申請日期：	案號：
類別：	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人	姓 名（中文）	3. 星 元 4. 砂川 和彥
	姓 名（英文）	3. 4.
	國 籍	3. 日本 4. 日本
	住、居所	3. 日本國福島縣磐城市錦町落合16 吳羽化學工業股份有限公司錦總合研究所內 4. 日本國福島縣磐城市錦町落合16 吳羽化學工業股份有限公司錦總合研究所內
三、申請人	姓 名（名稱）（中文）	
	姓 名（名稱）（英文）	
	國 籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓 名（中文）	
	代表人姓 名（英文）	

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2000/08/11	2000-244449	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

無

五、發明說明（1）

【技術領域】

本發明與解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法有關。詳言之，本發明與解聚脂肪族聚酯之低聚物等低分子量物質乃至高分子量物質以製造乙交酯、丙交酯、內酯等環狀酯之方法有關。又本發明亦與粗環狀酯之精製方法有關。

以本發明之製造方法及精製方法所得環狀酯有用於開環聚合用單體。詳言之，由本發明之製造方法所得環狀酯可分別單獨開環聚合，或與其他共聚用單體共聚合而製成聚乙交酯（即聚乙醇酸）、聚丙交酯（即聚乳酸）、聚內酯類、及各種共聚物。此等脂肪族聚酯有用於生物分解性聚合物材料或醫療用聚合物材料。

再者，本發明之環狀酯製造方法不僅為經由α-羥羧酸低聚物等低分子量脂肪族聚酯之環狀酯製造方法，亦可轉換高分子量脂肪族聚酯之製品廢棄物或成形屑為單體環狀酯，故有用為再循環再利用之方法。

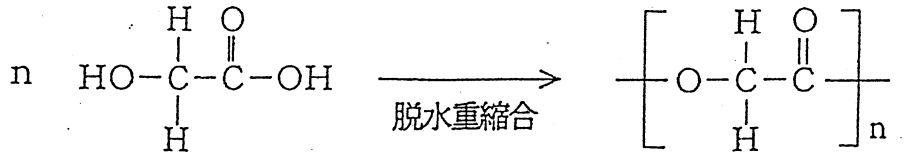
【習用技術】

聚乙醇酸、聚乳酸等脂肪族聚酯在生體內可被加水分解，而在自然環境下則被微生物代謝分解成水與二氧化碳。因此脂肪族聚酯可能代替醫療用材料或汎用樹脂而成為分解性聚合材料而備受注目。

脂肪族聚酯可由縮聚聚乙醇酸、聚乳酸等α-羥羧酸製得，但此法難以製得高分子量聚合物。因此使用於成形材料等之高分子量脂肪族聚酯通常以開環聚合乙交酯、丙交酯、內酯等環狀酯而合成之。

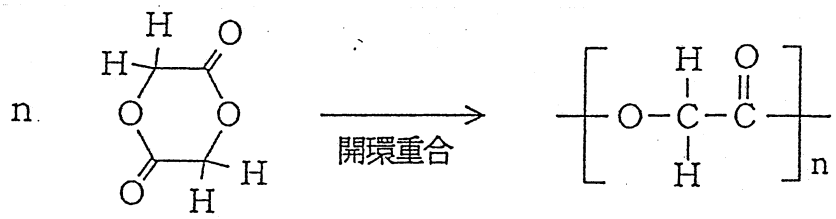
五、發明說明（2）

具體而言，將乙醇酸（即α-羥醋酸）依下列化學方程式[I]脫水縮聚即可合成聚乙醇酸。但以乙醇酸為起始原料之縮聚法難以獲得高分子量聚乙醇酸。



〔I〕

因此，將具有乙醇酸2分子間環狀酯（以下稱為『二聚物環狀酯』）之乙交酯在催化劑辛酸錫存在下依下列化學方程式[II]開環聚合以合成高分子量聚乙醇酸（即聚乙交酯）。



〔II〕

乙交酯等環狀酯為原料以工業規模大量生產脂肪族聚酯時，以有效且經濟的供給高純度環狀酯為不可或缺。但有效且經濟的進行環狀酯之合成甚難。例如乙交酯雖為由2分子乙醇酸脫離2分子水構造之二聚物環狀酯，但僅使乙醇酸互相酯化反應時通常形成低聚物等低分子量物質而無法製得二聚物環狀酯之乙交酯。因而採用先合成α-羥羧酸低聚物，再解聚該低聚物以製造二聚物環狀酯之方法。

習用製造乙交酯等二聚物環狀酯之技術已知有下述方法。

美國專利第2,668,162號記述：粉碎乙醇酸低聚物成

五、發明說明 (3)

粉狀以約20g/h之極少量比例供給反應器，同時在12～15 torr (1.6～2.0 kPa)超真空下加熱至270～285℃使其解聚，並於捕集器(trap)捕集含生成乙交酯之蒸氣之方法。此法有可能以小規模實施，但放大困難，不適於量產。在此法中低聚物加熱時落(tar)化而以大量殘渣殘留反應器中，故不僅收率低且殘渣之清除工作煩雜。再者，在此法中高熔點乙交酯與副產物析出於回收管路內壁，有閉塞管路之慮且在管路內回收析出物亦困難。

美國專利第4,727,163號記述：以熱安定性優異之聚醚為基質使少量乙醇酸與其嵌段共聚成嵌段共聚物後，加熱解聚該嵌段共聚物製得乙交酯之方法。此嵌段共聚方法製程多、操作煩雜、生產成本高。再者，在此法中高熔點乙交酯與副產物析出於回收管路內壁，有閉塞管路之慮且在管路內回收析出物亦困難。

美國專利第4,835,293號與美國專利第5,023,349號記述：將α-羥羧酸低聚物加熱成熔液，吹入氮氣等惰性氣體於該熔液表面，連同氣體氣流回收在熔液表面產生而揮發之環狀酯之製造方法。此法之環狀酯產生速度小，且由於吹入大量惰性氣體而須預熱惰性氣體故生產成本高。再者，在此法中加熱之低聚物熔液內進行落(tar)化，大量落(tar)以殘渣殘留反應器中，故收率低且殘渣清除工作煩雜。

法國專利2692263-A1記述：加α-羥羧酸、或其酯或其鹽之低聚物於添加催化劑之溶劑，在加熱下攪拌以催化

五、發明說明 (4)

裂解之方法。此法使用適合與環狀酯以氣相狀態拌隨之溶劑，在常壓或加壓下進行，將氣相冷凝後環狀酯與溶劑一起回收。依據此文獻，記述以使用乳酸低聚物與溶劑十二烷(沸點：約214℃)之實施例。但本發明者使用乙醇酸低聚物與十烷在同一條件下進行追蹤試驗時，解聚反應開始即進行落(tar)化，在產生極少量乙內酯時即停止乙內酯之生成。同時其反應殘渣粘稠，清除費工。

美國專利第5,326,887號及WO92/15572A1記述：將乙醇酸低聚物在固定床(fixed bed)催化劑上加熱解聚以製造乙內酯之方法。此法在加熱時生成相當量之落(tar)而以殘渣殘留，故收率低且殘渣清除工作煩雜。

在日本公開專利公報第平9-328481號(與美國專利第5,830,991號對應)本發明者提示使用高沸點極性有機溶劑於解聚α-羥羧酸低聚物以製造α-羥羧酸二聚物環狀酯之方法中。此法為將含α-羥羧酸低聚物與高沸點極性有機溶劑之混合物加熱至引起解聚之溫度，使形成實質均勻之溶液相，於該狀態繼續加熱，使生成之二聚物環狀酯與極性有機溶劑共同餾出，由餾出物回收二聚物環狀酯。依據此法可由α-羥羧酸低聚物在防止該低聚物落(tar)化下，以高收率製得二聚物環狀酯。

此文獻中例示多數沸點在230～450℃範圍內之極性溶劑為高沸點極性有機溶劑，但在各實施例所使用者為芳香族酯化合物之二(2-甲氧乙基)鄰苯二酸酯、二乙烯醇二苯甲酸酯、苄丁基鄰苯二酸酯、二丁基鄰苯二酸酯、及磷酸

五、發明說明（5）

三甲苯酚酯等。本發明者就使用芳香族酯化合物為高沸點極性有機溶劑之解聚反應再加以檢討結果，獲知在發生α-羥羧酸低聚物解聚之溫度長時間加熱時，容易引起芳香族酯化合物之熱劣化。熱劣化之芳香族酯化合物再利用為溶劑時必須經精製程序始可。又在解聚反應時，需要追加與劣化芳香族酯化合物相當量之追加量。結果難以減低二聚物環狀酯之製造成本。

又習知方法主以α-羥羧酸低聚物為出發原料，但對使用高分子量聚(α-羥羧酸)等脂肪族聚酯之解聚方法則殆無提及。日本公開專利公報第平12-119269號提示在200℃以上245℃以下之溫度範圍固相解聚聚乙醇酸以製造乙交酯之方法。但此法未必適合於以工業規模有效率且大量生產乙交酯之方法。又於此法，如未嚴格控制加熱　度則聚乙醇酸容易落(tar)化。

