

(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
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/087422 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/82 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051183
- (22) 国際出願日: 2010年1月29日(29.01.2010)
- (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 2009-020727 2009年1月30日(30.01.2009) JP
特願 2009-026917 2009年2月9日(09.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイソー株式会社 (DAISO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩佐 成人 (IWASA, Naruhito) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP). 三浦 克人 (MIURA, Katsuhito) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP). 古川 喜朗 (FURUKAWA, Yoshiro) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番31号 京阪堂島ビル3階 Osaka (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, 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 (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, 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 POLYLACTIC ACID

(54) 発明の名称: ポリ乳酸の製造方法

(57) Abstract: A method for producing polylactic acid which comprises a step for conducting a ring-opening polymerization reaction of a lactide using an alkylaluminum compound represented by general formula (1): $R^1_nAlX_{3-n}$ (1) [wherein n represents an integer of 1 to 3; R^1 's may be either the same or different and each represents a straight chain or branched alkyl group having 1 to 10 carbon atoms; Xs may be either the same or different and each represents a halogen atom or a hydrogen atom; and Al represents an aluminum atom] as a ring-opening polymerization catalyst. The polymerization reaction can be conducted more efficiently by further using, as a ring-opening polymerization catalyst, at least one metal compound selected from the group consisting of an aluminum compound (excluding an alkylaluminum compound represented by general formula (1)), a zinc compound, a titanium compound, a zirconium compound, a magnesium compound and a calcium compound.

(57) 要約: 下記一般式 (1) $R^1_nAlX_{3-n}$... 一般式 (1) (式中、nは1~3の整数を示し、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、Xは、同一又は異なって、ハロゲン原子、または水素原子を示し、Alはアルミニウム原子を示す。) で表されるアルキルアルミニウム化合物を開環重合触媒として用いて、ラクチドの開環重合反応を行う工程を含む、ポリ乳酸の製造方法。開環重合触媒として、さらに、アルミニウム化合物 (上記一般式 (1) に記載のアルキルアルミニウム化合物を除く)、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物を用いることで一層効率よく重合反応を行える。

WO 2010/087422 A1

明 細 書

発明の名称：ポリ乳酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリ乳酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリ乳酸、ポリグリコール酸に代表される脂肪族ポリエステルは、優れた生分解性と生体適合性を示すことから、手術用縫合糸、注射薬用マイクロカプセル、骨片接合部材などの医薬、医療用分野で利用されている。中でも、ポリ乳酸は穀物や廃棄物を発酵させて得られる乳酸を原料とするため、従来の化石由来の合成ポリマーに替わる地球環境にやさしいグリーンプラスチックとして最も注目を集めており、研究開発が盛んに行われている。

[0003] ポリ乳酸の合成方法としては、乳酸を重縮合させる方法、またはラクチドを開環重合させる方法が広く知られている。前者の方法は平衡反応であり、実用的な高分子量のポリマーを得るためには、反応に際し生成する副生成物である水を高温、減圧などの条件下で徹底的に除去する必要がある。一方、後者の方法は、副生成物を生成しないため高分子量のポリ乳酸の合成方法として有効である。

[0004] 開環重合によってポリ乳酸を工業的に製造するのに有効な重合触媒として、オクチル酸スズ、アルミニウムプロポキサイド、乳酸亜鉛が広く知られている（非特許文献１）。

[0005] オクチル酸スズは市販されており、種々の有機溶媒に可溶かつ空気中で安定であるなど取り扱いが容易である。また、触媒活性は非常に高く、一般的な熔融重合条件下（反応温度１２０－２００℃）において数分で重合が完了し、１０万から１００万の分子量のポリ乳酸を与える。

[0006] オクチル酸スズは、FDA（Food and drug administration：アメリカ食品薬品局）に食品添加物として認められている。しかし、得られたポリ乳酸を医療用途などへ応用する可能性があるため

、他の多くのスズ化合物が毒性を有することを考慮すると、使用者又は消費者に悪印象を与えないためには、ポリ乳酸の製造にオクチル酸スズを使用しないことが望まれる。

[0007] また、得られたポリ乳酸中に残存するオクチル酸スズが、ポリ乳酸の高温での溶融成形時に、ポリ乳酸の解重合やエステル交換反応を引き起こすことが知られており、ポリ乳酸の熱安定性を低下させる要因となる。

[0008] 一方で、アルミニウムイソプロポキシサイドは、オクチル酸スズ同様に、入手、取り扱いが容易である上、オクチル酸スズにおいて懸念されているような毒性に関する悪印象や溶融成形時の解重合のおそれがない。

[0009] しかしながら、その触媒活性はオクチル酸スズに比べて極めて低く、一般的な溶融重合条件下、反応温度 120～200℃で、数日の反応時間を要する。また、得られるポリマーの分子量が10万以下と低い。従って、実用的な使用は困難である。

