく、通常、溶解工程における圧力よりも低い圧力下で加熱する。

[0066] (留出工程)

このようにして生成したグリコリドは、高沸点極性有機溶媒とともに留出させる。これにより製造ラインの内壁へのグリコリドの付着が抑制され、ラインの閉塞を防止することができる。また、この解重合反応は可逆反応であるため、グリコリドを反応系から留出させることによってグリコール酸オリゴマーの解重合反応が効率的に進行する。特に、減圧下で解重合反応を行なうとグリコリドが留出しやすく、解重合反応がより効率的に進行する。さらに、本発明においては、反応系内にスズ化合物が存在するため、解重合反応の平衡がグリコリドが生成する方向に移動して解重合反応がより効率的に進

行するため、グリコリドの収量が大きく増大するものと推察される。

[0067] 本発明の製造方法によってグリコリドを連続的に製造する場合、このグリコリドの留出量に対応する量のグリコール酸オリゴマーを解重合反応系に連続的または間欠的に補充することが好ましい。このとき、グリコール酸オリゴマーが高沸点極性有機溶媒に均一に溶解した状態が保持されるように補充する必要がある。また、高沸点極性有機溶媒や可溶化剤が留出した場合にも、留出量に相当する量の高沸点極性有機溶媒や可溶化剤を解重合反応系に連続的または間欠的に補充することが好ましい。なお、高沸点極性有機溶媒および可溶化剤については、新たな高沸点極性有機溶媒または可溶化剤を補充してもよいが、以下の回収工程で回収したものを再利用してもよい。

[0068] (回収工程)

このように、高沸点極性有機溶媒とともに留出したグリコリドは、特開2004-523596号公報または国際公開第WO02/014303号に記載の方法により回収することができる。例えば、グリコリドと高沸点極性有機溶媒との共留出物を冷却し、必要に応じて貧溶媒を添加して固化・析出させることによって回収することができる。また、国際公開第WO02/014303号に記載されているように、熱安定性に優れた高沸点極性有機溶媒を用いた場合には、相分離によって回収することもできる。

[0069] このようにして回収されたグリコリドは、さらに精製して純度を高めてもよい。本発明の製造方法によって得られたグリコリドは、留出時点で既に高純度であるため、精製処理を行なった場合でも、その負担を軽減することができる。

実施例

[0070] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、グリコール酸オリゴマーの融点およびグリコリドの純度は以下の方法により測定した。

[0071] <グリコール酸オリゴマーの融点>

示差走査熱量計(DSC)を用いて不活性ガス雰囲気下、昇温速度10℃

／分の条件で測定した。

[0072] <グリコリドの純度>

内部標準液として4-クロロベンゾフェノンを用い、ガスクロマトグラフィ（GC）により測定した。

[0073] （調製例1）

1リットルのセパラブルフラスコに、グリコール酸の70%水溶液（デュポン社製工業用グレード）1kgを仕込み、常圧で攪拌しながら加熱して室温から220℃まで4時間かけて昇温させた。この間、生成した水を留去しながら縮合反応を行なった。次に、フラスコ内を常圧から2kPaまで1時間かけて徐々に減圧した後、220℃で3時間加熱して縮合反応を継続した。その後、未反応原料などの低沸分を留去してグリコール酸オリゴマー（GAO）480gを得た。このグリコール酸オリゴマーの融点は211℃であった。

[0074] （実施例1）

500mlのフラスコに、調製例1で得られたグリコール酸オリゴマー（GAO）160g、溶媒としてテトラエチレングリコールジブチルエーテル（TEG-DB、沸点：340℃、分子量：306、グリコリドの溶解度：4.6%）100g、可溶化剤としてオクチルトリエチレングリコール（OTEG）89g、および触媒として二塩化スズ（SnCl₂）0.25gを仕込み、230℃まで加熱して均一な溶液を調製した。