今後如大量生產聚(α-羥羧酸)等高分子量脂肪族聚酯時，其產品廢棄物之再利用將成重要課題。脂肪族聚酯成形時副產之成形屑之再利用亦成問題。如能將高分子量脂肪族聚酯有效且經濟的解聚成環狀酯時再生與再利用則較容易。

【發明之總論】

本發明之目的為提供解聚脂肪族聚酯之低聚物等低分子量物質乃至高分子量物質以製造環狀酯之方法。

具體而言，本發明之目的為提供使用高沸點極性有機溶劑以改良解聚α-羥羧酸低聚物之方法，亦即在解聚反

五、發明說明（6）

應中一面抑制極性有機溶劑熱劣化之發生，同時解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法。

本發明之另一目的為提供有效率且經濟的精製粗環狀酯之方法。

本發明者為解決上述目的而專心研究結果，發現因選擇使用在前述日本公開專利公報第平9-328481號（美國專利第5,830,991號）中未具體記述為高沸點極性有機溶劑之特定聚烷撐二醇醚，而在極性有機溶劑不發生熱劣化情形下可解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯。

亦即含脂肪族聚酯與特定聚烷撐二醇醚之混合物，在常壓或減壓下加熱至該脂肪族聚酯引起解聚之溫度，使該脂肪族聚酯熔液相與該聚烷撐二醇醚液相形成實質均勻之溶液狀態，並於該溶液狀態繼續加熱以進行解聚反應，使該聚烷撐二醇醚不發生熱劣化情形下有效率且經濟的製造環狀酯。至於脂肪族聚酯只要具有可能因解聚產生環狀酯之重複單位者無論單聚合物或共聚物均可使用。

依此方法，因解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚共同餾出後，在兩者均為液狀下進行液相分離以回收環狀酯相，同時循環未熱劣化聚烷撐二醇醚相至解聚反應系以再利用。此聚烷撐二醇醚相亦可在其他解聚反應系利用。殘存於解聚反應系之聚烷撐二醇醚亦可能再利用。

又依此方法，不僅α-羥羧酸低聚物，其他含高分子量脂肪族聚酯之廢棄物或成形屑亦可當做起始原料，以解聚反應製造環狀酯。如高分子量脂肪族聚酯對該聚烷撐二

五、發明說明（7）

醇醚之溶解度過低時，可使用適當增溶劑，或可設法在減壓下進行解聚反應。

再者，此法亦可能適用為粗環狀酯之精製方法。

依本發明之方法，使用於解聚反應之極性有機溶劑不發生熱劣化，同時可能再利用該極性有機溶劑，故可大幅減低製造成本，對環狀酯之工業性大量生產貢獻甚大。又依本發明之方法，由高分子量脂肪族聚酯轉換為環狀酯之再利用亦可能。本發明根據此等見解而完成。

於是依本發明，在解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法中，提供含下列製程為特徵之環狀酯製造方法：

（I）含脂肪族聚酯(A)與以下列式(1)代表、且沸點230～450℃、分子量150～450聚烷撐二醇醚(B)之混合物，在常壓或減壓下加熱至該脂肪族聚酯（A）引起解聚之溫度，

$$X^1—O—\left(—R^1—O—\right)_p—Y \qquad (1)$$

（式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同）

（Ⅱ）使該脂肪族聚酯(A)熔液相與該聚烷撐二醇醚(B)液相形成實質均勻之溶液狀態，

（Ⅲ）繼續在該溶液狀態加熱，使解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，

（Ⅳ）由餾出物回收環狀酯。

五、發明說明（8）

又依本發明，在精製粗環狀酯之方法中，提供含下列製程為特徵之粗環狀酯精製方法：

含粗環狀酯(A')與以下列式(1)代表、且沸點230～450℃、分子量150～450聚烷撐二醇醚之混合物，在常壓或減壓下加熱，使成為各成分無液相分離之形成實質均勻之溶液狀態，繼續在該溶液狀態加熱，使環狀酯(A)與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，由餾出物回收環狀酯(A)。

$$X^1—O\left(—R^1—O\right)_p—Y \qquad (1)$$

（式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同）

【實施發明之較佳形態】

1. 環狀酯與脂肪族聚酯(A)

本發明之環狀酯製造方法適用於乙醇酸、乳酸、α-羥基丁酸、α-羥基戊酸等α-羥羧酸之2分子間環狀酯，即二聚物環狀酯之製造方法。如乙醇酸之二聚物環狀酯為乙交酯，乳酸之二聚物環狀酯為丙交酯(D-丙交酯及/或L-丙交酯)。

又本發明之環狀酯製造方法適用於β－丙內酯、β－丁內酯、三甲基內酯、γ－丁內酯、δ－戊內酯、β－甲基δ－戊內酯、ε－己內酯等內酯類。此等內酯類為環狀酯，經開環聚合製得具『羥羧酸』重複單位(－O－R－CO

五、發明說明（9）

一）（R為烷撐）之開環聚合物。

使用於本發明為起始原料之脂肪族聚酯為含有因解聚而可能產生環狀酯之重複單位之（共）聚物。此種脂肪族聚酯可單體開環（共）聚合乙交酯、丙交酯、內酯類等環狀酯而製得。又此種脂肪族聚酯亦可縮聚乙醇酸、乳酸等α-羥羧酸，及其烷酯或鹽而製得。

使用於本發明之脂肪族聚酯之具體例為聚乙醇酸（含聚乙交酯）、聚乳酸（含聚丙交酯）等聚α-羥羧酸；聚（ε-己內酯）等聚內酯類；及2種以上環狀酯之開環共聚物、環狀酯與其以外共聚用單體之共聚物、2種以上α-羥羧酸之共聚物、α-羥羧酸與其以外共聚用單體之共聚物等共聚酯等等。

在本發明，凡是具『羥羧酸』重複單位（－O－R－CO－）之環狀酯，不僅聚（α-羥羧酸），包括聚內酯類，均稱為聚羥羧酸。又聚二醇酸或聚乳酸等，不僅為α-羥羧酸縮聚所得聚合物，如為二聚物環狀酯之開環聚合物亦稱為聚（α-羥羧酸）。

在本發明，脂肪族聚酯定義為含低聚物等低分子量物乃至高分子量物。低聚物等低分子量物脂肪族聚酯與高分子量物脂肪族聚酯未必能夠明確區分，但在本發明，將重均分子量10,000以下、多為5,000以下之低分子量物定義為低聚物或低聚物等低分子量脂肪族聚酯。低聚物之聚合度，亦即『羥羧酸』重複單位（－O－R－CO－）數，通常為2以上，最好5以上。

五、發明說明（10）

高分子量脂肪族聚酯之重均分子量通常為10,000以上，而10,000～1,000,000較好，20,000～800,000更好。重均分子量為以凝膠滲透色析法(GPC)測定之數值。如聚乙醇酸(即聚乙交酯)等聚(α-羥羧酸)時，以六氟異丙醇(HFIP)為溶劑之GPC測定，以標準聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)為換算值測定重均分子量。

脂肪族聚酯一般使用具有羥羧酸重複單位之聚羥羧酸，其中以聚乙醇酸(即聚乙交酯)或聚乳酸(即聚丙交酯)等聚(α-羥羧酸)較適合，而聚乙醇酸特別適合。脂肪族聚酯可為共聚物，此時共聚物含乙醇酸或乳酸等之α-羥羧酸重複單位含量最好為50重量%以上。

各種脂肪族聚酯可分別依常法合成。例如α-羥羧酸低聚物等低分子量物，將α-羥羧酸或其烷基酯(烷基碳原子數為1～4程度)或其鹽，依需要在催化劑存在下縮聚而製得。

具體而言，例如合成使用於乙交酯之起始原料乙醇酸低聚物時，將乙醇酸或其酯或其鹽依需要在縮合催化劑或酯交換催化劑存在下，在減壓或加壓下，加熱至100～250℃、最好140～230℃，至實質上無水、醇等低分子量物質餾出為止進行縮合反應或酯交換反應。縮合反應或酯交換反應終了後，產生之低聚物可直接使用為原料。另外產生之低聚物亦可由反應系取出，以苯、甲苯等非溶劑洗淨去除未反應物或催化劑後使用。低聚物之構造可為直鏈狀或分枝狀。其他α-羥羧酸低聚物亦可同樣方法合成。

五、發明說明 (11)

低聚物可為低聚合度者，但由解聚時乙交酯等環狀酯收率之觀點而言，通常以熔點(Tm)140℃以上為宜，且160℃以上較好，180℃以上更好。在此Tm為在惰性氣體存在下，以10℃/分鐘之速度升溫時用示差掃瞄熱量計(DSC、Differential Scaning Carolimeter)檢測之熔點。

高分子量脂肪族聚酯可由乙交酯、丙交酯、內酯類等之開環(共)聚合而合成。又高分子量脂肪族聚酯可適宜使用已使用過之製品廢棄物或成形屑，由此可圖再利用與再生。高分子量脂肪族聚酯形狀並無特別限制，如任意之片狀、薄膜狀、糸狀、球狀、條狀、棒狀等。此等在進行解聚反應前最好做成顆粒、粉末、纖維等形狀以提高反應效率。為此，以粉碎、熔融成粒狀化或粉狀化，或以熔融、延伸成纖維化加工後提供解聚反應。

