

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5109757号
(P5109757)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 63/78 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)C08G 63/78 Z B P
C08L 101/16

請求項の数 15 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2008-87249 (P2008-87249)
 (22) 出願日 平成20年3月28日 (2008.3.28)
 (65) 公開番号 特開2009-242444 (P2009-242444A)
 (43) 公開日 平成21年10月22日 (2009.10.22)
 審査請求日 平成23年3月4日 (2011.3.4)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 長野 達也
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 那須野 智子
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 大目 裕千
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリ乳酸プロック共重合体の製造方法

(57) 【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、

イソソルビドまたはスピログリコール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、

イソソルビドまたはスピログリコールを構成成分とする芳香族ポリエステルのオリゴマー、

イソソルビドまたはスピログリコール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プ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。

10

20

【請求項 2】

前記芳香族ポリエステルを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500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。 10

【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。 20

(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。 30

【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。 40

【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】

50

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、高ガラス転移点、かつ高分子量を有し、好ましい態様においては、色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保全の観点から、植物由来のカーボンニュートラルな素材としてポリ乳酸が注目されている。ポリ乳酸は溶融成形加工が可能であり、さらに、モノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法によって安価に製造されるようになったため、石油原料由来の汎用プラスチックを代替できるバイオマスプラスチックとして期待され、徐々に使用されつつある。ただ、ポリ乳酸のガラス転移点は約60℃で、汎用の他種ポリマーと比べて耐熱性に劣り、例えばポリ乳酸を使用した衣料用纖維はアイロンがかけられない、食品包装用フィルムの場合には電子レンジで使用できない等の問題がある。そこで、近年ポリ乳酸の耐熱性を上げる試みが活発化しており、特許文献1と2ではテレフタル酸やイソソルビド等の異種モノマーを共重合させているが、分子量が低く十分な耐熱性は得られていない。

20

【0003】

ポリ乳酸の主な製造方法としては、乳酸の2量体であるラクチドを開環して重合する開環重合法と、乳酸を用い脱水重縮合する直接重縮合法があり、直接重縮合法は、開環重合法に比べ、ラクチドを合成する工程を経ることなく、乳酸を直接重合原料として用いることができるところから、安価にポリ乳酸を製造できるといわれている。

特許文献3～7には、直接重縮合法について記載されている。しかし、分子量がまだ低く、強度などの機械特性が満足できないという課題、溶媒使用により溶媒除去の工程が必要であるという課題、重合時間が長くさらなる生産性の向上が必要であるという課題などがあり、それらを改良することが望まれていた。

30

【特許文献1】特開2006-213828号公報（第1-14頁）

【特許文献2】特開2006-37055号公報（第1-12頁）

【特許文献3】特開平8-183840号公報（第1-4頁）

【特許文献4】特開2000-297145号公報（第1-7頁）

【特許文献5】特開2000-297143号公報（第1-9頁）

【特許文献6】特開平11-106499号公報（第1-4頁）

【特許文献7】特開2000-302852号公報（第1-4頁）

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、高ガラス転移点、かつ高分子量を有し、好ましい態様においては、色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、上記課題を解決すべく、主に共重合成分の種類や組成、さらに反応条件および触媒について検討した結果、高ガラス転移点、かつ高分子量を有し、好ましい態様においては、色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体の製造方法を見出し、本発明に到達した。

50

【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、

イソソルビドまたはスピログリコール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、

イソソルビドまたはスピログリコールを構成成分とする芳香族ポリエステルのオリゴマー、

イソソルビドまたはスピログリコール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プロック共重合体の製造方法。 10

(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。 20

2. 前記芳香族ポリエステルを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 に記載のポリ乳酸プ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プ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プロック共重合体の製造方法。

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上記 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリ乳酸プロック共重合体の製造方法。 30

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上記 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリ乳酸プ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プ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プロック共重合体の製造方法。 40

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プ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プ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 に記載のポリ乳酸プ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 50

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。 10

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。

【発明の効果】

【0007】

高ガラス転移点、かつ高分子量を有し、好ましい態様においては、色相にも優れるポリ乳酸ブロック共重合体を効率良く得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【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から選ばれる少なくとも1つを投入する。

【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。 30

(a - 1)無触媒

(a - 2)100~180の温度

(a - 3)0.13~1300Pa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。

【0011】

本発明において、芳香族ポリエステルは、両方またはいずれかが芳香族構造を有する多価カルボン酸と多価ジオールが脱水縮合した構造、または芳香族ヒドロキシカルボン酸の構造からなる。なお、例えば、多価カルボン酸としてはコハク酸、クエン酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などが挙げられ、多価ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソソルビド、スピログリコール、ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加したもの、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙 40

げられ、芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸、4'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸などが挙げられる。中でもテレフタル酸/イソソルビド、あるいはテレフタル酸/スピログリコールの脱水縮合した構造が好ましく、中でもテレフタル酸/イソソルビドの構造が特に好ましい。

【0012】

本発明で得られるポリ乳酸ブロック共重合体の性能を損なわない範囲で、芳香族ポリエステルは脂肪族ポリエステルを含んでいてもよく、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールが脱水縮合した構造、または脂肪族ヒドロキシカルボン酸の構造からなる。脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、グリコリド、-カプロラクトングリコリド、-カプロラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-または-ブチロラクトン、ピバロラクトン、-バレロラクトンなどが挙げられる。

【0013】

続いて、本発明の芳香族ポリエステルの製造方法を説明する。具体例としてポリエチレンテレフタレートの例を記載するがこれに限定されるものではない。

【0014】

ポリエチレンテレフタレートは通常、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスのいずれかで製造される。なお、エステル交換反応においては、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム、錫等の化合物を用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン酸やリン酸トリメチルエステル等のリン化合物を添加することが行われる。また、(1)または(2)の一連の反応の任意の段階、好ましくは(1)または(2)の一連の反応の前半で得られた低重合体に、安定剤としてリン酸等のリン化合物を、艶消し剤として二酸化チタン粒子やシリカ粒子等、ポリマー色相調整剤としてコバルト化合物やマンガン化合物等の添加物を添加した後、重縮合触媒として3酸化アンチモン(II)、チタンテトライソプロポキシド、酸化ゲルマニウム(IV)等を添加し、減圧または高温条件下で重縮合反応を進行させ、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得る。なお、上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式に適応し得る。

【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。

【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、球状またはペレット状で、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。

【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

10

20

30

40

50

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。

【0018】

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混合する方法は、特に限定されず、ポリ乳酸系樹脂の融点以上で溶融混練する方法や溶媒に溶解させて混合した後、溶媒を除去する方法等を挙げることができるが、効率的に製造することができるという点で、ポリ乳酸系樹脂の融点以上で溶融混練する方法が好ましい。なお、溶融混練する方法としては、回分法でも連続法でもよく、装置としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機、プラストミル、ニーダーおよび減圧装置付き攪拌型反応器などを用いることができ、効率的に均一に混練することができるという点で、単軸押出機または二軸押出機を用いることが好ましい。