[0010] 乳酸亜鉛もアルミニウムイソプロポキシサイド同様、毒性に関する悪印象や溶融成形時の解重合のおそれは無いものの、触媒活性がオクチル酸スズに比べて大幅に劣るため、やはり実用化には至っていない。

[0011] また、アルミニウムイソプロポキシサイドや乳酸亜鉛のように触媒活性が低い重合触媒を用いた場合、重合が完了するまでの反応時間が長時間におよぶため、生成したポリマーが変色するという問題がある。

[0012] そのため、オクチル酸スズ同等の高い触媒活性を示し、かつ人体や環境にやさしい重合触媒が望まれており、最近が開環重合触媒として古くから知られているアルミニウム化合物を重合触媒に用いた例が数多く報告されている。

[0013] 例えば、特許文献1には、アルミニウムトリフルオロメタンスルホン酸を重合触媒として用い、ラクチドの開環重合反応により、ポリ乳酸を製造する方法が開示されている。アルミニウムトリフルオロメタンスルホン酸の触媒活性は、上述のアルミニウムイソプロポキシサイドに比べると高いが、反応に6時間以上を要し実用上十分ではない。また、反応によって得られたポリ乳

酸は、重量平均分子量が約 1 万前後と低く、実用性に乏しいものである。

[0014] また、特許文献 2 には、A) アルミニウムアルコキサイドとハロゲン化ケイ素及びリン酸エステルからなる混合物の加熱反応縮合物と、B) $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を有するトリアルキルアルミニウム及び／又はジアルキルアルミニウムクロリドの混合物を触媒として用いて、ラクチド 30 重量%ジクロロメタン溶液の開環重合反応により、ポリ乳酸を製造する方法が開示されており、この方法を用いることで生分解性ポリマーとして有用な高分子量乳酸重合体を製造することができる。しかしながら、この方法は反応時間が数日と非常に長く、十分な触媒活性が得られていない。

[0015] 特許文献 3 には、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）やアルミニウムジピバロイルメタネートなどのアルミニウム β -ジケトン無電荷錯体を触媒として用いて、 α -ヒドロキシ酸の環状二量体の開環重合反応を行い、反応後期あるいは反応終了後、ポリマーの溶融状態で減圧処理を行うことにより、ポリマー中の低分子量化合物の除去を行うことで熱安定性の良好なポリエステルが得られるポリエステルの製造方法が開示されている。しかしながら、残存モノマーを減圧下で除去するような煩雑な工程を必要としない、より簡便で工業化に適した製造方法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献 1：特開 2005-54010

特許文献 2：特開平 8-193127

特許文献 3：特開平 9-12690

非特許文献

[0017] 非特許文献 1：Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 12, 6147-6176

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明の目的は、環境および人体にやさしいグリーンな開環重合触媒でありながら、非常に高い触媒活性を有する触媒を用いて、短時間で高収率にポリ乳酸を製造できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、

下記一般式（１）



（式中、 n は１～３の整数を示し、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 X は、同一又は異なって、ハロゲン原子、または水素原子を示し、 A はアルミニウム金属原子を示す。）

で表されるアルキルアルミニウム化合物を開環重合触媒として用いて、ラクチドの開環重合反応を行うことにより、少ない触媒量で短時間に重合反応が進行することを見出した。

また、開環重合触媒として、さらに、アルミニウム化合物（上記一般式（１）に記載のアルキルアルミニウム化合物を除く）、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属化合物を用いることにより、一層、効率よくラクチドの開環重合反応が進行することを見出した。

[0020] 本発明は、上記知見に基づき完成されたものであり、以下のポリ乳酸の製造方法を提供する。

項１．

下記一般式（１）



（式中、 n は１～３の整数を示し、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 X は、同一又は異なって、ハロゲン原子、または水素原子を示し、 A はアルミニウム原子を示す。）

で表されるアルキルアルミニウム化合物を開環重合触媒として用いて、ラクチドの開環重合反応を行う工程を含む、ポリ乳酸の製造方法。

項 2.

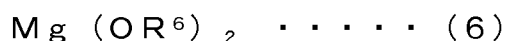
上記一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

項 3.

開環重合触媒として、さらに、アルミニウム化合物（上記一般式（１）に記載のアルキルアルミニウム化合物を除く）、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属化合物を用いる、項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

項 4.

金属化合物が、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、下記一般式（４）で表される化合物、下記一般式（５）で表される化合物、下記一般式（６）で表される化合物、及び下記一般式（７）で表される化合物



（式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ、同一又は互いに異なって、炭素数１～１２の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有してよい１～４個の環を有するアリール基、又は炭素数１～１２の直鎖もしくは分岐鎖状のアシ

ル基を示し、Alはアルミニウム原子を示し、Znは亜鉛原子を示し、Tiはチタン原子を示し、Zrはジルコニウム原子を示し、Mgはマグネシウム原子を示し、Caはカルシウム原子を示す。)

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、項3に記載のポリ乳酸の製造方法。

項5.

