



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412817 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102130056 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 22 日
(51)Int. Cl. : C08G63/78 (2006.01) C08G63/16 (2006.01)
C08L101/16 (2006.01)
(30)優先權：2012/09/04 南韓 10-2012-0097878
(71)申請人：三星精密化學股份有限公司(南韓) SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD. (KR)
南韓
艾斯恩普股份有限公司(南韓) S-ENPOL CO., LTD. (KR)
南韓
(72)發明人：姜景敦 KANG, GYUNG DON (KR)；尹基哲 YUN, KI CHULL (KR)；金相燁 KIM,
SANG YOB (KR)；廉正 RYUM, JUNG (KR)；金釜成 KIM, BOO SEONG (KR)；
卞吉錫 BYUN, KIL SEUK (KR)；金世勳 KIM, SEI HOON (KR)；朴成培 PARK,
SUNG BAE (KR)
(74)代理人：莊志強
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法

METHOD OF CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

(57)摘要

本發明係一連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法，包括：於 185°C 或低於 185°C 下連續地執行一包含有一脂肪族二羥基化合物和脂肪族二羧酸的混合物之酯化反應；連續地執行該酯類的第一聚縮合反應以獲得一初期型態聚合物；以及連續地執行該初期型態聚合物的聚縮合反應。根據該生產方法，作為起始材料之脂肪族二羥基化合物的使用量係可減少，藉以減少生產可生物降解之脂肪族聚酯的成本。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412817 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102130056

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08G63/78 (2006.01)

C08G63/16 (2006.01)

C08L101/16 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/04 南韓

10-2012-0097878

(71)申請人：三星精密化學股份有限公司(南韓) SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD. (KR)
南韓

艾斯恩普股份有限公司(南韓) S-ENPOL CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：姜景敦 KANG, GYUNG DON (KR)；尹基哲 YUN, KI CHULL (KR)；金相燁 KIM, SANG YOB (KR)；廉正 RYUM, JUNG (KR)；金釜成 KIM, BOO SEONG (KR)；卞吉錫 BYUN, KIL SEUK (KR)；金世勳 KIM, SEI HOON (KR)；朴成培 PARK, SUNG BAE (KR)

(74)代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法

METHOD OF CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

(57)摘要

本發明係一連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法，包括：於 185°C 或低於 185°C 下連續地執行一包含有一脂肪族二羥基化合物和脂肪族二羧酸的混合物之酯化反應；連續地執行該酯類的第一聚縮合反應以獲得一初期型態聚合物；以及連續地執行該初期型態聚合物的聚縮合反應。根據該生產方法，作為起始材料之脂肪族二羥基化合物的使用量係可減少，藉以減少生產可生物降解之脂肪族聚酯的成本。

發明摘要

※ 申請案號：102130056

※ 申請日：102.8.22

※IPC 分類：
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)

【發明名稱】

連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法

METHOD OF CONTINUOUS PRODUCTION OF
BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

【中文】

本發明係一連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法，包括：於 185°C 或低於 185°C 下連續地執行一包含有一脂肪族二羥基化合物和脂肪族二羧酸的混合物之酯化反應；連續地執行該酯類的第一聚縮合反應以獲得一初期型態聚合物；以及連續地執行該初期型態聚合物的聚縮合反應。根據該生產方法，作為起始材料之脂肪族二羥基化合物的使用量係可減少，藉以減少生產可生物降解之脂肪族聚酯的成本。

【英文】

Provided is a method of continuous production of a biodegradable aliphatic polyester including continuously performing an esterification reaction of a mixture including an aliphatic dihydroxy compound and aliphatic dicarboxylic acid at a temperature of 185°C or less to obtain an ester; continuously performing a first polycondensation reaction of the ester to obtain a preliminary polymer; and continuously performing a polycondensation reaction of the preliminary polymer. According to the method of production, an amount

of the aliphatic dihydroxy compound used decreases, which is a starting material, thereby decreasing the manufacturing cost of the biodegradable aliphatic polyester.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

【發明名稱】

連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法

METHOD OF CONTINUOUS PRODUCTION OF
BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