10

【0019】

芳香族ポリエステルを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。

20

【0020】

続いて、ポリ乳酸の直接重縮合工程について説明する。

主原料として、乳酸および／またはその誘導体を使用する。その誘導体とは、

- 1) 乳酸の酸フロライド、酸クロライド、および酸プロマイド、
- 2) 乳酸と他のカルボン酸、スルホン酸、およびリン酸との混合酸無水物
- 3) 乳酸の対象酸無水物

4) 乳酸を重合した線状多量体であるオリゴマー、および

5) 環状の2量体である1,4-ジオキサ-3,6-ジメチルシクロヘキサン-2,5-ジオン、である。原料中の1)～4)の割合は60重量%以上であり、5)の割合は10重量%未満である。また、この乳酸および／またはその誘導体を構成する乳酸単位の主成分がL-乳酸である場合は、全乳酸単位のうちL-乳酸単位を70モル%以上含有していることが好ましく、90モル%以上含有していることがより好ましく、95モル%以上含有していることがさらに好ましく、98モル%以上含有していることが特に好ましい。この乳酸および／またはその誘導体を構成する乳酸単位の主成分がD-乳酸である場合は、全乳酸単位のうちD-乳酸単位を70モル%以上含有していることが好ましく、90モル%以上含有していることがより好ましく、95モル%以上含有していることがさらに好ましく、98モル%以上含有していることが特に好ましい。

30

【0021】

また、無溶媒とは（A）第1工程と（B）第2工程において乳酸以外の液状の物質が反応液全体の5重量%未満であることを意味する。なお、水は重縮合反応の逆反応を促進するため、原料に共存していた水および反応で発生した水の大部分は（A）第1工程の初期に反応液から除かれることから、溶媒とは見なさない。

40

【0022】

まずは、第1工程について説明する。本発明において、（A）第1工程は、下記から選ばれる少なくとも3つ以上の条件下で、乳酸および／またはその誘導体から数平均分子量1万未満の低分子量体を製造する工程であり、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という点で、下記4つの条件を満たす条件下で、製造することができる。

（a-1）無触媒

50

- (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

【0023】

本発明において、高分子量および高ガラス転移点を有するポリ乳酸ブロック共重合体を得ることができるという点で、(A)第1工程は、無触媒で行うことを特徴とする。

【0024】

本発明において、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、(A)第1工程は、100～180 の温度で行うことを特徴としており、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、120～170 の温度で行なうことが好ましく、140～160 の温度で行なうことがより好ましい。また、(A)第1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、高ガラス転移点化できるという点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、例えば、100～140 の温度で反応を行なった後、140～180 の温度で反応を行う方法などが挙げられる。

【0025】

本発明において、高分子量を有す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、(A)第1工程は、0.13～13000 Pa の圧力で行なうことを特徴としており、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、1～10000 Pa の圧力で行なうことが好ましく、10～9000 Pa の圧力で行なうことがより好ましく、100～8000 Pa の圧力で行なうことがさらに好ましく、500～7000 Pa の圧力で行なうことが特に好ましい。また、(A)第1工程の圧力は、1段階でもよく、2段階以上の多段階でもよいが、高分子量化でき、色相に優れるという点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、例えば、700～13000 Pa の圧力で反応を行なった後、0.13～7000 Pa の圧力で反応を行う方法などが挙げられる。

【0026】

本発明において、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、(A)第1工程は、0.3～15 時間の反応時間で行なうことを特徴としており、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、1～10 時間の反応時間で行なうことが好ましく、1～8 時間の反応時間で行なうことがより好ましく、1～6 時間の反応時間で行なうことがさらに好ましい。また、(A)第1工程の温度および圧力を2段階以上の多段階で行なう場合は、例えば、100～140 の温度、700～13000 Pa の圧力で、0.3～10 時間の反応時間で反応を行なった後、140～180 の温度、0.13～7000 Pa の圧力で、0.3～10 時間の反応時間で反応を行う方法などが挙げられる。なお、温度および圧力を2段階以上の多段階で行なう場合であっても、(A)第1工程の反応時間の合計は、0.3～15 時間である。

【0027】

本発明において、(A)第1工程は、数平均分子量1万未満の低分子量体を製造することを特徴としており、高分子量および高ガラス転移点を有す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、数平均分子量1000～8000の低分子量体を製造することが好ましく、数平均分子量1200～6000の低分子量体を製造することがより好ましく、数平均分子量1500～5000の低分子量体を製造することがさらに好ましい。なお、数平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の数平均分子量の値である。

本発明において、(A)第1工程は、回分法でも連続法でもよく、また、反応槽は特に限定されるものではなく、例えば、攪拌槽型反応槽、ミキサー型反応槽、塔型反応槽および

10

20

30

40

50

押出機型反応槽などを用いることができ、これらの反応槽は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0028】

本発明において、(A)第1工程は、どのような反応装置を用いることもできるが、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、反応槽と還流装置を接続した装置を用いることが好ましい。

【0029】

本発明において、反応槽は、反応室が一つでもよく、仕切板などで分割された二つ以上の反応室から構成されているものでもよいが、高分子量を有す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、二つ以上の反応室から構成されているものが好ましい。

【0030】

本発明において、還流装置は、反応槽の上部に接続されていることが好ましく、還流装置に真空ポンプが接続されていることがより好ましい。なお、本発明において、還流装置とは、揮発成分を分離するものであり、揮発成分の一部を反応系外に除去する働きをもつ気化部と揮発成分の一部を反応系内に戻す働きをもつ凝縮部を有するものであればいずれでもよく、具体的には、揮発成分のうち、水を除去し、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ものであればいずれも用いることができる。ここで、凝縮部を構成する凝縮器としては、例えば、二重管式、多管式、コイル式、プレート式、プレートフィン式、渦巻式、ジャケット式などの方式を挙げることができる。また、本発明においては、乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体を効率的に反応槽に戻すために、凝縮器の温度を乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体の融点以上とすることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100～160であることがさらに好ましく、105～140であることが特に好ましい。

【0031】

本発明の(A)第1工程において、反応系内をできる限り乾燥状態にすることが好ましく、原料であるL-乳酸類などを乾燥することや、乾燥窒素などの不活性気体雰囲気下で反応を行うことなどが、最終的に得られるポリ乳酸ブロック共重合体の高分子量化に有効である。

【0032】

本発明の(A)第1工程において、反応終了後に、生成した低分子量体を反応槽から取り出す方法は、特に限定されるものではなく、窒素などの不活性気体による押出により取り出す方法、ギヤポンプなどで取り出す方法などが挙げられ、低粘度である低分子量体のハンドリング性の点から、窒素などの不活性気体による押出により取り出す方法が好ましい。

【0033】

次に、第2工程について説明する。本発明において、(B)第2工程は、(A)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5万未満のブレポリマーを製造する工程である。

