

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3726401号
(P3726401)

(45) 発行日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(24) 登録日 平成17年10月7日(2005.10.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO8G 63/685
CO8G 63/91
// CO8L 101/16

CO8G 63/685 ZBP
CO8G 63/91 ZBP
CO8L 101/16

請求項の数 9 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-57059 (22) 出願日 平成9年2月24日(1997.2.24) (65) 公開番号 特開平10-237164 (43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8) 審査請求日 平成15年11月5日(2003.11.5)</p>	<p>(73) 特許権者 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地 (74) 代理人 100100561 弁理士 岡田 正広 (72) 発明者 大田 昌昭 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所 三条工場内 (72) 発明者 九山 浩樹 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所 三条工場内 審査官 森川 聡</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系共重合体の製造方法及びポリ乳酸系共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸(A)45~99重量%と分岐構造を有するポリウレタン(B)1~55重量%とを、少なくとも1種のカルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の存在下に、230以下の温度でエステル交換及び/又はエステルアミド交換反応させる、ポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項2】

ポリウレタン(B)が、ポリエステルポリウレタンである、請求項1項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項3】

ポリウレタン(B)の重量平均分子量が、10,000~500,000である、請求項1又は2項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項4】

ポリウレタン(B)が、そのポリマー中に窒素原子を0.1~10重量%含む、請求項1~3項のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項5】

ポリウレタン(B)の融点及び軟化点のうちの少なくとも一方が200以下である、請求項1~4項のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項6】

カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)

が、錫化合物及びチタン化合物から選ばれる、請求項 1 ~ 5 項のうちのいずれか 1 項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項 7】

150 ~ 200 の温度範囲で反応を行う、請求項 1 ~ 6 項のうちのいずれか 1 項に記載のポリ乳酸系共重合体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 項のうちのいずれか 1 項に記載の方法で得られる、ポリ乳酸系共重合体。

【請求項 9】

融点が 150 以上である、請求項 8 に記載のポリ乳酸系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸系共重合体の製造方法に関し、より詳しくは、透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れ、かつ高分子量で成形加工性に優れた生分解性ポリ乳酸系共重合体の製造方法及びその方法で得られる高分子量ポリ乳酸系共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性ポリマー及びその成形品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの生分解性樹脂の研究開発が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーは融点が 170 ~ 180 と十分に高く、しかも透明性に優れるため、包装材料や透明性を生かした成形品等の材料として大いに期待されている。しかし、ポリ乳酸はその剛直な分子構造のために、耐衝撃性が劣り脆いという欠点があり、これら乳酸系ポリマーの改良が望まれている。

【0003】

例えば、特開平 7 - 173266 号公報には、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステル等との共重合体及びその製造方法が記載されている。同号公報によれば、共重合体の製造方法は、ラクチドと、種々の構成割合からなる脂肪族ジカルボン酸成分及び / 又は芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分とからなるポリエステルポリマーとを、開環重合触媒の存在下に反応させるというものである。その反応機構としては、ポリエステル末端 OH 基へラクチドがブロック状に開環付加重合して、A - B - A 型のブロック状の共重合体が生成し、更にポリマー同士のエステル交換反応が進行すると考えられている。更に、このエステル交換反応を十分行うことにより、ホモ重合体を含まない乳酸系共重合ポリエステルが得られるとしている。又、この方法で得られたポリマーは、透明性・柔軟性に優れると記載されている。

【0004】

しかしながら、特開平 7 - 173266 号公報に記載の方法では、ブロック共重合体及びエステル交換反応の制御が難しく、得られるポリ乳酸系共重合体中のポリ乳酸セグメントサイズ及びポリエステルポリマーセグメントサイズが保証できず、乳酸系共重合ポリエステルの物理特性が安定しない。すなわち、ブロック共重合は、耐衝撃性を向上させるためによく用いられる手法であるが、ランダムなエステル交換反応によりポリマーセグメントの分裂が起こると、改質剤としてのポリエステルの添加効果が発揮できないことになる。

【0005】

又、高分子量の脂肪族ポリエステルとの共重合では、脂肪族ポリエステル自身のもつ結晶性の高さ故、透明性・柔軟性に優れた共重合体を得ることは難しい。その一方、低分子量の脂肪族ポリエステルとの共重合では、反応開始剤として働く OH 基濃度が高くなり、生成されるポリ乳酸系共重合体の分子量が低下するので、後加工に耐えうる高分子量の共重合体を得ることは難しい。