金属化合物が、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリセカンダリーブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、（アルキルアセトアセタト）アルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリフルオロアセチルアセトネート、アルミニウムトリラクテート；

ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4-ペンタジオナト）亜鉛（II））、ジンクジアセテート、ジンクジメタクリレート、ジンクジラクテート；

ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラメトキシチタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（2-エチルー1，3-ヘキサジオラト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（2-エチルヘキソキシ）ビス（2-エチルー1，3-ヘキサジオラト）チタン、ジノルマルブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、項4に記載のポリ乳酸の製造方法。

項6.

金属化合物が、アルミニウムトリイソプロポキシサイド、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリラクテート、ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4－ペンタジオナト）亜鉛（II））、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、およびテトラキス（2－エチルヘキシルオキシ）チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、項5に記載のポリ乳酸の製造方法。

項7.

上記一般式（1）で表されるアルキルアルミニウム化合物の使用量が、ラクチド100重量部に対して0.00001～1モル%である、項1に記載のポリ乳酸の製造方法。

項8.

金属化合物の使用量が、ラクチド100重量部に対して0.00001～1モル%である、項3に記載のポリ乳酸の製造方法。

項9.

上記一般式（1）で表されるアルキルアルミニウム化合物の使用量が、金属化合物の使用量に対して、モル比で、0.1～10当量である、項3に記載のポリ乳酸の製造方法。

項10.

ラクチドを溶融状態にして重合反応を行う、項1に記載のポリ乳酸の製造方法。

項11.

反応温度を100～200℃とする、項10に記載のポリ乳酸の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明のポリ乳酸の製造方法によれば、少ない触媒量で短時間に重合反応が進行し、高い生産効率で、実用上十分に高い分子量を有するポリ乳酸が得られる。また、反応時間が短いため、ポリマーの着色を押さえることができ

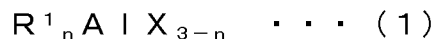
る。また、得られたポリ乳酸は、安全性、熱安定性に優れたものとなる。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明を実施するための形態

[0022] アルキルアルミニウム化合物触媒

本発明において開環重合触媒として使用されるアルキルアルミニウム化合物は、下記一般式（１）



（式中、 n は１～３の整数を示し、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 X は、同一又は異なって、ハロゲン原子、または水素原子を示し、 Al はアルミニウム金属原子を示す。）

で表される化合物である。

一般式（１）中の R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～８がより好ましく、１～４がさらにより好ましい。また、一般式（１）中の X で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子などが挙げられる。 X は塩素原子、または臭素原子が好ましい。 n は３が好ましい。

[0023] 一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物触媒としての具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。中でも、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、およびジエチルアルミニウムクロライドが好ましく、トリエチルアルミニウムがより好ましい。

一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物触媒は、１種類を単独で、又は２種類以上を組み合わせ使用できる。

[0024] 金属化合物触媒

本発明方法では、開環重合触媒として、上記一般式（１）のアルキルアルミニウム化合物に加えて、アルミニウム化合物（一般式（１）の化合物を除く）、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、インジウム化合物、鉄化合物、コバルト化合物、ランタナム化合物、ネオジウム化合物、サマリウム化合物、イットリウム化合物、バナジウム化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、クロム化合物、および銅化合物などの金属化合物を用いることができる。金属化合物は、１種を単独で、または２種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0025] 中でも、アルミニウム化合物（一般式（１）の化合物を除く）、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物が好ましい。

具体的には、下記一般式（２）



（式中、 R^2 は、同一又は互いに異なって、炭素数１～１２の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有してよい１～４個の環を有するアリール基、又は炭素数１～１２の直鎖もしくは分岐鎖状のアシル基を示し、 Al はアルミニウム原子を示す。）

で表されるアルミニウム化合物、下記一般式（３）



（式中、 R^3 は、上記 R^2 と同じであり、 Zn は亜鉛原子を示す。）

で表される亜鉛化合物、下記一般式（４）



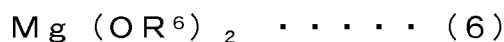
（式中、 R^4 は、上記 R^2 と同じであり、 Ti はチタン原子を示す。）

で表されるチタン化合物、下記一般式（５）



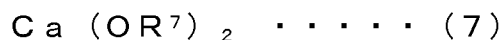
（式中、 R^5 は、上記 R^2 と同じであり、 Zr はジルコニウム原子を示す。）

で表されるジルコニウム化合物、下記一般式（６）



(式中、 R^6 は、上記 R^2 と同じであり、 Mg はマグネシウム原子を示す。)

で表されるマグネシウム化合物、下記一般式(7)



(式中、 R^7 は、上記 R^2 と同じであり、 Ca はカルシウム原子を示す。)

で表されるカルシウム化合物が挙げられる。

特に、上記一般式(2)で表されるアルミニウム化合物、上記一般式(3)で表される亜鉛化合物、上記一般式(4)で表されるチタン化合物が好ましい。

アリール基を構成する環は、官能基全体として芳香族性を有する限り限定されず、代表例として、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。また、アリール基の環上に存在する置換基としては、例えば、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~8のアシル基、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、スルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ビニル基、アリル基、イソシアノ基などが挙げられる。