【0034】

ここで、触媒としては、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ばれる少なくとも1種などが挙げられ、化合物の種類としては、金属アルコキシド、金属ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酸化物などが好ましい。具体的には、錫粉末、塩化錫(II)、塩化錫(IV)、臭化錫(II)、臭化錫(IV)、エトキシ錫(II)、t-ブトキシ錫(IV)、イソプロポキシ錫(IV)、酢酸錫(II)、酢酸錫(IV)、オクチル酸錫(II)、ラウリン酸錫(II)、ミリスチン酸錫(II)、パルミチン酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)、オレイン酸錫(II)、リノール酸錫

10

20

30

40

50

(II)、アセチルアセトン錫(II)、シュウ酸錫(II)、乳酸錫(II)、酒石酸錫(II)、ピロリン酸錫(II)、p-フェノールスルホン酸錫(II)、ビス(メタンスルホン酸)錫(II)、硫酸錫(II)、酸化錫(II)、酸化錫(IV)、硫化錫(II)、硫化錫(IV)、酸化ジメチル錫(IV)、酸化メチルフェニル錫(IV)、酸化ジブチル錫(IV)、酸化ジオクチル錫(IV)、酸化ジフェニル錫(IV)、酸化トリブチル錫、水酸化トリエチル錫(IV)、水酸化トリフェニル錫(IV)、水素化トリブチル錫、モノブチル錫(IV)オキシド、テトラメチル錫(IV)、テトラエチル錫(IV)、テトラブチル錫(IV)、ジブチルジフェニル錫(IV)、テトラフェニル錫(IV)、酢酸トリブチル錫(IV)、酢酸トリイソブチル錫(IV)、酢酸トリフェニル錫(IV)、二酢酸ジブチル錫、ジオクタン酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫(IV)、マレイン酸ジブチル錫(IV)、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、塩化トリブチル錫(IV)、二塩化ジブチル錫、三塩化モノブチル錫、二塩化ジオクチル錫、塩化トリフェニル錫(IV)、硫化トリブチル錫、硫酸トリブチル錫、トリフルオロメタンスルホン酸錫(II)、ヘキサクロロ錫(IV)酸アンモニウム、ジブチル錫スルフィド、ジフェニル錫スルフィド、硫酸トリエチル錫およびフタロシアニン錫(II)等の錫化合物が挙げられ、中でも、塩化錫(II)以外の錫化合物が好ましい。また、チタニウムメトキシド、チタニウムプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムブトキシド、チタニウムイソブトキシド、チタニウムシクロヘキシド、チタニウムフェノキシド、塩化チタン、二酢酸チタン、三酢酸チタン、四酢酸チタン、酸化チタン(IV)等のチタン化合物、ジイソプロポキシ鉛(II)、一塩化鉛、酢酸鉛、オクチル酸鉛(II)、イソオクタン酸鉛(II)、イソノナン酸鉛(II)、ラウリン酸鉛(II)、オレイン酸鉛(II)、リノール酸鉛(II)、ナフテン酸鉛、ネオデカン酸鉛(II)、酸化鉛、硫酸鉛(II)等の鉛化合物、亜鉛粉末、メチルプロポキシ亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛(II)、ナフテン酸亜鉛、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛等の亜鉛化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト、オクチル酸コバルト(II)、イソオクタン酸コバルト(II)、イソノナン酸コバルト(II)、ラウリン酸コバルト(II)、オレイン酸コバルト(II)、リノール酸コバルト(II)、ナフテン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト(II)、炭酸第一コバルト、硫酸第一コバルト、酸化コバルト(II)等のコバルト化合物、塩化鉄(II)、酢酸鉄(II)、オクチル酸鉄(II)、ナフテン酸鉄、炭酸鉄(II)、硫酸鉄(II)、酸化鉄(II)等の鉄化合物、プロポキシリチウム、塩化リチウム、酢酸リチウム、オクチル酸リチウム、ナフテン酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸ジリチウム、酸化リチウム等のリチウム化合物、トリイソプロポキシウロピウム(II)、トリイソプロポキシネオジム(II)、トリイソプロポキシランタン、トリイソプロポキシサマリウム(II)、トリイソプロポキシイットリウム、イソプロポキシイットリウム、塩化ジスプロシウム、塩化ユウロピウム、塩化ランタン、塩化ネオジム、塩化サマリウム、塩化イットリウム、三酢酸ジスプロシウム(II)、三酢酸ユウロピウム(II)、酢酸ランタン、三酢酸ネオジム、酢酸サマリウム、三酢酸イットリウム、炭酸ジスプロシウム(II)、炭酸ジスプロシウム(IV)、炭酸ユウロピウム(II)、炭酸ランタン、炭酸ネオジム、炭酸サマリウム(II)、炭酸サマリウム(II)、炭酸イットリウム、硫酸ジスプロシウム、硫酸ユウロピウム(II)、硫酸ランタン、硫酸ネオジム、硫酸サマリウム、硫酸イットリウム、二酸化ユウロピウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化サマリウム(II)、酸化イットリウム等の希土類化合物が挙げられる。その他にも、カリウムイソプロポキシド、塩化カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、ナフテン酸カリウム、炭酸tert-ブチルカリウム、硫酸カリウム、酸化カリウム等のカリウム化合物、銅(II)ジイソプロポキシド、塩化銅(II)、酢酸銅(II)、オクチル酸銅、ナフテン酸銅、硫酸銅(II)、炭酸二銅等の銅化合物、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル(II)、酸化ニッケル等のニッケル化合物、テトライソプロポキシジルコニウム(IV)、三塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム(II)、炭酸ジルコニウム(IV)、硫酸ジル

10

20

30

40

50

コニウム、酸化ジルコニウム(II)等のジルコニウム化合物、トリイソプロポキシアンチモン、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、酢酸アンチモン、酸化アンチモン(III)等のアンチモン化合物、マグネシウム、マグネシウムジイソプロポキシド、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等のマグネシウム化合物、ジイソプロポキシカルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸カルシウム、乳酸カルシウム、硫酸カルシウム等のカルシウム化合物、アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、オクチル酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物、ゲルマニウム、テトライソプロポキシゲルマン、酸化ゲルマニウム(IV)等のゲルマニウム化合物、トリイソプロポキシマンガン(III)、三塩化マンガン、酢酸マンガン、オクチル酸マンガン(II)、ナフテン酸マンガン(II)、硫酸第一マンガン等のマンガン化合物、塩化ビスマス(III)、ビスマス粉末、酸化ビスマス(III)、酢酸ビスマス、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス等のビスマス化合物なども挙げることができる。また、錫酸ナトリウム、錫酸マグネシウム、錫酸カリウム、錫酸カルシウム、錫酸マンガン、錫酸ビスマス、錫酸バリウム、錫酸ストロンチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸コバルト、チタン酸亜鉛、チタン酸マンガン、チタン酸ジルコニウム、チタン酸ビスマス、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどの2種以上の金属元素からなる化合物なども好みしい。また、酸触媒も挙げることができ、プロトン供与体のブレンステッド酸でもよく、電子対受容体であるルイス酸でもよく、有機酸および無機酸のいずれでもよい。例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、オクチル酸、ノナン酸、イソノナン酸、トリフルオロ酢酸およびトリクロロ酢酸などのモノカルボン酸化合物、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸およびマロン酸などのジカルボン酸化合物、クエン酸およびトリカルバリル酸などのトリカルボン酸化合物、ベンゼンスルホン酸、n-ブチルベンゼンスルホン酸、n-オクチルベンゼンスルホン酸、n-ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,5-ジブチルベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼンスルホン酸、3,5-ジアミノ-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2,4-ジニトロベンゼンスルホン酸、p-クロルベンゼンスルホン酸、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸、クメンスルホン酸、キシレンスルホン酸、o-クレゾールスルホン酸、m-クレゾールスルホン酸、p-クレゾールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、イソプロピルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、アントラキノン-2-スルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジアミノ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アントラキノン-1,5-ジスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ペンタデシルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸などの脂肪族スルホン酸、シクロペンタジスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸およびカンファースルホン酸などの脂環式スルホン酸などのスルホン酸化合物、アスパラギン酸やグルタミン酸などの酸性アミノ酸、アスコルビン酸、レチノイン酸、リン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、リン酸モノドデシルおよびリン酸モノオクタデシルなどのリン酸モノエステル、リン酸ジドデシルおよびリン酸ジオクタデシルなどのリン酸ジエステル、亜リン酸モノエステルおよび亜リン酸ジエステルなどのリン酸化合物、ホウ酸、塩酸、硫酸なども挙げられる。また、酸触媒としては、形状は特に限定されず、固体酸触媒および液体酸触媒のいずれでもよく、例えば、固体酸触媒としては、酸性白土、カオリナイト、ベントナイト、モンモリロナイト、タルク、ケイ酸ジルコニウムおよびゼオライトなどの

