[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/78 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101060.2

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340588C

[22] 申请日 2003.10.8
[21] 申请号 200380101060.2
[30] 优先权
[32] 2002.10.8 [33] JP [31] 294563/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2003/012881 2003.10.8
[87] 国际公布 WO2004/033527 日 2004.4.22
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.7
[73] 专利权人 株式会社吴羽
地址 日本东京都
[72] 发明人 佐藤浩幸 星智广 冈田康 铃木义纪
[56] 参考文献
JP10-25288A 1998.1.27
DD131064A3 1978.5.31
审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 3 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

脂肪族聚酯的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种脂肪族聚酯的制造方法，其是在对环状酯进行开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法，其特征在于，通过向水分含有率在 60ppm 或其以下的精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，可对脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少一种物性进行控制。

1. 一种脂肪族聚酯的制造方法，是对环状酯进行开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法，其特征在于，作为环状酯使用向水分含有率在60ppm或其以下的精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后的环状酯，并且通过将已调整过总质子浓度的环状酯进行本体开环聚合，对脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少一种物性进行控制，

此时，基于根据环状酯中所包含的杂质羟基羧酸化合物和水的总量计算出的总质子浓度与上述各物性的相关性，通过水的添加量来调整环状酯中的总质子浓度，

由此来控制上述各物性值中的至少一个达到其所期望的值，即，在240℃的温度下以及121秒$^{-1}$的剪切速度下测定的熔融粘度达到50～6000Pa·s的范围内，重均分子量达到50000～500000范围内，黄色度达到4～20的范围内。

2. 如权利要求1所述的制造方法，羟基羧酸化合物为α-羟基羧酸和直链状的α-羟基羧酸低聚物。

3. 如权利要求1所述的制造方法，添加水前精制过的环状酯中所含杂质的总质子浓度在0.01～0.5摩尔%的范围内。

4. 如权利要求2所述的制造方法，添加水前精制过的环状酯中的水分含有率在50ppm或其以下，α-羟基羧酸含有率在100ppm或其以下，直链状的α-羟基羧酸低聚物含有率在1000ppm或其以下。

5. 如权利要求1所述的制造方法，向精制过的环状酯中添加水，环状酯中总质子浓度调整至超过0.09摩尔%，并且不足2.0摩尔%的范围内。

6. 如权利要求1所述的制造方法，在向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度时，基于预先求出的环状酯中的总质子浓度与应控制的物性值之间的关系式，对环状酯中添加水的量进行调整，以使其具有与应控制物性的目标值相对应的总质子浓度。

7. 如权利要求6所述的制造方法，上述关系式是在改变环状酯中的总

质子浓度进行开环聚合时，将变更的总质子浓度，与这些总质子浓度的环状酯开环聚合所得的脂肪族聚酯的熔融浓度、分子量或黄色度的测定结果作为数据基础，对该数据基础进行回归分析时所得的线型模式，两对数模式或半对数模式的关系式。

8. 如权利要求 7 所述的制造方法，上述关系式是将环状酯的总质子浓度 x 作为独立变数，熔融粘度 y 作为从属变数的下述式（1）表示的半对数模式的关系式，

$$y = a \cdot b^{x} \qquad (1)$$

式中，a 和 b 表示参数。

9. 如权利要求 1 所述的制造方法，在向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后，在催化剂的存在下使得该环状酯加热熔融，此后，使得熔融状态的环状酯开环聚合，并使得生成的聚合物析出，通过该方法进行本体聚合。

10. 如权利要求 1 所述的制造方法，在向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后，在催化剂的存在下使得该环状酯在熔融槽内加热熔融，此后，将熔融状态的环状酯移送至具有两端可开闭的多个管的聚合装置中，在各管内处于密闭状态下进行开环聚合，并使得生成的聚合物析出，通过该方法进行本体聚合。

11. 如权利要求 1 所述的制造方法，在向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后，在催化剂的存在下使得环状酯在熔融槽内加热熔融，此后，将熔融状态的环状酯移送至带有搅拌机的反应釜中，进行开环聚合后，取出生成的聚合物，一次性地对聚合物进行冷却固体化后，在聚合物熔点或其以下的温度下继续进行固相聚合。

12. 如权利要求 1 所述的制造方法，环状酯为 α-羟基羧酸的二分子间环状酯或内酯。

13. 如权利要求 12 所述的制造方法，α-羟基羧酸的二分子间环状酯为乙交酯或丙交酯。

14. 如权利要求 1 所述的制造方法，环状酯为单独的乙交酯，或 60 重

量%或其以上的乙交酯和 40 重量%或其以下可与乙交酯发生开环共聚的其它环状单体的混合物。

15. 如权利要求 14 所述的制造方法，其它的环状单体为丙交酯。

16. 如权利要求 14 所述的制造方法，获得在 240℃的温度下以及 121 秒$^{-1}$的剪切速度下测定的熔融粘度为 50～6000Pa·s 的聚乙醇酸。

17. 如权利要求 14 所述的制造方法，获得重均分子量在 50000 或其以上的聚乙醇酸。

18. 如权利要求 14 所述的制造方法，获得黄色度为 4～20 的聚乙醇酸。

19. 如权利要求 14 所述的制造方法，获得重均分子量在 200000 或其以下，黄色度在 10 或其以下的聚乙醇酸。

脂肪族聚酯的制造方法

技术领域

本发明涉及通过对乙交酯等的环状酯进行开环聚合，来制造聚乙醇酸等的脂肪族聚酯的方法，更详细地涉及采用精制的环状酯作为起始原料，向该环状酯中添加水，对环状酯中的总质子浓度进行调整，由此对脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少一种物性进行控制的脂肪族聚酯的制造方法。

背景技术

聚乙醇酸或聚乳酸等的脂肪族聚酯由于被土壤或海中等的自然界中存在的微生物或酶分解，因此作为对环境负载小的生物降解性高分子材料而受人注目。此外，由于脂肪族聚酯具有生物体内的分解吸收性，因此也作为手术用缝合丝或人工皮肤等的医疗用高分子材料使用。

在脂肪族聚酯中，聚乙醇酸的氧气阻气性、二氧化碳阻气性、水蒸气阻气性等的阻气性优异，而且耐热性以及机械强度也优异，因此在包装材料等的领域中单独地，或者通过与其它的树脂材料等发生复合来谋求其用途扩展。

脂肪族聚酯例如可通过乙醇酸或乳酸等的α-羟基羧酸的脱水缩聚反应合成，但是在高效地合成高分子量的脂肪族聚酯时，一般采用的方法是合成α-羟基羧酸的二分子间环状酯，对该环状酯进行开环聚合的方法。例如对作为乙醇酸的二分子间环状酯的乙交酯进行开环聚合时，获得聚乙醇酸。对作为乳酸的二分子间环状酯的丙交酯进行开环聚合时，获得聚乳酸。

环状酯一般包含作为原料使用的α-羟基羧酸或直链状的α-羟基羧酸低聚物等的游离羧酸化合物、水等的杂质。水等的杂质由于对环状酯的开环聚合产生不利影响，因此在进行开环聚合时，提出了使用除去过杂质的

环状酯的方案。

另一方面，为了控制脂肪族聚酯的分子量，在环状酯进行开环聚合时，使用作为分子量调节剂的高级醇等的醇类（例如，美国专利第 344287 号）。

此外，还提出了用于从环状酯中除去水等杂质的精制方法（例如特开平 8-301864 号公报）。在该文献中指出，由于环状酯中所含的水、α-羟基羧酸或其低分子量的低聚物等的杂质，对引发剂、链转移剂、催化剂失活剂等产生各种作用，阻碍了开环聚合反应，因此应除去这些杂质。

已提出了对水分含量在 80ppm 或其以下，酸价在 0.10mgKOH/g 或其以下的环状酯进行开环聚合得到脂肪族聚酯的制造方法（例如特开平 10-158371 号公报）。在该文献中记载了，如果减小环状酯中的水分量，则聚合速度加速，获得高分子量的聚合物，此外，如果在聚合体系中存在醇，则可抑制水分的作用，可制造出品质好的脂肪族聚酯。