【技術領域】

本發明係關於連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法，更特定地說，係關於利用脂肪族二羧酸與脂肪族二羥基化合物連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法。

【先前技術】

由於傳統之不可由生物降解的塑膠，如：尼龍、達克綸、聚丙烯係被視為主要之環境汙染源，可生物降解的聚酯類與其類似物係被視為環境保護之焦點物質。可生物降解的聚酯類係可藉由批次生產方法或是連續生產方法所製備。

於批次生產方法中，於高溫下，係相對需要一較長的滯留時間以達到所需聚酯類的極致黏度和分子量；即便於反應器中亦存在有部分非均相之反應；並且，於反應完成後，該聚酯類之特性於一放電過程之初始階段、中間階段和晚期階段係相異。如此一來，若可生物降解之聚酯長時間處於一高溫下，便會因為熱而水解，由此影響了可生物降解之聚酯的機械性質與抗水解特性，並且產生由於部分非均相反應和不同放電時間造成的品質差異。

另一方面，可生物降解之聚酯的連續生產係具有優點，如：可避免因批次生產方法產生之熱所造成的生物降解之聚酯的水解、可大量生產可生物降解之聚酯，以及連續地獲得品質均一的產物。

通常，於製備可生物降解之聚酯時，二醇類，例如：1,4-丁二醇，係被用以作脂肪族二羥基化合物使用。

然而，對於 1,4-丁二醇之使用仍有許多改善空間，原因在於，於反應中，1,4-丁二醇會反應成 THF，因而經常於製造裝置之真空管線內造成問題，並因而增加 1,4-丁二醇的使用量。

【發明內容】

本發明係提供一連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法。

根據本發明之一方面，本發明係提供一連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法，且該方法係包括：

於 185°C 或低於 185°C 之溫度下，連續地執行一混合物的酯化反應以得到一酯類，該混合物係包含一脂肪族二羥基化合物以及一脂肪族二羧酸；

連續地執行該酯類之一第一聚縮合反應以得到一初期型態聚合物；以及

連續地執行該初期型態聚合物之一聚縮合反應。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

本發明係提供一連續生產之可生物降解的脂肪族聚酯的方法，且該方法係包括：於 185°C 或低於 185°C 之溫度下，連續地執行一混合物的酯化反應以得到一酯類，該混合物係包含一脂肪族二羥基化合物以及一脂肪族二羧酸；連續地執行該酯類之一第一聚縮合反應以得到一初期型態聚合物；以及連續地執行該初期型態聚合物之一聚縮合反應。

如前述，該脂肪族二羥基化合物和該脂肪族二羧酸之酯化反應係執行於 185°C 或低於 185°C 之溫度條件下，以有效地避免副反應，舉例來說，脂肪族二羥基化合物，如：作為起始材料之 1,4-丁二醇，反應為四氫呋喃(THF)。

1,4-丁二醇反應為 THF 之反應主要進行於溫度條件為 190°C 或高於 190°C 的酸性環境，故該酯化反應之反應溫度係被調整於 185°C 或低於 185°C 以避免 1,4-丁二醇反應為 THF 或將 1,4-丁二醇反應為 THF 之可能最小化。如此一來，相較於傳統方法，用以生產可生物降解的脂肪族聚酯之 1,4-丁二醇之用量可大幅減少。同時，對於環境之保護來說，本發明之連續生產可生物降解之脂肪族聚酯的方法係必需的，原因在於，該方法係可避免副產物生成，如：THF，此外，亦可減少真空管線內因副產物造成的問題，藉以改善可使用性。

該酯化反應之溫度條件係約為 160°C 至 185°C，更特定地，係約為 175°C 至 185°C。

該脂肪族二羥基化合物之舉例係包括有 C2-C30 之烷二醇，更特定地，係包括有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,4-二甲基-2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-異丁基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇或其混和物。

該脂肪族二羧酸係為鏈脂族二羧酸、支鏈脂族酸或其具有兩個至三十個碳原子之衍伸物，且較佳地係具有四個至十四個碳原子。

該脂肪族二羧酸係可為一具有七個三十個碳原子之脂肪族二羧酸。

特殊例子之脂肪族二羧酸係包括有丙二酸、丁二酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二雙酸、十三烷二酸、十四烷二酸、反丁烯二酸、2,2-二甲基戊二酸、順丁烯二酸、二甲基丁二酸、2-5-庚烷二羧酸或其混和物。