10

20

30

40

50

天然鉱物、シリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアなどの酸化物またはシリカアルミナ、シリカマグネシア、シリカボリア、アルミナボリア、シリカチタニアおよびシリカジルコニアなどの酸化物複合体、塩素化アルミナ、フッ素化アルミナ、陽イオン交換樹脂などが挙げられる。また、立体選択重合性を有する触媒を用いて、L-乳酸およびD-乳酸の等量混合物であるラセミ体を原料として、重合を行う場合においては、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸をそれぞれ同時に製造することもできる。

【0035】

本発明において、高分子量および高ガラス転移点を有するポリ乳酸ブロック共重合体を得ることができるという点で、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、アンチモン化合物、ビスマス化合物、酸触媒が好ましく、生産性に優れるという点で、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、スルホン酸化合物、リン化合物がより好ましく、錫化合物、チタン化合物、希土類化合物、スルホン酸化合物、リン化合物がさらに好ましい。また、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得ることができるという点で、配位子が2個である錫系の有機カルボン酸塩がさらに好ましく、酢酸錫(II)、オクチル酸錫(II)が特に好ましい。また、触媒は、1種でもよく、2種以上併用してもよいが、高分子量および高ガラス転移点を有するポリ乳酸ブロック共重合体を得ることができるという点で、2種以上併用することが好ましく、生産性に優れるという点で、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が好ましく、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)とメタンスルホン酸および/またはエタンスルホン酸を用いることがより好ましく、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)とエタンスルホン酸を用いることがさらに好ましい。

【0036】

本発明において、(B)第2工程で用いる触媒の添加量は、高分子量および高ガラス転移点を有す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、使用する原料(L-乳酸および/またはD-乳酸など)100重量部に対して、0.001~2重量部が好ましく、0.001~1重量部がより好ましく、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得ることができるという点で、0.001~0.5重量部がさらに好ましく、0.01~0.3重量部が特に好ましい。

【0037】

本発明において、(B)第2工程では、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ことを特徴とするが、高分子量を有す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する点で、数平均分子量1万以上5万未満のプレポリマーを製造することができる、数平均分子量2.5万以上5万未満のプレポリマーを製造することができる好ましく、数平均分子量3万以上5万未満のプレポリマーを製造することができるさらに好ましく、数平均分子量3.5万以上5万未満のプレポリマーを製造することができる特に好ましい。なお、数平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の数平均分子量の値である。

【0038】

本発明において、高分子量を有す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する点で、(B)第2工程は、120~240の温度で行うことが好ましく、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する点で、130~210の温度で行うことが好ましく、140~195の温度で行うことがより好ましい。また、(B)第2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、高分子量および高ガラス転移点を有す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する点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、例えば、120~160の温度で反応を行った後、160~240の温度で反応を行う方法などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明において、高分子量を有す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、(B)第2工程は、0.13~13000Paの圧力で行うことが好ましく、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、1~10000Paの圧力で行うことが好ましく、10~9000Paの圧力で行うことがより好ましく、100~8000Paの圧力で行うことがさらに好ましく、500~7000Paの圧力で行うことが特に好ましい。また、(B)第2工程の圧力は、1段階でもよく、2段階以上の多段階でもよいが、高分子量化でき、色相に優れるという点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、例えば、700~13000Paの圧力で反応を行った後、0.13~7000Paの圧力で反応を行う方法などが挙げられる。

10

【0040】

本発明において、高分子量および高ガラス転移点を有す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、(B)第2工程は、0.5~30時間の反応時間で行うことが好ましく、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ができるという点で、1~15時間の反応時間で行うことが好ましく、2~10時間の反応時間で行うことがより好ましく、3~8時間の反応時間で行うことがさらに好ましく、3.5~7時間の反応時間で行うことが特に好ましい。また、(B)第2工程の温度および圧力を2段階以上の多段階で行う場合は、例えば、140~160の温度、700~13000Paの圧力で、0.3~15時間の反応時間で反応を行った後、160~240の温度、0.13~7000Paの圧力で、0.3~15時間の反応時間で反応を行う方法などが挙げられる。なお、温度および圧力を2段階以上の多段階で行う場合であっても、(B)第2工程の反応時間の合計は、0.5~30時間である。

20

【0041】

本発明において、(B)第2工程は、回分法でも連続法でもよく、また、反応槽は特に限定されるものではなく、例えば、攪拌槽型反応槽、ミキサー型反応槽、塔型反応槽および押出機型反応槽などを用いることができ、これらの反応槽は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0042】

本発明において、(B)第2工程は、どのような反応装置を用いることもできるが、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、反応槽と還流装置を接続した装置を用いることが好ましい。

30

【0043】

本発明において、反応槽は、反応室が一つでもよく、仕切板などで分割された二つ以上の反応室から構成されているものでもよいが、高分子量を有す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、二つ以上の反応室から構成されているものが好ましい。

【0044】

本発明において、還流装置は、反応槽の上部に接続されていることが好ましく、還流装置に真空ポンプが接続されていることがより好ましい。なお、本発明において、還流装置とは、揮発成分を分離するものであり、揮発成分の一部を反応系外に除去する働きをもつ気化部と揮発成分の一部を反応系内に戻す働きをもつ凝縮部を有するものであればいずれでもよく、具体的には、揮発成分のうち、水を除去し、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ものであればいずれも用いることができる。ここで、凝縮部を構成する凝縮器としては、例えば、二重管式、多管式、コイル式、プレート式、プレートフィン式、渦巻式、ジャケット式などの方式を挙げることができる。また、本発明においては、乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体を効率的に反応槽に戻すために、凝縮器の温度を乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体の融点以上とすることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100~160であることがさらに好ましく、105~140

