

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十七條第一項國際優先權
日本 JP	2001/07/10	2001-208801	有
日本 JP	2001/07/10	2001-208804	有

二、☐主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：四、☐有關生物材料已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關生物材料已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

無

寄存日期：

寄存號碼：

☐不須寄存生物材料者：所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、發明說明 (1)

〈發明之範圍〉

本發明大體而言是和一種藉由環酯(cyclic esters)，例如乙交酯(glycolide)或丙交酯(lactide)，之開環聚合所獲得並具有生物分解性(biodegradability)之聚羥基羧酸，及其製造方法有關；且更特別地和一種具有受控制生物分解速率之較不易著色聚羥基羧酸，及其製造方法有關。特別來說，本發明和較不易著色且熔融安定性更為增進之聚羥基乙酸（也就是聚乙交酯(polyglycolide)），及其製造方法有關。

本發明之聚羥基羧酸，例如聚羥基乙酸(polyglycolic acid)和聚羥基丙酸(polylactic acid)或其共聚物，對各種模鑄成型或其他所形成物品，例如薄片、底片和纖維之構成材料（例如多層底片或容器）等等是有用的。

〈先前技藝之描述〉

羥基羧酸之二分子環酯(bimolecular cyclic esters)（也稱環二聚物(cyclic dimmers)）其開環聚合可產製聚羥基羧酸。此類環酯，典型的為乙交酯其為羥基乙酸之二分子環酯，以及丙交酯(lactide)其為羥基丙酸之雙分子環酯。乙交酯之開環聚合產生聚羥基乙酸（也就是聚乙交酯），以及丙交酯之開環聚合產生聚羥基丙酸（也就是聚丙交酯(polylactide)）。

由環酯或聚羥基羧酸之開環聚合所獲得之聚羥基乙酸和聚羥基丙酸，例如丙交酯和乙交酯之開環共聚物



五、發明說明 (2)

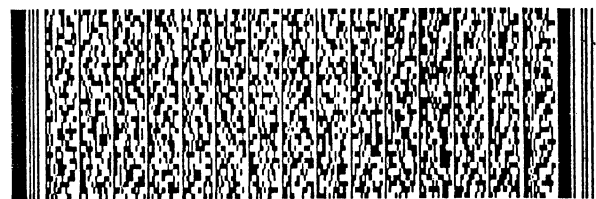
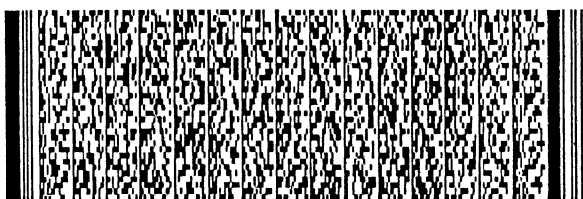
(ring-opened copolymers)，已被得知為生物分解聚合物材料(biodegradable polymer materials)，而且外科手術縫合等之應用已被提出（例如，美國專利第3,297,033及3,636,956號）。

特別是聚羥基乙酸，因其熱阻抗、氣柵特性(gas barrier property)、機械強度等優於其他生物分解聚合物材料，發現新應用於薄片、底片、容器、注射模鑄成型之物品等等（日本專利申請公開公報(A)第10-60136、10-80990、10-138371及10-337772號）。

這些聚羥基羧酸在控制其生物分解速率具有困難，雖然其為可被生物分解且對環境友善之聚合物材料。到目前為止，聚羥基羧酸之生物分解速率一般被認為取決於其平均分子量(average molecular weight)。生物分解速率可以被量化地決定於某個掩埋度，舉例來說，一聚羥基羧酸模鑄成型之物品埋在地下觀察其分解週期。本方法被稱為土壤分解性測試(soil degradability test)。

當聚羥基羧酸模鑄成型之物品測試在地下之分解性時，到目前為止，被認為聚羥基羧酸之重量-平均分子量(weight-average molecular weight)越高，分解所需之時間週期變得越長，而且重量-平均分子量越低，分解所需之時間週期變得越短。其理解為當聚羥基羧酸具有一非常低之重量-平均分子量，其在地下之分解時間通常非常短。

然而，發明者之研究結果指出聚羥基羧酸之生物分解



五、發明說明 (3)

