

(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
2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/060192 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/83 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077555
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)
- (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 2013-220275 2013 年 10 月 23 日(23.10.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 今西 慎一郎 (IMANISHI, Shinichiro); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 畑中 慎太郎 (HATANAKA, Shintarou); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: PRODUCTION METHOD FOR LACTONE POLYMER

(54) 発明の名称: ラクトン重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for the efficient manufacture of a lactone polymer having excellent hue, resistance to hydrolysis, and durability, using a catalyst having a low environmental load. This production method for a lactone polymer involves obtaining a lactone polymer through ring-opening polymerization of a lactone compound, wherein the production method for a lactone polymer is characterized in that a C9 or greater fatty acid zinc salt is used as the catalyst, in a range of 1-500 ppm with respect to the total amount of the lactone compound and the initiator. The C9 or greater fatty acid zinc salt constituting the catalyst is preferably a C9 or greater unsaturated fatty acid zinc salt, and especially preferably zinc undecylenate and/or zinc laurate. The initiator is preferably used in an amount in the range of more than 0.5 mole, but not more than 120 moles, per 100 moles of the lactone compound.

(57) 要約: 環境負荷の低い触媒を用いて、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れたラクトン重合体を効率よく製造する方法を提供する。本発明のラクトン重合体の製造方法は、ラクトン化合物を開環重合することによりラクトン重合体を得るラクトン重合体の製造方法であって、触媒として、炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩をラクトン化合物と開始剤の総量に対して 1~500ppm の範囲で使用することを特徴とする。触媒を構成する炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩としては、炭素数 9 以上の不飽和脂肪酸亜鉛塩が好ましく、特に、ウンデシレン酸亜鉛及び/又はラウリン酸亜鉛が好ましい。更に、開始剤をラクトン化合物 100 モルに対して 0.5 モルを超え 120 モル以下の範囲で使用することが好ましい。

WO 2015/060192 A1

明 細 書

発明の名称：ラクトン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環境負荷の低い触媒を用いてラクトン重合体を製造する方法に関する。本願は、2013年10月23日に日本に出願した、特願2013-220275号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ラクトン重合体は樹脂原料、樹脂改質材、粘接着剤、塗料、電子材料、医療材料等、幅広い産業分野で用いられている。ラクトン重合体は、例えば、水酸基やアミノ基等の活性水素を有する有機化合物を開始剤とし、触媒の存在下、ラクトン化合物を開環重合することにより製造される。開始剤や触媒を選択することにより、ラクトン重合体の分子量分布や結晶性を制御でき、用途に応じたラクトン重合体を製造することができる。例えば、分子量1万以上のラクトン重合体は、樹脂改質材、ホットメルト接着剤、さらにはその生分解性を活かした医療材料、各種成形材料として用いられている。一方、分子量1万未満のラクトン重合体は、ポリウレタン、ポリエステル、塗料の原料として用いられている。

[0003] そして、前記ラクトン重合体の製造に用いられる触媒としては、有機スズ化合物が知られている（特許文献1、2）。前記化合物を使用すれば、少量の使用により、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れたラクトン重合体を効率よく製造することができる。しかし、有機スズ化合物は毒性を有することがあり、更に環境への影響も懸念される。そのため、有機スズ化合物に代えて、より環境負荷や毒性の低い化合物を触媒として使用してラクトン重合体を製造する方法が求められていた。

[0004] そして、より環境負荷が低く、より毒性の低い触媒としてウンデシレン酸亜鉛が知られている（非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-112941号公報

特許文献2：特開平6-345858号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33, 1294-1299

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、本発明者等が前記非特許文献1に記載の配合比でラクトン重合体を製造したところ、黄色や淡褐色を呈したラクトン重合体を得られ、色相の点で劣ることがわかった。また、得られたラクトン重合体の酸価が高く、耐加水分解性及び耐久性の点で不十分であることもわかった。