在对环状酯进行开环聚合制造脂肪族聚酯的方法中，提出了一种特征在于基于环状酯中所含的游离羧酸化合物的量，确定加入到反应体系中的羟基化合物的量的制造方法（例如日本专利第 3075665 号说明书）。在该文献中作为游离羧酸化合物，公开了制造环状酯时使用的α-羟基羧酸或直链状的α-羟基羧酸低聚物，作为羟基化合物，记载了优选为碳原子数为 12～18 的单价直链状饱和脂肪族醇。

此外，在该文献中指出了，在环状酯中含水分或游离羧酸化合物等的杂质时，对聚合反应产生不利影响，即使在同一聚合条件下，也不可能实现所谓制造出所需分子量的聚合物的目的。在该文献中记载了，当水分含量较多时，脂肪族聚酯的分子量倾向于难以控制，因此为了对分子量进行精确控制，优选使得环状酯中的水分在 100ppm 或其以下。

此外，在该文献中指出，对于环状酯中的水分，尽管在聚合之前进行的精制、干燥工序中容易进行除去，但是难以除去游离的羧酸化合物，对聚合反应的影响也较大，而且在贮存中产生的微量水分使得环状酯开环，容易产生新的游离羧酸化合物。在该文献中提出了，通过对环状酯中所含的游离羧酸化合物进行定量，并且向其中添加相称量的羟基化合物（例如高

级醇），由此来制造具有目标分子量的脂肪族聚酯的方法。

这样，在通过环状酯发生开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法中，公知的技术水平是使用除去了水分或游离羧酸化合物等的杂质的环状酯，并且使用作为分子量调整剂的醇类，特别是高级醇类。近年来，开发出了高纯度制造乙交酯等的环状酯的技术，可制造出水分等杂质含量小的环状酯，或者可比较容易地购得。另一方面，聚乙醇酸等的脂肪族聚酯现在已经可以工业规模进行制造，可预想使用高级醇作为分子量调节剂时所伴随的问题将变得明显。

使用醇类作为分子量调节剂的原因是采用其羟基对分子量进行调整，但是，其中高级醇通用的理由是高级醇的羟基浓度低，计量误差小，聚合投料操作方面存在有利之处。例如以小规模制造聚乙醇酸等的脂肪族聚酯时，作为分子量调节剂使用的醇类使用量极小，但是醇类分子量越大，其使用量越增加，使得计量精度和操作性变好。此外，高级醇具有比开环聚合温度更高的沸点，可期待进行稳定的聚合操作。

但是，月桂醇（也称为“十二烷醇”或“十二烷基醇”）等的高级醇由于价格高，有粘性等，因此在导入至聚合反应体系中时容易残存在导入装置（例如注射器）内，存在损失大等的问题。此外，在工业规模的脂肪族聚酯的制造中使用高级醇的情况下，存在（1）其使用量大、（2）在保存高级醇或者为导入至聚合装置时暂时使用的罐或计量装置大型化、（3）由于是可燃的，需要对使用的装置设置安全对策，（4）在使用装置后，需要洗净装置、（5）需要对洗净装置时使用过的清洗液进行处理等，产生使得脂肪族聚酯的制造成本提高的大量问题。

此外，在向环状酯中添加高级醇时，由于其也作为引发剂作用，因此生成具有导入了高级醇的聚合物结构的脂肪族聚酯，使得脂肪族聚酯的物性发生改变。另外，高级醇对环状酯的溶解性不足，结果使得开环聚合反应不均一，在对分子量或熔融粘度等进行准确控制方面存在问题。

发明的公开

本发明的课题是提供在对乙交酯等的环状酯进行开环聚合来制造聚乙醇酸等的脂肪族聚酯的方法中，通过使用水作为分子量调节剂，可准确控制熔融粘度或分子量等物性的新型制造方法。

本发明者们为达到上述目的进行了深入研究，结果发现在对环状酯进行开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法中，通过将高度纯化至水分含量在60ppm（重量基准）或其以下的环状酯作为单体使用，向该环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，由此可对脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少一种物性进行控制。

虽然作为技术常识，水作为阻碍环状酯开环聚合的杂质而被除去，但是，另人惊讶的是，已判明其具有作为分子量调节剂的优异作用。例如，向乙交酯中添加少量水，将总质子浓度调整至低水准的范围内时，与不使用分子量调节剂的情况或者与采用高级醇作为分子量调节剂的情况相比，可获得高分子量并且高熔融粘度的聚乙醇酸。

此外，通过添加水，使得总质子浓度改变时，聚乙醇酸等的脂肪族聚酯的熔融粘度或分子量等发生改变，但是，在该情况下，总质子浓度与熔融粘度和分子量之间存在相关关系，通过添加水对总质子浓度进行调整，可制造出具有目标熔融粘度或分子量的脂肪族聚酯。而且，在将水作为分子量调节剂使用时，与使用高级醇的情况相比，生成的聚合物中残存单体等的挥发性成分（挥发成分）的含有率可显著降低。另外，在使用水作为分子量调节剂时，脂肪族聚酯的熔融浓度或分子量在较低的范围中，黄色度（YI）变小，可获得着色受到抑制的聚合物。本发明基于上述发现得以完成。

因此，根据本发明提供一种这样的脂肪族聚酯的制造方法，其为在对环状酯进行开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法，其特征为，通过向水分含有率在60ppm或其以下的精制的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，对脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少一种物性进行控制。

实施发明的最佳形式

1 环状酯

作为本发明中使用的环状酯，优选为α-羟基羧酸的二分子间环状酯、内酯以及其它的具有酯结构的环状化合物。作为形成二分子间环状酯的α-羟基羧酸，可举出例如，乙醇酸、L-和/或D-乳酸、α-羟基丁酸、α-羟基异丁酸、α-羟基戊酸、α-羟基己酸、α-羟基异己酸、α-羟基庚酸、α-羟基辛酸、α-羟基癸酸、α-羟基十四烷酸、α-羟基硬脂酸以及它们的烷基取代体等。

作为内酯，可例举出例如，β-丙内酯、β-丁内酯、新戊内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯、β-甲基-δ-戊内酯、ε-己内酯等。

作为其它的具有酯结构的环状化合物，可例举出例如，ジオキサノン等。

环状酯为具有不对称碳的酯，可为D体、L体和外消旋化合物中的任何一种。这些环状酯可分别单独使用，或者将2种或其以上组合使用。在使用2种或其以上环状酯时，可获得任意的脂肪族共聚酯。环状酯，根据需要，可使其与可发生共聚的其它的共聚单体进行共聚。作为其它的共聚单体，可举出例如碳酸三亚甲基酯，1，3-二氧六环等的环状单体等。

在环状酯中，优选作为乙醇酸的二分子间环状酯的乙交酯、作为L-和/或D-乳酸的二分子间环状酯的L-和/或D-丙交酯，以及这些物质的混合物，更优选为乙交酯。乙交酯可单独使用，但是也可与其它环状单体并用制造出聚乙醇酸共聚物（共聚聚酯）。在制造聚乙醇酸共聚时，从生成的共聚聚酯在结晶性，阻气性等物性方面看，乙交酯的共聚比例优选为60重量%，更优选为70重量%或其以上，特别优选为80重量%或其以上。此外，作为与乙交酯发生共聚的环状单体，优选为丙交酯、ε-己内酯、二氧六环、碳酸三亚甲基酯。

对环状酯的制造方法没有特别限制，例如，乙交酯可通过对乙醇酸低聚物进行解聚合的方法获得。作为乙醇酸低聚物的解聚方法，例如，可采用美国专利第2668162号说明书中记载的熔融解聚方法、特开2000-119269号公报中记载的固相解聚方法、特开平9-328481号公报或国际公开第

02-14303A1 小册子中记载的溶液相解聚方法。还可使用在 K. Chujo 等在 Die Makromolekuare Cheme, 100(1967),262-266 号中所记载的作为氯乙酸盐的环状缩合物获得的乙交酯。