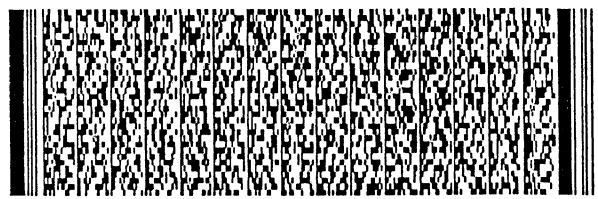
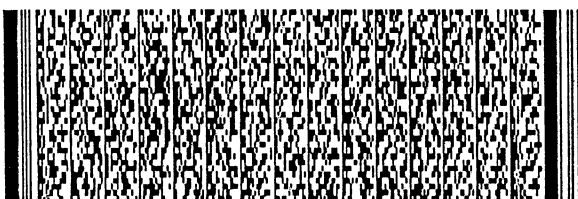
速率係不必要依賴於其重量-平均分子量。甚至於重量-平均分子量之外，溶液黏度、熔融黏度等使用作為平均分子量之指標時，也有同樣的情形。

通常來說，當聚羥基羧酸具有一快速生物分解速率時，有一些優點：使用過之聚羥基羧酸模鑄成型之物品可以被生物分解並容易處理為堆肥。然而，此類模鑄成型之物品於非常短時間(very-short-time)領域或低強度領域其應用範圍受限制。

當聚羥基羧酸模鑄成型之物品，例如底片或容器，被使用於預期對耐久性及外形維持力之要求跟普通的塑性模鑄成型之物品相同之應用領域時，太快的生物分解速率造成物品強度過早下降，並使在超過長時間維持物品外形困難。因此，藉由允許聚羥基羧酸有較高分子量，已有試圖獲得在耐久性及外形維持力上增進而不會損傷其生物分解性之模鑄成型之物品者。

然而，和期待相反，發現只靠使用高分子量聚羥基羧酸，當過早之生物分解性被徹底地減到最小時，維持強度及外形仍然困難。此外，因為每一批生產之聚羥基羧酸有各種不同之生物分解速率，製造前後性質一致之產品仍為困難的。另一方面，在聚合作用之後，長時間處在提高的聚合溫度中，藉由乙交酯開環聚合所獲得之聚羥基乙酸是容易著色的。

因此，當其著色被降低時，控制聚羥基羧酸之生物分解速率仍為困難的，而且任何關於如何達成這件事之任何



五、發明說明 (4)

有意義，提案完全未被提出。

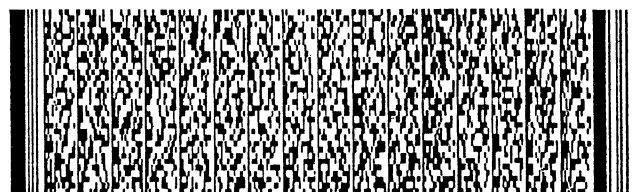
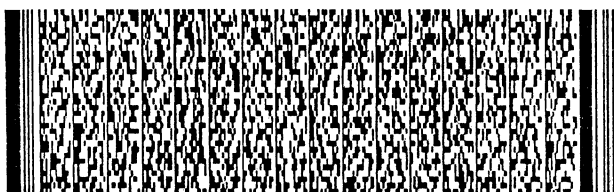
參照包含在聚羥基羧酸中之聚羥基乙酸，任何目前為止廣被接受的生產技巧都是無用的，而因此製造可獲得不易著色之模鑄成型物品之聚羥基乙酸仍然困難。

聚羥基乙酸，當其熔融安定性差的時候，在一穩定方法中模鑄成型其熔融物是不可能的。聚羥基乙酸，當其容易著色，其商業價值即減損並同樣地有衛生上的問題。當聚羥基乙酸具有一快速生物分解速率，要讓產品的服務壽命處於控制下是困難的，雖然聚羥基乙酸能被輕易地被處理為堆肥。

美國專利第3,297,033號公開了當乙交酯混合聚合催化劑裝入一玻璃管時，開環聚合在 185°C 到 190°C 間進行，以及白色聚合物在冷卻後被獲得（第1例）。藉由在較聚羥基乙酸熔點（約 220°C ）低之溫度中進行，獲得較不易著色之聚合物因此是可能的。

然而，較低的聚合溫度使得生成聚合物在聚合反應期間可能會結晶和固化，藉此聚合反應有變得不同質（inhomogeneous）的傾向。生成聚羥基乙酸非常缺少熔融安定性以致於當擠壓成型（extrusion molding）不同物品，例如薄片、底片及纖維時，在穩定方式中進行擠壓成型是困難的，因為大量熔融黏度改變。