在本發明，脂肪族聚酯可在反應前全數添加於反應槽，亦可在反應中連續添加或分批添加或以其組合方式添加。但如後述，在解聚反應中反應槽內之脂肪族聚酯必須與極性有機溶劑形成實質均勻之相(溶液狀態)。為使脂肪族聚酯熔液相與極性有機溶劑溶液相形成更均勻之相，可另外設置預備反應槽，在此形成均勻之相後導入解聚反應槽。再者亦可併用後述之增溶劑與極性有機溶劑以形成實質均勻之相。

2. 聚烷撐二醇醚(B)

在本發明之環狀酯製造方法及粗環狀酯精製方法所使用之極性有機溶劑以下列式(1)代表、且沸點230～450

五、發明說明 (12)

℃、分子量150～450之聚烷撐二醇醚(B)。

$$X^1—O—\left(—R^1—O—\right)_p—Y \qquad (1)$$

(式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同)

此聚烷撐二醇醚(B)在脂肪族聚酯解聚反應中使用為極性有機溶劑，亦在由反應系取出產生之乙交酯等環狀酯時使用為極性有機溶劑。

在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)為至少在其一邊末端之醚基具2以上碳原子之烷基或芳烷基之聚烷撐二醇醚。

聚烷撐二醇醚(B)之沸點為230～450℃。其沸點過低時無法設定較高之解聚反應溫度，使乙交酯等環狀酯之產生速度減低。反之其沸點過高時較難餾出聚烷撐二醇醚，而使難與解聚產生之乙交酯等環狀酯共同餾出。聚烷撐二醇醚(B)之沸點以溫度範圍235～450℃較好、240～430℃更好、250～420℃最好。

聚烷撐二醇醚(B)之分子量為150～450。其分子量過低或過高，均使難與乙交酯等環狀酯共同餾出。聚烷撐二醇醚(B)之分子量範圍以180～420較好、200～400更好。

已如上述，在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)為至少在其一邊之末端基(Y)具2以上碳原子之烷基或芳烷基。兩末端

五、發明說明（13）

為1個碳原子之烷基或芳烷基時，為適合與乙交酯共同餾出而成為高沸點溶劑而必須加長R^1碳原子數。合成此種聚烷撐二醇醚時，因（－R^1－O－）單位之重複數p表現較大之分佈而需要蒸餾等精製，故製程煩雜，收率減低。其結果此種聚烷撐二醇醚不適合實用於工業規模。

前述日本公開專利公報第平9-328481號（美國專利第5,830,991號）中舉出六聚乙二醇二甲醚（分子量310）為極性有機溶劑之具體例，但實際上該物有必要從對應分子量範圍之聚乙二醇二甲醚中分離精製。而且適合六聚乙二醇二甲醚原料之市售聚乙二醇二甲醚（平均分子量約250），其聚合度分佈單以主成分而言亦寬達4～8，而聚合度6之目標物質在原料中以質量比而言僅含20～30質量%。

於前述式（1），X^1為烴基，其具體例如烷基、芳烷基。

聚烷撐二醇醚兩末端醚基（X^1及Y）之碳原子數合計超過21時，因極性減低故解聚反應時較難與脂肪族聚酯形成均勻之熔液相。又雖為聚烷撐二醇化合物，但其末端不具醚基而為羥基或酯基時，使用此種化合物為極性有機溶劑，在解聚反應中容易引起熱分解，成為高成本之原因。聚烷撐二醇醚以兩末端醚基（X^1及Y）均為烷基，且兩末端醚基所含烷基之碳原子數合計以3～21較好，6～20更好。此種烷基如丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂（十二烷）基等等。此等烷基以直鏈狀或分枝狀均可。烷基之碳原子數合計超過21時，聚烷撐二醇醚

五、發明說明（14）

之分子量易超過450，則解聚時較難與乙交酯等環狀酯共同餾出。

聚烷撐二醇二烷基醚以聚乙二醇二烷基醚較好，其中以二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚、及四乙二醇二烷基醚更好。

聚烷撐二醇醚(B)兩末端醚基之烷基可使用如二丁基、二已基、二辛基等相同碳原子數之烷基，但無必要須為相同碳原子數，如丙基與十二烷基、已基與庚基、丁基與辛基等不同種烷基之組合亦可。

於前述式(1)，Y為芳烷基，其具體例如苯基、萘基、取代苯基、取代萘基等。取代基以烷基、烷氧基、鹵素原子(氯原子、溴原子、碘原子等)較好。取代苯基時取代基數通常為1～5，而以1～3較好。取代基為多數時可各相同或相異。取代基之作用為調整聚烷撐二醇醚(B)之極性。

聚烷撐二醇醚(B)之性質因式(1)中烷撐氧單位(－R^1－O－)之重複數p而變化。在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)以重複數p為2～8較好，而以2～5更好。此重複數p變大時，加聚反應合成時聚合度分佈變大，較難分離同一重複單位數之聚烷撐二醇醚。尤其重複單位數p超過8時，因屬高分子量物質，故用蒸餾之分離困難，收率亦降低。

烷撐氧單位(－R^1－O－)只要R^1為甲撐或為2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐則無特別限制，其具體例如由R^1碳原子數為2之乙烯氧單位組成之聚乙二醇醚、由R^1碳原子數為3之丙烯氧單位組成之聚丙二醇醚、由R^1碳原子數

五、發明說明（15）

為4之丁烯氧單位組成之聚丁二醇醚等。其中因原料容易取得及合成容易，以聚乙二醇醚最好。

烷撐氧單位（$-R^1-O-$）之重複數p為2以上時，多數之R^1可各相同或相異。相異之多數R^1如含有混合乙烯化氧與丙烯化氧反應所得乙烯氧單位與丙烯氧單位者，但不限定於此。

此種聚烷撐二醇醚可舉例如：二乙二醇二丁醚、二乙二醇二己醚、二乙二醇二辛醚、三乙二醇二丁醚、三乙二醇二己醚、三乙二醇二辛醚、四乙二醇二丁醚、四乙二醇二己醚、四乙二醇二辛醚、二乙二醇丁己醚、二乙二醇丁辛醚、二乙二醇己辛醚、三乙二醇丁己醚、三乙二醇丁辛醚、三乙二醇己辛醚、四乙二醇丁己醚、四乙二醇丁辛醚、四乙二醇己辛醚等聚乙二醇二烷基醚；於該聚乙二醇二烷基醚以含丙烯氧單位或丁烯氧單位之聚丙二醇二烷基醚或聚丁二醇二烷基醚等聚烷撐二醇二烷基醚取代乙烯氧單位；二乙二醇丁苯醚、二乙二醇己苯醚、二乙二醇辛苯醚、三乙二醇丁苯醚、三乙二醇己苯醚、三乙二醇辛苯醚、四乙二醇丁苯醚、四乙二醇己苯醚、四乙二醇辛苯醚、或此等化合物之苯基之至少1個氫原子被烷基、烷氧基、鹵素原子取代之聚乙二醇烷基芳烷基醚；於該聚乙二醇烷基芳烷基醚以含丙烯氧單位或丁烯氧單位之聚丙二醇烷基芳烷基醚或聚丁二醇烷基芳烷基醚等聚烷撐二醇烷基芳烷基醚取代乙烯氧單位；二乙二醇二苯醚、三乙二醇二苯醚、四乙二醇二苯醚、或此等化合物之苯基之至少1個

五、發明說明（16）

氫原子被烷基、烷氧基、鹵素原子取代之聚乙二醇二芳烷基醚；於該聚乙二醇二芳烷基醚以含丙烯氧單位或丁烯氧單位之聚丙二醇二芳烷基醚或聚丁二醇二芳烷基醚等聚烷撐二醇二芳烷基醚取代乙烯氧單位等等。

在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)最好具有下述特徵。

聚烷撐二醇醚(B)在實施解聚反應後反應液中殘存量與由餾出液回收量之合計對全裝入量之比例(即回收率)以85%以上較好、90%以上更好、95%以上最好。聚烷撐二醇醚(B)之回收率低時難以減低成本。同時精製含不純物之聚烷撐二醇醚增加成本。

在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)在25℃之乙交酯等環狀酯溶解度最好0.1%以上。大部分以環狀酯溶解度為0.1～10%範圍內之聚烷撐二醇醚(B)較適宜。在此所謂25℃之環狀酯溶解度即指對25℃之聚烷撐二醇醚(B)溶解乙交酯等環狀酯至飽和狀態時，環狀酯質量B(g)對聚烷撐二醇醚(B)容積A（ml）之百分率。亦即溶解度以下式表示：

溶解度(%)＝(B/A)×100

溶解度低時與聚烷撐二醇醚(B)共同餾出之乙交酯等環狀酯析出，容易引起回收管路閉塞而不適宜。溶解度高時由解聚反應所得共餾出液回收環狀酯時，發生需要冷卻至0℃以下溫度或添加非溶劑以分離環狀酯。冷卻至低溫在工業規模而言需要較多熱能。添加非溶劑在回收或再利用聚烷撐二醇醚(B)時需要分離非溶劑，則製程數與設備

五、發明說明 (17)