40

50

であることが特に好ましい。

【0045】

本発明の(B)第2工程において、反応系内をできる限り乾燥状態にすることが好ましく、乾燥窒素などの不活性気体雰囲気下で反応を行うことなどが、最終的に得られるポリ乳酸ブロック共重合体の高分子量化に有効である。

【0046】

本発明の(B)第2工程において、反応終了後に、生成した低分子量体を反応槽から取り出す方法は、特に限定されるものではなく、窒素などの不活性気体による押出により取り出す方法、ギヤポンプなどで取り出す方法などが挙げられ、低粘度である低分子量体のハンドリング性の点から、窒素などの不活性気体による押出により取り出す方法が好ましい。

10

【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。

【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の温度で行な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。

20

【0049】

本発明において、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、(C)第3工程は、1～100時間の反応時間で行なうことが好ましく、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、3～80時間の反応時間で行なうことが好ましく、5～50時間の反応時間で行なうことがより好ましく、10～30時間の反応時間で行なうことがさらに好ましい。

30

【0050】

また、(C)第3工程の温度を2段階以上の多段階で行なう場合は、例えば、第1段階として120～140の温度で1～50時間、第2段階として140～165の温度で1～50時間で行なう方法が挙げられ、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、第1段階として120～140の温度で5～20時間、第2段階として140～150の温度で5～20時間、第3段階として150～165の温度で10～30時間で行なうことがより好ましい。なお、温度を2段階以上の多段階で行なう場合であっても、(C)第3工程の反応時間の合計は、1～100時間である。

【0051】

40

本発明において、(C)第3工程は、圧力条件は特に限定されることはなく、減圧条件、常圧条件および加圧条件のいずれでもよいが、高分子量を有す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、減圧条件または常圧条件であることが好ましい。減圧条件で行なう場合には、0.13～1300Paの圧力で行なうことが好ましい。また、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、1～1000Paの圧力で行なうことが好ましく、10～900Paの圧力で行なうことがより好ましく、100～800Paの圧力で行なうことがさらに好ましく、500～700Paの圧力で行なうことが特に好ましい。また、(C)第3工程の圧力は、1段階でもよく、2段階以上の多段階でもよいが、高分子量化でき、色相に優れるという点で、2段階以上の多段階とすることが好ましく、例えば、700～1300Paの圧力で反応を行なった

50

後、0.13～700Paの圧力で反応を行う方法などが挙げられる。常圧条件で行う場合には、乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。

【0052】

本発明において、(C)第3工程を実施する際には、プレポリマーの形状は、特に限定されるものではなく、塊状、フィルム、ペレットおよび粉末などいずれでもよいが、固相重合を効率的に進めることができるという点で、ペレットまたは粉末を用いることが好ましい。ペレットにする方法としては、溶融状態のプレポリマーを、ストランド状に押出し、ストランドカッターでペレタイズする方法、滴下ノズルを用いて液滴状に滴下し、気体または液体と接触させて、ペレット化する方法などが挙げられる。また、粉末にする方法としては、ミキサー、ブレンダー、ボールミルおよびハンマー粉碎機を用いて粉碎する方法が挙げられる。粉末の場合は、効率的に固相重合できるという点で、平均粒子径0.01～3mmであることが好ましく、0.1～1mmであることがより好ましい。

10

【0053】

本発明において、(C)第3工程は、回分法でも連続法でもよく、また、反応槽は、攪拌槽型反応槽、ミキサー型反応槽および塔型反応槽などを用いることができ、これらの反応槽は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0054】

本発明において、(C)第3工程では、揮発成分を分離し、揮発成分の一部を反応系外に除去する働きをもつ気化部と揮発成分の一部を反応系内に戻す働きをもつ凝縮部を有する装置を用いることが好ましく、具体的には、揮発成分のうち、水を除去し、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ものであればいずれの装置も用いることができる。ここで、凝縮部を構成する凝縮器としては、例えば、二重管式、多管式、コイル式、プレート式、プレートフィン式、渦巻式、ジャケット式などの方式を挙げることができる。また、本発明においては、乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体を効率的に反応槽に戻すために、凝縮器の温度を乳酸およびラクチドまたはそれらの低分子量重合体の融点以上とすることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100～160であることがさらに好ましく、105～140であることが特に好ましい。

20

【0055】

本発明の方法により得られるポリ乳酸ブロック共重合体の数平均分子量は5万以上であることが好ましく、成形性および機械物性に優れるという点で、5万～120万であることが好ましく、8万～30万であることがより好ましく、10万から25万であることがさらに好ましい。なお、数平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の数平均分子量の値である。

30

【0056】

本発明において、(C)第3工程を実施する際には、プレポリマーが結晶化していることが好ましく、(B)第2工程終了後かつ(C)第3工程開始前に結晶化処理を行うことがより好ましい。

【0057】

40

結晶化させる方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を利用することができる。例えば、気相中または液相中において結晶化温度で処理する方法、プレポリマーを溶媒に溶解させ溶液とした後に溶媒を揮発させる方法、プレポリマーを溶媒に接触させる方法および溶融状態のプレポリマーを延伸または剪断の操作を行いながら冷却固化させる方法などが挙げられ、操作が簡便であるという観点においては、気相中または液相中において結晶化温度で処理する方法が好ましい。

【0058】

ここでいう結晶化温度とは、(B)第2工程で得ることができるプレポリマーのガラス転移温度より高く、融点よりも低い温度範囲であれば特に限定されるものではないが、予め示差走査型熱量計(DSC)により測定した昇温結晶化温度および降温結晶化温度の範

50

圏内であることがより好ましく、高分子量および高ガラス転移点を有し、色相に優れるポリ乳酸プ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、30～170であることがさらに好ましく、50～150であることが特に好ましく、100～140であることが最も好ましい。

【0059】

また、結晶化させる際の時間については特に限定されるものではないが、12時間以内であれば十分に結晶化されており、8時間以内でも好ましい。なお、結晶化処理における圧力条件は、減圧、常圧および加圧のいずれの条件でもよい。

【0060】

本発明において、結晶化処理させる際のプレポリマーの形状は、特に限定されるものではなく、塊状、フィルム、ペレットおよび粉末などいずれでもよいが、効率的に結晶化できるという点で、ペレットまたは粉末を用いることが好ましい。ペレットにする方法としては、溶融状態のプレポリマーを、ストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズする方法、滴下ノズルを用いて液滴状に滴下し、気体または液体と接触させて、ペレット化する方法などが挙げられる。また、粉末にする方法としては、ミキサー、ブレンダー、ボールミルおよびハンマー粉碎機を用いて粉碎する方法が挙げられる。粉末の場合は、効率的に結晶化できるという点で、平均粒子径0.01～3mmであることが好ましく、0.1～1mmであることがより好ましい。