[0008] 従って、本発明の目的は、環境負荷及び毒性の低い触媒を用いて、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れたラクトン重合体を効率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、環境に優しい炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩を特定の範囲で使用すると、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れたラクトン重合体を効率よく製造することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0010] すなわち、本発明は、ラクトン化合物を開環重合することによりラクトン重合体を得るラクトン重合体の製造方法であって、触媒として、炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩をラクトン化合物と開始剤の総量に対して1～500ppmの範囲で使用することを特徴とするラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0011] 本発明は、また、触媒を構成する炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩が、炭素数9以上の不飽和脂肪酸亜鉛塩である前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0012] 本発明は、また、触媒を構成する炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩が、ウンデシレン酸亜鉛及び／又はラウリン酸亜鉛である前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0013] 本発明は、また、開始剤をラクトン化合物 100 モルに対して 0.5 モルを超え 120 モル以下の範囲で使用する前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0014] 本発明は、また、開始剤として活性水素を含む官能基を有する化合物を使用する前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0015] 本発明は、また、開始剤として多価アルコールを使用する前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0016] 本発明は、また、反応温度が 120℃以上である前記のラクトン重合体の製造方法を提供する。

[0017] 本発明は、また、前記のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体とポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタンを製造するポリウレタンの製造方法を提供する。

[0018] 本発明は、また、前記のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物を反応させてウレタン（メタ）アクリレートを製造するウレタン（メタ）アクリレートの製造方法を提供する。

[0019] すなわち、本発明は以下に関する。

（１） ラクトン化合物を開環重合することによりラクトン重合体を得るラクトン重合体の製造方法であって、触媒として、炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩をラクトン化合物と開始剤の総量に対して 1～500 ppm の範囲で使用することを特徴とするラクトン重合体の製造方法。

（２） 触媒を構成する炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩が、炭素数 9 以上の不飽和脂肪酸亜鉛塩である（１）に記載のラクトン重合体の製造方法。

（３） 触媒を構成する炭素数 9 以上の脂肪酸亜鉛塩が、ウンデシレン酸亜鉛及び／又はラウリン酸亜鉛である（１）に記載のラクトン重合体の製造

方法。

(4) 開始剤をラクトン化合物100モルに対して0.5モルを超え120モル以下の範囲で使用する(1)～(3)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(5) 開始剤として活性水素を含む官能基を有する化合物を使用する(1)～(4)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(6) 開始剤として多価アルコールを使用する(1)～(4)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(7) 開始剤として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトールから選択される少なくとも1種の化合物を使用する(1)～(6)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(8) ラクトン化合物として、アルキル基やアルコキシ基を有していてもよい3～16員のラクトン化合物を使用する(1)～(7)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(9) ラクトン化合物として、 ϵ -カプロラクトン、メチル化 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、及び3-エチル-2-ケト-1,4-ジオキサンから選択される少なくとも1種を使用する(1)～(8)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(10) 反応温度が120℃以上である(1)～(9)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(11) 酸価が20.0以下であるラクトン重合体を得る(1)～(10)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(12) ラクトン化合物の二量体の生成量が0.1%以下である(1)～(11)の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

(13) 色相(APHA)(ASTM D 1209準拠)が100以

下であるラクトン重合体を得る（１）～（１２）の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法。

（１４） （１）～（１３）の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体とポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタンを製造するポリウレタンの製造方法。

（１５） （１）～（１３）の何れかに記載のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物を反応させてウレタン（メタ）アクリレートを製造するウレタン（メタ）アクリレートの製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明のラクトン重合体の製造方法は、触媒として炭素数９以上の脂肪酸亜鉛塩を特定量使用する為、環境負荷を低減しつつ、温和な条件下で効率よくラクトン重合体を製造することができる。そのため、本発明のラクトン重合体の製造方法は、工業的にラクトン重合体を製造する方法として好適である。

そして、本発明のラクトン重合体の製造方法により得られるラクトン重合体は、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れる。また、分子量分布が狭いため（＝低分子量成分の混入割合が低いため）、最終製品にブリードアウトやブルーミングが発生することを抑制することができる。更に、本発明のラクトン重合体の製造方法によれば、ラクトン化合物の二量体の生成を抑制することができ、ラクトン化合物の二量体の含有量が少ないラクトン重合体を得られる。そのため、本発明の製造方法により得られるラクトン重合体は保存安定性に優れ、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートの原料として好適に使用することができる。そして、本発明の製造方法により得られたラクトン重合体を原料として使用すれば、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートの製造時や加工時においてデポジットの形成や臭気の発生を抑制することができ、耐久性に優れた最終製品を形成することができる。