为获得乙交酯，在上述解聚方法中优选溶液相解聚方法。在溶液相解聚方法中，（1）将包含乙醇酸低聚物和沸点在 230～450℃范围内的至少一种高沸点极性有机溶剂的混合物在常压下或在减压下，加热至使得该低聚物发生解聚的温度、（2）使得该低聚物的熔融液相的残存率（容积比）达到 0.5 或其以下，使得该低聚物溶解在该溶剂中、（3）在该相同温度下继续加热，使得该低聚物发生解聚、（4）将产生的 2 倍体的环状酯（即乙交酯）与高沸点的极性有机溶剂共同馏出、（5）从馏出物回收乙交酯。

作为高沸点的极性有机溶剂，可例举出例如，邻苯二甲酸二（2-甲氧基乙基）酯等的邻苯二甲酸二（烷氧基烷基酯）、二甘醇二苯甲酸酯等的亚烷基二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸苄基丁基酯或邻苯二甲酸二丁酯等的芳香族羧酸酯、磷酸三甲苯酯等的芳香族磷酸酯、聚乙烯二烷基醚等的聚亚烷基二醇醚等，相对于该低聚物，通常以 0.3～50 倍量（重量比）的倍率进行使用。与高沸点极性有机溶剂一起，可根据需要并用作为该低聚物的可溶化剂的聚丙二醇、聚乙二醇、四亚乙基二醇等。乙醇酸低聚物的解聚温度通常在 230℃或其以上，优选为 230～320℃。解聚可在常压下或减压下进行，优选在 0.1～90.0kPa（1～900mbar）的减压下进行加热，使其发生解聚。

作为环状酯，优选使用水分含有率在 60ppm（重量基准）或其以下，优选在 50ppm 或其以下，更优选在 40ppm 或其以下的精制过的环状酯。当起始原料环状聚酯中的水分含有率过高时，即使添加作为分子量调节剂的水时，也将限制可控制聚合物的熔融粘度和分子量的范围。

在环状酯中作为杂质包含的羟基羧酸化合物的含有率优选尽可能的低。环状酯中 α-羟基羧酸的含有率优选在 200ppm（重量基准）或其以下，更优选为 150ppm 或其以下，更优选为 130ppm 或其以下，特别优选为 100ppm 或其以下。

在环状酯中通常含直链状α-羟基羧酸的低聚物。该低聚物基本上为直链状α-羟基羧酸的二倍体。环状酯中的直链状α-羟基羧酸低聚物的含有率优选在 2000ppm 或其以下，更优选在 1500ppm 或其以下，更优选在 1200ppm 或其以下，特别优选在 1000ppm 或其以下。

乙交酯或丙交酯等的环状酯，由于作为杂质包含的微量水分，在贮存中发生水解反应或聚合反应，显示α-羟基羧酸或直链状α-羟基羧酸低聚物的含有率上升的倾向。因此，希望刚精制后的环状酯的水分含有率在 50ppm 或其以下，α-羟基羧酸的含有率在 100ppm 或其以下，直链状α-羟基羧酸低聚物的含有率在 1000ppm 或其以下。另外，环状酯的精制可根据通常的方法，通过将粗环状酯的重结晶处理或干燥处理等组合进行 。

2. 脂肪族聚酯的制造方法

采用环状酯制造脂肪族聚酯时，优选对环状酯加热使其开环聚合的方法。该开环聚合法实质上为通过本体的开环聚合法。开环聚合法是在催化剂的存在下，通常在 100～270℃，优选在 120～260℃的范围内进行。

作为催化剂，只要是可作为各种环状酯的开环聚合催化剂使用的物质，则对其没有特别限制。作为这种催化剂的具体实例，可例举出例如，锡（Sn）、钛（Ti）、铝（Al）、锑（Sb）、锆（Zr）、锌（Zn）等金属化合物的氧化物、氯化物、羧酸盐、醇盐等。更具体地，作为优选的催化剂，可例举出例如，卤化锡（例如，二氯化锡、四氯化锡等）、有机羧酸锡[例如为 2-乙基己烷酸锡等的辛烷酸锡]等的锡类化合物；烷氧基钛酸酯等的钛类化合物；烷氧基铝等的铝类化合物；乙酰丙酮锆等的锆类化合物；卤化锑等，但不受这些化合物的限制。

催化剂的使用量一般相对于环状酯较少为好，以环状酯作为基准，通常在 0.0001～0.5 重量%，优选在 0.001～0.1 重量%的范围内选择。

在本发明中，在开环聚合之前，测定环状酯中作为杂质所含的水分或羟基羧酸化合物的含量，基于各自的含量，算出杂质的总质子量。环状酯中的水分含有率采用卡尔费歇尔水分计进行测定。环状酯中所含的α-羟基羧

酸或直链状α-羟基羧酸低聚物，是分别将其羧基转变为烷基酯基后，采用气相色谱分析等进行定量的。

环状酯中所含的杂质的总质子浓度可基于环状酯中作为杂质所含的羟基羧酸化合物和水分的总量算出。例如，为乙交酯的情况下，作为杂质包含微量水分、乙醇酸以及直链状乙醇酸低聚物形成的羟基羧酸化合物。精制的乙交酯中所含的直链状乙醇酸低聚物几乎为乙醇酸二倍体。为丙交酯的情况下，作为杂质包含水分、乳酸、直链状的乳酸低聚物。基于这些羟基羧酸化合物的质子浓度（摩尔%）可基于这些物质分别的含量、分子量和羟基数（通常为1个）算出。水分的质子浓度（摩尔%）可基于水分的含量和分子量算出。质子浓度可以环状酯和杂质的总量为基准，以摩尔%算出。

环状酯中所含的杂质的总质子浓度优选为0.01～0.5摩尔%，更优选为0.02～0.4摩尔%，特别优选为0.03～0.35摩尔%。杂质的总质子浓度通过精制来降低羟基羧酸化合物存在限度，难以进行极度降低。当杂质总质子浓度过高时，通过添加水难以对熔融粘度和分子量等进行正确控制。

在本发明中，通过向水分含有率在60ppm或其以下的精制环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，可控制生成的脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量以及黄色度中的至少一种物性。通过向精制过的环状酯中添加水，优选将环状酯中的总质子粘度调整至超过0.09摩尔%但不足2.0摩尔%，更优选在0.1～1.0摩尔%的范围内。

熔融粘度为设定脂肪族聚酯成形条件所必需的物性，是在预测成形物的机械强度等时使用的物性。因此，在制造具有目标熔融粘度的脂肪族聚酯时，从生产技术的观点看其是重要的课题。脂肪族聚酯的分子量也是与成形条件的设定和成形物的机械强度等相关的物性。脂肪族聚酯的黄色度是显示脂肪族聚酯的品质的指标，此外，其在调色至所需色调方面也是重要物性。

如果不向精制环状酯中添加水而进行开环聚合时，则在生成的聚合物中容易残留未反应的聚合物。当以残留聚合物为主成分的挥发成分的含有率

较多时，聚合物的品质降低，而且，熔融粘度也降低，黄色度也变大。不仅难以控制环状酯的精制程度，而且难以控制聚合物的熔融粘度等。

作为分子量调节剂使用高级醇的情况下，可一定程度地降低挥发成分的量，但还不足，生成的聚合物中包含相当比例的残留单体。因此，在使用高级醇时，难以正确控制生成聚合物的熔融粘度。即，尽管通过使用高级醇可对脂肪族聚酯的分子量（例如重均分子量）进行调整，但是由于残留单体量过多，即使为高分子量聚合物，也存在熔融粘度较低的情况。在该情况下，聚合物的熔融粘度不仅受其分子量的影响，还受残留单体量的影响。此外，作为分子量调节剂使用高级醇时，黄色度难以减小。

与此相对，如果向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子粘度时，可正确地控制生成聚合物的熔融粘度、分子量和黄色度等的物性。另人惊奇的是判明了在使用水作为分子量调节剂时，开环聚合反应的效率高，并且以残留单体为主成分的挥发成分的含量显著降低。即，使用水作为分子量调节剂时，可获得高分子量并且高熔融粘度的聚合物。通过添加水，使得环状酯中的总质子浓度发生改变时，可将挥发成分（残留单体）的量抑制为较低水准，可将产生的聚合物的熔融粘度和分子量控制在所需的范围内。其结果，环状酯中的总质子浓度和聚合物的熔融粘度以及分子量之间产生紧密相关的关系。