均增加而不利工業性實施。

聚烷撐二醇醚(B)可由烷撐氧付加於醇所得烷撐二醇單醚或加聚所得聚烷撐二醇單醚之末端羥基予以醚化製造之。醚化方法為習知而無特別限制，一般在金屬鈉、氫化鈉、氫氧化鈉等存在下使聚烷撐二醇單醚與烷基鹵反應之方法；此時共存碘化鈉之方法；在鹼性化合物存在下，用磺醯氯(如對甲苯磺醯氯、甲磺醯氯)使醇類磺酸酯化物用以代替烷基鹵(即烷化劑)之方法等。

3. 增溶劑(C)

在本發明，為改善乙醇酸低聚物或聚乙交酯等脂肪族聚酯對聚烷撐二醇醚(B)之溶解特性(溶解度及/或溶解速度)而可使用增溶劑。

在本發明使用之增溶劑最好滿足下列條件之任1種以上。

(i)應為非鹼性化合物。胺、吡啶、喹啉等鹼性化合物恐與脂肪族聚酯或產生之環狀酯反應故不適合。

(ii)應為聚烷撐二醇醚(B)相溶性或可溶性化合物。只要為聚烷撐二醇醚(B)相溶性或可溶性化合物，則於常溫可為液體或固體。

(iii)沸點180℃以上之化合物，並以200℃以上較好、230℃以上更好、250℃以上最好。尤其使用沸點較解聚反應使用之聚烷撐二醇醚(B)高沸點之化合物為增溶劑時，在餾出乙交酯等環狀酯時不與環狀酯及聚烷撐二醇醚(B)共同餾出或餾出量極少而適合。多數情形，使用沸點

五、發明說明 (18)

450℃以上之化合物為增溶劑可獲得良好結果。但沸點較解聚反應使用之聚烷撐二醇醚(B)低沸點之化合物如醇類亦可適合使用為增溶劑。

(iv)應為具有如OH基、COOH基、CONH基等官能基之化合物。

(v)與脂肪族聚酯(A)之親和性應高於與聚烷撐二醇醚(B)之親和性。增溶劑與脂肪族聚酯(A)之親和性可由下述方法確認：(a)加熱脂肪族聚酯(A)與聚烷撐二醇醚(B)之混合物至230～280℃形成均勻溶液相，(b)對此再添加脂肪族聚酯(A)以提高其濃度至不形成均勻溶液相，(c)對此添加增溶劑以目視觀察是否再度形成均勻溶液相。

在本發明使用之增溶劑具體例，如一價或二價以上多價醇類(含部分酯化物及部分醚化物)、苯酚類、一價或二價以上多價脂肪族羧酸、脂肪族羧酸與胺之脂肪族醯胺類、脂肪族醯亞胺類、分子量450以上之聚烷撐二醇醚等。此等可單獨或2種以上組合使用。

在此等增溶劑中以一價或多價醇類最為有效。醇類如沸點180℃以上、更好200℃以上、最好250℃以上之一價或多價醇類。其具體例如癸醇、十三烷醇、癸二醇、乙二醇、丙二醇、甘油等脂肪族醇；甲酚、氯酚、萘基醇等芳香族醇；聚烷撐乙二醇、聚烷撐乙二醇單醚等。

聚烷撐乙二醇以下式(2)代表之聚烷撐乙二醇較好。

$$HO-\left(-R^2-O-\right)_q-H \qquad (2)$$

五、發明說明 (19)

（式中R^2代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，q為1以上整數，如q為2以上時，多數之R^2可各相同或不同）

聚烷撐乙二醇之具體例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。此等可單獨或2種以上組合使用。

聚烷撐乙二醇單醚以下式(3)代表之聚烷撐乙二醇單醚較好。

$$HO-\left(-R^3-O-\right)_r-X^2 \qquad (3)$$

（式中R^3代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^2為烴基，r為1以上整數，如r為2以上時，多數之R^3可各相同或不同）

聚烷撐乙二醇單醚之具體例如聚丙二醇一甲基醚、聚乙二醇一丙基醚、聚乙二醇一丁基醚、聚乙二醇一已基醚、聚乙二醇一辛基醚、聚乙二醇一癸基醚、聚乙二醇一月桂(或十二烷)基醚等聚乙二醇單醚；於該聚乙二醇單醚以含丙烯氧單位或丁烯氧單位取代乙烯氧單位之聚丙二醇單醚或聚丁二醇單醚等聚烷撐乙二醇單醚等。聚乙二醇單醚其醚基含有1～18碳原子數之烷基較好，並最好含有6～18碳原子數之烷基。此等可單獨或2種以上組合使用。

使用聚烷撐乙二醇與聚烷撐乙二醇單醚為增溶劑時，因此等化合物為高沸點故幾無餾出。同時脂肪族聚酯對聚烷撐乙二醇與聚烷撐乙二醇單醚之溶解性高，故使用此等化合物為增溶劑時，使脂肪族聚酯之解聚反應快速進行。

五、發明說明 (20)

又使用聚烷撐乙二醇單醚為增溶劑時，反應罐壁(即反應容器內壁)之清除效果特優。

在本發明可使用較使用於解聚反應極性有機溶劑之聚烷撐二醇醚(B)高分子量、高沸點且與脂肪族聚酯親和性高之聚烷撐二醇醚為增溶劑。適合為增溶劑之聚烷撐二醇醚具體例如聚乙二醇二甲基醚#500(平均分子量500)、聚乙二醇二甲基醚#2000(平均分子量2000)等。使用為增溶劑之聚烷撐二醇醚其分子量應超過450。分子量低時在解聚反應與環狀酯共同餾出，而無法發揮在解聚反應系維持脂肪族聚酯溶解性之增溶劑功能。

增溶劑之作用尚未完全明瞭，但可推測：(a)作用於脂肪族聚酯末端以改變脂肪族聚酯使容易溶解，(b)作用於脂肪族聚酯分子鏈以切斷分子鍵以調整分子量使脂肪族聚酯容易溶解，(c)改變溶劑系全體之極性以提高親水性而提高脂肪族聚酯溶解性之作用，(d)乳化分散脂肪族聚酯之作用，(e)上述各種作用之複合或綜合作用。

使用增溶劑時，對脂肪族聚酯100重量部通常以0.1～500重量部、最好以1～300重量部之比例使用。增溶劑之使用比例過少時無法充分獲得因增溶劑導致之增溶性提升效果。增溶劑之使用比例過多時回收增溶劑費用增加而不經濟。

4. 催化劑(D)

在本發明之環狀酯製造方法中，由於脂肪族聚酯溶解於聚烷撐二醇醚(B)而其表面積極度擴大，故因解聚之聚

五、發明說明 (21)

乙交酯等環狀酯之發生速度或揮發速度甚大。因此一般勿須使用解聚用催化劑(如錫化合物、銻化合物等)。在使用熱安定性優異之聚烷撐二醇醚(B)之本發明之製造方法中催化劑恐反而有害。但在不損害本發明之『溶液相解聚法』之本質範圍內亦可使用催化劑。

5. 環狀酯製造方法

本發明之環狀酯製造方法包含下列製程：

(I)含脂肪族聚酯(A)與以前述式(1)代表且沸點230～450℃、分子量150～450之聚烷撐二醇醚(B)之混合物，在常壓或減壓下加熱至該脂肪族聚酯(A)引起解聚之溫度之製程。

(II)使該脂肪族聚酯(A)熔液相與該聚烷撐二醇醚(B)液相形成實質均勻之溶液狀態之製程。

(III)於該溶液狀態繼續加熱，使因解聚生成之環狀酯與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出之製程。

(IV)由餾出物回收環狀酯之製程。

本發明之環狀酯製造方法以溶液相進行脂肪族聚酯解聚為其最大特徵。解聚反應通常在200℃以上溫度進行，但如大部分脂肪族聚酯不溶解於溶液情形下形成熔液相時，環狀酯較難餾出且熔液相易落(tar)化。大部分脂肪族聚酯以熔液相狀態加熱則環狀酯之產生與揮發速度可極度增大。

具體而言，於前述製程(I)，首先以熔液狀態或固體狀態並如有必要粉碎成適當粒度之脂肪族聚酯(A)投入反

五、發明說明 (22)

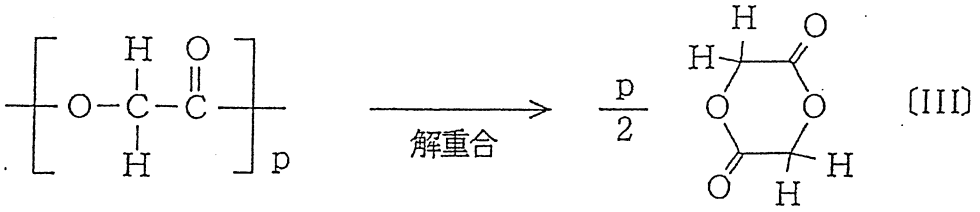
應容器與聚烷撐二醇醚(B)混合。含脂肪族聚酯 (A)與聚烷撐二醇醚(B)之混合物通常加熱至200℃以上溫度時，可使全部或大部分脂肪族聚酯溶解於聚烷撐二醇醚(B)而形成實質均勻之液相(溶液狀態)。脂肪族聚酯之熔解或溶解操作最好在惰性氣體存在下進行。脂肪族聚酯(A)為高分子量等因故，而對聚烷撐二醇醚(B)之溶解度低時可添加增溶劑(C)。

