

B204

生体触媒によるグリコール酸製造プロセスの開発

(三井化学)○(法)岡崎信也*・(法)的石かおり・(法)伊藤潔・(法)武藤泰弘・(法)大熊正・(法)森重敬・(法)高橋均・(法)徳田淳子・(法)望月大資・(法)和田光史

【緒言】

ポリグリコール酸（以下、PGA）は高ガスバリア性（酸素や炭酸ガスを透過させにくい）という特徴を持つポリエステル樹脂で、PET樹脂と多層あるいは単層成型することで、ビール等にも適用可能なガスバリア性PETボトルをつくることができる。しかしながら、既存のグリコール酸（以下、GA）を出発原料としてPGAを調製した場合、強い着色（黄色乃至は茶色）が認められ、無色透明を要求されるPETボトル用途としては品質面で大きな問題となつた。これは、GAモノマーに含まれる微量不純物の影響であると推察され、この用途には極めて高純度なGAが要求されるものと考えられた。

そこで弊社では、高純度GAの製造プロセスについて検討を実施したので報告する。

【実験操作】

生体触媒の調製

大腸菌MG 1655株について、遺伝子工学的手法により、原料であるエチレングリコール（以下、EG）からグリコール酸生成経路(*FucO* 及び *AldA*)を強化した菌株を調製した。

電気透析

電気透析機はアストム社製ED-S3を用いた。また、膜として陰・陽イオン交換膜（アストム社製、ネオセプタACS・ネオセプタCMX）とバイポーラ膜（同、ネオセプタBP-1）を使用した。

重合1. ホモポリマー

4つロフラスコに蒸留水で70重量%に調整したグリコール酸水溶液を装入し、70kPa、140°Cで含有される水分を除去し、オリゴマーを得た。このオリゴマーを粉碎・分級してペレットとし、SUS製カラムに充填、オープン内に固定して、窒素流量下、120°C、180°C、200°C、210°C、220°Cの各温度にて各20時間ずつ段階的に固相重合した。

重合2. コポリマー

グリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコールをセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気の常圧下130~210°Cで、生成する水を留去しながら約7時間エステル化反応を行い、グリコール酸共重合オリゴマーを得た。このオリゴマーを反応器に仕込み、グルマニウム系触媒と5%リン酸エチレングリコール溶液を添加し、減圧下(0.8~0.5torr)約5時間反応を行つた。所定の溶融粘度に到達したところで、

樹脂を取り出しペレット化した。得られたペレットについては150°C、窒素気流下にて2時間予備結晶化を行つた後、180°Cで48時間固相重合を行い、ポリエステル樹脂を得た。

【結果と考察】

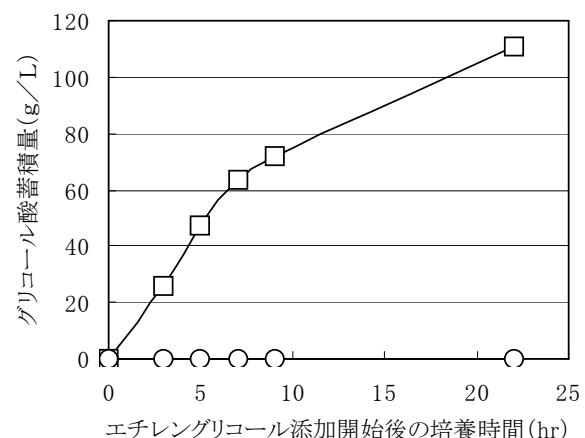


図1 生体触媒によるグリコール酸生成反応

図1□に示すように、今回調製した生体触媒は高い触媒活性を有しており、添加した原料EGを24時間でほぼ全て酸化し、且つGA選択率は99%であった。なお、大腸菌MG 1655野生株を用いた場合、同条件下でのGA蓄積量はほぼゼロであり(図1○)、遺伝子操作によるグリコール酸生成経路の強化が極めて効果的に作用していることが明らかとなった。また、ここで得られたGAアンモニウム塩を水分解電気透析法によって酸性化したところ、98%以上の収率でGAアンモニウム塩をGAへ変換することができた。しかしながら得られたGAにはアンモニウムイオンやGA以外の有機酸などの不純物が微量含まれていたため、陽イオン交換樹脂処理及び晶析処理を行つたところ、これら不純物をさらに低減することができた。

このGAを用いて実験操作に記載した重合方法でホモポリマー、コポリマーを調製したところ、既存のGAから調製したPGAよりも着色度の抑制されたポリマーを得ることができた。

【結論】

ポリマー用高純度GAを得ることができるプロセスを構築できた。

*TEL : 0827-53-9500 (内) 5540

E-mail : Shinya.Okazaki@mitsui-chem.co.jp