具体地，除了改变水的添加量使得环状酯中的总质子浓度改变以外，在相同聚合条件下（反应容器、聚合温度、聚合时间、单体的种类和精制度等）进行开环聚合时，以所得的脂肪族聚酯的熔融浓度、分子量和黄色度的测定结果作为数据基础，进行回归分析时，可明确如上所述的相关关系。

例如，通过向乙交酯中添加水，使得总质子浓度发生改变，并且测定乙交酯发生开环聚合所得的聚乙醇酸的熔融粘度、重均分子量以及黄色度时，判明这些各种物性与总质子浓度之间有关联性。

在基于数据基础进行回归分析时，例如使用乙交酯的总质子浓度（x）作为独立变数（说明变数），使用聚乙醇酸的熔融粘度（y）作为从属变数（被说明变数）。回归分析的结果可知，这些数据之间线型模式、两对数

模式、半对数模式的关系式成立。其中判明，下式（1）表示的半对数模式的关系式

$$y = a \cdot b^x \qquad (1)$$

（式中，a 和 b 表示参数）

多重相关 R 以及多重确定 R^2 最高。

向该关系式（1）中代入将作为目标值的熔融粘度值（y）时，可算出与此相对的总质子浓度（x）。因此，通过算出该总质子浓度（x）和环状酯中的杂质质子浓度（添加水前的总质子浓度）的差，添加与该差的量相当的水时，可获得具有目标熔融粘度的脂肪族聚酯。

因此，向精制过的环状酯（例如乙交酯）中添加水，对环状酯中的总质子浓度进行调整时，基于预先求出的环状酯中总质子浓度与应控制的物性值之间的关系式，调整添加至环状酯中的水量，使其成为与应控制的物性目标值对应的总质子浓度，可制造具有目标熔融粘度的脂肪族聚酯（例如聚乙醇酸）。

根据本发明的方法，通过在相同聚合条件下添加水来调整环状酯的总质子浓度，不仅可控制熔融粘度，而且还可控制重均分子量等的分子量。其理由是通过使用水作为分子量调节剂，可显著抑制对熔融粘度带来影响的挥发成分的产生量。

如上述式（1）的半对数模式的关系式成立的理由是，通过减少水的添加量，将环状酯的总质子浓度抑制为较低时，与使用高级醇作为分子量调节剂的情况，或者不添加分子量调节剂的情况相比，可获得更高分子量和高熔融粘度的脂肪族聚酯。

此外，当水添加量较多，环状酯中的总质子浓度提高时，生成聚合物的熔融粘度和分子量降低，但是黄色度（黄色指标；YI）与此成反比例地减小，可知着色度被改善。因此，通过添加水，调整环状酯的总质子浓度，可制造出适于射出成形的低熔融粘度以及黄色度小的脂肪族聚酯。

根据本发明的方法，可控制脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度。因此，基于环状酯的总质子浓度以及这些物性之间的数据基础，通过进行

单纯的回归分析和多重回归分析等的回归分析，可容易地制作线型模式以及非线型模式（两对数模式或单对数模式）的关系式，由此可调整水添加量，形成与目标物性值对应的总质子浓度。作为这些关系式的模式，优选选择多重相关 R 和多重确定 R^2 最高的模式。

环状酯的开环聚合可使用聚合容器进行，也可根据单体种类在挤出机中进行等，通常优选采用在聚合容器内进行本体开环聚合的方法。例如，对乙交酯进行加热、熔融、形成液状，继续加热使其开环聚合时，生成聚合物。在聚合温度为小于等于聚合物结晶化温度的聚合反应体系中，在聚合反应途中聚合物析出，得到最终的固体聚合物。聚合时间根据开环聚合方法或聚合温度等而变化，但是，在容器内的开环聚合法，通常为 10 分钟～100 小时，优选为 3 分钟～50 小时，更优选为 1～30 小时。聚合转化率通常在 95％或其以上，优选为 98％或其以上，更优选为 99％或其以上，从未反应单体残留较少、且提高生产效率的角度出发，最优选被全部转化。

因此，在本发明中优选向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后，在催化剂的存在下使环状酯加热熔融，然后，将熔融状态的环状酯进行开环聚合的方法。该聚合法为本体的开环聚合法。

因此，在本发明中更优选向精制过的环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度后，在催化剂的存在下在熔融槽内使环状酯加热熔融，此后，将熔融状态的环状酯移送至具有两端可开闭的多个管的聚合装置中，在各管内处于密闭状态下进行开环聚合，由此析出生成的聚合物的方法。此外，在本发明中还优选采用向精制过的环状酯中添加水，对环状酯中的总质子浓度进行调整后，在催化剂的存在下在熔融槽内使环状酯加热熔融，此后，将熔融状态的环状酯移送至带有搅拌机的反应釜中，进行开环聚合后，取出生成的聚合物，一次性地对聚合物进行冷却固体化后，在低于等于聚合物熔点的温度下继续进行固相聚合的方法。通过在密闭系统内控制聚合温度，可稳定、且再现性良好地制造出具有目标熔融粘度等物性的聚合物。

在本发明的方法中，通过环状聚酯（例如乙交酯或以乙交酯为主要成分的环状酯）的开环聚合，可获得在 240℃的温度下以及 121 秒$^{-1}$ 的剪切速度

下测定的熔融粘度优选为 50～6000Pa·s，更优选为 100～5000Pa·s 的聚乙醇酸。此外，根据本发明，可制造出重均分子量优选为 50000 或其以上，更优选为 80000 或其以上，特别优选为 100000 或其以上的高分子量的脂肪族聚酯。重均分子量的上限为 500000 左右。

另外，根据本发明的方法，可获得黄色度（YI）为 4～20 左右的脂肪族聚酯，通过调整分子量，可控制黄色度。例如，通过使重均分子量在 200000 或其以下，进一步为 180000 或其以下时，可获得黄色度（YI）在 10 或其以下的聚合物。

在本发明中，在使环状酯发生开环聚合来制造脂肪族聚酯的方法中，使用水作为分子量调节剂。根据现有技术的水平，水作为杂质对环状酯的开环聚合产生不利影响，特别是对聚合速度、分子量、熔融粘度产生不利影响，因此仅教导了尽可能地减小环状酯中水分的含量。

所谓环状酯中的水分对脂肪族聚酯的分子量或熔融粘度产生影响并不是教导可将水作为分子量调节剂使用。由于水与高级醇相比，为低分子量，因此计量精度低。而且，水与开环聚合温度相比沸点低，难以对反应体系的水分浓度进行正确调整。此外，环状酯中的水分量和脂肪族聚酯的熔融粘度以及分子量之间，并不存在正确的相关关系。因此，从在先技术中根本未教导水可作为分子量调节剂使用，并且实用性能优异。

因此，发现了通过使乙交酯等的环状酯的开环聚合来制造聚乙醇酸等的脂肪族聚酯的情况下，使用高纯度的环状酯，通过向该环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，可正确地控制生成聚合物的熔融粘度和分子量等。环状酯中的总质子浓度依赖于作为杂质含有的水份和羟基羧酸化合物的量。以前并不知道通过包含添加水来对环状酯中的总质子量进行调整，可控制脂肪族聚酯的熔融粘度或分子量。

在以工业规模大量生产脂肪族聚酯的情况下，由于使用比较大量的水作为分子量调节剂，因此可克服计量精度的问题。此外，通过采用对聚合装置下功夫采用密闭体系装置等，还可严格维持聚合反应体系的水分浓度以及总质子浓度。

水不仅便宜，而且对装置的简单化和小型化是有效的。此外，在使用水作为分子量调节剂时，无需进行装置的清洗操作或洗净液的处理等。根据使用水的方法，可提供能耗低、干净、适于环境保护的制造方法。作为水，优选使用蒸馏水、离子交换水等实质上不含杂质的精制水。