於前述製程(Ⅱ)，脂肪族聚酯(A)與聚烷撐二醇醚(B)以形成均勻液相較佳，但如脂肪族聚酯(A)熔液相殘存率為0.5以下時，脂肪族聚酯(A)熔液相亦可共存。在此所謂『熔液相殘存率』即加入脂肪族聚酯F (g)於如液體石臘等對脂肪族聚酯實質上無溶解力之溶劑中並加熱至引起解聚溫度時形成之脂肪族聚酯熔液相之容積為a (ml)，而脂肪族聚酯F (g)在實際使用溶劑中並加熱至引起解聚溫度時形成之脂肪族聚酯熔液相之容積為b(ml)時，以b/a之比率表示之。溶劑可單獨使用聚烷撐二醇醚(B)或聚烷撐二醇醚(B)與增溶劑(C)併用。脂肪族聚酯熔液相殘存率為0.3以下較好、0.1以下更好、實質上0時最好。

於前述製程(Ⅲ)，脂肪族聚酯(A)與聚烷撐二醇醚(B)以形成實質上均勻液相狀態繼續加熱使脂肪族聚酯(A)解聚，使產生之乙交酯等環狀酯與聚烷撐二醇醚(B)共同餾出。

解聚如以聚乙醇酸(聚乙交酯)為例基本上為以下之反應式〔Ⅲ〕所示反應。

五、發明說明 (23)



解聚之加熱溫度為脂肪族聚酯發生解聚以上之溫度，通常為200℃以上溫度。加熱溫度範圍一般為200～320℃，但以210～310℃較好、220～300℃更好、230～290℃最好。

因加熱引起脂肪族聚酯之解聚反應，乙交酯(大氣壓下之沸點：240～241℃)等環狀酯即與溶劑共同餾出。在環狀酯餾出時如溶劑不共同餾出，則環狀酯易析出付著於餾出管路內壁。

使含脂肪族聚酯(A)與聚烷撐二醇醚(B)及如有必要增溶劑(C)之混合液形成實質上均勻液相之加熱溫度，與因解聚反應使環狀酯與聚烷撐二醇醚(B)共同餾出之溫度並不須要相同。其任一製程之加熱可在常壓下或減壓下進行。加熱含脂肪族聚酯(A)與聚烷撐二醇醚(B)及如有必要增溶劑(C)之混合液使形成實質上均勻液相之製程(I)及製程(II)最好在常壓進行，而其次在製程(III)則最好在減壓下加熱使環狀酯與聚烷撐二醇醚(B)共同餾出。解聚反應為可逆反應，故由液相餾出乙交酯等環狀酯，可使環狀酯之解聚反應進行有效率。

解聚反應時之加熱在常壓下或減壓下進行，但最好在0.1～90 kPa之減壓下進行。壓力愈低解聚反應溫度亦愈

五、發明說明（24）

低並提高溶劑回收率。壓力以1～50 kPa較好、3～30 kPa更好、5～20 kPa最好。

聚烷撐二醇醚(B)對脂肪族聚酯(A)100重量部以一般30～500重量部、最好50～200重量部之比例使用。聚烷撐二醇醚(B)在反應系中混合物形成實質上均勻液相之範圍內，於解聚反應途中可連續或分批追加。又為形成更均勻之液相，可添加增溶劑於混合物中，而增溶劑在解聚反應途中可連續或分批追加。

於前述製程（IV），餾出物中所含乙交酯等環狀酯，經冷卻餾出物並依需要添加環狀酯之非溶劑，即可容易分離回收。

回收之環狀酯可依需要進行再結晶等精製。或依後述粗環狀酯精製方法以精製環狀酯。另外除去環狀酯之母液雖含聚烷撐二醇醚(B)，但其熱安定性優異故不需經精製等製程而大約全量可再利用。聚烷撐二醇醚(B)亦可以活性碳吸著精製或以蒸餾等精製後再利用。

如此，在本發明使用之聚烷撐二醇醚(B)在解聚反應中其化學性或加熱性均安定，故其再利用時追加之新聚烷撐二醇醚(B)僅需極少量。

由於在本發明使用之極性有機溶劑聚烷撐二醇醚(B)之熱安定性優異，故於前述製程(IV)，以液狀相分離餾出物，分離、回收環狀酯相，同時循環聚烷撐二醇醚(B)相於解聚反應系中。

具體而言，餾出物以冷卻器(冷凝器)冷卻使乙交酯等

五、發明說明 (25)

環狀酯與溶劑以液狀相分離。使餾出物相分離時，通常下層為環狀酯相、上層為溶劑相。下層之環狀酯相可以液狀分離、回收。以液狀相分離環狀酯與溶劑時，冷卻溫度通常控制在85～180℃，但以85～150℃較好、85～120℃更好。冷卻溫度過高，於分離操作時在環狀酯相容易產生開環反應或聚合反應等副反應。冷卻溫度過低，較難以液狀相分離。

以冷凝器控制餾出物溫度下繼續進行解聚反應時，與溶劑共同餾出之環狀酯以液滴狀通過上層溶劑相而冷凝成下層環狀酯相。

在進行此種相分離時，聚烷撐二醇醚(B)以其兩末端醚基均為烷基且此烷基之碳原子數合計為3～21較適宜。此種溶劑在上述冷卻溫度容易與乙交酯等環狀酯相分離。

分離之環狀酯相經再冷卻回收並依需要進行精製處理。依此方法勿需由回收之環狀酯分離大量溶劑，使溶劑與環狀酯之分離操作簡單。

又依此方法，可由餾出物相分離聚烷撐二醇醚(B)並送回解聚反應系。故依此方法勿需回收大量溶劑，亦勿須準備超過以反應容器容積決定之溶劑量。是故依此方法可抑制溶劑之損失為最小限度。

脂肪族聚酯(A)為重均分子量10,000～1,000,000之高分子量聚合物時，解聚反應之溶劑最好拼用聚烷撐二醇醚(B)與醇類增溶劑。又此解聚反應最好在減壓下進行。

具體而言，於解聚高分子量脂肪族聚酯(A)製造環狀

五、發明說明（26）

酯之方法中包含下列製程為特徵之環狀酯製造方法：

（i）含高分子量脂肪族聚酯(A)與以前述式(1)代表且沸點230～450℃、分子量150～450之聚烷撐二醇醚(B)及沸點180℃以上、一價或二價以上多價醇類增溶劑(C)之混合物，在常壓或減壓下加熱至該高分子量脂肪族聚酯(A)引起解聚之溫度，

（ii）使該高分子量脂肪族聚酯(A)熔液相與該聚烷撐二醇醚(B)及增溶劑(C)之液相形成實質均勻之溶液狀態，

（iii）於減壓下繼續加熱該溶液狀態，使因解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚（B）共同餾出，

（iv）由餾出物回收環狀酯。

依本發明之環狀酯製造方法，在加熱時及解聚時幾無產生脂肪族聚酯之落(tar)化，因此可省略反應容器內之清理工作。又如因某種事故等而在反應容器內附著落(tar)化時，則將聚烷撐二醇醚(B)及增溶劑(C)裝入反應容器並加熱而容易清理。

分離環狀酯之母液中如含2種以上溶劑或增溶劑時，該分離之母液可以未精製直接再利用、或以活性碳等吸著精製再利用、或經單蒸餾或分餾後再度以溶劑及/或增溶劑再利用。增溶劑對溶解落(tar)化有效，故使用增溶劑之解聚可省略或減少反應容器內之清理。

6. 粗環狀酯之精製方法

本發明之『溶液解聚法』亦可適用於粗乙交酯等粗環狀酯之精製方法。

五、發明說明 (27)

亦即依本發明提供一種粗環狀酯之精製方法：將含粗環狀酯(A')與以上列式(1)代表、且沸點230～450℃、分子量150～450聚烷撐二醇醚之混合物，在常壓或減壓下加熱，使形成為各成分無相分離之實質均勻相溶液狀態，並繼續在該溶液狀態加熱，使環狀酯(A)與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，由餾出物回收環狀酯(A)。

此時環狀酯不引起開環聚合而與溶劑共同餾出。餾出物經冷卻後，依需要再添加環狀酯之非溶劑，以分離等方法精製環狀酯。餾出物用冷卻器冷卻後以液狀相分離，各別分離、回收環狀酯層與聚烷撐二醇醚(B)層亦可。

母液中之溶劑因其化學性或加熱性均安定，故再利用時追加之新聚烷撐二醇醚(B)僅需極少量。本發明之環狀酯精製方法與習用昇華法等精製方法不同，容易放大且可以工業規模大量精製環狀酯。