每一種脂肪族二羧基化合物以及脂肪族二羧酸係與前述之兩種或兩種以上不同類型的化合物使用。若使用了前述之兩種或兩種以上不同類型的化合物，所得到之最終產物的可生物降解的脂肪族聚酯係可為一具有兩種或兩種以上相異重複單元之共聚物。

該共聚物係可為一交換式共聚物、不規則性共聚物或嵌段共聚物。

於該酯化反應中，對於每莫耳之脂肪族二羧酸來說，該脂肪族二羧基化合物之使用量約為1.1莫耳至1.5莫耳。因此，相對於對於每莫耳之脂肪族二羧酸來說使用2莫耳甚至更多之脂肪族二羧基化合物的傳統方法，即便僅使用少量之脂肪族二羧基化合物，亦可產生將相當多的脂類。

如此處所使用，除了該脂肪族二羧基化合物和該脂肪族二羧基化合物之間的酯化反應外，該「酯化反應」之名詞係亦包括轉酯化反應。

該包括有脂肪族二羧基化合物和脂肪族二羧酸之混和物係進一步至少包括有下述其一：催化劑、熱安定劑、支化劑、顏色穩定劑以及顏色控制劑。

該催化劑係為一包含有金屬之化合物，且至少包括有下述其一之金屬：鋰、鎂、鈣、鋇、銻、鈦、鋳、鉛、釩、錳、鋼、鈷、鉍、鋅以及錫。

該含金屬之化合物舉例而言係可為金屬有機酸鹽、金屬烷氧化物、金屬混和物、金屬氧化物、金屬烷氫氧化物、金屬碳化物、金屬磷酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽或金屬氯化物。

舉例而言，該催化劑係可為鈦酸四正丁酯或鈦酸四異丙酯。若使用催化劑，即便溫度係為 185°C 185°C 以下，亦可產生相當多的酯類。

對於每莫耳的二羧酸來說，約需使用 0.0001 莫耳至 0.2 莫耳的催化劑。若催化劑的用量係於上述範圍內，該酯化反應便會產生大量的產物。

若催化劑的用量低於 0.00001 莫耳，則酯化反應進行所需的時間便會較長，而若催化劑的用量超過 0.2 莫耳，便無法達到所需之聚合狀況，原因在於，在聚合現象之後期階段裡，解聚作用會加速，使得引張強度/抗撕裂強度或是色度便會降低。

磷酸三苯酯或其類似物可作為熱安定劑使用。於該發明所屬技術領域中，對於每莫耳的脂肪族二羧酸來說，熱安定劑的使用量約為 0.00001 莫耳至 0.2 莫耳。

作為支化劑之化合物係具有三個或三個以上可形成酯類的基團，該些基團係由下述作選擇：羧基、烴基以及胺基。特定而言，該支化劑係可為偏苯三酸、檸檬酸、順丁烯二酸、丙三醇、單醣、雙醣、葡聚糖或還原糖。

若使用支化劑，便可更容易地產生高分子量的可生物降解的脂肪族聚酯共聚物，但由於分子量分布過廣，引張強度/抗撕裂強度便會降低。據此，支化劑之使用量需被適當地控制。

對於每莫耳的脂肪族二羧酸來說，支化劑的用量約為0.00001莫耳至0.2莫耳。若脂肪族二羧酸之用量係於前述範圍內，便可獲得高分子量且具有較佳引張強度與抗撕裂強度之可生物降解的脂肪族聚酯。

為了控制可生物降解的脂肪族聚酯的色度，顏色控制劑係為一添加物。該顏色控制劑係包括有醋酸亞鈷與其類似物，但本發明於此並不限定。該顏色控制劑係被添加至一包含有脂肪族二羧基化合物與脂肪族二羧酸之混合物中，但該顏色控制劑亦係可添加於下述之聚縮合程序當中。