[0075] この溶液を230℃に維持しながら3.0kPaまで減圧して解重合反応を行ない、生成したグリコリドをテトラエチレングリコールジブチルエーテルと共留出させた。また、1時間毎にグリコリドの留出量を測定し、この留出量に対応する量のグリコール酸オリゴマーをフラスコに追加投入しながら解重合反応を10時間継続した。

[0076] 得られたグリコリドの純度を測定し、全反応時間（0～10時間）にわたる平均純度（単位：質量%）を算出した。その結果を表1に示す。また、表1には、9～10時間目のグリコリド留出量も示した。

[0077] (比較例 1)

触媒を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0078] (実施例 2)

グリコール酸オリゴマー (GAO) の初期仕込み量を 160 g から 87 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0079] (比較例 2)

触媒を使用しなかった以外は実施例 2 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0080] (実施例 3)

テトラエチレングリコールジブチルエーテル (TEG-DB) の初期仕込み量を 100 g から 50 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0081] (比較例 3)

触媒を使用しなかった以外は実施例 3 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0082] (実施例 4)

二塩化スズ (SnCl_2) の初期仕込み量を 0.25 g から 0.06 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0083] (実施例 5)

二塩化スズ (SnCl_2) の初期仕込み量を 0.25 g から 0.02 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0084] (実施例 6)

二塩化スズ (SnCl_2) の代わりにオクタン酸スズ ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 0.45 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0085] (実施例 7)

二塩化スズ (SnCl_2) の代わりに酸化スズ (SnO_2) 0.17 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0086] (比較例 4)

溶媒を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして解重合反応を 10 時間行なった。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0087] (比較例 5)

テトラエチレングリコールジブチルエーテル (TEG-DB) の代わりにアセトン 300 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして均一な溶液を調製した。この溶液を 210°C に維持しながら、常圧、窒素気流下で解重合反応を行ない、生成したグリコリドをアセトンと共留出させた。また、実施例 1 と同様にグリコール酸オリゴマーをフラスコに追加投入しながら解重合反応を 10 時間継続した。得られたグリコリドの平均純度 (0 ~ 10 時間) および留出量 (9 ~ 10 時間目) を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

	初期仕込み量 (g)			平均純度 (質量%) [0~10時間]	留出量 (g/時間) [9~10時間目]
	GAO	溶媒	Sn化合物		
実施例1	160	TEG-DB	100 SnCl ₂ 0.25	93.4	27.8
比較例1	160	TEG-DB	100 無添加	88.4	19.2
実施例2	87	TEG-DB	100 SnCl ₂ 0.25	92.0	21.7
比較例2	87	TEG-DB	100 無添加	88.7	17.1
実施例3	160	TEG-DB	50 SnCl ₂ 0.25	96.1	32.0
比較例3	160	TEG-DB	50 無添加	86.6	24.1
実施例4	160	TEG-DB	100 SnCl ₂ 0.06	94.4	23.9
実施例5	160	TEG-DB	100 SnCl ₂ 0.02	92.0	21.7
実施例6	160	TEG-DB	100 Sn(Oct) ₂ 0.45	96.3	29.2
実施例7	160	TEG-DB	100 SnO ₂ 0.17	90.5	21.7
比較例4	160	—	0 SnCl ₂ 0.25	81.0	13.0
比較例5	160	アセトン	300 SnCl ₂ 0.25	83.5	16.5

[0089] 表1に示した結果から明らかなように、本発明にかかるスズ化合物である二塩化スズを添加した場合（実施例1～7）には、スズ化合物を添加しなかった場合（比較例1～3）、溶媒を使用しなかった場合（比較例4）および溶媒としてアセトンを使用した場合（比較例5）に比べてグリコリドの平均

純度が高くなり、留出量も多くなることが分かった。

産業上の利用可能性

[0090] 以上説明したように、本発明によれば、グリコール酸オリゴマーを溶液相中で解重合させてグリコリドを製造する場合において、グリコリドの純度を向上させることができるとともに、その収量を大きく増大させることが可能となる。