7. 作用

本發明之環狀酯製造方法亦可稱為『溶液相解聚法』。依此製造方法可以有效率製造環狀酯，其理由如下述：

1. 脂肪族聚酯(A)以溶液相、最好以均勻溶液相引起解聚，可使其表面積大幅擴大，乃使由脂肪族聚酯表面發生、揮發之環狀酯產生速度亦大幅增加。

2. 脂肪族聚酯間之接觸因溶劑之稀釋效果而被抑制，故在加熱時脂肪族聚酯聚合反應之進行亦被抑制，且落(tar)化之產生量亦極度減低。因此可提升環狀酯之收率

五、發明說明（28）

並可省略清理反應容器內之工夫。

3. 由於環狀酯在聚烷撐二醇醚(B)之餾出溫度產生而與溶劑共同餾出，故幾無蓄積在餾出管路，因此可防止管路閉塞，並可省略清理管路內蓄積物之工夫。

4. 因可使用與常用蒸餾系統相似之系統，故容易放大且可以工業規模大量生產。

5. 再者，聚烷撐二醇醚(B)幾乎不因解聚反應引起熱劣化，使用於解聚反應後之溶劑可再使用於解聚反應，故新加入之溶劑量僅需少量即可。因此大量生產環狀酯時可大幅減低溶劑成本，其結果可以低成本大量生產乙交酯等環狀酯。

【實施例】

以下列舉參考例、實施例、及比較例具體說明本發明。又於下述各例，乙交酯(環狀酯)對溶劑之溶解度以下述方法測定。

(1)溶解度

取溶劑10ml裝入25ml容量附栓塞試管中後再加過量乙交酯至稍為超過飽和狀態，以超音波處理30分鐘。處理後於25℃放置1夜，以氣相色析法定量其上清液中之乙交酯含量，求取溶解量B(g)，以下式計算得溶解度。

$$溶解度(\%)=(B/10)\times 100$$

[參考例 1]

乙醇酸低聚物之合成例

取乙醇酸〔日本和光純藥股份有限公司製品〕2500g

五、發明說明 (29)

裝入容量5公升之高壓鍋中，於常溫攪拌下以2小時時間由170℃加熱升溫至200℃，同時餾出所生成水分以進行聚合反應。其次減壓鍋內壓力至5.0kPa，在200℃加熱2小時，餾除未反應原料等低沸點成分，即調製成乙醇酸低聚物。

上得乙醇酸低聚物之熔點(Tm)為206℃，ΔHmc為105J/g。Tm為用示差掃瞄熱量計(DSC)在惰性氣體存在下，以10℃/分鐘之升溫速度加熱時之數值，而ΔHmc則為此時所檢測之熔解焓(Enthalpy)。

[參考例 2]

四乙二醇二丁基醚(TEG-DB)之合成例

加甲苯500ml、丁氧基乙醇118.2g、及三乙胺101.2g於燒瓶中，在冰冷下對此滴加甲磺醯氯115g。去除析出之三乙胺鹽酸鹽後加三乙二醇丁基醚206.3g。此混合物裝入漏斗後對60～70℃之60%NaH(40g)與甲苯200ml混合液滴加。由此反應液以蒸餾(沸點140～143℃、80Pa)得四乙二醇二丁基醚。換算此物質(以下用縮寫字『TEG-TB』表示)在常壓之沸點為約340℃。又乙交酯在25℃對此物質之溶解度為4.6%。

[參考例 3]

二乙二醇丁基(2-氯苯基)醚(DEG-BC1Ph)之合成例

加甲苯500ml、乙二醇正丁基醚330.9g、及三乙胺202.3g於燒瓶中，在冰冷攪拌下維持7～10℃之溫度，並以4小時時間對此滴加甲磺醯氯229.1g。將此反應混合物回溫至室　2小時後即視為反應終止。加水於反應混合物

五、發明說明 (30)

後萃取甲苯相。其次餾除溶劑得甲磺醯化物474.7g。

取NaOH(78.2g)、水117g之混合物以分2次每次半量添加於上得甲磺醯化物470g、2-氯酚260g、及N-甲基吡咯烷酮20ml之混合物中，加熱至100℃後再加NaOH(18.7g)、水59g之混合物繼續反應1小時。水洗後由甲苯相以蒸餾(沸點139～144℃、70Pa)得目標物質二乙二醇丁基(2-氯苯基)醚519.7g。換算此物質(以下用縮寫字『DEG-BC1Ph』表示)在常壓之沸點為約345℃。又乙交酯在25℃對此物質之溶解度為1.8%。

[參考例 4]

二乙二醇二丁基醚(DEG-DB)之合成例

在50℃滴加溴丁烷329g、二乙二醇丁基醚486g於60%NaH (120g)、甲苯500ml中。由此反應物以蒸餾(沸點256℃、常壓)得二乙二醇二丁基醚(以下用縮寫字『DEG-DB』表示)。又乙交酯在25℃對此物質之溶解度為1.8%。

[參考例 5]

三乙二醇n-丁基n-辛基醚(TEG-BO)之合成例

以溴n-辛烷取代溴丁烷及以三乙二醇n-丁基醚取代二乙二醇丁基醚外其他均與參考例4相同操作以蒸餾(沸點140～145℃、70Pa)得三乙二醇n-丁基n-辛基醚(以下用縮寫字『TEG-BO』表示)。換算TEG-BO在常壓之沸點為約350℃。又乙交酯在25℃對此物質之溶解度為2.0%。

[參考例 6]

五、發明說明 (31)

三乙二醇丁基癸基醚 (TEG-BD) 之合成例

以溴癸烷取代溴辛烷外其他均與參考例5相同操作以蒸餾(沸點170～180℃、70Pa)得三乙二醇丁基唉基醚(以下用縮寫字『TEG-BD』表示)。換算TEG-BD在常壓之沸點為約400℃。又乙交酯在25℃對此物質之溶解度為1.3%。

上述結果整理如表1所示。

表1

參考例	X^1	Y	R^1	P	沸點(℃)	分子量	乙交酯溶解度(%)	聚烷撐二醇醚縮寫
2	Bu	Bu	Ety	4	340	306	4.6	TEG-DB
3	Bu	2-ClPh	Ety	2	345	273	1.8	TEG-BClPh
4	Bu	Bu	Ety	2	256	218	1.8	DEG-DB
5	Bu	Oct	Ety	3	350	318	2.0	TEG-BO
6	Bu	Dec	Ety	3	400	347	1.3	TEG-BD

備註：Bu：丁基

2-ClPh：2-氯苯基

Oct：辛基

Dec：癸基

Ety：$-CH_2CH_2-$

[實施例 1]

參考例1調製之乙醇酸低聚物40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例2調製之四乙二醇二丁基醚(TEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑。氮氣存

五、發明說明（32）

在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至280℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至10 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為26g（收率：65%），依氣相色析法（GC）之純度（面積法）為99.98%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之TEG-DB為198g（殘存率：99%），由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 2]

參考例1調製之乙醇酸低聚物20g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例3調製之二乙二醇丁基（2-氯苯基）醚（DEG-BClPh）180g為聚烷撐二醇醚（B）溶劑。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至280℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至8 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為12g（收率：60%），依GC之純度（面積法）為99.98%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-BClPh為173g（殘存率：96%），由此可確認溶劑幾無損失。

五、發明說明 (33)

[實施例 3]

參考例1調製之乙醇酸低聚物20g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例4調製之二乙二醇二丁基醚(DEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至20 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為11g(收率：55%)；依GC之純度(面積法)為99.96%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為198g(殘存率：99%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 4]

參考例1調製之乙醇酸低聚物40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例4調製之二乙二醇二丁基醚(DEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇二甲基醚#2000(平均分子量2000、默克Merck公司製品)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至20 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

五、發明說明 (34)

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為32g(收率：80%)，依GC之純度(面積法)為99.98%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為199g(殘存率：99.5%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 5]

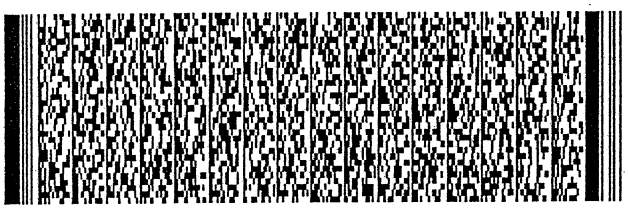
以四乙二醇(分子量194、沸點327℃)10g當做增溶劑(C)外，其他均與實施例4相同材料、方法進行解聚反應。共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為30g(收率：75%)，依GC之純度(面積法)為99.96%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為199g(殘存率：99.5%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 6]

以聚乙二醇#600(平均分子量600)60g當做增溶劑(C)外，其他均與實施例4相同材料、方法進行解聚反應。共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為32g(收率：80%)，依GC之純度(面積法)為99.98%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為199g(殘存率：99.5%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 7]

以聚丙二醇#400(平均分子量400)40g當做增溶劑(C)外，其他均與實施例4相同材料、方法進行解聚反應。共



五、發明說明 (35)

同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為33g(收率：82.5%)，依GC之純度(面積法)為99.97%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為199g(殘存率：99.5%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 8]

考例1調製之乙醇酸低聚物40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例5調製之三乙二醇丁基辛基醚(TEG-BO)100g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇甲基醚#350(平均分子量350、亞德利Aldrich公司製品)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至10 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。在解聚反應途中追加TEG-BO(100g)，反應約經7小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為32g(收率：80%)，依GC之純度(面積法)為99.99%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之TEG-BO為198g(殘存率：99%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例 9]

參考例1調製之乙醇酸低聚物40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例6調製之三乙二醇

五、發明說明 (36)

丁基癸基醚(TEG-BD)80g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇月桂基醚(商品名Newcol111105、日本乳化劑股份有限公司製品)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至280℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至8 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。在解聚反應途中分數次追加TEG-BO共100g，反應約經7小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為33g(收率：82.5%)，依GC之純度(面積法)為99.99%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之TEG-BD為175g(殘存率：94%)，由此可確認溶劑幾無損失。又如與實施例1～8比較時反應容器幾無垢故不需要清理。