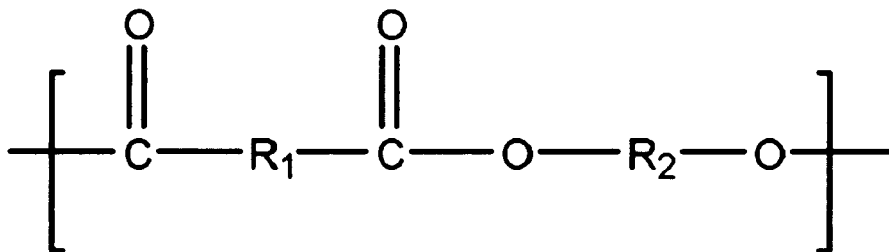
顏色穩定劑係可為磷酸、亞磷酸、三苯基亞磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、次亞磷酸鈉或亞磷酸氫鈉。

對於每莫耳的脂肪族二羧酸而言，該顏色穩定劑之用量係約為0.2莫耳至1莫耳。

初期型態聚合物的連續聚酯反應發生於多個過程中，例如：連續地產生初期型態聚合物的一第二聚縮合反應，以及連續地產生由第二聚縮合反應而得之產物的一第三聚縮合反應。

本發明之可生物降解的脂肪族聚酯包括有一重複單元如以下化學式1所表示。

[化學式1]



於化學式1中， R_1 和 R_2 各係為二價的 C_1 - C_{30} 脂肪族烴基。

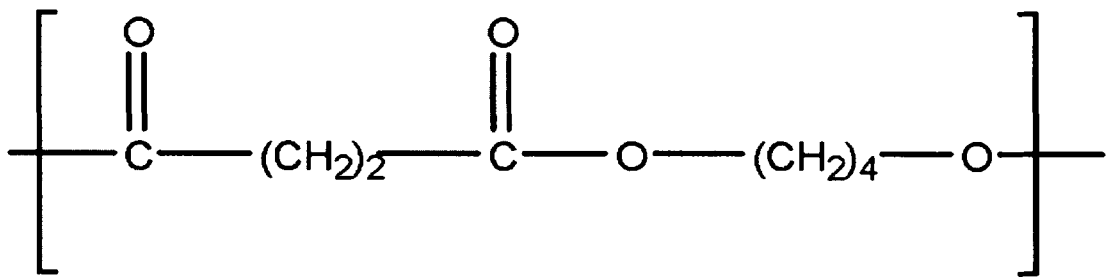
可生物降解的脂肪族聚酯之平均分子量係約為100,000至300,000，舉例而言，係約為160,000至280,000。

於化學式1中，脂肪族烴基之例子係包括有C1-C30伸烷基、C5-C30亞環烷基或C4-C30環雜亞烷基。

於化學式1中R₁和R₂之舉例係包括有乙烯、丙烯和丁烯。

可生物降解的脂肪族聚酯之舉例係包括以化學式2為重複單元之聚1,4-丁二酸丁二醇酯。

[化學式2]



根據本發明之一實施例之連續生產之可生物降解的脂肪族聚酯的方法係如詳細描述如以下。

首先，脂肪族二羥基化合物和脂肪族二羧酸係於一第一研磨液槽中於約50°C至70°C之溫度下被攪拌且混合，以製備一研磨液。該研磨液便持續地流入一第二研磨液槽。

將一催化劑加入該研磨液中。

該第二研磨液槽之內部溫度係維持於約70°C至80°C之範圍內。

[連續酯化反應]

於第二研磨液槽中之研磨液係持續地被引入至一酯化反應的反應器內，且一脂肪族二羥基化合物和一脂肪族二羧酸之間之酯化反應係發生於約160°C至185°C之溫度條件

下，且反應混合物之滯留時間係約為3小時至8小時。於此，被引入酯化反應之反應器內之研磨液的流速係用以調整反應器內之反應物的滯留時間，且該滯留時間係根據反應器之尺寸作調整，但本發明對於該流速並無限制。舉例而言，若第一酯化反應器之容量約為0.49 m³，則該流速係可為約20 kg/h至40 kg/h。