本发明的制造方法，通过将原料供给装置或聚合反应器等与分析装置以及信息处理装置进行连接，可实现自动化或半自动化。例如，可采用通过对溶解槽中供给的环状酯自动取样，分析其中所含的杂质的量，将其分析结果输入至信息处理装置中，同时将其与采用运算方法基于如上所述的关系式算出的与目标熔融粘度相对应的总质子浓度进行对比，算出与该差相对应的水量，生成控制操作信号，向溶解槽中供给必要量的水和环状酯的方法。

此外，根据本发明的制造方法，可预测从环状酯中的总质子浓度生成的脂肪族聚酯的熔融粘度等的物性值，因此为获得具有所需熔融粘度等的物性值的聚合物，还可确定各批次所得聚合物的混合比。

实施例

以下举出合成例、实施例以及比较例，对本发明作更加具体地说明。分析方法、测定方法、计算方法等如下。

（1）杂质定量分析：

向 10ml 高纯度丙酮中加入精确称量的约 1g 乙交酯和 25mg 作为内部标准物质的 4-氯代二苯甲酮，使其充分溶解。取该溶液约 1ml，向该溶液中添加二偶氮甲烷的乙醚溶液。添加量的标准为直至残留二偶氮甲烷的黄色。向气相色谱装置中注入 2 微升已着黄色的溶液，基于内部标准物质的面积比和乙交酯以及内部标准物质的添加量，对甲酯化的乙醇酸以及乙醇酸二倍体进行定量。

<气相色谱分析条件>

装置：日立 G-3000

柱子：TC-17(0.25mmφ × 30m)、

气化室温度：290℃

柱子温度：在50℃下保持5分钟后，以20℃/分钟的升温速度升温至270℃，在270℃下保持4分钟、

检测器：FID（氢焰离子化检测器）、温度：300℃。

对于丙交酯也采用与乙交酯一样的方法，对杂质进行定量。

（2）水分测定：

采用带有汽化装置的卡尔费歇尔水分计[三菱化学社制造 CA-100(汽化装置 VA-100)]，向预先设定在220℃下的加热了的汽化装置中，加入精密称量的约2g聚合物试样。从汽化装置向卡尔费歇尔水分测定器中以250ml/分钟的流速流入干燥氮气。试样导入汽化装置中后，将汽化的水分导入至卡尔费歇尔液中，当电导度下降至比背景高0.1μg/S的时间作为终点。对于单体的水分测定，设定汽化装置的温度在140℃，当电导度下降至比背景高0.05μg/S的时间作为终点。

（3）质子浓度的计算方法

环状酯中总质子浓度是基于环状酯中所含的羟基羧酸化合物和水的总量算出的。基于羟基羧酸化合物的质子浓度（摩尔%）是基于其分别的含量、分子量和羟基数计算。另一方面，基于水的质子浓度是基于环状酯中所含的杂质的水分、处理槽等的氛围中所含的水分以及添加水的总量、分子量算出的。

（4）单体溶解槽内的水分测定：

向单体溶解槽内预先流入干燥空气，采用湿度计求出其气氛的相对湿度。从该气氛的温度求出绝对温度，从该数值和槽的容积算出槽内部的水分量。

（5）挥发成分的测定

向以约10升/分钟的流速流通干燥空气的、120℃的恒温干燥器中加入在铝制杯子中精确称量的约10g生成的聚合物的粉碎品，放置6小时。在规定时间后，取出该杯子，在装有硅胶的干燥器中放置30分钟或其以上。此后冷却至室温，测定其重量，算出相对于初期值的重量减少率。

（6）熔融粘度:

将聚合物试样装入120℃的干燥器中，使其与干燥空气接触，使得水分含量降低至100ppm或其以下。此后，用干燥器使其充分干燥。熔融粘度的测定是采用装有毛细管（1mmφ×10mmL）的东洋精机制造的キャピログラフ 1-C。向设定温度为240℃的加热了的装置中导入约20g试样，保持5分钟后，测定在121秒$^{-1}$的剪切速度下的熔融粘度。

（7）色调:

使用东京电色技术中心制造的TC-1800，在标准光C、2°视野和表色体系的条件下采用反射光测定法进行测定。装置由标准白色板（No.88417）进行校正。测定时，向专用壳体（直径3cm、高13cm）中以最密的方式填充粉碎品直至不能加入微粉，将其置于测定台上，对试样的位置改变3次，算出其平均值。色调采用显示黄色度的YI（黄色指标）值。

（8）分子量测定:

为使聚合物试样溶解于分子量测定时使用的溶剂中，获得非晶质的聚合物。即，将约5g的充分干燥的聚合物夹在铝板中，置于275℃的热压机中加热90秒的时间后，在2MPa的压力下加压60秒的时间。此后，立刻在冰水中快速冷却。由此，制造出透明的非晶质的压片。

从上述操作制造出的压片切取10mg试样，将该试样溶解在其中溶解有5mM的三氟代醋酸钠的六氟代异丙烷（HFIP）溶液中，制成10ml的溶液。采用薄膜过滤器对试样溶液进行过滤后，将其注入至凝胶渗透色谱(GPC)装置中，测定分子量。另外，试样是在溶解后30分钟以内注入到GPC装置中的。

<GPC测定条件>

装置: Shimazu LC-9A

柱子: HFIP-806M、2根（串联连接）的前置柱

柱子温度: 40℃

溶脱液: 溶解有5mM的三氟代醋酸钠的HFIP溶液

流速: 1ml/分

检测器：差示折射率计（Refractive Index; RI）

分子量校正：采用分子量不同的5种标准PMMA。

[合成例1] 乙交酯的合成例（1）

向带有外套的搅拌槽（也称为“反应釜”）中加入70重量%的乙醇酸水溶液，在常压下搅拌，同时通过在外套内循环热介质油，使得反应釜内的溶液加热升温至200℃，使生成的水馏出至体系外，同时进行缩合反应。此后，在维持釜内温度为200℃的状态下，阶段性地将釜内压力减压至3kPa，同时馏出生成的水、未反应原料等的低沸点物质，获得乙醇酸低聚物。

将上述配制出的乙醇酸低聚物装入带有SUS制外套的搅拌槽中，加入作为溶剂的二甘醇二丁醚，进一步加入作为可溶化剂的聚乙二醇。在加热和减压下使得乙醇酸低聚物和溶剂的混合物发生解聚反应，使生成的乙交酯和溶剂共同馏出。馏出物采用循环有温水的双重管室的冷凝器进行冷凝。冷凝液接收至常温的接收器中。为使反应液中的溶剂量保持一定，连续地向反应槽中供给与馏出的溶剂量相称分量的溶剂。

继续上述反应，馏出乙交酯和溶剂的混合物，将其冷凝。对从冷凝液析出的乙交酯进行固液分离，用2-丙醇进行再结晶，此后，进行减压干燥。采用差示扫描热量计（DSC）测定的乙交酯的纯度为99.99%。从解聚到对乙交酯进行固液分离的操作反复进行所需次数，对回收的固体成分进行一次性地再结晶，并减压干燥。

[合成例2] 乙交酯的合成例（2）

除了用辛基四（三亚乙基二醇）代替聚乙二醇作为可溶化剂以外，按照与合成例1一样的方法获得冷凝液。将该冷凝液接收至在外套中循环有温水的接收器中。接收器内的冷凝液分离为二层，上层为溶剂，下层为乙交酯液体。在形成二液层后，继续解聚反应，并且在继续共馏出时，通过冷凝器冷却的乙交酯形成液滴，通过溶剂层，在下层的乙交酯层中凝缩。为使反应液中的溶剂量保持一定，将上层的溶剂层连续地返回至反应槽中。暂时将反应体系的压力回复至常压，从接收器的底部取出液状乙交酯，再

次恢复压力，继续解聚反应。将该操作重复数次。

回收的液状乙交酯冷却至室温而固体化。采用 2-丙醇对该乙交酯进行再结晶，此后，进行减压干燥。采用 DSC 测定的乙交酯的纯度为 99.99％。从解聚到对乙交酯进行固液分离的操作反复进行所需次数，对回收的固体成分进行一次性地再结晶，并减压干燥。