10

【0061】

本発明においては、熱安定性に優れるという点で、(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が好ましい。重合触媒が残存している場合、その残存触媒により溶融混練時および溶融成形時にポリ乳酸プロック共重合体が、熱分解することがあり、触媒失活剤を添加することにより、熱分解を抑制でき、熱安定性を向上することができる。

20

【0062】

本発明でいう触媒失活剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物、ビタミン系化合物、トリアゾール系化合物、多価アミン系化合物、ヒドラジン誘導体系化合物、リン系化合物などが挙げられ、これらを併用して用いてもよい。中でもリン系化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、ホスフェート系化合物、ホスファイト系化合物であることがさらに好ましい。具体例のさらなる好ましい例としてはADEKA製“アデカスタブ”AX-71(ジオクタデシルホスフェート)、PEP-8(ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト)、PEP-36(サイクリックネオペンタテトライルビス(2,6-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト)である。

30

【0063】

ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビス-[3-(3,5-ジ

40

50

- t - プチル - 4 - ヒドロキシフェノール) プロピオニル] ヒドラジン、N - サリチロイル - N' - サリチリデンヒドラジン、3 - (N - サリチロイル) アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、N, N' - ビス [2 - {3 - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] オキシアミド、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマイド等をあげることができる。好ましくは、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - t - プチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]、テトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート]、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマイドである。ヒンダードフェノール系化合物の具体的な商品名としては、ADEKA製“アデカスタブ”AO - 20, AO - 30, AO - 40, AO - 50, AO - 60, AO - 70, AO - 80, AO - 330、チバスペシャリティケミカル製“イルガノックス”245, 259, 565, 1010, 1035, 1076, 1098, 1222, 1330, 1425, 1520, 3114, 5057、住友化学工業製“スミライザー”BHT - R、MDP - S、BBM - S、WX - R、NW、BP - 76、BP - 101、GA - 80、GM、GS、サイアナミド製“サイアノックス”CY - 1790などが挙げられる。
10
20

【0064】

チオエーテル系化合物の具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - オクタデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ミリスチルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ステアリルチオプロピオネート)などが挙げられる。チオエーテル系化合物の具体的な商品名としては、ADEKA製“アデカスタブ”AO - 23、AO - 412S、AO - 503A、チバスペシャリティケミカル製“イルガノックス”PS802、住友化学工業製“スミライザー”TPL - R、TPM、TPS、TP - D、エーピーアイコーポレーション製DSTP、DLTP、DLTOIB、DMTP、シプロ化成製“シーノックス”412S、サイアナミド製“サイアノックス”1212などが挙げられる。
30

【0065】

ビタミン系化合物の具体例としては、酢酸d - - トコフェロール、コハク酸d - - トコフェロール、d - - トコフェロール、d - - トコフェロール、d - - トコフェロール、d - - トコフェトリエノール、d - - トコフェトリエノール、d - - トコフェトリエノールなどの天然品、d1 - - トコフェロール、酢酸d1 - - トコフェロール、コハク酸d1 - - トコフェロールカルシウム、ニコチン酸d1 - - トコフェロールなどの合成品を挙げができる。ビタミン系化合物の具体的な商品名としては、エイザイ製“トコフェロール”、チバスペシャリティケミカル製“イルガノックス”E201などが挙げられる。
40

【0066】

トリアゾール系化合物の具体例としては、ベンゾトリアゾール、3 - (N - サリシロイル) アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールなどが挙げられる。

【0067】

多価アミン系化合物の具体例としては、3, 9 - ビス [2 - (3, 5 - ジアミノ - 2, 4, 6 - トリアザフェニル) エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、エチレンジアミン - テトラアセチックアシッド、エチレンジアミン - テトラアセチックアシッドのアルカリ金属塩 (Li, Na, K) 塩、N, N' - ジサリシリデ
50

ン - エチレンジアミン、N, N' - ジサリシリデン - 1, 2 - プロピレンジアミン、N, N' - ジサリシリデン - N' - メチル - ジプロピレントリアミン、3 - サリシロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールなどが挙げられる。

【0068】

ヒドラジン誘導体系化合物の具体例としては、デカメチレンジカルボキシリックアシッド - ビス (N' - サリシロイルヒドラジド)、イソフタル酸ビス (2 - フェノキシプロピオニルヒドラジド)、N - ホルミル - N' - サリシロイルヒドラジン、2, 2 - オキザミドビス - [エチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロオキシフェニル) プロピオネート]、オギザリル - ビス - ベンジリデン - ヒドラジド、ニッケル - ビス (1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - デカノイル - 5 - ピラゾレート)、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、5 - t - ブチル - 2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、N, N - ジエチル - N', N' - ジフェニルオキサミド、N, N' - ジエチル - N, N' - ジフェニルオキサミド、オキサリックアシッド - ビス (ベンジリデンヒドラジド)、チオジプロピオニックアシッド - ビス (ベンジリデンヒドラジド)、ビス (サリシロイルヒドラジン)、N - サリシリデン - N' - サリシロイルヒドラゾン、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロオキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、N, N' - ビス [2 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロオキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] オキサミドなどが挙げられる。

【0069】

リン系化合物としては、例えば、ホスファイト系化合物、ホスフェート系化合物が挙げられる。かかるホスファイト系化合物の具体例としては、テトラキス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ハイドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチルフェニル] - 1, 6 - ヘキサメチレン - ビス (N - ハイドロキシエチル - N - メチルセミカルバジド) - ジホスファイト、テトラキス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ハイドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチルフェニル] - 1, 10 - デカメチレン - ジ - カルボキシリックアシッド - ジ - ハイドロキシエチルカルボニルヒドラジド - ジホスファイト、テトラキス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ハイドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチルフェニル] - 1, 10 - デカメチレン - ジ - カルボキシリックアシッド - ジ - サリシロイルヒドラジド - ジホスファイト、テトラキス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ハイドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチルフェニル] - ジ (ハイドロキシエチルカルボニル) ヒドラジド - ジホスファイト、テトラキス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ハイドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチルフェニル] - N, N' - ビス (ハイドロキシエチル) オキサミド - ジホスファイトなどが挙げられるが、少なくとも1つのP - O結合が芳香族基に結合しているものがより好ましく、具体例としては、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) 4, 4' - ビフェニレンホスフォナイト、ビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - ジ - トリデシル) ホスファイト、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジトリデシルホスファイト - 5 - t - ブチル - フェニル) ブタン、トリス (ミックスドモノおよびジ - ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、4, 4' - イソプロピリデンビス (フェニル - ジアルキルホスファイト) などが挙げられ、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。ホスファイト系化合物の具体的な商品名としては、ADEKA製“アデカスタブ” C、PEP - 4C、PEP - 8、PEP - 11C、PEP - 24G、P 50

E P - 3 6 、 H P - 1 0 、 2 1 1 2 、 2 6 0 、 5 2 2 A 、 3 2 9 A 、 1 1 7 8 、 1 5 0 0 、 C 、 1 3 5 A 、 3 0 1 0 、 T P P 、 チバスペシャリティケミカル製“イルガフォス”168、住友化学工業製“スミライザー”P-16、クラリアント製“サンドスタブ”P-E P Q、G E 製“ウエストン”618、619G、624などが挙げられる。