[0026] 一般式(2)のアルミニウム化合物として、具体的には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリセカンダリーブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、(アルキルアセトアセタト)アルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリフルオロアセチルアセトネート、およびアルミニウムトリラクテートなどを例示することができる。

中でも、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリセカンダリーブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、

アルミニウムトリフルオロアセチルアセトネート、およびアルミニウムトリラクテートが好ましく、アルミニウムトリイソプロポキシサイド、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、およびアルミニウムトリラクテートがより好ましい。

[0027] 一般式（３）の亜鉛化合物として、具体的には、ジンクアセチルアセトネート（ビス（２，４－ペンタジオナト）亜鉛（II））、ジンクジアセテート、ジンクジメタクリレート、およびジンクジラクテートなどを例示することができる。中でも、ジンクアセチルアセトネート（ビス（２，４－ペンタジオナト）亜鉛（II））、ジンクジラクテートが好ましく、ジンクアセチルアセトネート（ビス（２，４－ペンタジオナト）亜鉛（II））がより好ましい。

[0028] 一般式（４）のチタン化合物として、具体的には、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラスデアリルオキシチタン、テトラメトキシチタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（２－エチルー１，３－ヘキサンジオラト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（２－エチルヘキソキシ）ビス（２－エチルー１，３－ヘキサンジオラト）チタン、ジノルマルブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、およびテトラアセチルアセトネートチタンなどを例示することができる。中でも、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタンが好ましく、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、およびテトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタンがより好ましい。

[0029] 一般式（５）のジルコニウム化合物として、具体的には、アセチルアセトントリブトキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトネート、テトラターシャリーブトキシジルコニウム

、テトラエトキシジルコニウム、およびテトラノルマルプロポキシジルコニウムを例示することができる。中でも、テトラノルマルブトキシジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトネート、テトラエトキシジルコニウム、およびテトラノルマルプロポキシジルコニウムが好ましい。

[0030] 一般式(6)のマグネシウム化合物として、具体的には、マグネシウムジアセチルアセトネート、マグネシウムジターシャリーブトキサイド、マグネシウムジエトキサイド、マグネシウムジメトキサイド、およびマグネシウムジステアレートを例示することができる。中でも、マグネシウムジエトキサイド、およびマグネシウムジメトキサイドが好ましい。

[0031] 一般式(7)のカルシウム化合物として、具体的には、カルシウムジアセチルアセトネート、カルシウムビス(2-エチルヘキサノエート)、カルシウムジイソプロポキサイド、およびカルシウムジメトキサイドを例示することができる。中でも、カルシウムビス(2-エチルヘキサノエート)が好ましい。

[0032] その他の金属化合物として、具体的には、インジウムアセチルアセトネート、インジウムアセテート、インジウムイソプロポキサイド、フェリックスアセチルアセトネート、フェリックスイソプロポキサイド、フェリックス(2-エチルヘキサノエート)、コバルト(II)アセテート、コバルト(III)アセチルアセトネート、コバルト(II)(2-エチルヘキサノエート)、ランタナム(III)イソプロポキサイド、ネオジウム(III)イソプロポキサイド、サマリウムイソプロポキサイド(III)、イットリウム(III)イソプロポキサイド、バナジウムブトキサイド、マンガネーゼ(II)アセテート、マンガネーゼ(II)アセチルアセトネート、ニッケル(II)アセチルアセトネート、ニッケル(II)(2-エチルヘキサノエート)、クロミウム(III)アセチルアセトネート、および銅(II)アセチルアセトネートなどを例示することができる。

[0033] アルキルアルミニウム化合物触媒と金属化合物触媒との好ましい組み合わせ
アルキルアルミニウム化合物触媒と金属化合物触媒との好ましい組み合わせ

せとして、以下の表 1、表 2 に示す組合わせが挙げられる。

[0034] [表1]

番号	アルキルアルミニウム化合物触媒	金属化合物触媒
1	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリイソプロポキサイド
2	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）
3	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）
4	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリラクテート
5	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリセカンダリーブトキサイド
6	トリメチルアルミニウム	アルミニウムトリエトキサイド
7	トリメチルアルミニウム	ジンクジラクテート
8	トリメチルアルミニウム	ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4－ペンタジオナト）亜鉛（II））
9	トリメチルアルミニウム	テトライソプロポキシチタン（IV）
10	トリメチルアルミニウム	テトラノルマルブトキシチタン
11	トリメチルアルミニウム	テトラキス（2－エチルヘキシルオキシ）チタン
12	トリメチルアルミニウム	ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン
13	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリイソプロポキサイド
14	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）
15	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）
16	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリラクテート
17	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリセカンダリーブトキサイド
18	トリエチルアルミニウム	アルミニウムトリエトキサイド
19	トリエチルアルミニウム	ジンクジラクテート
20	トリエチルアルミニウム	ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4－ペンタジオナト）亜鉛（II））
21	トリエチルアルミニウム	テトライソプロポキシチタン（IV）
22	トリエチルアルミニウム	テトラノルマルブトキシチタン
23	トリエチルアルミニウム	テトラキス（2－エチルヘキシルオキシ）チタン
24	トリエチルアルミニウム	ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン

[0035]

[表2]

番号	アルキルアルミニウム化合物触媒	金属化合物触媒
25	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリイソプロポキサイド
26	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）
27	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）
28	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリラクテート
29	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリセカンダリーブトキサイド
30	トリイソブチルアルミニウム	アルミニウムトリエトキサイド
31	トリイソブチルアルミニウム	ジンクジラクテート
32	トリイソブチルアルミニウム	ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4-ペンタジオナト）亜鉛（II））
33	トリイソブチルアルミニウム	テトライソプロポキシチタン（IV）
34	トリイソブチルアルミニウム	テトラノルマルブトキシチタン
35	トリイソブチルアルミニウム	テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン
36	トリイソブチルアルミニウム	ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン
37	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリイソプロポキサイド
38	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）
39	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）
40	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリラクテート
41	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリセカンダリーブトキサイド
42	トリノルマルオクチルアルミニウム	アルミニウムトリエトキサイド
43	トリノルマルオクチルアルミニウム	ジンクジラクテート
44	トリノルマルオクチルアルミニウム	ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4-ペンタジオナト）亜鉛（II））
45	トリノルマルオクチルアルミニウム	テトライソプロポキシチタン（IV）
46	トリノルマルオクチルアルミニウム	テトラノルマルブトキシチタン
47	トリノルマルオクチルアルミニウム	テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン
48	トリノルマルオクチルアルミニウム	ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン

[0036] 触媒の使用量

一般式（1）で表されるアルキルアルミニウム化合物触媒の使用量は、ラクチド使用量に対して、約0.00001～1モル%が好ましく、約0.00005～0.5モル%がより好ましく、約0.001～0.5モル%がさらに好ましい。上記範囲であれば、十分な触媒活性が得られる。

また、上記の金属化合物触媒の使用量は、ラクチド使用量に対して、約0

、 0.0001～1モル%が好ましく、約0.00005～0.5モル%がより好ましく、約0.001～0.5モル%がさらにより好ましい。

アルキルアルミニウム化合物触媒と金属化合物触媒との使用比率は、モル比で、金属化合物触媒に対して、アルキルアルミニウム化合物触媒の使用量が、約0.1～10当量であるのが好ましく、約0.5～5当量であるのがより好ましく、約1～3当量であるのがさらにより好ましい。金属化合物触媒に対するアルキルアルミニウム化合物触媒の使用量が、上記下限値以上の場合には実用上十分な活性が得られる。また、上記上限値以下の場合には実用上十分な活性及び実用上十分に高分子量のポリ乳酸が得られる。

[0037] ラクチド

本発明で重合に使用できるラクチドとしては、L-ラクチド、D-ラクチド、*meso*-ラクチド、*rac*-ラクチドなどが挙げられる。ラクチドは、1種類を単独で、又は2種類以上を混合して用いることができる。また、ラクチドは合成乳酸又は発酵により得られた乳酸の何れを反応させることで得られたものであってもよい。

[0038] 溶媒

本発明において、開環重合反応は無溶媒で行ってもよく、反応溶媒存在下で行ってもよい。反応溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの脂肪族飽和炭化水素類；メチレンクロリド、クロロホルムなどの含ハロゲン炭化水素類；アセトン；1,4-ジオキサン；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシドなどが挙げることができる。中でも、芳香族炭化水素類、及び脂肪族飽和炭化水素類が好ましく、トルエン、キシレン、ヘキサンがより好ましい。溶媒は、重合温度に応じて適宜選択すればよい。

溶媒は、1種類を単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用できる。

溶媒の使用量は、ラクチドの100重量部に対して、約100～1000

重量部、好ましくは約１００～８００重量部、より好ましくは約１００～５００重量部とすることができる。

[0039] 反応条件

ラクチドは、常温、常圧では固体状態であるが、通常、常圧下で９０℃以上に加熱すると一部または全体が熔融状態となる。開環重合反応時のラクチドの状態は特に限定されないが、反応の均一性が良い点で、熔融状態あるいは溶液状態であることが好ましい。

ラクチドを熔融状態で反応させる重合、即ち熔融重合は、実質的に溶媒を使用しなくても済むため同体積の反応槽を用いた場合により多くのポリマーを製造できる。また、反応終了後の溶媒の除去が実質的に不要である、溶液状態での重合に比べて反応速度が速いといった利点がある。但し、本発明において、熔融重合は、ラクチドの１００重量部に対して約１０重量部以下の溶媒を使用することを排除しない。