【0006】

このように、實際上、透明性・柔軟性に優れた共重合体を得るために、改質剤として共重合できるポリマーは大きく制限されると共に、共重合体中の各成分セグメントのサイズを

10

20

30

40

50

制御することは非常に重要である。

【0007】

更に、より大きな改質効果を得るために改質剤としてのポリマー成分の比率を増加させていった場合、生成されるポリ乳酸系共重合体の分子量は、前述のように反応開始剤として働くOH基濃度が高くなるに従って低下していくため、改質効果とは相反して共重合体の成形性が低下していく。

【0008】

一方、2種のポリマーを加熱下で混練して、エステル交換反応させて共重合体を製造することが可能であることは、国際公開WO91/02015号公報に記載されている。しかしながら、同号公報に記載の方法では、反応温度が235と高く、得られる共重合体の分子量は極端に低下し、また共重合体が着色するなどの問題点があり、実用的ではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、十分な高分子量と優れた耐衝撃性・透明性・柔軟性を有する生分解性ポリ乳酸系共重合体の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、この製造方法により得られる高分子量の生分解性ポリ乳酸系共重合体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、ポリ乳酸と改質剤として特定のポリウレタンとを用い、両者を触媒存在下、比較的低温でエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒させることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明のポリ乳酸系共重合体の製造方法は、ポリ乳酸(A)45~99重量%と分岐構造を有するポリウレタン(B)1~55重量%とを、少なくとも1種のカルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の存在下に、230以下の温度でエステル交換及び/又はエステルアミド交換反応させる方法である。

【0012】

本発明の方法において、分岐構造を有するポリウレタン(B)が、ポリエステルポリウレタンであることが好ましく、

ポリウレタン(B)の重量平均分子量が、10,000~500,000であることが好ましく、

ポリウレタン(B)が、そのポリマー中に窒素原子を0.1~10重量%含むことが好ましく、

ポリウレタン(B)の融点及び軟化点のうちの少なくとも一方が200以下であることが好ましく、

カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)が、錫化合物及びチタン化合物から選ばれることが好ましく、

150~200の温度範囲で反応を行うことが好ましい。

【0013】

また、本発明のポリ乳酸系共重合体は、上記の方法で得られる共重合体である。本発明のポリ乳酸系共重合体において、融点が150以上であるものが好ましい。

【0014】

以下、本発明で使用するポリ乳酸(A)、分岐構造を有するポリウレタン(B)、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)について、順を追って説明する。

【0015】

本発明で使用するポリ乳酸(A)は、公知の乳酸の直接脱水縮重合やラクチドの開環重合によって得られる。特に高分子量のポリ乳酸を得るには、ラクチドの開環重合によること

10

20

30

40

50

が好ましい。ポリ乳酸の重量平均分子量としては、50,000～300,000程度のものが好ましい。

【0016】

ここで、ラクチドとは、乳酸の環状二量体であり、2つのL-乳酸からなるL-ラクチド、2つのD-乳酸からなるD-ラクチド、L-乳酸とD-乳酸とからなるメソ-ラクチドの3種が存在する。また、慣用的に、L-ラクチドとD-ラクチドの等量混合品でD,L-ラクチドと呼ばれるものもある。

【0017】

L-ラクチド単位又はD-ラクチド単位のみを含むポリ乳酸系共重合体は、結晶化し高融点を得られる。本発明では、これら3種のラクチドを組み合わせることにより、更に良好な諸特性を有するポリ乳酸系共重合体を得ることができる。

10

【0018】

本発明において、高い融点の共重合体を得るために、ラクチドはL-ラクチドを総ラクチド中75%以上含むことが好ましく、更に高い融点を得るために、L-ラクチドを総ラクチド中90%以上含むことが好ましい。また、ポリウレタン(B)との共重合をより低温で行い、より透明性の高いポリ乳酸系共重合体を得るためには、ポリ乳酸中のL-乳酸単位の構成比率が96%以下であることが望ましい。

【0019】

ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)、及び Makromol Chem., 187, 1611-1628 (1986) 等の文献に様々に記載されている。