【0070】

ホスフェート系化合物の具体例としては、モノステアリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オクチルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェートなどが挙げられ、中でも、モノステアリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェートが好ましい。ホスフェート系化合物の具体的な商品名としては、チバスペシャリティケミカル製“イルガノックス”MD1024、イーストマン・コダック製“インヒビター”O A B H、A D E K A 製“アデカスタブ”C D A - 1、C D A - 6、A X - 7 1などを挙げることができる。

【0071】

触媒失活剤の添加量は、特に限定されないが、熱安定性に優れるという点で、ポリ乳酸ブロック共重合体100重量部に対して、0.001～2重量部であることが好ましく、0.01～1重量部であることがより好ましく、0.05～0.5重量部であることがさらに好ましく、0.08～0.3重量部であることが最も好ましい。触媒失活剤の添加時期は、特に限定されず、第1工程、第2工程および第3工程のそれぞれの開始前および終了後のいずれでもよいが、高ガラス転移点、高分子量のポリ乳酸ブロック共重合体を得ることができるという点で、第1工程、または、第2工程の段階において、添加することが好ましく、生産性に優れるという点で、第1工程の終了直前または、第2工程の開始時に添加することがより好ましく、第1工程の終了直前および第2工程の開始時にそれぞれ添加することがさらに好ましい。なお、第2工程の開始時に添加する場合は、触媒失活剤を添加した後に、固相重合用の触媒を添加することが好ましい。第1工程、または、第2工程のそれぞれの段階において添加する場合は、ポリ乳酸ブロック共重合体100重量部に対して、0.001～1重量部ずつ添加することが好ましく、生産性に優れるという点で、0.01～0.5重量部ずつ添加することがより好ましく、0.01～0.1重量部ずつ添加することがさらに好ましい。また、熱安定性に優れるポリ乳酸ブロック共重合体を得ることができるという点で、第3工程の終了後に触媒失活剤を添加することも好ましい。

【0072】

本発明において、触媒失活剤を添加する方法は、特に限定されず、ポリ乳酸ブロック共重合体の融点以上で溶融混練する方法や溶媒に溶解させて混合した後、溶媒を除去する方法等を挙げることができるが、効率的に製造することができるという点で、ポリ乳酸ブロック共重合体の融点以上で溶融混練する方法が好ましい。なお、溶融混練する方法としては、回分法でも連続法でもよく、装置としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機、プラスミル、ニーダーおよび減圧装置付き攪拌型反応器などを用いることができ、効率的に均一に混練することができるという点で、単軸押出機または二軸押出機を用いることが好ましい。

【0073】

本発明において、触媒失活剤を添加する温度は、180～300の温度が好ましく、機械物性に優れるという点で、190～250の温度がより好ましい。

【0074】

本発明において、触媒失活剤を添加する圧力は、減圧、常圧および加圧のいずれでもよく、溶融混練時に発生ガスを除去できるという点で、減圧とすることが好ましい。

【0075】

本発明において、溶融混練時の雰囲気条件としては、大気雰囲気下または窒素などの不活性気体雰囲気下のいずれでもよいが、溶融混練時に発生するガス量を低減できるという点で、不活性気体雰囲気下で行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0076】

溶媒中で混合する場合には、ポリマーおよびモノマーが溶解する溶媒を用いる。溶媒としては、たとえば、クロロホルム、塩化メチレンおよびアセトニトリルなどを用いることができる。混合後に溶媒を除去する必要がある場合に溶媒を除去する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、室温で溶媒を揮発させる方法および減圧下で溶媒の沸点以上の温度で溶媒を揮発させる方法などを用いることができる。

【0077】

本発明の製造方法により得られるポリ乳酸ブロック共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば、充填剤（ガラス纖維、炭素纖維、金属纖維、天然纖維、有機纖維、ガラスフレーク、ガラスピース、セラミックスファイバー、セラミックビーズ、アスベスト、ウォラストナイト、タルク、クレイ、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、合成マイカ、ドロマイト、カオリナイト、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトまたは白土など）、紫外線吸収剤（レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリニアゾール、ベンゾフェノンなど）、熱安定剤（ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、滑剤、離形剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（ニグロシンなど）および顔料（硫化カドミウム、フタロシアニンなど）を含む着色剤、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、難燃剤（赤磷、磷酸エステル、プロム化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、水酸化マグネシウム、メラミンおよびシアヌール酸またはその塩など）、導電剤あるいは着色剤（カーボンブラックなど）、摺動性改良剤（グラファイト、フッ素樹脂など）、結晶核剤（タルクなどの無機系核剤、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビス-1,2-ジヒドロキシステアリン酸アミドおよびトリメシン酸トリシクロヘキシルアミドなどの有機アミド系化合物、銅フタロシアニンおよびピグメントイエロー-110などの顔料系核剤、有機カルボン酸金属塩、フェニルホスホン酸亜鉛など）、帯電防止剤などの1種または2種以上を添加することができる。

【0078】

また、本発明の製造方法により得られるポリ乳酸ブロック共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど）または熱硬化性樹脂（例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂など）または軟質熱可塑性樹脂（例えば、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体など）などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。

【0079】

本発明の製造方法により得られるポリ乳酸ブロック共重合体は、成形品などに加工する際に、一旦熱溶融させて固化した後も、高分子量を有し、好ましい態様においては、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形成しやすい。

【0080】

本発明の製造方法により得られるポリ乳酸ブロック共重合体は、成形品として広く用いることができる。成形品としては、例えば、フィルム、シート、纖維・布、不織布、射出成形品、押出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、および他の材料との複合体などが挙げられ、これらの成形品は、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、自動車用部品、電気・電子部品またはその他の用途として有用であ

10

20

30

40

50

る。

【実施例】

【0081】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0082】

本発明で用いた測定方法および判定方法を以下に示す。

【0083】

(1) 数平均分子量 (Mn)

ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した標準ポリメチルメタクリレート換算の数平均分子量の値である。GPCの測定は、検出器にWATER社示差屈折計WATER 410を用い、ポンプにMODEL 510高速液体クロマトグラフィーを用い、カラムにShodex GPC HFI P-806MとShodex GPC HFI P-LGを直列に接続したものを用いて行った。測定条件は、流速0.5mL/minとし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度1mg/mLの溶液を0.1mL注入した。

【0084】

(2) ガラス転移点 (Tg)

