

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 23 年 4 月 21 日 (2011.4.21)

【公開番号】特開 2009-242444 (P2009-242444A)
 【公開日】平成 21 年 10 月 22 日 (2009.10.22)
 【年通号数】公開・登録公報 2009-042
 【出願番号】特願 2008-87249 (P2008-87249)
 【国際特許分類】

C 0 8 G 63/02 (2006.01)

C 0 8 L 101/16 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 63/02 Z B P

C 0 8 L 101/16

【手続補正書】
 【提出日】平成 23 年 3 月 4 日 (2011.3.4)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

下記 3 つの工程を含む乳酸および / またはその誘導体を主原料とする無溶媒下のポリ乳酸の直接重縮合工程の任意の段階で、
イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノール A から選ばれる少なくとも 1 つを構成成分とする芳香族ポリエステルを構成するモノマー、
イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノール A から選ばれる少なくとも 1 つを構成成分とする芳香族ポリエステルのオリゴマー、
イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノール A から選ばれる少なくとも 1 つを構成成分とする芳香族ポリエステルから選ばれる少なくとも 1 つを投入することを特徴とするポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

(A) 第 1 工程として、乳酸および / またはその誘導体を、下記から選ばれる少なくとも 3 つ以上の条件下で反応させ、数平均分子量 1 万未満の低分子量体を製造する工程。

(a - 1) 無触媒

(a - 2) 1 0 0 ~ 1 8 0 の温度

(a - 3) 0 . 1 3 ~ 1 3 0 0 0 P a の圧力

(a - 4) 0 . 3 ~ 1 5 時間の反応時間

(B) 第 2 工程として、第 1 工程で得られた低分子量体を、触媒存在下で反応させ、数平均分子量 5 千以上 5 万未満のプレポリマーを製造する工程。

(C) 第 3 工程として、第 2 工程で得られたプレポリマーを、1 2 0 ~ 1 6 5 の温度で固相重合を行い、数平均分子量 5 万以上のポリマーを製造する工程。

【請求項 2】

前記芳香族ポリエステルの構成するジカルボン酸成分が、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、およびフタル酸から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記芳香族ポリエステルのオリゴマーの数平均分子量が 5 0 0 以上 2 万以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 4】

ポリ乳酸の直接重縮合工程の任意の段階で投入する前記芳香族ポリエステルの数平均分子量が2万を超えることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 5】

芳香族ポリエステルを、乳酸単位(x)と前記芳香族ポリエステル単位(y)の構成比が $x/y = 99/1 \sim 71/29$ モル%となる添加量で投入することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記(B)第2工程の後に、前記芳香族ポリエステルを投入することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記(B)第2工程を、下記の条件下で行うことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

(b-1) 140～240 の温度

(b-2) 0.13～13000 Paの圧力

【請求項 8】

前記(B)第2工程終了後かつ(C)第3工程開始前に、50～150 の温度で結晶化処理を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記(A)第1工程開始時から(C)第3工程終了後のいずれかの段階において、触媒失活剤を添加することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記(A)第1工程および/または(B)第2工程において、反応槽と還流装置を接続した装置を用いることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記(A)第1工程および/または(B)第2工程で用いる反応槽が、二つ以上の反応室から構成されていることを特徴とする請求項10に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 12】

前記(A)第1工程、(B)第2工程および(C)第3工程から選ばれるいずれか一つ以上の工程において、揮発成分のうち、水を除去し、かつ、乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体を(A)第1工程および/または(B)第2工程の反応槽に戻すことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 13】

前記(B)第2工程の触媒として、錫化合物、チタン化合物、鉛化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、鉄化合物、リチウム化合物、希土類化合物、およびスルホン酸化合物から選択されるいずれか1種以上を用いることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 14】

前記(B)第2工程の触媒として、錫化合物から選択される1種以上およびスルホン酸化合物から選択される1種以上を用いることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 15】