[合成例 3] 乙交酯的合成例（3）

除了将在合成例 1 中的溶剂二甘醇二丁基醚用三甘醇丁基辛基醚代替，且将可溶化剂聚乙二醇用聚乙二醇单甲醚取代以外，按照与合成例 1 一样的方法获得乙交酯。此外，与合成例 1 中从解聚反应体系中回收的乙交酯进行再结晶而精制的方法相对，采用塔型精制装置进行精制。解聚后，向设置在塔型精制装置下部处的原料结晶的加入口以一定速度连续投入固液相分离后的粗乙交酯结晶。在塔型精制装置内部安装的搅拌装置中使该乙交酯上升的同时进行搅拌，通过精制装置内的精制结晶成分的下降融解液与上升的粗乙交酯的结晶的相向流动接触而进行精制。以一定速度从设置在该精制装置上部处的取出口连续地取出精制后的结晶。回收的精制乙交酯根据 DSC 测定，纯度在 99.99％或其以上。

[实施例 1]

在对合成例 1 制造的乙交酯（批次 A）的杂质进行定量时，其乙醇酸为 80ppm，乙醇酸二倍体为 570ppm，水为 35ppm。因此，杂质的总质子浓度为 0.084mol％。

向具备蒸气夹套结构和搅拌机的、可密闭的 56 升 SUS 制容器（溶解槽）内加入 22500g 上述乙交酯、0.68g（30ppm）的二氯化锡二水合物以及 1.49g 水，调整其总质子浓度至 0.13mol％。水的添加量考虑容器内气氛中含有的水分（湿气）量来确定。即，总质子浓度是还加上容器内气氛所含的水分量 0.11g 而算出的。

将容器密闭，搅拌的同时在夹套中循环蒸气，使内容物的温度加热至 100℃，该内容物在加热途中形成为均一的液体。内容物的温度保持为 100℃，直接将其移至内径为 24mm 的金属（SUS304）制管形成的装置中。该装置由设置有管的本体部和金属制（SUS304）的上下板形成，本体部和上

下板的任一者都具有夹套结构，形成在该夹套部分循环热介质油的结构。在将内容物移送至本装置中时，从管的上开口部加入内容物，其中该管的下开口部安装有下板，在完成移送时，立即安装上板，对上开口部进行密闭。在本体部和上下板的夹套部中循环 170℃的热介质油，保持 7 小时。在规定时间后，通过冷却夹套中循环的热介质油，使得聚合装置冷却至室温附近。冷却后，取下下板，从管的下开口部取出生成的聚乙醇酸的块状物。根据该聚合法，产率几乎为 100％。通过粉碎机粉碎块状物。对所得的粉碎物测定物性。结果示于表 1。

[实施例 2]

在对合成例 1 制造的乙交酯（批次 B）的杂质进行定量时，其乙醇酸为 80ppm，乙醇酸二倍体为 700ppm，水为 45ppm。因此，杂质的总质子浓度为 0.099mol％。除了采用 22500g 该乙交酯，为了调整其总质子浓度至 0.13mol％而加入 0.76g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.34g]以外，根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

[实施例 3]

在对合成例 2 制造的乙交酯的杂质进行定量时，其乙醇酸为 70ppm，乙醇酸二倍体为 420ppm，水为 35ppm。因此，杂质的总质子浓度为 0.053mol％。除了采用 22500g 该乙交酯，为了调整其总质子浓度至 0.13mol％而加入 2.40g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.27g] 以外，根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

[实施例 4]

在对合成例 3 制造的乙交酯的杂质进行定量时，其乙醇酸为 70ppm，乙醇酸二倍体为 500ppm，水为 21ppm。因此，杂质的总质子浓度为 0.068mol％。除了采用 22500g 该乙交酯，为了调整其总质子浓度至 0.13mol％而加入 1.82g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.36g]以外，根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

[比较例 1]

不对合成例 1 制造的其它批次的乙交酯（批次 C）进行杂质的定量，直接将 22500g 加入至溶解槽中，加入 0.060g 二氯化锡二水合物，不添加水。

以下的操作根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

[比较例 2]

不对合成例 1 制造的其它批次的乙交酯（批次 C）进行杂质的定量，直接将 22500g 加入至溶解槽中，加入 0.060g 二氯化锡二水合物以及 4.54g 水。水的添加量为 4.54g，在假定批次 C 的乙交酯的纯度为 100％的情况下，相当于使得总质子浓度设定为 0.13mol％的量。以下的操作根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

[比较例 3]

不对合成例 1 制造的其它批次的乙交酯（批次 C）进行杂质的定量，直接将 22500g 加入至溶解槽中，加入 0.060g 二氯化锡二水合物以及 46.9g1-十二烷基醇。1-十二烷基醇的添加量为 46.9g，在假定批次 C 的乙交酯的纯度为 100％的情况下，相当于使得总质子浓度设定为 0.13mol％的量。以下的操作根据与实施例 1 一样的方法实施。结果示于表 1。

表 1

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
乙交酯		合成例 1 批次 A	合成例 1 批次 B	合成例 2	合成例 3	合成例 1 批次 C	合成例 1 批次 C	合成例 1 批次 C
分子量调节剂		水	水	水	水	无	水	1-十二烷基醇
设定质子浓度	mol％	0.13	0.13	0.13	0.13	-	0.13	0.13
水分	Ppm	35	45	10	21	不测定	不测定	不测定
杂质总质子浓度	mol％	0.084	0.099	0.053	0.068			
溶解槽内水分（湿气）	G	0.112	0.340	0.273	0.363			
实际的水添加量	G	1.49	0.76	2.40	1.82	-	4.54	46.90
聚合温度	℃	170	170	170	170	170	170	170
聚合时间	Hr	7	7	7	7	7	7	7
聚合物物性								
挥发成分的量	％	0.11	0.09	0.01	0.03	0.70	0.03	0.55
水分	Ppm	59	45	59	52	30	45	40
熔融粘度	Pa·s	3470	3600	3390	3630	2100	1900	1560
重均分子量		205000	215000	21800	215000	203000	175000	181000
黄色度（YI）		15.0	14.5	10.4	15.0	17.5	12.0	15.2

从实施例 1～4 的实验结果可知，即使在使用各杂质的含有量和杂质的总质子浓度不同的乙交酯的情况下，通过添加水调整设定质子浓度，可获得具有所需熔融浓度和重均分子量的、残留单体量少的开环聚合物。

在不测定乙交酯中的杂质含量进行聚合的情况下（比较例 1～3），可知生成聚合物（开环聚合物）中的挥发成分较多，熔融浓度和重均分子量较小。因此，即使调整设定质子浓度，也不能获得所需熔融浓度和重均分子量，残留单体量也发生改变。特别是在不添加水的情况下（比较例 1），聚合物中的挥发成分量变多。此外，在添加高级醇的情况下（比较例 3），生成聚合物的熔融粘度低，挥发成分的量也多。

因此，通过对乙交酯中的杂质进行定量，并且对溶解槽内的水分（湿气）量进行定量，而且使用水作为分子量调节剂调整设定质子浓度，可获得具有目标熔融粘度和重均分子量，挥发成分少、黄色度（YI）也小的开环聚合物。

[实施例 5]

在对根据合成例 1 制造的其它批次的乙交酯（批次 D）的杂质进行定量时，其乙醇酸为 60ppm，乙醇酸二倍体为 460ppm，水为 21ppm。因此，杂质的总质子浓度为 0.062mol％。

向具备蒸气夹套结构和搅拌机的、可密闭的 12 升 SUS 制容器（溶解槽）内加入 2000g 上述乙交酯、0.060g（30ppm）的二氯化锡二水合物以及 0.13g 水[考虑容器内气氛中含有的水分（湿气）量为 0.08g]，调整其总质子浓度至 0.13mol％。

将容器密闭，搅拌的同时在夹套中循环蒸气，使内容物的温度加热至 100℃。该内容物在加热途中形成为均一的液体。内容物的温度保持为 100℃，直接将其移至内径为 25mm 的金属（SUS304）制管形成的装置中。该装置由设置有管的本体部和金属制（SUS304）的上下板形成，本体部和上下板的任一者都具有夹套结构，形成在该夹套部分循环热介质油的结构。在将内容物移送至本装置中时，安装下板，在移送至各管中并完成操作后，