[0091] したがって、本発明のグリコリドの製造方法は、得られるグリコリドの純度が高いため、製造ラインの閉塞などの不具合が発生しにくく、長期にわたって安定して大量のグリコリドを製造することができ、工業的に優位なグリコリドの製造方法として有用である。

請求の範囲

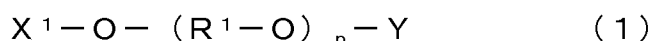
[請求項1] グリコール酸オリゴマー、沸点が230～450℃である高沸点極性有機溶媒、およびスズ化合物を含有する混合物を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒に溶解させる工程と、

前記グリコール酸オリゴマーが溶解した溶液を、常圧下または減圧下において、前記グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱して前記グリコール酸オリゴマーを前記溶液中で解重合させてグリコリドを生成させる工程と、

高沸点極性有機溶媒と生成したグリコリドとを解重合反応系外へ共留出させる工程と、
を含むグリコリドの製造方法。

[請求項2] 前記スズ化合物が二塩化スズまたはオクタン酸スズである、請求項1に記載のグリコリドの製造方法。

[請求項3] 前記高沸点極性有機溶媒が下記式（1）：



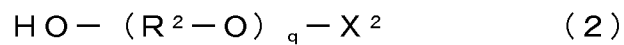
（式（1）中、R¹はメチレン基または炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、X¹は炭化水素基を表し、Y¹は炭素数2～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表す。pは1以上の整数であり、pが2以上の場合、複数のR¹はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

で表される分子量150～450のポリアルキレングリコールジエーテルである、請求項1または2に記載のグリコリドの製造方法。

[請求項4] 前記混合物が、アルコール類、フェノール類、脂肪族カルボン酸類、脂肪族アミド類、脂肪族イミド類、分子量が450を超えるポリアルキレングリコールジエーテルおよびスルホン酸類からなる群から選択される少なくとも1種の可溶化剤であって沸点が180℃以上のも

のを、さらに含有するものである、請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項に記載のグリコリドの製造方法。

[請求項5] 前記可溶化剤が下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^2 はメチレン基または炭素数 2 ～ 8 の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を表し、 X^2 は炭化水素基を表す。 q は 1 以上の整数であり、 q が 2 以上の場合、複数の R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

で表されるポリアルキレングリコールモノエーテルである、請求項 4 に記載のグリコリドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D319/12(2006.01)i, B01J23/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i

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)

C07D319/12, B01J23/14, C07B61/00

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 2010/073512 A1 (Kureha Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text; particularly, abstract; claims 1 to 7; examples 1 to 6; paragraphs [0041] to [0056], [0057] to [0080] (Family: none)	1-5