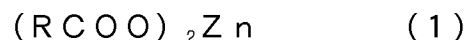
以上より、本発明のラクトン重合体の製造方法により得られるラクトン重合体は、各種成形品、繊維、フィルム、シート、樹脂やエラストマーの原料、改質材、塗料、接着剤等の原料として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のラクトン重合体の製造方法は、ラクトン化合物を開環重合することによりラクトン重合体を得るラクトン重合体の製造方法であって、触媒として、炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩をラクトン化合物と開始剤の総量に対して1～500ppmの範囲で使用することを特徴とする。本発明の製造方法により得られるラクトン重合体は、開始剤にラクトン化合物1分子以上を開環重合することにより形成されたオリゴマー又はポリマーであり、ラクトン化合物由来のモノマー単位をラクトン重合体全量の50モル%以上含有する。また、本発明のラクトン重合体は、ラクトン化合物由来のモノマー単位以外にもラクトン化合物と共重合可能な他のモノマー由来のモノマー単位を含有していてもよい。

[0022] (触媒)

本発明では炭素数9以上の脂肪酸亜鉛を触媒として使用する。炭素数9以上の脂肪酸亜鉛は、例えば、下記式(1)で表される。



(式中、Rは炭素数8以上の飽和又は不飽和炭化水素基を示す)

[0023] 前記式(1)で表される脂肪酸亜鉛は脂肪酸(RCOOH; Rは前記に同じ)の亜鉛塩であり、前記脂肪酸としては、例えば、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸等の炭素数9以上(好ましくは炭素数9～20、特に好ましくは10～18)の飽和脂肪酸; シトロネン酸、ウンデシレン酸、4-オドデセン酸、 α -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸等の炭素数9以上(好ましくは炭素数9～20、特に好ましくは10～18)の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0024] 本発明の触媒としては、ウンデシレン酸亜鉛及び／又はラウリン酸亜鉛を使用することが、温和な条件下で、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れ、且つ分子量分布が狭いラクトン重合体を得ることができる点で好ましい。

[0025] 本発明の触媒の使用量は、ラクトン化合物と開始剤の総量に対して1～500ppmの範囲であり、好ましくは5～200ppm、より好ましくは5～150ppm、特に好ましくは5～130ppm、最も好ましくは5～85ppmである。上記範囲で触媒を使用することにより、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れ、且つ分子量分布が狭いラクトン重合体を効率よく製造することができる。触媒の使用量が過剰であると、得られるラクトン重合体の色相、耐加水分解性、及び耐久性等が悪化する傾向がある。一方、触媒の使用量が少なすぎると、反応速度が遅くなる傾向がある。

[0026] (ラクトン化合物)

本発明のラクトン化合物としては、例えば、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、8-ヒドロキシオクタン酸ラクトン、12-ヒドロキシドデカン酸ラクトン、13-ヒドロキシトリデカン酸ラクトン、14-ヒドロキシテトラデカン酸ラクトン、15-ヒドロキシペンタデカン酸ラクトン等の3～16員のラクトン化合物等を挙げることができる。

[0027] ラクトン化合物には、さらに、3-エチル-2-ケト-1,4-ジオキサン、1,4-ジオキサソ-2-オン、3-プロピル-2-ケト-1,4-ジオキサン等のジオキサン類も含まれる。

[0028] これらのラクトン化合物は、アルキル基やアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0029] 前記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。

[0030] 前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、

イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度（好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）の低級アルコキシ基が挙げられる。

[0031] 本発明においては上記ラクトン化合物の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、実用的価値の大きい ϵ -カプロラクトンや、メチル化 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-エチルー2-ケト-1,4-ジオキサン等が好ましく用いられる。

[0032] 本発明では、ラクトン化合物と共に、ラクトン化合物と共重合可能な他の重合性モノマー（以後、「他のモノマー」と称する場合がある）を開環重合に付してもよい。その場合は、ラクトン化合物由来のモノマー単位と他のモノマー由来のモノマー単位を有するラクトン重合体を得られる。尚、開環重合に付す全重合性モノマーにおけるラクトン化合物の割合は、例えば50重量%以上である。