20

【0020】

本発明で使用する分岐構造を有するポリウレタン(B)は、分子中に少なくとも2個のウレタン結合を含むポリマーである。一般にポリウレタンとは、分子中にウレタン結合(-NHCOO-)：別名 N-アルキル 或いは N-アリアルカルバミン酸エステル結合)を有するポリマーの通称である。これは、モノマーの重合によっては得られず、通常はポリイソシアネートと、水酸基などの活性水素原子を有する化合物、例えばポリオールとの反応によって得られる。この時の原料となるポリオールの成分や分子量等により様々な特性のポリウレタンが得られる。

【0021】

ポリウレタン(B)中のポリオール成分としては、特に限定されないが、具体的には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

30

【0022】

本発明においては、ポリウレタン(B)が、ポリエステルポリウレタンであることが得られる共重合体に生分解性を付与できる点から好ましく、従って、ポリウレタン(B)中のポリオール成分としてはポリエステルポリオールが好ましい。

【0023】

ポリエステルポリオールは、一般に多価カルボン酸と多価ヒドロキシ化合物との重縮合によって得られるが、ヒドロキシカルボン酸の重縮合、環状エステル(ラクトン)の重合、多価カルボン酸無水物にエポキシサイドの重付加、酸塩化物とヒドロキシ化合物のアルカリ塩との反応、エステル交換反応等によっても得られる。

40

【0024】

ポリエステルポリオール中の多価カルボン酸成分としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸； トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、等の3価以上の多価カルボン酸等が挙げられる。

【0025】

ポリエステルポリオール中の多価ヒドロキシ化合物成分としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタ

50

ンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等の3価以上の多価ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0026】

また、ポリエステルポリオールの重縮合に用いるヒドロキシカルボン酸成分としては、特に限定されないが、例えば、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、6-ヒドロキシカプロン酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸等が挙げられる。

【0027】

また、ポリエステルポリオールの重縮合に用いる環状エステル（ラクトン）としては、特に限定されないが、例えば、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 γ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -または ϵ -ブチロラクトン、ピパロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0028】

本発明で使用するポリウレタン（B）は、これら各種ポリオールにイソシアネートを所望量添加し架橋した、分子中に少なくとも2個のウレタン結合を含むポリマーである。このようなイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合体、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、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等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等の3価以上の多価イソシアネート化合物が挙げられる。

【0029】

本発明で使用するポリウレタン（B）は分岐構造を有するものである。分岐構造は、3価以上の多価カルボン酸、3価以上の多価ヒドロキシ化合物のような分岐剤、及び/又は3価以上の多価イソシアネート化合物を組み合わせることによって容易に得られる。このような分岐構造を有するポリウレタン（B）を使用することで、ポリウレタンの変成比率を増大しても分子量低下が少なく、高分子量ポリ乳酸系共重合体を得ることができる。

【0030】

また、本発明で使用する分岐構造を有するポリウレタン（B）は、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比である多分散度（ M_w/M_n ）が3.5以上であるものが好ましい。3価以上の多価カルボン酸、3価以上の多価ヒドロキシ化合物のような分岐剤、及び/又は3価以上の多価イソシアネート化合物を組み合わせることによって、多分散度（ M_w/M_n ）3.5以上のポリウレタンの製造が可能となる。また、多分散度（ M_w/M_n ）が3.5以上のポリウレタンを使用することで、得られる高分子量ポリ乳酸系共重合体の多分散度（ M_w/M_n ）も3.0以上となり、フィルム形成性等の成形加工性に優れた共重合体が製造される。

【0031】

また、本発明において、ポリウレタン（B）の分子量（重合度）は、得られるポリ乳酸系共重合体の透明性・柔軟性・分子量に大きく影響する。ポリウレタン（B）の重量平均分子量は、10,000～500,000であることが好ましい。重量平均分子量が10,000未満であると、得られる共重合体の分子量が小さく、成形加工性が悪くなる。一方、500,000を超えると、ポリウレタンが高粘性となり、均一な共重合反応をさせることが難しくなる。

【0032】

また、本発明において、ポリウレタン（B）は、そのポリマー中にウレタン結合している窒素原子を0.1～10重量%含むことが好ましい。窒素原子をこの範囲で含むことによって、得られるポリ乳酸系共重合体のブロック共重合性とランダム共重合性とのバランスを保つことが容易になる。すなわち、窒素原子が0.1重量%未満では、ブロック共重合