於本發明中，酯化反應之反應器之壓力係被調整至範圍為760±10托耳之正常壓力。

於酯化反應期間，於反應混合物中係至少加入一催化劑、一熱安定劑、一支化劑、一顏色穩定劑或是一顏色控制劑。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得反應物之滯留時間約為3小時至8小時。

酯化反應之副產物—水，係經由一冷凝器移除。

經由酯化反應所獲得之酯類的酸值係約為50 mg KOH/g至80 mg KOH/g。

對於製備分子量於前述範圍內且具有對應於該分子量之流動性(如：黏性、熔化指數)的酯寡聚物，酯化反應器係合適的。於本發明所屬之共聚酯聚合物合成酯技術領域中，該反應器係常見的。舉例而言，由韓國Hado公司(Hado Corp, Korea)而來之一可利用的垂直反應器係可被使用，其中，該反應器之攪拌器係貼合有槳式葉輪。該反應器係可形成由一底流和一軸向流形成之合成流，以形成可改善攪拌效果之一理想的流動圖案。(http://www.hado.co.kr/default1.html)

[第一聚縮合反應]

完整之酯化反應的最終產物係被連續地引入至第一聚縮合反應器，該第一聚縮合反應器係用以製備一初期型態聚合物。於此，反應溫度係約為220°C至250°C，且真空度係約為10托耳至50托耳。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得反應器中之反應物混合物的滯留時間約為1小時至3小時。

第一聚縮合反應之產物的酸值係約為3 mg KOH/g至8 mg KOH/g，且產物之平均分子量係約為6,000至10,000。

對於製備一具有該分子量以及具有對應於該分子量之黏性的初期型態聚合物，該第一聚縮合反應器係為一適合之反應器。於本發明所屬之共聚酯聚合物合成酯技術領域中，該反應器係常見的。舉例而言，由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的錨式垂直反應器係可被使用。舉例而言，若該第一聚縮合反應器之容量係為0.4 m³，則流速係可被調整約20 kg/h至40 kg/h之範圍內。

[第二聚縮合反應]

由第一聚縮合反應所形成的初期型態聚合物係連續地被引入至一第二聚縮合反應反應器以於約220°C至250°C之溫度條件下執行一第二聚縮合反應。於此，真空度係約為2托耳至7托耳，且門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得反應器中之反應物混合物的滯留時間約為1小時至4小時。

根據第二聚縮合反應所獲得之產物的酸值係約為5 mg KOH/g至8 mg KOH/g，且平均分子量係約為50,000至140,000。

對於製備一具有該分子量以及具有對應於該分子量之

流動性(如：黏性、熔化指數)的初期型態聚合物，該第二聚縮合反應器係為一適合之反應器。於本發明所屬之共聚酯聚合物合成脂技術領域中，該反應器係常見的。舉例而言，由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的水平型態之反應器係可被使用，其中，該反應器係具有一水平安置之混和攪拌器。於此，若該第二聚縮合反應器之容量係為0.24 m³且攪拌器之轉速係為約1.5 rpm 至8 rpm，則流速係約為20 kg/h至40 kg/h。

[第三聚縮合反應]

由第二聚縮合反應所製備之產物係連續地被引入至一第三聚縮合反應器，且一第三聚縮合反應係執行於約220°C至250°C的溫度條件下。於此，真空度係約為0.5托耳至2托耳。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得第三聚縮合反應器中之反應物混合物的滯留時間約為1小時至3小時。

當最終聚合物之反應完成時，該聚合物便會通過一卻水槽以被冷卻與固化，接著，藉由一切割裝置被切割成所需之形式再傳送至一儲艙中，最後，經充電以製備一所需之可生物降解的脂肪族聚酯。

該可生物降解之脂肪族聚酯的酸值係約為1.5 mg KOH/g至8 mg KOH/g，且平均分子量係約為150,000至300,000，舉例而言，係約為160,000 至280,000。

對於製備一具有該分子量以及具有對應於該分子量之流動性(如：黏性、熔化指數)的初期型態聚合物，該第三聚縮合反應器係為一適合之反應器。於本發明所屬之共聚酯聚合物合成脂技術領域中，該反應器係常見的。舉例而言，