☒ 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
15 March, 2011 (15.03.11)Date of mailing of the international search report
29 March, 2011 (29.03.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/014303 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 21 February 2002 (21.02.2002), cited in the description of the present application as "patent document 2"; entire text; particularly, abstract; claims 1, 4 to 24; page 15, lines 7 to 14; page 16, lines 17 to 21; referential examples 1 to 6; examples 1 to 9; page 26, lower, line 5 to page 27, line 4 & US 2003/0191326 A1 & US 6916939 B2 & EP 1310496 A1 & EP 1310496 B1 & DE 60125045 D & DE 60125045 T & AT 347548 T & CN 1446209 A & CN 100441575 C & KR 818950 B1 & TW 296624 B	1-5
Y	JP 2002-128777 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), entire text; particularly, abstract; claims 1 to 2; paragraphs [0020] to [0021], [0028] to [0035]; referential examples 1 to 3; examples 1 to 6; paragraph [0036] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-523596 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), cited in the description of the present application as "patent document 3"; entire text; particularly, abstract; claims 1, 3 to 4, 8 to 13; paragraphs [0065] to [0076], [0077] to [0086]; synthesis examples 1 to 4; examples 1 to 4 & US 2004/0122240 A1 & US 7235673 B2 & EP 1377566 A1 & EP 1377566 B1 & DE 60201342 D & DE 60201342 T & CA 2440379 A & CA 2440379 C & AU 2002249565 A1 & AT 277033 T & CN 1501923 A & CN 1266146 C & KR 2008-0105179 A & KR 895603 B1 & KR 886599 B1 & TW 246511 B & WO 2002/083661 A1 & JP 4394352 B2 & JP 2009-185065 A & JP 2009-269926 A	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-328481 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), cited in the description of the present application as "patent document 1"; entire text; particularly, abstract; claims 1 to 12; paragraphs [0012] to [0017], [0018] to [0019]; synthesis example 1; examples 1 to 10; paragraph [0021] & US 5830991 A & EP 789023 A2 & EP 789023 A3 & KR 218850 B1 & JP 4171083 B2 & JP 2008-297307 A	1-5
Y	CN 101054371 A (FUDAN UNIVERSITY), 17 October 2007 (17.10.2007), entire text; particularly, abstract; claims 1 to 6; examples 3 to 4; page 8; table 1; page 9, lines 9 to 30 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D319/12(2006.01)i, B01J23/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C07D319/12, B01J23/14, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
PY	WO 2010/073512 A1 (株式会社クレハ) 2010.07.01, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1~7, 実施例 1~6, 段落[0041]~ [0056], [0057]~[0080] (ファミリーなし)	1~5
Y	WO 2002/014303 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2002.02.21, 本願明細書中で「特許文献 2」として引用, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1, 4~24, 第 15 頁第 7~14 行, 第 16 頁 17~21 行, 参考例 1~6, 実施例 1~9, 第 26 頁下第 5 行~第 27	1~5

☒ 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

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

井上 典之

4 P

9 3 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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
	頁第 4 行 & US 2003/0191326 A1 & US 6916939 B2 & EP 1310496 A1 & EP 1310496 B1 & DE 60125045 D & DE 60125045 T & AT 347548 T & CN 1446209 A & CN 100441575 C & KR 818950 B1 & TW 296624 B	
Y	JP 2002-128777 A (呉羽化学工業株式会社) 2002.05.09, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1~2, 段落[0020]~[0021], [0028]~[0035], 参考例 1~3, 実施例 1~6, 段落[0036] (ファミリーなし)	1~5
Y	JP 2004-523596 A (呉羽化学工業株式会社) 2004.08.05, 本願明細書中で「特許文献 3」として引用, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1, 3~4, 8~13, 段落[0065]~[0076], [0077]~[0086], 合成例 1~4, 実施例 1~4 & US 2004/0122240 A1 & US 7235673 B2 & EP 1377566 A1 & EP 1377566 B1 & DE 60201342 D & DE 60201342 T & CA 2440379 A & CA 2440379 C & AU 2002249565 A1 & AT 277033 T & CN 1501923 A & CN 1266146 C & KR 2008-0105179 A & KR 895603 B1 & KR 886599 B1 & TW 246511 B & WO 2002/083661 A1 & JP 4394352 B2 & JP 2009-185065 A & JP 2009-269926 A	1~5
Y	JP 9-328481 A (呉羽化学工業株式会社) 1997.12.22, 本願明細書中で「特許文献 1」として引用, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1~12, 段落[0012]~[0017], [0018]~[0019], 合成例 1, 実施例 1~10, 段落[0021] & US 5830991 A & EP 789023 A2 & EP 789023 A3 & KR 218850 B1 & JP 4171083 B2 & JP 2008-297307 A	1~5
Y	CN 101054371 A (FUDAN UNIVERSITY) 2007.10.17, 文献全体, 特に, 要約, 請求項 1~6, 実施例 3~4, 第 8 頁, 表 1, 第 9 頁第 9~30 行 (ファミリーなし)	1~5