[0033] 前記他のモノマーとしては、例えば、ラクチド、トリメチレンカーボネート等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0034] （開始剤）

本発明のラクトン重合体の製造方法では、活性水素を含む官能基を有する化合物を開始剤として使用することが好ましい。前記活性水素を含む官能基を有する化合物としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基、及びチオール基から選択される少なくとも1種の基を含有する化合物等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、水酸基を有する化合物が、反応性に優れる点で好ましい。

[0035] 前記水酸基を有する化合物としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、アリルアルコール等の1価の脂肪族アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリ

コール、1,6-ヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；ブチレングリコールモノアルキルエーテル類；ベンジルアルコール、フェノール、カテコール、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック等のフェノール性水酸基；ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを共重合又はグラフト重合して得られるオリゴマー又はポリマー、水酸基を含有するエポキシ樹脂、水酸基を含有するポリブタジエン等の高分子化合物等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0036] 本発明においては、なかでも、多価アルコールを開始剤として使用することが、ラクトン重合体をより一層効率よく得ることができる点で好ましい。

[0037] 前記開始剤の使用量としては、ラクトン化合物100モルに対して、好ましくは0.5モルを超え、120モル以下、特に好ましくは1モルを超え、120モル以下、最も好ましくは5～50モルである。重合性モノマーと開始剤のモル比をコントロールすることにより得られるラクトン重合体の分子量を調整することが可能である。

[0038] 本発明におけるラクトン重合体の製造方法における反応温度は120℃以上が好ましく、特に好ましくは120～210℃、最も好ましくは150～200℃である。反応温度が低すぎると、反応速度が遅くなる傾向がある。一方、反応温度が高すぎると、エステル交換反応による着色や生じた重合体の分解反応が進行して、色相が良好であり、分子量分布の狭いラクトン重合体を得ることが困難となる傾向がある。また、反応時間は、例えば3～30

時間程度、好ましくは4～24時間である。更に反応圧力は0.7～1.5気圧程度である。

[0039] また、本発明のラクトン重合体の製造方法では、塊重合、溶液重合および懸濁重合の何れの重合方法も採用することができる。

[0040] 前記溶液重合に使用する溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が、反応に不活性で比較点沸点が高いため好ましい。溶媒は実質的に無水のものが望ましい。

[0041] 前記重合反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法でも行うことができる。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィー等の分離精製手段やこれらを組み合わせた手段により分離精製できる。

[0042] また、反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されないが、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で反応を行うのが好ましい。

[0043] 本発明の製造方法は、上記触媒を使用するため、色相に優れた（例えば、色相[A P H A]は100以下、好ましくは60以下、特に好ましくは50以下）ラクトン重合体を得られる。

[0044] また、本発明の製造方法で得られるラクトン重合体は、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が狭い（例えば1.35未満、好ましくは1.30未満）。そのため、各種成形品の原料として使用すると、最終製品にブリードアウトやブルーミング（低分子量成分のしみだし）が発生することを抑制することができる。

[0045] 本発明の製造方法では、重量平均分子量が、例えば200～100000程度、好ましくは200～10000のラクトン重合体を得ることができる。重量平均分子量は、ラクトン化合物と開始剤の仕込みモル比を調整することによりコントロールすることができる。

[0046] また、本発明の製造方法では、副反応（例えば、連鎖移動反応やエステル交換反応等）の進行が抑制されるため、耐加水分解性に優れ、酸価が20.

0以下（好ましくは10、0以下、特に好ましくは5、0以下）のラクトン重合体を得られる。そのため、本発明の製造方法で得られたラクトン重合体を原料として使用すると、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートを効率よく製造することができる。尚、酸価が高いラクトン重合体を原料として使用した場合、ウレタン化反応が阻害されることがあり、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートを効率よく製造することが困難となる場合がある。

[0047] さらに、本発明の製造方法では、ラクトン化合物の二量体（ダイマー）の生成を、例えば0、1%以下（好ましくは0、05%未満）にまで低減することができ、ラクトン重合体へのこれらの混入を極めて低く抑制することができる。ラクトン化合物の二量体は、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートの製造時や加工時においてデポジットの形成や臭気の発生の原因となる可能性がある。本発明の製造方法で得られたラクトン重合体を用いることで、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートの製造時や加工時にデポジットの形成が少なく、臭気の少ない作業が実現できる。