10

20

30

40

50

性が強くなり、その結果、共重合体は不透明になり易い。一方、10重量%を超えると、ランダム共重合性が強くなり、透明性は得られ易くなるものの融点が著しく低下し、熱的性質に劣る結果となる。

【0033】

また、本発明において、ポリ乳酸との反応を考慮すると、ポリウレタン(B)の融点及び軟化点のうちの少なくとも一方が200以下であることが好ましい。ここで、融点は走査型示差熱量計(DSC)を用いて測定した値であり、軟化点はJIS K 2531に準ずる値である。融点及び軟化点の双方が200を超えると、共重合反応時の温度を高くしなければならず好ましくない。融点及び軟化点の少なくとも一方が80~170であるポリウレタン(B)を用いることがより好ましい。

10

【0034】

本発明においては、ポリ乳酸(A)45~99重量%に対して、ポリウレタン(B)1~55重量%を用いる。このような割合とすることにより、優れた透明性・耐衝撃性・柔軟性を有するポリ乳酸系共重合体を得ることができる。ポリ乳酸(A)が45重量%未満であると、透明性が低くなり、一方、ポリ乳酸(A)が99重量%を超えると、耐衝撃性・柔軟性が低くなる。より好ましい割合は、ポリ乳酸(A)55~95重量%に対して、ポリウレタン(B)5~45重量%である。

【0035】

本発明で使用するカルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)としては、一般にイソシアネートの重合反応やイソシアネートと活性水素含有化合物との反応に用いられる金属化合物、例えば、錫、チタン、亜鉛、鉛、コバルト、鉄、ジルコニウム、マンガン、アンチモン、カリウム等の金属及びその誘導体が挙げられる。誘導体としては、金属アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化合物が好ましい。具体的には、塩化錫、オクチル酸錫、塩化チタン、アルコキシチタン、酢酸亜鉛、酢酸鉛、三酸化アンチモン等が挙げられる。これらの中でも、特に高分子量を得るには、錫化合物やチタン化合物が好ましく、とりわけオクチル酸錫が好ましい。

20

【0036】

本発明において、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の添加量は、ポリ乳酸(A)とポリウレタン(B)の合計重量に対して0.001~3重量%が好ましい。

30

【0037】

カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の添加量により、ポリ乳酸(A)及びポリウレタン(B)間のエステル交換及び/又はエステルアミド交換速度が制御される。すなわち、交換触媒(C)の添加量が多くなると、エステル交換及び/又はエステルアミド交換速度が速くなり、得られるポリ乳酸系共重合体はランダム性の強いものになりやすい。一方、交換触媒(C)の添加量が少ないと、エステル交換及び/又はエステルアミド交換が起こりにくくなると共に、得られるポリ乳酸系共重合体はブロック性の強いものになりやすい。

【0038】

又、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の添加量は、反応条件により異なるが、得られるポリ乳酸系共重合体の熱安定性を考えた場合、0.1重量%以下が好ましい。従って、交換触媒(C)の添加量は、ポリ乳酸(A)とポリウレタン(B)の合計重量に対して0.001~0.1重量%が好ましい。

40

【0039】

次に、製造方法について説明する。

ポリ乳酸(A)とポリウレタン(B)の混合物を加熱溶解させ、これにカルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)を添加する。反応温度は、230以下であるが、ポリマーの分子量低下と着色を防ぐため200以下が好ましく、より好ましくは180以下である。また、反応性を考慮すると150以上が好ましく、従って、150~200が好ましく、より好ましくは150~180であ

50

る。

【0040】

又、共重合体の分解及び着色を防ぐため、反応は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。特に、窒素ガス、アルゴンガス雰囲気下、又はこれらガスのバブリング状態が好ましい。更に、加水分解反応を抑制するため、原料のポリ乳酸(A)及びポリウレタン(B)は、十分真空乾燥を行い、水分が除去されたものを用いることが必要である。

【0041】

重合反応は、ポリ乳酸(A)とポリウレタン(B)中のカルバミン酸エステルとのエステル交換及び/又はエステルアミド交換反応が進行し、エステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の添加量比によって、前述したように、ブロック性の強い共重合体から、ランダム性の強い共重合体まで様々な物性を有するポリ乳酸系共重合体を得ることができる。