由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的水平型態之反應器係可被使用，其中，該反應器係具有兩個水平安置之混和攪拌器。更特定而言，該來自日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)之第三水平型態之聚縮合反應器係具有兩個相互平行安置之眼鏡狀攪拌葉片。於此，連接於一旋轉軸之一葉片係通過連接於另一旋轉軸之另一葉片之間，以擴大高黏度之反應混合物之表面積，並促使一高效率之反應。

(http://www.hitachi-pt.com/products/ip/element_technology/simulation.html) 於此，若該第三聚縮合反應器之容量係為 0.192 m^3 且攪拌器之轉速係為約5 rpm 至8 rpm，則流速係約為20 kg/h至40 kg/h。

於第一、第二和第三聚縮合反應期間，每個反應器中係至少加入了一顏色穩定劑、一顏色控制劑或一熱安定劑。

磷酸、亞磷酸、三苯基亞磷酸酯、磷酸三苯酯、次亞磷酸鈉或亞磷酸氫鈉係可作為顏色穩定劑。

根據本發明之可生物降解的脂肪族聚酯係可用以作為一薄膜、一薄板、一纖維板或是其他模製品。

以下，本發明將以多個實施例來作描述，但本發明並不限於此。

測試方法

首先，實施例1中各製程之產物的酸值和平均分子量係根據下述方法計算得出。

(1) 酸值之計算

酸值係根據DIN EN 12634之標準作計算，且作為溶劑之混合物係包含有N,N-二甲亞砷、異丙醇和甲苯，且其體積比

為10：8：7。

將一樣本加熱至50°C，於一電路中使用一單輓電極，並且將盛裝樣本的容器填滿氯化鉀。氫氧化四甲胺係作為一標準溶液。

(2) 平均分子量之計算

平均分子量係利用一膠體滲透層析儀(GPC, Agilent HP 1100)作量測，並使用聚苯乙烯作為一標準物質。藉由將一PLgel (5 um) Mixed-D管柱連接一PLgel (10 um) Mixed-B管柱以形成一管柱。藉由將該管柱與一偵檢器兩者之溫度設定於35°C以使平均分子量得以於流速被設定為1 ml/min之條件下被量測。

實施例1：製備一可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯 (PBS)

[第一研磨液槽]

於第一研磨液槽中，1,4-丁二醇和丁二酸係以1.15:1.0之莫耳數比添加，且1,4-丁二醇和丁二酸係於60°C之溫度條件下被攪拌與混合以製備一研磨液。於第一研磨液槽中的研磨液係連續地流入第二研磨液槽中。第二研磨液槽係提供一連續性以藉由將研磨液以一穩定之流速引入至第一酯化反應器，並且，第二研磨液槽之初始溫度係被維持於約75°C。

[酯化反應]

當連續地將第二研磨液槽中之研磨液引入酯類反應器(該反應器之容量係約為0.49 m³)，1,4-丁二醇和丁二酸便開始反應。於此，流速係約為33.8 kg/h、反應溫度係約為175°C，且壓力係為正常壓力。

由韓國Hado 公司而來的具有槳式攪拌器之一垂直型

態反應器係可用以作為酯類反應器。(see <http://www.hado.co.kr/default1.html>).

磷酸三苯酯、聚酯鈦酸四正丁酯和醋酸亞鈷係被加入酯類反應器中之反應混合物裡。

聚酯鈦酸四正丁酯和磷酸三苯酯係個別與1,4-丁二醇預先混合，並具有濃度約為10 wt%。

對於每莫耳丁二酸而言，流速係被調整以使得磷酸三苯酯之含量約為0.1 g (3.06×10^{-4} mol)，且聚酯鈦酸四正丁酯之含量約為0.3 g (8.815×10^{-4} mol)。

對於每莫耳丁二酸而言，加入反應混合物中之醋酸亞鈷之量係為0.1 g (5.65×10^{-4})。

酯化反應之副產物一水，係經由一冷凝器移除。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得反應混合物之滯留時間為6小時。

經由該反應所獲得之酯類的約值係為70 mg KOH/g。

[第一聚縮合反應]