[比較例 1]

參考例1調製之乙醇酸低聚物40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例4調製之二(2-甲氧基)鄰苯二甲酸酯(DMEP)170g為極性有機溶劑。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至280℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至13 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋

五、發明說明 (37)

酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為25g(收率：62.5%)，依GC之純度(面積法)為99.85%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DMEP為125g(殘存率：73%)。又在母液中確認鄰苯二甲酸酐與2-甲氧基醇之存在。

茲於表2列示實施例1～9及比較例1之結果。

表 2

編號	溶劑			增溶劑			溶解條件		解聚條件		已交酯收率(%)	溶劑殘存率(%)	熔液相殘存率
	種類[1]	沸點[2](℃)	量[3]	種類[1]	分子量	量[3]	溫度(℃)	壓力	溫度(℃)	壓力(kPa)			
實施例1	TEG-DB	340	500	—	—	—	280	常壓	280	10	65.0	99.0	0.2
實施例2	DEG-BC1Ph	345	900	—	—	—	280	常壓	280	8	60.0	96.0	0.3
實施例3	DEG-DB	256	1000	—	—	—	260	常壓	260	20	55.0	99.0	0.1
實施例4	DEG-DB	256	500	PEGDME	2000	125	260	常壓	260	20	80.0	99.5	0
實施例5	DEG-DB	256	500	TEG	194	25	260	常壓	260	20	75.0	99.5	0
實施例6	DEG-DB	256	500	PEG	600	150	260	常壓	260	20	80.0	99.5	0
實施例7	DEG-DB	256	500	PPG	400	100	260	常壓	260	20	82.5	99.5	0
實施例8	TEG-BO	350	500	PEGMME	350	125	260	常壓	260	10	80.0	99.0	0
實施例9	TEG-BD	400	450	PEGMLE	318	125	280	常壓	280	8	82.5	94.0	0
比較例1	DMEP	320	425	—	—	—	280	常壓	280	13	62.5	73.0	0

備註：

(1)溶劑種類

TEG-DB：四乙二醇二丁基醚

DEG-BC1Ph：四乙二醇丁基(2-氯苯基)醚

DEG-DB：二乙二醇二丁基醚

TEG-BO：三乙二醇丁基辛基醚

TEG-BD：三乙二醇丁基癸基醚

DMEP：二(2-甲氧基)鄰苯甲酸酯

增溶劑種類

PEGDME：聚乙二醇二甲基醚

TEG：四乙二醇

PEG：聚乙二醇

PPG：聚丙二醇

PEGMME：聚乙二醇一甲基醚

PEGMLE：聚乙二醇一月桂基醚

(2)溶劑沸點為常壓下之換算值

(3)溶劑與增溶劑之量換算成對乙醇酸低聚物 100 重量部之重量部表示

五、發明說明 (39)

[實施例10]

依照美國專利第2,668,162號記載實施例A(Example A)之方法，將縮合乙醇酸所得乙醇酸低聚物100g粉碎成粉末狀後加三氧化銻1g，混合後加熱至270～280℃，再將混合物以每次每小時20g共分5次投入10～15mmHg減壓下之容器中。冷卻黃色餾出物得粗乙交酯87g。此粗乙交酯(依GC之純度(面積法)97%)40g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例2調製之四乙二醇二丁基醚(TEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑。氮氣存在下將此粗乙交酯與溶劑之混合物加熱至250℃。以目視可確認粗乙交酯均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至7 kPa時，乙交酯與溶劑開始共同餾出。共同餾出約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為36g(收率：90%)，依GC之純度(面積法)為99.99%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之TEG-DB為198g(殘存率：99%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[比較例2]

取與實施例10同樣調製之粗乙交酯(依GC之純度(面積法)為97%)40g，裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加二(2-甲氧基)鄰苯二甲酸酯(DMEP)170g為極性有機溶劑。氮氣存在下將此粗乙交酯與溶劑之混合物加熱至250℃。以目視可確認粗乙交酯均勻溶解於溶劑且無

五、發明說明（40）

實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至7 kPa時，乙交酯與溶劑開始共同餾出。共同餾出約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為32g（收率：80%），依GC之純度（面積法）為99.92%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DMEP為142g（殘存率：84%），由此可確認溶劑幾無損失。又在母液中確認鄰苯二甲酸酐與2-甲氧基醇之存在。

茲於表3列示實施例10及比較例2之結果。

表3

實施例編號	溶劑			溶解條件		解聚條件		乙交酯收率(%)	溶劑殘存率(%)
	種類[1)]	沸點[2)](℃)	量[3)]	溫度(℃)	壓力	溫度(℃)	壓力(kPa)		
實施例10	TEG-DB	340	500	250	常壓	250	7	90	99
比較例2	DMEP	320	425	250	常壓	250	7	80	84

備註：1）溶劑種類

TEG-DB：四乙二醇二丁基醚

DMEP：二（2-甲氧基）鄰苯二甲酸酯

2）溶劑沸點為常壓下之換算值

3）溶劑與增溶劑用量換算成對乙醇酸低聚物100重量部之重量部表示

[實施例11] 餾出物之相分離

參考例1調製之乙醇酸低聚物80g裝入連結附有90℃溫

五、發明說明 (41)

水保溫之迪恩司達克型冷凝器之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例3調製之二乙二醇丁基(2-氯苯基)醚(DEG-BClPh)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇#600(平均分子量600)60g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此乙醇酸低聚物與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至10kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。

餾出物以冷凝器冷卻使溫度降低至100℃時即相分離成2液。上層為溶劑相，下層為乙交酯相。在此形成2液相後繼續進行解聚反應時，可觀察被冷凝器冷卻之乙交酯以液滴狀態通過溶劑相，冷凝成下層乙交酯相。上層溶劑相以回流連續返回反應系中。

當接受器裝滿乙交酯熔液相直前暫時使反應系壓力恢復常壓，由接受器底部流出乙交酯熔液相後，再返回原來壓力繼續進行解聚反應。約經3小時後幾無乙交酯餾出，即停止反應。

回收之乙交酯熔液量為64.5g。依GC分析獲知有3g之DEG-BClPh存在乙交酯熔液中。冷卻乙交酯熔液，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為64.2g(收率：80%)，依GC之純度(面積法)為99.98%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-BClPh為199g(殘存率：99.5%)，由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例12] 高分子量聚乙醇酸之解聚

五、發明說明 (42)

取重均分子量20萬之聚乙醇酸顆粒20g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例4調製之二乙二醇二丁基醚(DEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇#600(平均分子量600)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此聚乙醇酸與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至20 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為11g(收率：55%)；依GC之純度(面積法)為99.96%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為198g(殘存率：99%)。由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例13]高分子量聚乙醇酸之解聚

將長度30cm、直徑2cm圓柱狀聚乙醇酸切成1cm長度片段，取其20g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，並加參考例4調製之二乙二醇二丁基醚(DEG-DB)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇#600(平均分子量600)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此聚乙醇酸與溶劑之混合物加熱至260℃。以目視可確認乙醇酸低聚物在30分鐘內即均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至20 kPa時，因解聚反應而乙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經4小時後終止。

五、發明說明 (43)

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之乙交酯，以醋酸乙酯再結晶。乾燥後所得乙交酯為10.5g(收率：52.5%)，依GC之純度(面積法)為99.97%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之DEG-DB為198g(殘存率：99%)。由此可確認溶劑幾無損失。

[實施例14] 聚乳酸之解聚

取聚乳酸(重均分子量20萬、LACTY#9400、日本島津製作所製品)小粒20g裝入連結有冷水冷卻之接受器之300ml容量燒瓶，加參考例5調製之三乙二醇丁基辛基醚(TEG-BO)200g為聚烷撐二醇醚(B)溶劑，再加聚乙二醇#400(平均分子量400)50g為增溶劑(C)。氮氣存在下將此聚乳酸與溶劑之混合物加熱至230℃。以目視可確認聚乳酸殆均勻溶解於溶劑且無實質上之相分離情形。繼續加熱並使燒瓶內減壓至4 kPa時，因解聚反應而丙交酯與溶劑開始共同餾出。解聚反應約經3小時後終止。

共同餾出終止後，分離由餾出液析出之丙交酯，以二乙醚再結晶。乾燥後所得丙交酯為13g(收率：65%)，依GC之純度(面積法)為99.97%之高純度。以GC定量母液中及反應液中之TEG-BO為198g(殘存率：99%)。由此可確認溶劑幾無損失。

【產業上利用之可行性】

依本發明可有效且經濟解聚脂肪族聚酯之低聚物等低分子量物乃至高分子量物，提供環狀酯之工業性製造方法。又依本發明，提供有效且經濟精製粗環狀酯之方法。

五、發明說明（44）

尤其依本發明之環狀酯製造方法，由於使用特定聚烷撐二醇醚為溶劑在溶液相解聚脂肪族聚酯，故以高效率及高純度製造環狀酯。又依本發明，落(tar)化之產生量亦極度減低。因此可提升環狀酯之收率並可省略清理反應容器內之工夫。