[0048] 本発明の製造方法で得られたラクトン重合体は上記特性を併せて有するため、各種成形品、繊維、フィルム、シート、樹脂、エラストマー等の原料、改質材、あるいは塗料、接着剤等の原料（特に、ポリウレタン、ウレタン（メタ）アクリレートの原料）として有用である。

[0049] [ポリウレタンの製造方法]

本発明のポリウレタンの製造方法は、上記ラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体とポリイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンを製造することを特徴とする。

[0050] 前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソシアネート、1，3－キシレンジイソシアネート、1，4－キシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1，5－ナフタレンジイソシアネート、m－フェニレンジイソシアネート、p－フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネ

ート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物；前記ジイソシアネート化合物のうち芳香族イソシアネート化合物を水添して得られるジイソシアネート化合物（例えば、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物）；トリフェニルメタントリイソシアネート、ジメチレントリフェニルトリイソシアネート等の3価以上のイソシアネート化合物；これらを多量化させて得られる多量化ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0051] 本発明のポリウレタンの製造方法は、ポリオールとして上記ラクトン重合体の製造方法により得られたラクトン重合体を使用することを特徴とし、その他の条件については従来公知のポリウレタンの製造方法と同様である。本発明のポリウレタンの製造方法では、物性バランスを考慮して鎖延長剤を使用することが可能である。前記鎖延長剤としては、例えば、1, 3-プロパンオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチルー1, 3-プロパンジオール、2-エチルー2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。その他、触媒、架橋剤、安定化剤、発泡剤、可塑剤、難燃剤など一般的な添加剤を1種又は2種以上使用することもできる。

[0052] [ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法]

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法は、上記ラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタン（メタ）アクリレートを製造することを特徴とする。

[0053] 前記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド等や、これらのラクトン付加物〔例えば、（株）ダイセル製のPCL-F AまたはPCL-F Mシリーズ等〕を使用することができる。また、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、ダイセルオルネクス（株）社製「DPHA」等）も使用可能である。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。尚、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」を「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。

[0054] 前記ポリイソシアネート化合物としては、上記〔ポリウレタンの製造方法〕において例示されているものと同様の例を挙げることができる。

[0055] 本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法は、ポリオールとして上記ラクトン重合体の製造方法により得られたラクトン重合体を使用することを特徴とし、その他の条件については従来公知のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法と同様である。例えば、ジイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを反応させることにより一方の末端にイソシアネート基を有し、もう一方の末端に（メタ）アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物を合成し、該モノイソシアネート化合物に、上記ラクトン重合体の製造方法により得られたラクトン重合体を反応させる方法等が含まれる。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0057] 実施例1～6、比較例1～3（ポリカプロラクトンジオールの製造）

窒素導入管、攪拌装置、冷却管、温度調節器を備えた1リットルの4ツ口フラスコに、表1に示した処方に従って、開始剤（ベンジルアルコール（BzOH）、或いはエチレングリコール（EG））とラクトン化合物としてε-カプロラクトン（CL）とを加え、所定温度に加熱した。

次いで、反応温度を保ちながら、反応系中に触媒（ウンデシレン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、或いはオクチル酸亜鉛）を所定量添加して反応を続け、ガスクロマトグラフィで反応系中のε-カプロラクトン濃度を評価し、1%未満になったところで反応液を冷却して反応を停止してポリカプロラクトンジオール（数平均分子量：約3000、重量平均分子量：約3600）を得た。

[0058] 得られたポリカプロラクトンジオールについて、以下の項目を評価した。結果を表1にまとめて示す。

<分子量分布：Mw/Mn>

高速GPC装置を用いて、ポリスチレン標品との比較により数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）を求め、その比を分子量分布の指標とした。