當由一酯化反應而來之產物連續地由第一酯化反應器被引入至第一聚縮合反應器中，便開始執行初期型態聚合反應。於此，流速係約為26 kg/h，反應溫度係約為240°C、真空度係約為25托耳。

由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的垂直型態之反應器係可做為該第一聚縮合反應器，其中，該反應器係具有一錨式混和攪拌器。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得第一聚縮合反應器中的反應混合物(第一聚縮合反應器之容量係約為0.4 m³)之滯留時間約為1.5小時。

產物之酸值係約為7 mg KOH/g，且平均分子量係約為8,000。

[第二縮合反應]

當由第一聚縮合反應而來之初期型態聚合物連續地由第一聚縮合反應器被引入至第二聚縮合反應器中(第二聚縮合反應器之容量係約為0.24 m³)，便開始執行第二聚縮合反應。於此，流速係約為26 kg/h，反應溫度係約為240°C、真空度係約為5托耳，且門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得反應混合物之滯留時間約為3小時。

由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的水平型態之反應器係可做為該第二聚縮合反應器，其中，該反應器係具有一水平安置之混和攪拌器。

第二聚縮合反應器之產物的酸值係為5 mg KOH/g，且平均分子量係為100,000。

[第三聚縮合反應]

當第二聚縮合反應之產物連續地被引入至第三聚縮合反應器中，便開始執行第三聚縮合反應。於此，流速係約為26 kg/h，反應溫度係約為240°C，且真空度係約為1.5托耳。

由日立工業設備技術公司(Hitachi Plant Technology)而來之一可利用的水平型態之反應器係可做為該第三聚縮合反應器，其中，該反應器係具有兩個水平安置之混和攪拌器。

一門檻(反應器之填滿容量)和流速係被調整以使得第三聚縮合反應器中的反應混合物(第三聚縮合反應器之容量係約為0.192 m³)之滯留時間約為1.5小時。

當一最終聚合物之反應完成時，該聚合物便會通過一

卻水槽以被冷卻與固化，接著，藉由一切割裝置被切割並乾燥以獲得所需之可生物降解的聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)。

該可生物降解的聚酯之酸值係約為4 mg OH/g，且平均分子量係約為220,000。

實施例2-3和比較例1中所使用的酯類反應器、第一聚縮合反應器、第二聚縮合反應器和第三聚縮合反應器係同於實施例1中之各反應器。

實施例2

同於實施例1中生產可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)的方法，但將酯類反應器中1,4-丁二醇與丁二酸之反應的溫度條件調整至185°C且將反應混合物之滯留時間調整至5小時。

實施例3

同於實施例1中生產可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)的方法，但將酯類反應器中1,4-丁二醇與丁二酸之反應的溫度條件調整至160°C且將反應混合物之滯留時間調整至7小時。

比較例1

同於實施例1中生產可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)的方法，但將酯類反應器中1,4-丁二醇與丁二酸之反應的溫度條件調整至195°C且將反應混合物之滯留時間調整至4.5小時。

評估例1：比較對於每莫耳丁二酸而言1,4-丁二醇之使用量

根據實施例1-3和比較例1之生產可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)的方法，用以製備可生物降解的脂肪族聚

酯之1,4-丁二醇的使用量示於下述之表格1。

[表格 1]

	對於每莫耳丁二酸而言，1,4-丁二醇之數量(莫耳)
實施例 1	1.15
實施例 2	1.15
實施例 3	1.15
比較例 1	1.7

參照上述表格1，可得結論如下。當酯類係根據實施例1-3所製備時，用以製備可生物降解之聚1,4-丁二酸丁二醇酯(PBS)的1,4-丁二醇之使用量便可減少。由此得以確認的是，當酯類係根據實施例1-3所製備且當酯類反應進行時，1,4-丁二醇反應為THF的量係被減少。

評估例 2：比較所產生之 THF 的量

於實施例 1-3 和比較例 1 之酯類反應中，對於每莫耳丁二酸而言，所產生之 THF 的量係被測量並示於表格 2 如下。

[表格 2]