錫化合物が、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)であり、スルホン酸化合物が、メタンスルホン酸および/またはエタンスルホン酸であることを特徴とする請求項14に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

1. 下記3つの工程を含む乳酸および/またはその誘導体を主原料とする無溶媒下のポリ乳酸の直接重縮合工程の任意の段階で、

イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノールAから選ばれる少なくとも1つを構成成分とする芳香族ポリエステルを構成するモノマー、

イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノールAから選ばれる少なくとも1つを構成成分とする芳香族ポリエステルのオリゴマー、

イソソルビド、スピログリコール、およびビスフェノールAから選ばれる少なくとも1つを構成成分とする芳香族ポリエステルから選ばれる少なくとも1つを投入することを特徴とするポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

(A) 第1工程として、乳酸および/またはその誘導体を、下記から選ばれる少なくとも3つ以上の条件下で反応させ、数平均分子量1万未満の低分子量体を製造する工程。

(a-1) 無触媒

(a-2) 100～180 の温度

(a-3) 0.13～13000 Paの圧力

(a-4) 0.3～15時間の反応時間

(B) 第2工程として、第1工程で得られた低分子量体を、触媒存在下で反応させ、数平均分子量5千以上5万未満のプレポリマーを製造する工程。

(C) 第3工程として、第2工程で得られたプレポリマーを、120～165 の温度で固相重合を行い、数平均分子量5万以上のポリマーを製造する工程。

2. 前記芳香族ポリエステルの構成するジカルボン酸成分が、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、およびフタル酸から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする上記1に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

3. 前記芳香族ポリエステルのオリゴマーの数平均分子量が500以上2万以下であることを特徴とする上記1～2のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

4. ポリ乳酸の直接重縮合工程の任意の段階で投入する前記芳香族ポリエステルの数平均分子量が2万を超えることを特徴とする上記1～2のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

5. 芳香族ポリエステルの、乳酸単位(x)と前記芳香族ポリエステル単位(y)の構成比が $x/y = 99/1 \sim 71/29$ モル%となる添加量で投入することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

6. 前記(B)第2工程の後に、前記芳香族ポリエステルの投入することを特徴とする上記1～5のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

7. 前記(B)第2工程を、下記の条件下で行うことを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

(b-1) 140～240 の温度

(b-2) 0.13～13000 Paの圧力

8. 前記(B)第2工程終了後かつ(C)第3工程開始前に、50～150 の温度で結晶化処理を行うことを特徴とする上記1～7のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

9. 前記(A)第1工程開始時から(C)第3工程終了後のいずれかの段階において、触媒失活剤を添加することを特徴とする上記1～8のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

10. 前記(A)第1工程および/または(B)第2工程において、反応槽と還流装置を

接続した装置を用いることを特徴とする上記 1 ~ 9のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

11．前記(A)第1工程および/または(B)第2工程で用いる反応槽が、二つ以上の反応室から構成されていることを特徴とする上記 10に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

12．前記(A)第1工程、(B)第2工程および(C)第3工程から選ばれるいずれか一つ以上の工程において、揮発成分のうち、水を除去し、かつ、乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体を(A)第1工程および/または(B)第2工程の反応槽に戻すことを特徴とする上記 1 ~ 11のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

13．前記(B)第2工程の触媒として、錫化合物、チタン化合物、鉛化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、鉄化合物、リチウム化合物、希土類化合物、およびスルホン酸化合物から選択されるいずれか1種以上を用いることを特徴とする上記 1 ~ 12のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

14．前記(B)第2工程の触媒として、錫化合物から選択される1種以上およびスルホン酸化合物から選択される1種以上を用いることを特徴とする上記 1 ~ 13のいずれかに記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