由於環狀酯在特定聚烷撐二醇醚之餾出溫度產生而與該聚烷撐二醇醚共同餾出，因此可防止管路閉塞，而回收管路內蓄積物實際上並不須要。

於本發明之方法，因可使用與常用蒸餾系統相似之系統，故容易放大且可以工業規模大量生產。使用為溶劑之特定聚烷撐二醇醚幾乎不因解聚反應引起熱劣化，僅需補充少量即可再使用於解聚反應，其結果可以低成本大量生產環狀酯。

又依本發明，高分子量脂肪族聚酯等之廢棄物或成形屑等可轉換成單量體環狀酯而再利用。

依本發明所得環狀酯可使用為適合生物分解性聚合物材料或醫療用材料之脂肪族聚酯原料。

圖式簡單說明

四、中文發明摘要　（發明之名稱：環狀酯之製造方法及其精製方法）

本發明為解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法；含有脂肪族聚酯與沸點230～450℃、分子量150～450之特定聚烷撐二醇醚之混合物，在常壓或減壓下加熱至該脂肪族聚酯引起解聚之溫度，使該脂肪族聚酯熔液相與該聚烷撐二醇醚液相形成實際均勻之溶液狀態；於該溶液狀態繼續加熱，使因解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚共同餾出，由餾出物回收環狀酯；另外本發明亦提供使用上述特定聚烷撐二醇醚以精製粗環狀酯之方法。

英文發明摘要　（發明之名稱：）

六、申請專利範圍

1. 一種環狀酯之製造方法，其特徵為在解聚脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法中具有下列製程：

（I）含脂肪族聚酯(A)與以下式(1)代表

$$X^1-O-\left(-R^1-O-\right)_p-Y \qquad (1)$$

（式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同）、

且沸點230～450℃、分子量150～450聚烷撐二醇醚(B)之混合物，在常壓或減壓下加熱至該脂肪族聚酯(A)引起解聚之溫度，

（II）使該脂肪族聚酯(A)熔液相與該聚烷撐二醇醚(B)液相形成實質上均勻之溶液狀態，

（III）繼續在該溶液狀態加熱，使解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，

（IV）由餾出物回收環狀酯。

2. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之脂肪族聚酯(A)為聚羥羧酸。

3. 如申請專利範圍第2項之製造方法，其中之聚羥羧酸為聚(α-酸)。

4. 如申請專利範圍第3項之製造方法，其中之聚(α-羥羧酸)為聚乙醇酸或聚乳酸。

5. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之脂肪族

六、申請專利範圍

聚酯(A)為重均分子量10,000以下之低分子量物。

6.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之脂肪族聚酯(A)為重均分子量10,000以上之高分子量物。

7.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之聚烷撐二醇醚(B)為25℃之環狀酯溶解度為0.1～10%之聚烷撐二醇醚。

8.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之聚烷撐二醇醚(B)為在上列式(1)中R^1為2～5碳原子數之烷撐。

9.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之聚烷撐二醇醚(B)為在上列式(1)中X^1及Y均為烷基且此等烷基之碳原子數合計為3～21。

10.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之聚烷撐二醇醚(B)為聚乙二醇二烷基醚。

11.如申請專利範圍第10項之製造方法，其中之聚乙二醇二烷基醚為二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚、或四乙二醇二烷基醚。

12.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之聚烷撐二醇醚(B)為四乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基(2-氯苯基)醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇n-丁基n-基醚、或三乙二醇丁基癸基醚。

13.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於製程(I)，對脂肪族聚酯(A)100重量部以30～500重量部比例混合聚烷撐二醇醚(B)。

14.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於製程

六、申請專利範圍

(I)至(III)，以200～320℃之溫度加熱。

15.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於製程(III)，在0.1～90kPa之減壓下繼續加熱。

16.如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於製程(I)或製程(II)或於該兩製程，在混合物中含有提高脂肪族聚酯(A)對聚烷撐二醇醚(B)溶解特性之增溶劑(C)。

17.如申請專利範圍第16項之製造方法，其中之增溶劑(C)為沸點180℃以上並與聚烷撐二醇醚(B)有相溶性之非鹼性化合物。

18.如申請專利範圍第16項之製造方法，其中之增溶劑(C)為由一價或二價以上多價醇類(含部分酯化物及部分醚化物)、苯酚類、一價或二價以上多價脂肪族羧酸、脂肪族羧酸與胺之脂肪族醯胺類、脂肪族醯亞胺類、分子量450以上之聚烷撐二醇醚等中至少選取1種。

19.如申請專利範圍第16項之製造方法，其中之增溶劑(C)為以下式(2)代表之聚烷撐乙二醇，

$$HO-\left(-R^2-O-\right)_q-H \qquad (2)$$

(式中R^2代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，q為1以上整數，如q為2以上時，多數之R^2可各相同或不同)。

20.如申請專利範圍第19項之製造方法，其中之聚烷撐乙二醇為由聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇所組成群中至少選取1種。

六、申請專利範圍

21. 如申請專利範圍第16項之製造方法，其中之增溶劑(C)為以下式(3)代表之聚烷撐乙二醇單醚，

$$HO-\left(-R^3-O-\right)_r-X^2 \quad (3)$$

(式中R^3代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^2為烴基，r為1以上整數，如r為2以上時，多數之R^3可各相同或不同)。

22. 如申請專利範圍第21項之製造方法，其中之聚烷撐乙二醇單醚為由聚乙二醇單醚、聚丙二醇單醚、聚丁二醇單醚所組成群中至少選取1種。

23. 如申請專利範圍第21項之製造方法，其中之聚烷撐乙二醇單醚之醚基為具有1～18碳原子數之烷基。

24. 如申請專利範圍第16項之製造方法，其中對脂肪族聚酯(A)100重量部以0.1～500重量部比例添加增溶劑(C)。

25. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於製程(IV)，用冷凝器冷卻餾出物，使環狀酯與聚烷撐二醇醚(B)以液狀相分離，並分離回收環狀酯。

26. 如申請專利範圍第25項之製造方法，其中餾出物冷卻至85～180℃，使環狀酯與聚烷撐二醇醚(B)以液狀相分離。

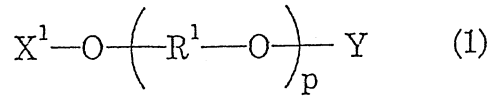
27. 如申請專利範圍第25項之製造方法，其中繼續解聚反應以進行相分離，使餾出物中之環狀酯冷凝在下層環狀酯相中。

六、申請專利範圍

28. 如申請專利範圍第25項之製造方法，其中分離聚烷撐二醇醚(B)相並循環於解聚反應系。

29. 一種製造環狀酯之方法，其特徵為在解聚重均分子量10,000以上高分子量脂肪族聚酯以製造環狀酯之方法中具有下列製程：

(i)含高分子量脂肪族聚酯(A)與以下列式(1)代表



(1)

(式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同)、

且沸點230～450℃、分子量150～450之聚烷撐二醇醚(B)及沸點180℃以上、一價或二價以上多價醇類增溶劑(C)之混合物，在常壓或減壓下加熱至該高分子量脂肪族聚酯(A)引起解聚之溫度，

(ii)使該高分子量脂肪族聚酯(A)熔液相與該聚烷撐二醇醚(B)及增溶劑(C)之液相形成實質上均勻之溶液狀態，

(iii)於減壓下繼續加熱該溶液狀態，使因解聚產生之環狀酯與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，

(iv)由餾出物回收環狀酯。

30. 一種精製粗環狀酯之方法，其特徵為將含粗環狀酯(A')與以下列式(1)代表、

六、申請專利範圍

$$X^1—O—\left(—R^1—O—\right)_p—Y \qquad (1)$$

（式中R^1代表甲撐或2～8碳原子數之直鏈狀或分枝狀烷撐，X^1代表烴基，Y代表2～20碳原子數之烷基或芳烷基，p為1以上整數，如p為2以上時，多數之R^1可各相同或不同）、

且沸點230～450℃、分子量150～450聚烷撐二醇醚之混合物，在常壓或減壓下加熱，使形成為各成分無相分離之實質上均勻之溶液狀態，並繼續在該溶液狀態加熱，使環狀酯(A)與該聚烷撐二醇醚(B)共同餾出，由餾出物回收環狀酯(A)。

I296624本

95年3月10日 修正補充

申請日期： 90、8、10	IPC分類 C07D319/12
申請案號： 90119601	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	環狀酯之製造方法及其精製方法
	英 文	
二、發明人(共4人)	姓 名(中文)	1. 山根 和行 2. 川上 進盟
	姓 名(英文)	
	國 籍(中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所(中 文)	1. 2. 日本國福島縣磐城市錦町落合16 吳羽化學工業股份有限公司 錦總合研究所內
	住居所(英 文)	
三、申請人(共1人)	名稱或姓 名(中文)	1. 吳羽股份有限公司
	名稱或姓 名(英文)	1. KUREHA CORPORATION
	國 籍(中英文)	1. 日本 JP
	住居所(營業所)(中 文)	1. 103-8552日本國東京都中央區日本橋浜町三丁目3番2號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所(營業所)(英 文)	1. 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552 Japan
	代表人(中文)	1. 清輔 洋一
	代表人(英文)	1. Yoichi Kiyosuke