立刻安装上板。在本体部和上下板的夹套部中循环 170℃的热介质油，保持 7 小时。在规定时间后，通过冷却夹套中循环的热介质油，使得聚合装置冷却。冷却至室温附近，取下下板，取出生成的聚乙醇酸的块状物。根据该聚合法，产率几乎为 100％。通过粉碎机粉碎块状物。对所得的粉碎物测定物性。结果示于表 2。

在使用水作为分子量调节剂进行乙交酯的开环聚合反应时，以上述聚合条件（单体的精制度、聚合装置的种类、催化剂的种类和量、聚合温度、聚合时间等）为前提，基于根据实验积累的数据基础进行回归分析时，在这些数据间得到如以下的非线型关系式。

即，采用总质子浓度（x）作为独立变数（说明变数），采用开环聚合物的熔融粘度（y）作为从属变数（被说明变数），在二者之间，可获得以下的半对数模式的非线型关系式（1）。

$y=a\cdot b^{x}$ （1）

在上述聚合条件下，a=10000, b=0.0004325。该式（1）可改写为以下式（2）

$\log y=\log a+x\log b$ （2）

更具体地，从数据基数导出以下式（3）

$\log y=4.00\times -3.364x$ （3）

上述半对数模式的关系式，多重相关以及多重确定 R^2 较高（R^2 = 0.9986），判明与实验数据最为近似。在实施例 1 中，通过添加水，设定总质子浓度为 0.13mol％是为了获得熔融粘度为约 3600Pa · s 的开环聚合物。其结果如表 2 所示，可获得熔融粘度为 3490Pa · s 的开环聚合物。

[实施例 6]

除了为了调整总质子浓度至 0.18mol％而加入 0.28g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.08g]以外，按照与实施例 5 一样的方式进行。通过添加水，调整总质子浓度至 0.18mol％的目的是为了获得熔融粘度为约 2500Pa · s 的开环聚合物，但结果获得熔融粘度为 2550Pa · s 的开环聚合物。结果示于表 2。

[实施例 7]

除了为了调整总质子浓度至 0.22mol％而加入 0.43g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.05g]以外，按照与实施例 5 一样的方式进行。通过添加水，调整总质子浓度至 0.22mol％的目的是为了获得熔融粘度为约 1800Pa · s 的开环聚合物，但其结果获得熔融粘度为 1920Pa · s 的开环聚合物。结果示于表 2。

[实施例 8]

除了为了调整总质子浓度至 0.47mol％而加入 1.16g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.11g]以外，按照与实施例 5 一样的方式进行。通过添加水，调整总质子浓度至 0.47mol％的目的是为了获得熔融粘度为约 260Pa · s 的开环聚合物，但其结果获得熔融粘度为 260Pa · s 的开环聚合物。结果示于表 2。

[比较例 4]

除了不添加水以外，按照与实施例 5 一样的方式进行。考虑溶解槽内气氛中所含的水分（湿气）量 0.08g 时，总质子浓度为 0.09mol％。结果示于表 2。

表 2

	单位	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 4
分子量调节剂		水	水	水	水	无
设定质子浓度	mol％	0.13	0.18	0.22	0.47	0.09
水分	ppm	21	21	21	21	21
杂质总质子浓度	mol%	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062
溶解槽内水分(湿气)	g	0.076	0.080	0.054	0.109	0.076
实际的水添加量	g	0.13	0.28	0.43	1.16	-
聚合温度	℃	170	170	170	170	170
聚合时间	hr	7	7	7	7	7
聚合物物性						
挥发成分的量	%	0.10	0.10	0.07	0.05	0.80
水分	ppm	78	55	33	37	40
熔融粘度	Pa · s	3490	2550	1920	260	1500
重均分子量		214000	198000	177000	104000	198000
黄色度（YI）		13.7	11.1	6.0	5.7	15.0

从表 2 的结果可知，根据本发明的方法（实施例 5～8），通过添加少量水，可获得具有目标熔融粘度的乙交酯的开环聚合物（聚乙醇酸）。

实施例 7 和 8 特别明显地表明，使用水作为分子量调节剂时，在熔融粘度或重均分子量较小的区域中，黄色度（YI）倾向于得到显著改善。熔融粘度低、黄色度（YI）小的开环聚合物适于作为射出成形用聚合物。

在不添加水的情况下（比较例 4），开环聚合物中的挥发成分的量较多。与此相对的是，使用水作为分子量调节剂使用时（实施例 5～8），挥发成分的量可显著降低。

[实施例 9]

除了为了调整总质子浓度至 0.22mol％而加入 0.42g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.07g]，而且保持聚合装置本体和上下板的夹套中循环 200℃的热介质油并保持 5 小时以外，按照与实施例 7 一样的方式进行。结果示于表 3。

[比较例 5]

除了不添加水以外，按照与实施例 9 一样的方式进行。考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.09 时，总质子浓度为 0.09mol％。结果示于表 3。

表3

	单位	实施例9	比较例5
分子量调节剂		水	无
设定质子浓度	mol%	0.22	0.09
水分	ppm	21	21
杂质总质子浓度	mol%	0.062	0.062
溶解槽内水分（湿气）	g	0.070	0.060
实际的水添加量	g	0.42	-
聚合温度	℃	200	200
聚合时间	hr	5	5
聚合物物性			
挥发成分的量	%	0.10	0.72
水分	ppm	42	35
熔融粘度	Pa·s	1300	1950
重均分子量		160000	170000
黄色度（YI）		10.0	17.9

在实施例9中尽管相当于将实施例7中的聚合温度从170℃变更为200℃，并且使得聚合时间从7小时变更为5小时的情况，但是可获得挥发成分量少、黄色度（YI）小的开环聚合物。与此相对，比较例5尽管相当于将比较例4中的聚合温度从170℃变更为200℃，并且使得聚合时间从7小时变更为5小时的情况，但是获得挥发成分量多、黄色度（YI）也大的开环聚合物。

[实施例10]

在对根据合成例1制造的其它批次的乙交酯（批次E）的杂质进行定量时，其乙醇酸为50ppm，乙醇酸二倍体为360ppm，水为33ppm。因此，杂质的总质子浓度为0.060mol%。除了加入22500g该乙交酯，0.68g（30ppm）二氯化锡二水合盐以及2.11g水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量0.34g]，调整总质子浓度至0.13mol%以外，按照与实施例1一

样的方式进行。结果示于表 4。

[实施例 11]

将与实施例 10 中使用的相同的乙交酯放入铝制的釜中，采用干燥氮气进行净化后，盖上盖在室温下放置。4 周后，在干燥的盒子中将该釜打开，取出一部分乙交酯进行分析，其含有乙醇酸 100ppm，乙醇酸二倍体 1000ppm，水 21ppm，杂质的总质子浓度变化为 0.115mol%。除了使用该乙交酯，为了调整总质子浓度（设定质子浓度）至 0.13mol%而加入 0.17g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.35g]以外，按照与实施例 10 一样的方式进行。结果示于表 4。

[实施例 12]

对于与实施例 11 一样方式保存了 4 周的乙交酯不进行杂质分析，假定其具有与保存前一样的杂质量（即，杂质的总质子浓度为 0.060mol%），按照与实施例 10 完全一样的方式，加入 2.11g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.35g]，实际上其总质子浓度（设定质子浓度）为 0.1855mol%。结果示于表 4。

表 4

	单位	实施例 10	实施例 11	实施例 12
分子量调节剂		水	水	水
设定质子浓度	mol%	0.13	0.13	0.1855
水分	ppm	33	21	21
杂质总质子浓度	mol%	0.060	0.115	0.115
溶解槽内水分（湿气）	g	0.335	0.346	0.346
实际的水添加量	g	2.11	0.17	2.11
聚合温度	℃	170	170	170
聚合时间	hr	7	7	7
聚合物物性				
挥发成分的量		0.15	0.12	0.03
水分	ppm	35	26	18
熔融粘度	Pa.s	3780	3810	2320
重均分子量		220000	215000	175000
黄色度（YI）		16.2	17.2	11.1