15．錫化合物が、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)であり、スルホン酸化合物が、メタンスルホン酸および/またはエタンスルホン酸であることを特徴とする上記 14に記載のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明のポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法では、乳酸および/またはその誘導体を主原料とする無溶媒下のポリ乳酸の直接重縮合工程の任意の段階で、芳香族ポリエステルを構成するモノマー、芳香族ポリエステルのオリゴマー、芳香族ポリエステルのから選ばれる少なくとも1つを投入する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明において、ポリ乳酸の直接重縮合工程は下記3つの工程からなる。

(A)第1工程として、乳酸および/またはその誘導体を、下記から選ばれる少なくとも3つ以上の条件下で反応させ、数平均分子量1万未満の低分子量体を製造する工程。

(a-1)無触媒

(a-2)100~180 の温度

(a-3)0.13~1300 Paの圧力

(a-4)0.3~15時間の反応時間

(B)第2工程として、第1工程で得られた低分子量体を、触媒存在下、数平均分子量5千以上5万未満のプレポリマーを製造する工程。

(C)第3工程として、第2工程で得られたプレポリマーを、120~165の温度で固相重合を行い、数平均分子量5万以上のポリマーを製造する工程。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

なお、ポリ乳酸直接重縮合工程に投入する芳香族ポリエステルオリゴマーの数平均分子量が500以上2万以下であることが好ましく、高分子量および高ガラス転移点を有し、熱安定性および色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率的に得ることができるという点で1千以上2万以下であることがより好ましい。また、ポリ乳酸直接重縮合工程に投入する芳香族ポリエステルの数平均分子量は2万を超えることが好ましく、2.5万を超えることが高分子量および高ガラス転移点を有し、熱安定性および色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率的に得ることができるという点でより好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

芳香族ポリエステルを構成する固体状モノマー、芳香族ポリエステルのオリゴマー、ポリ乳酸直接重縮合工程に投入する芳香族ポリエステルの形状および大きさは、球状またはベレット状で、長径が5mm以下であることが好ましく、3mm以下であることがより好ましく、1mm以下であることが生産性の点から特に好ましい。液状モノマーは液状のまま使用することが好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

芳香族ポリエステルを構成するモノマー、芳香族ポリエステルのオリゴマー、ポリ乳酸直接重縮合工程に投入する芳香族ポリエステル全体の添加量はポリ乳酸単位(x)と芳香族ポリエステル単位(y)の構成比が $x/y = 99/1 \sim 71/29$ モル%に相当する量が好ましく、高分子量および高ガラス転移点を有し、熱安定性および色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率的に得ることができるという点で $x/y = 99/1 \sim 80/20$ がより好ましく、 $x/y = 95/5 \sim 85/15$ が特に好ましい。また、モノマー、オリゴマー、ポリマーの比率は限定されないが、ポリマーの割合が多い方が高分子量および高ガラス転移点を有し、熱安定性および色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率的に得ることができるという点で好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

芳香族ポリエステルの構成するモノマーは(A)第1工程前～(B)第2工程前の段階で投入することが好ましく、重合性の点から(A)第1工程前の段階で投入することがより好ましい。また、オリゴマーおよびポリマーは(B)第2工程前～(C)第3工程後の段階で投入することが好ましく、混合性の点から(B)第2工程後～(C)第3工程後の段階で投入することがより好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

次に、第3工程について説明する。本発明において、(C)第3工程は、第2工程で得られたプレポリマーを、120～165の温度で固相重合を行い、数平均分子量5万以上のポリマーを製造する工程である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

本発明において、(C)第3工程は、高分子量および高ガラス転移点を有し、色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率的に得ることができるという点で、120～165の温度で行うが、140～160の温度で行うことがより好ましく、145～155の温度で行うことがさらに好ましい。また、(C)第3工程の温度は、1段階でもよく、2段階以上の多段階でもよいが、短時間で高分子量化しやすく、色相にも優れるという点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、反応の進行とともに温度を段階的に上げることがより好ましく、例えば、120～140の温度で反応を行った後、140～165の温度で反応を行う方法などが挙げられる。