示差走査型熱量計 (DSC) により測定した値であり、パーキンエルマー製DSC 7を用い、測定条件は、試料10mg、窒素雰囲気下中、昇温速度10/分で行った。

【0085】

(3) 色相

目視判断より、下記基準を用いて判断した。

5: 無着色

4: 3と5の中間

3: やや黄着色

2: 1と3の中間

1: 着色大

【0086】

【実施例1】

芳香族ポリエステルの合成

攪拌および昇温装置のついた5リットルの反応容器 (フラスコ) 中にテレフタル酸ジメチルエステル (三菱化学(株)製) 1000g とイソソルビド (ロケット(株)製) 1506g、酢酸錫0.4g (関東化学(株)製)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート) (チバスペシャリティケミカルズ(株)製、イルガノックス1010) をエチレングリコールに20重量%濃度で分散させた液3.6gを仕込み、3時間かけて260まで昇温し、325gのメタノールを留出させ、2160gのオリゴマーを得た。続いて、245で溶融状態のオリゴマー240gに、85%リン酸水溶液 (和光純薬工業(株)製) の2.2重量%エチレングリコール溶液を1.23g、酸化ゲルマニウム (IV) (住友金属(株)製) の10重量%エチレングリコール溶液0.43gを5分間隔で攪拌しながら添加した。その後、オリゴマーを30rpmで攪拌しながら、反応系を285まで徐々に昇温するとともに、圧力を500Paまで下げて重縮合反応を進行させた。最終温度到達までの時間は120分、最終圧力到達までの時間は60分とした。昇温開始から3時間経過した時点で反応系を窒素バージして常圧に戻し、重縮合反応を停止し、冷水ヘストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリマーのペレット121gを得た。得られたオリゴマー、芳香族ポリエステルの数平均分子量を表1に示す。

【0087】

ポリ乳酸の直接重縮合

(A) 第1工程

攪拌装置のついた300ミリリットルの反応容器 (フラスコ) 中に、90重量%L-乳

10

20

30

40

50

酸水溶液(和光純薬工業(株)製)100gを入れ、徐々に減圧および昇温して3300Pa、150とし、水を除去しながら2時間反応させ、Mn2000の低分子量体(A-1)を得た。

【0088】

(B) 第2工程

攪拌装置のついた300ミリリットルの反応容器(フラスコ)中に、低分子量体(A-1)100gを入れ、常圧、窒素雰囲気下、173で、触媒として酢酸錫(II、関東化学(株)製)0.05g、メタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)0.36gを5分間隔で投入し、徐々に減圧して500Paとし、7時間重縮合反応させた後、一時窒素バージで常圧に戻して芳香族ポリエステル50gを加え、再度減圧および昇温して700Pa、230で0.5時間攪拌し、プレポリマー(B-1)を得た。 10

【0089】

(C) 第3工程

プレポリマーを100、1時間で結晶化させ、粉碎して平均粒径を1mm以下にした後、真空乾燥機にプレポリマー100gを入れ、145、50Paの条件下で、40時間反応させポリ乳酸ブロック共重合体(C-1)を得た。

【0090】

上記で得たポリ乳酸ブロック共重合体について、結果を表1に示す。

【0091】

[実施例2]

(B) 第2工程において、芳香族ポリエステルの添加量を25gに変更する点以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。 20

【0092】

[実施例3]

芳香族ポリエステルを(C)第3工程後に混合する点以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0093】

[実施例4]

イソソルビドの代わりにスピログリコールを用いる点以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。 30

【0094】

[実施例5]

芳香族ポリエステルの製造工程におけるイソソルビドの添加量を900gに減らした点、および芳香族ポリエステルのポリマーではなくオリゴマーをポリ乳酸の重縮合工程に添加した点以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0095】

[実施例6]

オリゴマーを(B)第2工程後ではなく(C)第3工程後に攪拌機付きの反応容器中、220、20Torr下、30分間混合した点以外は、実施例5と同様に行った。結果を表1に示す。 40

【0096】

[実施例7]

芳香族ポリエステルのポリマーではなくモノマー、すなわちテレフタル酸30gとイソソルビド26gを(A)第1工程前に添加した点以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0097】

[比較例1]

攪拌および昇温装置のついた5リットルの反応容器(フラスコ)中にテレフタル酸ジメチルエステル1000gとイソソルビド1506g、テトラブチルチタネート0.57g(関東化学(株)製)を仕込み、3時間かけて235まで昇温し、メタノールを留出さ 50

せてオリゴマーを得た。このオリゴマー 10 g についてヘキサフルオロイソプロパノール 100 g への溶解と、この溶液の水 1000 g への滴下による析出（沈殿）を 3 回繰り返し、常温で減圧乾燥した。この洗浄および乾燥されたオリゴマー 50 g と乾燥した L-ラクチド 50 g（ピューラック製）を 0.1 g のオクチル酸錫の存在下 140 で 1 時間重合させた。得たポリマーをクロロホルム 500 g への溶解と、この溶液 100 g のメタノール 1000 g への滴下による析出（沈殿）を 3 回繰り返し、常温で減圧乾燥した。しかし、得たポリマーの Tg は観察されず、Mn は 2.5 万と低かった。結果を表 1 に示す。

【 0098 】

[比較例 2]

攪拌および昇温装置のついた 300 ミリリットルの反応容器（フラスコ）中で、150 10 、常圧、窒素雰囲気下の乾燥した L-ラクチド 48 g とイソソルビド 17 g に、脱水トルエンで希釈したオクチル酸錫 0.88 g を投入し、2 時間重縮合を行い、薄黄色のオリゴマー 54 g を得た。得られたオリゴマー 20 g に脱水 o-ジクロロベンゼン 49 g、ビリジン（和光試薬工業（株）製）8.7 g を投入し、常圧、窒素気流下で 80 に昇温した。80 に到達後、脱水 o-ジクロロベンゼンで希釈したイソフタル酸クロライド（東京化成工業（株）製）18.5 g を滴下し、冷却後、反応液にクロロホルムを装入してポリマーを溶解させ、更に 1 N - 塩酸水を装入して室温で 30 分攪拌した。分液後、n-ヘキサンでポリマーを沈殿させた。n-ヘキサンで洗浄を繰り返した後、ろ過して回収したポリマーを 50 窒素雰囲気下で乾燥させた。得られたポリマーの Mn は 3.2 万、Tg は 65 であった。

【 0099 】

10

20

【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		実施例7		比較例1		比較例2	
ポリ乳酸の重合の原料	L-乳酸	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド	L-ラクチド												
溶媒	無し																
添加量:ポリ乳酸単位／芳香族ポリエステル単位(モル比)	90／10	95／5	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	85／15	85／15	95／5	95／5
芳香族ポリエステルの成 分	酸成分	テレフタル酸															
添加した芳香族ポリエステルのMn (万)	ジオール成分	イソソルビド															
ポリ乳酸重合工程における芳香族ポリエステルの添加時期	第2工程後	第2工程後	第2工程後	第3工程後	第3工程後	第2工程後	第3工程後	第2工程後	第3工程後	第2工程後	第3工程後	第1工程前	前	前	前	前	前
ポリ乳酸ブロック共重合体のTg(℃)	95	88	90	92	87	75	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリ乳酸ブロック共重合体のMn(万)	6.4	7.5	6.1	6.2	5.5	5.1	4.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.2	3.2	3.2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-143810(JP, A)
特開2000-297143(JP, A)
特開平11-106499(JP, A)
特開2004-244598(JP, A)
国際公開第2007/083780(WO, A1)
特開2005-336238(JP, A)
特開2006-070102(JP, A)
特開2009-242443(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91
C08L 101/16