一方、溶液状態での重合は、低温での重合が可能となるため、熱的に不安定な触媒や添加物の存在下に重合を行うことができるという利点がある。

[0040] 反応温度は、通常、約４０～２００℃とすればよい。熔融重合の場合、ラクチドが熔融する９０℃以上であればよいが、約１００～２００℃が好ましく、約１４０～２００℃がより好ましく、約１４０～１８０℃がさらにより好ましい。熔融重合において、溶媒を用いる場合は、反応温度は溶媒の沸点より低い温度とすればよい。上記温度範囲であれば、効率よく反応が進行するとともに、熱によるポリマーの変色を回避できる。また、溶液重合の場合は、約４０℃以上が好ましく、約６０℃以上がより好ましい。上記温度範囲であれば、効率よく反応が進行する。溶液重合の反応温度の上限は、溶媒の沸点より低い温度とすればよい。

反応時間は、通常、約１～１２０分間とすればよい。

重合反応は、通常、攪拌下で行えばよい。

[0041] 反応に用いる各成分の混合順序は特に限定されないが、例えば、ラクチド、場合により溶媒、アルキルアルミニウム化合物触媒、及び場合により金属

化合物触媒、を同時に反応容器中に添加し、反応を行うことができる。溶融重合においては、反応の均一性を良くするために、ラクチドを反応容器中に添加し、加熱によりラクチドが溶融状態になった時点で、アルキルアルミニウム化合物触媒、及び場合により金属化合物触媒を添加することが好ましい。また、金属化合物触媒を用いる場合、操作を簡便にするためには、ラクチドと金属化合物触媒とを反応容器中に添加し、加熱によりラクチドが溶融状態になった時点で、アルキルアルミニウム化合物触媒を添加することが好ましい。

[0042] 得られるポリ乳酸

上記説明した本発明方法により得られるポリ乳酸の重量平均分子量は、通常、約5万～50万である。また、得られるポリ乳酸の色は、通常、着色のない白色、ないしは淡黄色である。

本発明の製造方法で得られたポリ乳酸は、用途に応じて適宜必要な添加剤を加えて、ポリ乳酸組成物として用いてもよい。ポリ乳酸組成物としては、具体的には、本発明方法で得られたポリ乳酸と、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、各種フィラー、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、抗かび剤、核形成剤、染料、顔料のような着色剤などの添加剤とを含む組成物が挙げられる。添加剤は、1種類を単独で又は2種類以上を組合わせて使用できる。

[0043] 本発明の製造方法で得られたポリ乳酸を用いて、射出成形品、押出成形品、真空又は圧空成形品、ブロー成形品、フィルム、シート不織布、繊維、布、他の材料との複合体を製造することができる。また、成形品は、農業用資材、漁業用資材、土木又は建築用資材、文具、医療用品などの用途の成形品とすることができる。成形は常法により行うことができる。

[0044] 実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてより詳細に説明する。但し、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] [実施例1]

Ｌーラクチド 10.0 g (69.4 mmol)、回転子をシュレンク管に入れ、1時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下で 140℃に加熱し、Ｌーラクチドが溶融したことを確認し、アルキルアルミニウム化合物触媒として 15 wt % トリエチルアルミニウム／トルエン溶液 31 μ L (34 μ mol) を加え、重合反応を 140℃で 10分間行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0046] [実施例 2]

15 wt % トリエチルアルミニウム／トルエン溶液 31 μ L (34 μ mol) に代えて、1 M トリメチルアルミニウム／ヘキサン溶液 34 μ L (34 μ mol) を用いた点を除いて、実施例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0047] [実施例 3]

15 wt % トリエチルアルミニウム／トルエン溶液 31 μ L (34 μ mol) に代えて、1 M トリイソブチルアルミニウム／ヘキサン溶液 34 μ L (34 μ mol) を用いた点を除いて、実施例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0048] [実施例 4]

15 wt % トリエチルアルミニウム／トルエン溶液 31 μ L (34 μ mol) に代えて、1 M トリノルマルオクチルアルミニウム／ヘキサン溶液 34 μ L (34 μ mol) を用いた点を除いて、実施例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0049] [実施例 5]

15 wt % トリエチルアルミニウム／トルエン溶液 31 μ L (34 μ mol) に代えて、1 M ジエチルアルミニウムクロライド／ヘキサン溶液 34 μ L (34 μ mol) を用いた点を除いて、実施例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0050] [実施例 6]

Ｌーラクチド 10.0 g (69.4 mmol)、金属化合物触媒としてア

ルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)、回転子をシュレンク管に入れ、1時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下で140°Cに加熱し、レーラクチドの溶融を確認し、アルキルアルミニウム化合物触媒として15wt%トリエチルアルミニウム／トルエン溶液45 μL ($50\ \mu\text{mol}$)を加え、重合反応を10分間行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0051] [実施例7]

アルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)に代えて、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)11mg ($34\ \mu\text{mol}$)を用いた点を除いて、実施例6と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0052] [実施例8]

アルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)に代えて、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)14mg ($34\ \mu\text{mol}$)を用いた点を除いて、実施例6と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0053] [実施例9]

アルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)に代えて、アルミニウムトリレーラクテート10mg ($34\ \mu\text{mol}$)を用いた点を除いて、実施例6と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0054] [実施例10]

アルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)に代えて、ジンクアセチルアセトネート(ビス(2,4-ペンタジオナト)亜鉛(II))9mg ($34\ \mu\text{mol}$)を用いた点を除いて、実施例6と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0055] [実施例11]

アルミニウムトリイソプロポキサイド7mg ($34\ \mu\text{mol}$)に代えて、

テトライソプロポキシチタン (IV) 10 mg ($34 \mu\text{mol}$) を用いた点を除いて、実施例 6 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底にほぼ白色の重合体が生成した。

[0056] [比較例 1]

レーラクチド 10.0 g (69.4 mmol)、アルミニウムトリイソプロポキシド 7 mg ($34 \mu\text{mol}$)、回転子をシュレンク管に入れ、1 時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下で 140°C に加熱し、レーラクチドの溶融したことを確認し、重合反応を 24 時間行った。シュレンク管底に白色固体 (ラクチド) が析出した。

[0057] [比較例 2]

アルミニウムトリイソプロポキシド 7 mg ($34 \mu\text{mol}$) に代えて、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート) 11 mg ($34 \mu\text{mol}$) を用いた点を除いて、比較例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底に重合体が生成した。

[0058] [比較例 3]

アルミニウムトリイソプロポキシド 7 mg ($34 \mu\text{mol}$) に代えて、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 14 mg ($34 \mu\text{mol}$) を用いた点を除いて、比較例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底に重合体が生成した。

[0059] [比較例 4]

アルミニウムトリイソプロポキシド 7 mg ($34 \mu\text{mol}$) に代えて、アルミニウムトリレーラクテート 10 mg ($34 \mu\text{mol}$) を用いた点を除いて、比較例 1 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底に白色固体 (ラクチド) が析出した。

[0060] [比較例 5]

アルミニウムトリス (アセチルアセトネート) 11 mg ($34 \mu\text{mol}$) に代えて、ジンクアセチルアセトネート (ビス (2, 4-ペンタジオナト) 亜鉛 (II)) 9 mg ($34 \mu\text{mol}$) を用い、30 分間反応を行った点を除

いて、比較例 2 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底に黄色の重合体が生成した。

[0061] [比較例 6]

アルミニウムトリス（アセチルアセトネート） 11 mg （ $34\text{ }\mu\text{mol}$ ）に代えて、テトライソプロポキシチタン（IV） 10 mg （ $34\text{ }\mu\text{mol}$ ）を用い、30 分間反応を行った点を除いて、比較例 2 と同様の手順で重合反応を行った。シュレンク管底に茶色の重合体が生成した。

[0062] 重合体の評価

各例で得られた重合体を放冷した後、クロロホルム 100 mL に溶解させ、メタノール 1 L 中に、重合体のクロロホルム溶液を滴下しポリマーを沈殿させ回収し、 60°C で 3 時間真空乾燥し、重量を測定して収量（収率）を求めた。また、得られた重合体は、テトラヒドロフランに溶解し、島津ゲルパーミエーションクロマトグラフィーシステムを用いて、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量を算出した。これらの評価結果を以下の表 3 に示す。

[0063] [表 3]

	反応時間	重合体収率／％	重量平均分子量／ $\times 10^{-4}$	M_w/M_n
実施例 1	10 分	86	13.5	1.40
実施例 2	10 分	88	12.7	1.36
実施例 3	10 分	82	14.3	1.41
実施例 4	10 分	80	12.3	1.40
実施例 5	10 分	83	12.8	1.45
実施例 6	10 分	97	18.7	1.71
実施例 7	10 分	99	23.8	2.25
実施例 8	10 分	98	27.1	1.63
実施例 9	10 分	95	17.4	1.70
実施例 10	10 分	96	22.7	1.83
実施例 11	10 分	94	25.8	2.39
比較例 1	24 時間	0	—	—
比較例 2	24 時間	63	9.0	1.53
比較例 3	24 時間	41	4.0	1.56
比較例 4	24 時間	0	—	—
比較例 5	30 分	19	4.6	1.32
比較例 6	30 分	38	6.8	1.43

[0064] 表 3 から明らかなように、アルキルアルミニウム化合物触媒を用いた実施例 1 ～ 11 では、10 分間という短時間の反応で、高分子量のポリ乳酸が高収率で得られた。中でも、アルキルアルミニウム化合物触媒に加えて、金属化合物触媒を用いた実施例 6 ～ 11 は、アルキルアルミニウム化合物触媒のみ用いた実施例 1 ～ 5 に比べて、同じ反応時間内に、一層高分子量のポリ乳酸が一層高収率で得られた。