10

【0042】

重合反応は、公知の反応容器を用いて行うことができる。例えば、1軸又は複数軸の攪拌機が配設された縦型反応容器又は横型反応容器、1軸又は複数軸の掻き取り羽根が配設された横型反応容器、1軸又は複数軸のニーダー、1軸又は複数軸の押出機等の反応容器を用いることができる。これらの反応容器を単独で用いても良く、又はこれらのうちの複数機を直列又は並列に接続して用いても良い。

【0043】

このような方法によって製造されたポリ乳酸系共重合体は、高分子量のものであり、その重量平均分子量は通常70,000~200,000である。また、ポリ乳酸系共重合体の融点は150以上であることが、ポリマーの耐熱性の点から好ましい。

20

【0044】

本発明のポリ乳酸系共重合体は、生分解性も良好であり、使用後や製造工程における廃棄物減量に役立つ。特に、コンポスト中での分解性に優れており、数カ月間で外形が保たれない程度にまで分解される。

【0045】

更に、本発明のポリ乳酸系共重合体には、必要に応じて、各種の副次的添加物を加えて色々な改質を行うこともできる。副次的添加物の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、静電剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌・抗カビ剤、核形成剤、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤等その他類似のものが挙げられる。

30

【0046】

上記各種添加剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行うことができる。例えば、ミルロール、バンパーミキサー、スーパーミキサー、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混合混練すれば良い。

【0047】

本発明のポリ乳酸系共重合体は、一般のプラスチックと同様に、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、圧縮成形等の方法により成形し、フィルム、シート等の包装材料、テープ、板、棒、ピン、容器等の各種成形品を得ることができる。また、成形温度は、通常、100~300程度である。

40

【0048】

本発明の製造方法によれば、ポリ乳酸(A)と分岐構造を有するポリウレタン(B)とを、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒(C)の存在下に、230以下の温度でエステル交換及び/又はエステルアミド交換反応させるので、高分子量で優れた内部可塑化効果を有し柔軟・透明であり着色の少ない、ポリ乳酸系共重合体を得ることができる。

【0049】

このポリ乳酸系共重合体の用途としては、包装材料、医療用材料、産業資材、工業用品、容器等が挙げられるが、特に柔軟性・透明性が必要とされるフィルム、テープ、シートの材料として好適である。

50

【 0 0 5 0 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

重合体の重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及び多分散度 (Mw/Mn) は GPC 分析によるポリスチレン換算値、融点は走査型示差熱量計 (DSC) による測定値である。また、アイゾット衝撃試験は JIS K 7110 に準じて行い、透明性については、JIS K 7105 準じてヘイズ測定を行った。

【 0 0 5 1 】

実施例及び比較例におけるポリウレタン及びポリエステル合成は、特開平 4 - 189822 号公報、特開平 4 - 189823 号公報、特開平 6 - 293826 号公報等を参考に

10

【 0 0 5 2 】

ポリ乳酸の合成例を記載する。

(合成例 1)

L-ラクチド 2000 g に開環重合触媒としてオクチル酸錫 0.02 g を加え、190 ~ 200 で約 27 時間、窒素ガス雰囲気下で溶融攪拌し、反応を進行させた後、1 ~ 3 torr まで減圧し、ポリマー中に残存する L-ラクチドを除去し、重量平均分子量 189,000 のポリ L-乳酸 (A-1) を得た。

【 0 0 5 3 】

(合成例 2)

L-ラクチド 1800 g 及び D, L-ラクチド 200 g に、開環重合触媒としてオクチル酸錫 0.02 g を加え、190 ~ 200 で約 35 時間、窒素ガス雰囲気下で溶融攪拌し、反応を進行させた後、1 ~ 3 torr まで減圧し、ポリマー中に残存する L-ラクチド及び D-ラクチドを除去し、重量平均分子量 142,000 のポリ D, L-乳酸 (A-2) を得た。

20

【 0 0 5 4 】

ポリウレタンの合成例を記載する。

(合成例 3)

1,4-ブタンジオール 216 g 及びコハク酸 236 g を、210 ~ 220 で窒素ガス雰囲気下、混合してエステル化し酸価 7.9 とした後、この混合物に触媒としてチタン酸テトラブチルを 1.2 g 加え、反応を進行させ最終的には 0.6 torr まで減圧し、約 5 時間脱グリコール反応を行い、重量平均分子量 32,000 のポリエステルポリオールを合成した。その後引き続き、温度を 190 に下げ、ヘキサメチレンジイソシアネートを 4 g 加えウレタン架橋を行い、重量平均分子量 100,000 のポリエステルポリウレタン (B-1) を得た。このポリエステルポリウレタン (B-1) の融点は 108 であった。