将实施例10与实施例11对比时可知，在贮存时乙交酯中含有的杂质量增加，即使杂质总质子浓度改变，添加水作为分子量调节剂，调整设定质子浓度时，获得几乎具有相同级别的熔融粘度、重均分子量、黄色度（YI）的开环聚合物。

在实施例12的情况下，不进行乙交酯随时间改变的杂质分析时，通过假定杂质总质子浓度维持一定，确定所添加的水量，因此与实施例10相比，获得熔融粘度、重均分子量、黄色度（YI）发生相当变化的开环聚合物。当然即使在实施例12中，如果在聚合前进行杂质分析，通过添加水，使其为所希望的设定质子浓度，可获得具有所需熔融粘度等的值的开环聚合物。

[实施例13]

作为单体，使用根据合成例1相同方法制出的22050g乙交酯（乙醇酸为50ppm，乙醇酸二倍体为380ppm，水为20ppm；杂质总质子浓度为0.053mol％）、和450gL-丙交酯（乳酸为0ppm，乳酸二倍体为270ppm，水为8ppm；杂质总质子浓度为0.030mol％），为了调整其总质子浓度（设定质子浓度）为0.105mol％而加入1.45g水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量0.27g]，在聚合装置的夹套中循环170℃的热介质油，另外，上下板的温度也保温在170℃，保持24小时，除此以外，按照与实施例10一样的方式实施。聚合反应完成后，生成的聚（乙醇酸/L-乳酸）共聚物的块状物的产率几乎为100％。通过粉碎机粉碎该块状物。对所得的粉碎物测定物性。结果示于表5。

[实施例14]

使用22050g乙交酯（乙醇酸为70ppm，乙醇酸二倍体为360ppm，水为20ppm；杂质总质子浓度为0.054mol％）、和450g L-丙交酯（乳酸为0ppm，乳酸二倍体为270ppm，水为8ppm；杂质总质子浓度为0.030mol％），为了调整总质子浓度（设定质子浓度）为0.124mol％而加入2.06g水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量0.36g]，除此以外，按照与实施例13一样的方式实施。聚合反应完成后，生成的聚（乙醇酸/L-乳酸）

共聚物的块状物的产率几乎为 100%。通过粉碎机粉碎该块状物。对所得的粉碎物测定各种物性。结果示于表 5。

[比较例 6]

除了不添加水以外，与实施例 13 采用一样的方法实施。考虑到溶解容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.36g，其总质子浓度为 0.064mol%。聚合反应完成后，生成的聚乙醇酸聚合物的块状物的产率几乎为 100%。结果示于表 5。

表 5

	单位	实施例 13	实施例 14	比较例 6
装料组成（GL/L-LA）	wt/wt	98/2	98/2	98/2
分子量调节剂		水	水	无
设定质子浓度	mol%	0.105	0.124	0.064
乙醇酸	ppm	50	70	50
乙醇酸二倍体	ppm	380	360	380
乙交酯中的水分	ppm	20	20	20
乙交酯中杂质总质子浓度	mol%	0.053	0.054	0.053
L-乳酸	ppm	0	0	0
L-乳酸二倍体	ppm	270	270	270
L-丙交酯中的水分	ppm	8	8	8
L-丙交酯中杂质总质子浓度	mol%	0.030	0.030	0.030
单体总量中杂质总质子浓度	mol%	0.053	0.054	0.053
溶解槽内水分（湿气）	G	0.270	0.360	0.360
实际的水添加量	G	1.45	2.06	-
聚合温度	℃	170	170	170
聚合时间	Hr	24	724	724
聚合物物性				
挥发成分的量	%	0.16	0.20	0.91
水分	ppm	70	70	65
熔融粘度	Pa.s	3100	2380	1200
重均分子量		21200	193000	203000
黄色度（YI）		19.0	17.8	23.2

从实施例 13 和 14 的结果可知，即使在乙交酯和丙交酯的开环聚合物的情况下，使用水作为分子量调节剂也是有效的，可获得挥发成分的量少、具有所需熔融粘度和重均分子量的开环共聚物。在不使用水作为分子量调节剂的情况下（比较例 6），获得挥发成分量多、熔融粘度比所需值小的开环聚合物，而且黄色度（YI）也较大。

[实施例 15]

使用 21375g 乙交酯（乙醇酸为 60ppm，乙醇酸二倍体为 460ppm，水为 21ppm；杂质总质子浓度为 0.063mol％）、和 1125g L-丙交酯（乳酸为 0ppm，乳酸二倍体为 270ppm，水为 8ppm；杂质总质子浓度为 0.030mol％），为了调整总质子浓度（设定质子浓度）为 0.095mol％而加入 0.90g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.27g]，除此以外，按照与实施例 12 一样的方式实施。聚合反应完成后，生成的聚（乙醇酸/L-乳酸）共聚物的块状物的产率几乎为 100％。测定该块状物的粉碎物的各种物性。结果示于表 6。

[实施例 16]

使用 21375g 乙交酯（乙醇酸为 60ppm，乙醇酸二倍体为 570ppm，水为 30ppm；杂质总质子浓度为 0.078mol％）、和 1125g L-丙交酯（乳酸为 0ppm，乳酸二倍体为 270ppm，水为 8ppm；杂质总质子浓度为 0.030mol％），为了调整总质子浓度（设定质子浓度）为 0.117mol％而加入 1.12g 水[考虑容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.31g]，除此以外，按照与实施例 14 一样的方式实施。聚合完成后，生成的聚（乙醇酸/L-乳酸）共聚物的块状物的产率几乎为 100％。结果示于表 6。

[比较例 7]

除了不添加水以外，与实施例 15 采用一样的方法实施。考虑到溶解容器内气氛中所含的水分（湿气）量 0.27g，其总质子浓度为 0.069mol％。聚合完成后，生成的聚乙醇酸的块状物的产率几乎为 100％。结果示于表 6。

表 6

	单位	实施例 15	实施例 16	比较例 7
装料组成（GL/L-LA）	wt/wt	95/5	95/5	95/5
分子量调节剂		水	水	无
设定质子浓度	mol%	0.095	0.117	0.069
乙醇酸	ppm	60	60	60
乙醇酸二倍体	ppm	460	570	460
乙交酯中的水分	ppm	21	30	21
乙交酯中杂质总质子浓度	mol%	0.063	0.078	0.063
L-乳酸	ppm	0	0	0
L-乳酸二倍体	ppm	270	270	270
L-丙交酯中的水分	ppm	8	8	8
L-丙交酯中杂质总质子浓度	mol%	0.030	0.030	0.030
单体总量中杂质总质子浓度	mol%	0.061	0.076	0.061
溶解槽内水分（湿气）	g	0.270	0.310	0.270
实际的水添加量	g	0.90	1.12	-
聚合温度	℃	170	170	170
聚合时间	Hr	24	24	24
聚合物物性				
挥发成分的量	%	0.19	0.25	1.01
水分	ppm	90	90	75
熔融粘度	Pa.s	2200	1140	1040
重均分子量		170000	144000	168000
黄色度（YI）		20.9	19.0	25.0

从实施例 15 和 16 的结果可知，即使在乙交酯和丙交酯的开环聚合物的情况下，使用水作为分子量调节剂也是有效的，可获得挥发成分的量少、

具有所需熔融粘度和重均分子量的开环共聚物。在不使用水作为分子量调节剂的情况下（比较例 7），获得挥发成分量多、熔融粘度比所需值小的开环聚合物，而且黄色度（YI）也较大。

产业上的可利用性

根据本发明，提供一种在对乙交酯等的环状酯进行开环聚合制造聚乙醇酸等的脂肪族聚酯的方法中，通过使用水作为分子量调节剂，可正确地控制熔融粘度以及分子量等物性的制造方法。根据本发明，提供使用高度精制的环状酯作为单体，向该环状酯中添加水，调整环状酯中的总质子浓度，由此可控制脂肪族聚酯的熔融粘度、分子量和黄色度中的至少 1 种物性。