これに対し、アルキルアルミニウム化合物触媒を用いなかった比較例 1 ～ 6 では、重合速度が極めて遅く、24 時間経ってもポリマーが得られないか、またはポリマーが得られても、その収率や分子量が低いことが分かる。また、重合完了までに長時間を要するため、ポリ乳酸の変色が懸念され、実際に比較例 6 で得られたポリ乳酸は、著しく褐色に変色し、実用的なものではなかった。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の製造方法を用いれば、衣料用、日用生活用、医薬品材料用、医療材料用、および農業、漁業、建築、土木などの産業資材用などに有効なポリ乳酸を、効率よく、かつグリーン触媒を用いて製造できる。従って、本発明は、産業、および環境問題の解決に大きく寄与する。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）



（式中、 n は１～３の整数を示し、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 X は、同一又は異なって、ハロゲン原子、または水素原子を示し、 Al はアルミニウム原子を示す。）

で表されるアルキルアルミニウム化合物を開環重合触媒として用いて、ラクチドの開環重合反応を行う工程を含む、ポリ乳酸の製造方法。

[請求項2]

上記一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

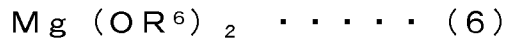
[請求項3]

開環重合触媒として、さらに、アルミニウム化合物（上記一般式（１）に記載のアルキルアルミニウム化合物を除く）、亜鉛化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属化合物を用いる、請求項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項4]

金属化合物が、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、下記一般式（４）で表される化合物、下記一般式（５）で表される化合物、下記一般式（６）で表される化合物、及び下記一般式（７）で表される化合物





(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ、同一又は互いに異なって、炭素数 1 ～ 12 の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有してよい 1 ～ 4 個の環を有するアリール基、又は炭素数 1 ～ 12 の直鎖もしくは分岐鎖状のアシル基を示し、 Al はアルミニウム原子を示し、 Zn は亜鉛原子を示し、 Ti はチタン原子を示し、 Zr はジルコニウム原子を示し、 Mg はマグネシウム原子を示し、 Ca はカルシウム原子を示す。)

からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 3 に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項 5]

金属化合物が、アルミニウムトリイソプロポキサイド、アルミニウムトリセカンダリーブトキサイド、アルミニウムトリエトキサイド、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、（アルキルアセトアセタト）アルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリフルオロアセチルアセトネート、アルミニウムトリラクテート；

ジンクアセチルアセトネート（ビス（2，4－ペンタジオナト）亜鉛（II））、ジンクジアセテート、ジンクジメタクリレート、ジンクジラクテート；

ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、テトラキス（2－エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキ

シチタン、テトラメトキシチタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（２－エチルー１，３－ヘキサンジオラト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（２－エチルヘキソキシ）ビス（２－エチルー１，３－ヘキサンジオラト）チタン、ジ－ノルマルブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタンからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項４に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項6] 金属化合物が、アルミニウムトリイソプロポキサイド、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリラクテート、ジンクアセチルアセトネート（ビス（２，４－ペンタジオナト）亜鉛（II））、テトライソプロポキシチタン（IV）、テトラノルマルブトキシチタン、およびテトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタンからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項５に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項7] 上記一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物の使用量が、ラクチド１００重量部に対して０．００００１～１モル％である、請求項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項8] 金属化合物の使用量が、ラクチド１００重量部に対して０．００００１～１モル％である、請求項３に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項9] 上記一般式（１）で表されるアルキルアルミニウム化合物の使用量が、金属化合物の使用量に対して、モル比で、０．１～１０当量である、請求項３に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項10] ラクチドを熔融状態にして重合反応を行う、請求項１に記載のポリ乳酸の製造方法。

[請求項11] 反応温度を１００～２００℃とする、請求項１０に記載のポリ乳酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/82(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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)

C08G63/82, C08G63/08, C08L101/16

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-193127 A (Daiso Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), claims; paragraphs [0011], [0012]; examples (Family: none)	1-11 3-6, 9
X Y	JP 44-014943 B1 (Research Institute for Production Development), 03 July 1969 (03.07.1969), claims; page 2, right column; examples (Family: none)	1, 2, 7, 8, 10, 11 3-6, 9
X Y	JP 44-015789 B1 (Research Institute for Production Development), 12 July 1969 (12.07.1969), claims; page 2, right column; examples (Family: none)	1, 2, 7, 8, 10, 11 3-6, 9

☐ 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
08 April, 2010 (08.04.10)Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/82(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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. C08G63/82, C08G63/08, C08L101/16

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

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
X Y	JP 08-193127 A (ダイソー株式会社) 1996. 07. 30, [特許請求の範囲], [0011], [0012], [実施例] (ファミリーなし)	1-11 3-6, 9
X Y	JP 44-014943 B1 (財団法人生産開発科学研究所) 1969. 07. 03, [特許請求の範囲], 第2頁右欄, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8, 10, 11 3-6, 9

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

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）

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X Y	JP 44-015789 B1 (財団法人生産開発科学研究所) 1969.07.12, 特許 請求の範囲, 第2頁右欄、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8, 10, 11 3-6, 9