測定条件は下記の通りである。

測定装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」、東ソー（株）製

移動相：テトラヒドロフラン

<ダイマー量>

ガスクロマトグラフィを使用して、反応系中のカプロラクトンダイマー量を測定した。

<酸価>

JIS K 0070（1992）に準拠し、フェノールフタレインを指示薬として中和滴定法により測定した。

<色相：APHA>

ASTM D 1209に準拠して測定した。

[0059] [表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
CL/開始剤 (mol比)	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	50/1	200/1	95/5
開始剤種	EG	EG	EG	EG	EG	EG	BzOH	BzOH	EG
触媒種 (添加量: ppm)	ウンデシレン酸 亜鉛 (100)	ウンデシレン酸 亜鉛 (50)	ウンデシレン酸 亜鉛 (21)	ウンデシレン酸 亜鉛 (21)	ラウリン酸亜鉛 (200)	ラウリン酸亜鉛 (50)	ウンデシレン酸 亜鉛 (20000)	ウンデシレン酸 亜鉛 (5000)	オクチル酸亜鉛 (200)
重合温度	160°C	160°C	160°C	170°C	160°C	160°C	110°C	110°C	160°C
重合に要した 時間	8hrs	16hrs	23hrs	18.5hrs	8hrs	19hrs	4hrs	13hrs	4hrs
Mw/Mn	1.24	1.21	1.22	1.24	1.22	1.24	1.46	1.38	1.84
カプロラクトン ダイマー	ND	ND	0.04%	0.04%	0.04%	0.03%	0.20%	0.02%	0.26%
酸価	0.62	0.55	0.27	0.39	0.97	0.88	測定不能	23	0.6
色相 (APHA)	42	20	39	39	50	40	>100	>100	34

* N D : 不検出

[0060] 実施例 7 (ポリカプロラクトントリオールの製造)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、及びコンデンサーのついた反応容器に

、トリメチロールプロパン（TMP）155.0g、 ϵ -カプロラクトン845.0g（トリメチロールプロパン1モルに対して6.4モル）、ウンデシレン酸亜鉛0.050g（50ppm）を仕込み160℃で反応させた。

ガスクロマトグラフィで反応系中の ϵ -カプロラクトン濃度を測定し、0.2%未満になったところで反応液を冷却して反応を停止して、常温で液体のポリカプロラクトントリオール（1）を得た。

得られたポリカプロラクトントリオールの分子量分布（Mw/Mn）、及びカプロラクトンダイマー量を上記と同様の方法で測定した。結果を表2にまとめて示す。

[0061] 比較例4（ポリカプロラクトントリオールの製造）

触媒としてテトラブトキシチタン0.010g（10ppm）を使用し、170℃で反応させた以外は実施例7と同様にして、常温で液体のポリカプロラクトントリオール（2）を得た。

[0062] 参考例1（ポリカプロラクトントリオールの製造）

触媒としてオクチル酸スズ0.010g（10ppm）を使用し、170℃で反応させた以外は実施例7と同様にして、常温で液体のポリカプロラクトントリオール（3）を得た。

[0063] [表2]

表2

	実施例7	比較例4	参考例1
CL/開始剤 (mol比)	86.5/13.5	86.5/13.5	86.5/13.5
開始剤種	TMP	TMP	TMP
触媒種 (添加量:ppm)	ウンデシレン酸亜鉛 (50)	テトラブトキシチタン (10)	オクチル酸スズ [*] (10)
重合温度	160℃	170℃	170℃
Mw/Mn	1.18	1.36	1.23
カプロラクトン ダイマー	0.03%	0.24%	0.08%

産業上の利用可能性

[0064] 本発明のラクトン重合体の製造方法は、環境負荷を低減しつつ、温和な条件下で効率よくラクトン重合体を製造することができる。そのため、工業的にラクトン重合体を製造する方法として好適である。

そして、本発明のラクトン重合体の製造方法により得られるラクトン重合体は、色相、耐加水分解性、及び耐久性に優れる。また、分子量分布が狭いため、最終製品にブリードアウトやブルーミングが発生することを抑制することができる。更に、二量体の含有量が少なく、保存安定性に優れる。