30

【 0 0 5 5 】

(合成例 4)

1,4-ブタンジオール 255 g、コハク酸 202 g 及びアジピン酸 29 g を、200 ~ 210 で窒素ガス雰囲気下、混合してエステル化し酸価 9.1 とした後、この混合物に触媒としてチタン酸テトラブチルを 1 g 加え、反応を進行させ最終的には 0.7 torr まで減圧し、約 5 時間脱グリコール反応を行い、重量平均分子量 30,000 のポリエステルポリオールを合成した。その後引き続き、温度を 190 に下げ、ヘキサメチレンジイソシアネートを 5 g 加えウレタン架橋を行い、重量平均分子量 95,000 のポリエステルポリウレタン (B-2) を得た。このポリエステルポリウレタン (B-2) の融点は 92 であった。

40

【 0 0 5 6 】

(合成例 5)

1,4-ブタンジオール 300 g、無水コハク酸 300 g、トリメチロールプロパン 7 g (無水コハク酸に対して約 1.5 モル%) 及びテトライソプロピルチタネート 0.6 g を仕込み、205 ~ 210 で窒素ガス雰囲気下、混合してエステル化し酸価 7.1 とした後、

50

最終的には0.5 torrまで減圧し、215～220 で約5時間、脱グリコール反応を行い、重量平均分子量70,000のポリエステルを合成した。その後引き続き、温度205 で、ヘキサメチレンジイソシアネートを4g加えウレタン架橋を行い、重量平均分子量176,000、多分散度(Mw/Mn)4.89の分岐網目構造を有するポリエステルポリウレタン(B-3)を得た。このポリエステルポリウレタン(B-3)の融点は135 であった。

【0057】

[実施例1(参考例)]

上記合成例で得られたポリ乳酸(A-1)70重量部とポリエステルポリウレタン(B-1)30重量部に、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒としてオクチル酸錫をポリ乳酸とポリエステルポリウレタンの総重量に対して0.20重量%加え、2軸混練機で攪拌しつつ、190 で20分間エステル交換及び/又はエステルアミド交換反応を行った後、直径2mmのノズルより押し出し、これを水冷し切断してポリ乳酸系共重合体チップC1を得た。

【0058】

チップC1を、120 、圧力1.5 kg/cm²の窒素中で12時間処理し、上記反応で生成したモノマー(ラクチド)を除去し、チップC2を得た。チップC2の重量平均分子量は91,000、残存モノマー(ラクチド)は0.1重量%であった。又、この乳酸系共重合体のDSCを測定した結果、ガラス転移点温度は40 、融点は165 であった。

【0059】

チップC2を、75 で真空乾燥し、絶乾状態にした後、射出成形により名刺大プレート(1mm厚)及びアイゾット衝撃試験(2号A試験片)の成形を行った。得られた名刺大プレートのヘイズ測定及びアイゾット衝撃試験を行った結果、ヘイズは4%、アイゾット衝撃強度は6.8 kJ/m²であった。また、目視によりプレートの色を観察したが、着色は見られなかった。

【0060】

[実施例2～4(参考例)、実施例5、実施例6～9(参考例)]

表1に示すように、ポリ乳酸及びポリエステルポリウレタンの種類と量、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒としてのオクチル酸錫の量、及び共重合反応の温度及び時間を変化させた以外は、実施例1と同様にして、ポリ乳酸系共重合体を合成し、各チップを得た。

【0061】

各チップから、実施例1と同様にして、射出成形により名刺大プレート(1mm厚)及びアイゾット衝撃試験(2号A試験片)の成形を行い、得られた名刺大プレートのヘイズ測定及びアイゾット衝撃試験を行った。

これらの結果を表1にまとめて示す。

【0062】

[比較例1]

ポリ乳酸(A-1)50重量部とポリエステルポリウレタン(B-1)50重量部を、2軸混練機で、200 で120分間混練した後、直径2mmのノズルより押し出し、これを水冷し切断してポリ乳酸系共重合体チップC3を得た。