	對於每莫耳丁二酸而言，THF 之數量(莫耳)
實施例 1	0.05
實施例 2	0.09
實施例 3	0.02
比較例 1	0.58

參照表格2，若酯類反應係根據實施例1-3所執行，則相較於比較例1，所產生之THF係可實質地被減少。

根據本發明，相較於傳統方法，由於避免了1,4-丁二醇之副反應，使得1,4-丁二醇之用量得以減少，並且使得製備過程中需額外引入之1,4-丁二醇的量亦實質性地減少。據此，可生物降解的脂肪族聚酯的製造成本便可減少。同時，對於環境之保護來說，本發明之連續生產可生物降解的脂肪族聚酯的方法係合適的，原因在於，該方法係可減少製備過程中之THF的生成量，並且，藉由減少酯類反應中副產物的生成，可使得真空管線內因副產物造成的問題減少，故本發明之連續生產可生物降解之脂肪族聚酯的方法一係容易使用的。此外，由於可生物降解的脂肪族聚酯係連續地被製備，從而可獲得大規模之產物。

使用本發明之連續生產可生物降解之脂肪族聚酯的方法，經由脂肪族二羥基化合物生成的副產物便可減少，如此一來，作為起始材料之脂肪族二羥基化合物的用量便可減少。據此，便可降低製造可生物降解的脂肪族聚酯之成本。

以上之說明並未脫離對本發明之技術思想進行例示性說明之範圍，因此若為本發明所屬技術領域中具有通常知識者，則可於不脫離本發明之本質的特性之範圍內進行多樣的修正及變形。因此，本發明所例示之實施形態並非限定本發明之技術思想者，僅係用於說明，根據該實施形態，並非限定本發明之技術思想之範圍。本發明之保護範圍必須藉由以下申請專利範圍進行解釋，與其同等之範圍內所有之技術思想係必須作為本發明之保護範圍內所包含者進行解釋。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種連續生產可生物降解之脂肪族聚酯的方法，該方法係包含：

於 185°C 或低於 185°C 之溫度下，連續地執行一混合物的酯化反應以得到一酯類，該混合物係包含一脂肪族二羥基化合物以及一脂肪族二羧酸；

連續地執行該酯類之一第一聚縮合反應以得到一初期型態聚合物；以及

連續地執行該初期型態聚合物之一聚縮合反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，該酯類反應係執行於約 160°C 至 185°C 之溫度條件下，並且，反應物之滯留時間係約為 3 小時至 8 小時。

3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，以 1 莫耳的脂肪族二羧酸來說，該脂肪族二羥基化合物之用量係約為 1.1 莫耳至 1.5 莫耳。

4. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，連續地執行該初期型態聚合物之聚縮合反應係包含：

連續地執行該初期型態聚合物之一第二聚縮合反應；以及

連續地執行由該第二聚縮合反應所得之產物之一第三聚縮合反應。

5. 如申請專利範圍第 4 項所記載之方法，其中，該第二聚縮合反應條件係為：溫度係約為 220°C 至 250°C、

真空度係約為 2 托耳至 7 托耳，且一反應混合物之滯留時間約為 1 小時至 4 小時。

6. 如申請專利範圍第 4 項所記載之方法，其中，該第三聚縮合反應條件係為：溫度係約為 220°C 至 250°C、真空度係約為 0.5 托耳至 2 托耳，且一反應混合物之滯留時間約為 1 小時至 3 小時。

7. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，該第一聚縮合反應條件係為：溫度係約為 220°C 至 250°C、真空度係約為 10 托耳至 50 托耳，且一反應混合物之滯留時間約為 1 小時至 3 小時。

8. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，該包含脂肪族二羥基化合物和脂肪族二羧酸之混合物係進一步至少包含有一催化劑、一熱安定劑、一支化劑、一顏色穩定劑或一顏色控制劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中，該脂肪族二羥基化合物係乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,4-二甲基-2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-異丁基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇或其混和物，以及該脂肪族二羧酸係丙二酸、丁二酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、

雙酸、十三烷二酸、十四烷二酸、丁烯二酸、2,2-二甲基戊二酸、順丁烯二酸、亞甲基丁二酸、2-5-雙羧醯胺二羧酸或其混和物。