本発明の製造方法により得られたラクトン重合体を原料として使用すれば、ポリウレタンやウレタン（メタ）アクリレートの製造時や加工時においてデポジットの形成や臭気の発生を抑制することができ、耐久性に優れた最終製品を形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ラクトン化合物を開環重合することによりラクトン重合体を得るラクトン重合体の製造方法であって、触媒として、炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩をラクトン化合物と開始剤の総量に対して1～500ppmの範囲で使用することを特徴とするラクトン重合体の製造方法。
- [請求項2] 触媒を構成する炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩が、炭素数9以上の不飽和脂肪酸亜鉛塩である請求項1に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項3] 触媒を構成する炭素数9以上の脂肪酸亜鉛塩が、ウンデシレン酸亜鉛及び／又はラウリン酸亜鉛である請求項1に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項4] 開始剤をラクトン化合物100モルに対して0.5モルを超え120モル以下の範囲で使用する請求項1～3の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項5] 開始剤として活性水素を含む官能基を有する化合物を使用する請求項1～4の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項6] 開始剤として多価アルコールを使用する請求項1～4の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項7] 反応温度が120℃以上である請求項1～6の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体とポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタンを製造するポリウレタンの製造方法。
- [請求項9] 請求項1～7の何れか1項に記載のラクトン重合体の製造方法によりラクトン重合体を製造し、得られたラクトン重合体と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物を反応させてウレタン（メタ）アクリレートを製造するウレタン（メタ）アクリレ

ートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/83(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08G63/08(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)

C08G63/83, C08G18/42, C08G63/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JMEDPlus(JDreamIII),
JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-501057 A (Solvay (S.A.)), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; paragraphs [0012], [0013], [0015], [0018]; examples & JP 4746034 B & US 2008/0071037 A1 & US 2009/0182096 A1 & EP 1602676 A1 & EP 1756186 A1 & WO 2005/118667 A1 & CN 1961014 A & ES 2457753 T	1, 4-8 9 2, 3
Y A	JP 10-330647 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 December 1998 (15.12.1998), paragraph [0061] (Family: none)	9 1-8

☒ 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
19 December 2014 (19.12.14)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-349670 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 December 1999 (21.12.1999), claims; paragraph [0056] (Family: none)	1-9
A	JP 60-501217 A (Hexcel Corp.), 01 August 1985 (01.08.1985), claims; example V & JP 7-62066 B & US 4643734 A & EP 148852 A1 & WO 1984/004311 A1 & DE 3479585 D & AU 2826484 A & CA 1234247 A & ZA 8403266 A & AT 45967 T & AU 569296 B & AT 45967 E	1-9
A	Hans R. Kricheldorf, Dirk-Olaf Damrau, Polymerizations of L-lactide initiated with Zn(II) L-lactate and other resorbable Zn salts, Macromolecular Chemistry and Physics, 1997, Volume 198, Issue 6, pages 1753-1766	1-9
P, A	WO 2014/050978 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraph [0041] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/83(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08G63/08(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. C08G63/83, C08G18/42, C08G63/08

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

CA (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JMEDPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

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 A	JP 2008-501057 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2008.01.17, 特許請求の範囲、【0012】、【0013】、【0015】、【0018】、 例 & JP 4746034 B & US 2008/0071037 A1 & US 2009/0182096 A1 & EP 1602676 A1 & EP 1756186 A1 & WO 2005/118667 A1 & CN 1961014 A & ES 2457753 T	1, 4-8 9 2, 3

☒ 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 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

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)

北澤 健一

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

4 J

4 6 7 4

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
Y A	JP 10-330647 A (株式会社日本触媒) 1998. 12. 15, 【0061】 (ファミリーなし)	9 1-8
A	JP 11-349670 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999. 12. 21, 特許請求の範囲、【0056】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-501217 A (ヘクセル コーポレーション) 1985. 08. 01, 請求の範囲、実施例V & JP 7-62066 B & US 4643734 A & EP 148852 A1 & WO 1984/004311 A1 & DE 3479585 D & AU 2826484 A & CA 1234247 A & ZA 8403266 A & AT 45967 T & AU 569296 B & AT 45967 E	1-9
A	Hans R. Kricheldorf, Dirk-Olaf Damrau, Polymerizations of L-lactide initiated with Zn(II) L-lactate and other resorbable Zn salts, Macromolecular Chemistry and Physics, 1997, Volume 198, Issue 6, pages 1753-1766	1-9
P, A	WO 2014/050978 A1 (日本化薬株式会社) 2014. 04. 03, [0041] (ファミリーなし)	1-9