【0063】

チップC3を、120 、圧力1.5 kg/cm²の窒素中で12時間処理し、上記反応で生成したモノマー(ラクチド)を除去し、チップC4を得た。チップC4の重量平均分子量は135,000、残存モノマー(ラクチド)は検出されなかった。又、この乳酸系共重合体のDSCを測定した結果、ガラス転移点温度は57 、融点は169 であった。

【0064】

チップC4を、75 で真空乾燥し、絶乾状態にした後、射出成形により名刺大プレート

10

20

30

40

50

(1mm厚)及びアイゾット衝撃試験(2号A試験片)の成形を行った。得られた名刺大プレートは着色は見られないが、不透明であった。この結果も表1に示す。

【0065】

表1のように、実施例1~7の各乳酸系共重合体チップはいずれも、重量平均分子量が高く、射出成形が可能なものであった。そして、これら各チップから得られる成型品はヘイズ値が小さく、アイゾット衝撃強度が高い。このように、実施例1~7では、透明性・柔軟性・耐衝撃性に優れた成型品が得られたことが明らかである。

【0066】

特に、実施例5では、分岐構造を有するポリウレタンを用いたので、乳酸系共重合体チップの重量平均分子量がとりわけ高い。

実施例8及び9では、共重合反応温度がやや高いため、不都合が見られた。すなわち、実施例8では、名刺大プレートは黄色に着色し不透明であった。また、実施例9では、重合度が低いため成型品が得られなかった。実施例9のチップから加熱プレスすることによってシートを作成し、目視で観察したところ、透明ではあるが茶色に着色していた。このことから、共重合反応は、200以下の温度で行うことが好ましい。

【0067】

一方、比較例1では、触媒を用いていないので、得られた名刺大プレートは着色は見られないが不透明であった。

【0068】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、上述のように、ポリ乳酸と分岐構造を有するポリウレタンとを、カルバミン酸エステルに対するエステル交換及び/又はエステルアミド交換触媒の存在下に、230以下の温度でエステル交換及び/又はエステルアミド交換反応させるので、高分子量と優れた耐衝撃性・透明性・柔軟性を有するポリ乳酸系共重合体を得ることができる。

この製造方法により得られるポリ乳酸系共重合体は、包装材料、医療用材料、産業資材、工業用品、容器等の各種用途に用いられるが、特に柔軟性・透明性が必要とされるフィルム、テープ、シートの材料として非常に好適である。

さらに、乳酸系ポリマーは生分解性を有するので、従来のプラスチックのような廃棄物処理の問題も軽減される。

【0069】

【表1】

10

20

30

	ポリ乳酸		ポリウレタン		触媒		重合条件		物性				
	種類 重量部	種類 重量部	種類 重量部	種類 重量部	種類 重量%	温度 時間	重量平均分子量	残存モノマー (重量%)	融点 (°C)	ガラス転移 点(°C)	ヘイズ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	着色の 有無
実施例 1	A-1 70	B-1 30	オクチル酸錫 0.2	190°C 20分	91000	0.1	165	40	4	6.8	無し		
実施例 2	A-1 90	B-1 10	オクチル酸錫 0.5	200°C 15分	87000	0.1	169	54	2	3.2	無し		
実施例 3	A-1 50	B-2 50	オクチル酸錫 0.02	170°C 60分	77000	検出されず	163	33	7	破断せず >20	無し		
実施例 4	A-1 80	B-2 20	オクチル酸錫 0.05	200°C 10分	116000	検出されず	166	49	5	4.6	無し		
実施例 5	A-1 60	B-3 40	オクチル酸錫 0.005	180°C 120分	145000	検出されず	165	38	9	破断せず >20	無し		
実施例 6	A-2 60	B-1 40	オクチル酸錫 0.1	160°C 30分	69000	0.2	162	37	5	破断せず >20	無し		
実施例 7	A-2 70	B-2 30	オクチル酸錫 0.01	180°C 30分	81000	検出されず	164	42	1	3.5	無し		
実施例 8	A-1 70	B-1 30	オクチル酸錫 0.2	220°C 5分	120000	0.1	168	44	不透明	4.5	黄色に 着色		
実施例 9	A-1 70	B-1 30	オクチル酸錫 0.2	220°C 20分	32000	0.2	160	31	成形不可	成形不可	茶色に 着色		
比較例 1	A-1 50	B-1 50	なし	200°C 120分	135000	検出されず	169	57	不透明	破断せず >20	無し		

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-003262(JP,A)
特開平09-003150(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 63/00- 63/91