美國專利第3,468,853號公開一種方法，其中乙交酯混合聚合催化劑在 205°C 到 235°C 間之溫度受到開環聚合，直到黏度達到實質上的平衡。然而，在被提高之溫度下長



五、發明說明 (5)

期開環聚合，往往造成生成聚羥基乙酸被著色，大幅降低商業價值。

美國專利第2,668,162號公開一種聚羥基乙酸製造方法，其中乙交酯混合聚合催化劑在150℃到200℃間之溫度受到開環聚合，以製造一低分子量聚合物，而聚合物然後被加熱到220℃到245℃間，以增加其熔融黏度。以本方法，然而，預防生成聚羥基乙酸被著色是困難的，因為需要一種花費時間之加熱步驟，而且快速加熱有引導加熱變化程度之傾向。

〈發明之總論〉

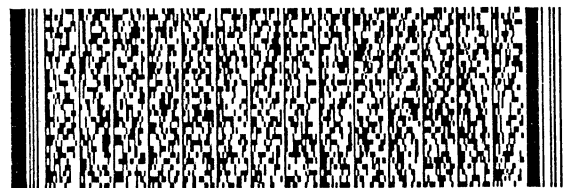
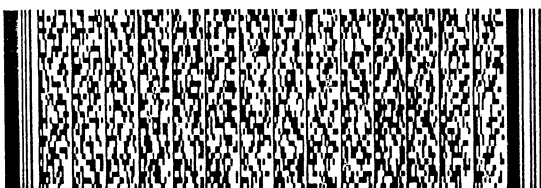
本發明目的之一是為了提供在生物分解速率方面受控制並在著色方面減少之聚羥基羧酸，並且提供其製造方法。

本發明之另一個目的是為了提供能產製模鑄成型或其他方式成型，其表現了不會有過早強度降低並維持外形之均勻性質物品之聚羥基羧酸。

本發明之又一個目的是為了，提供明顯地增加熔融安定性以及，在同時，減少著色方面之聚羥基乙酸，以及其製造方法。

本發明更進一步之目的是為了，提供在熔融安定性、減少著色以及控制生物分解性是優良的聚羥基乙酸，以及其製造方法。

由於聚羥基羧酸之生物分解速率為何非必然地取決於其平均分子量之研究結果，發明者已注意到習見聚羥基羧



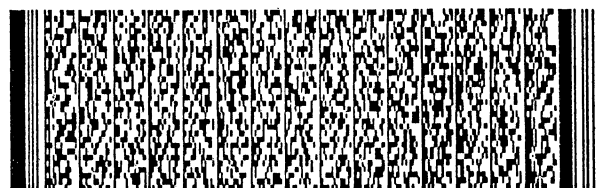
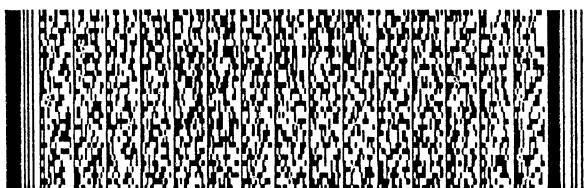
五、發明說明 (6)

酸並無任何控制良好之分子量分佈。當聚羧基羧酸具有一寬闊之分子量分佈時，在平均上具有一高重量-平均分子量或熔融黏度；然而，在一低分子量範圍之聚羧基羧酸部分（低分子量部分）常受到過早生物分解，可能在其他方面導致產品之整體強度降低和產品之外形變得更糟。此外，對過早生物分解敏感之低分子量部分之大量存在，可能導致整體聚羧基羧酸模鑄成型產品之生物分解速率變快。

因此，發明者從事研究，發現了具有重量-平均分子量之特定範圍和相對尖銳之分子量分佈之聚羧基羧酸，和生物分解之受控制速率一起表現了實際強度性質，並產生了均勻性質之模鑄成型之物品。

聚羧基羧酸之狹窄分子量分佈暗示了，因為其易受生物分解之低分子量部分數量減少，其會受到實質上均勻之生物分解。因此，獲得具有控制生物分解性和受限制生物分解速率變化之聚羧基羧酸為可能的。按照控制分子量分佈在一狹窄範圍和調節聚羧基羧酸之重量-平均分子量，要如預期地控制生物分解速率是可能的。

在另一方面，也已發現，當在高聚合溫度中進行一段長時間聚合反應以調節聚羧基羧酸之分子量分佈時，生成聚合物對著色很敏感。然而，在低聚合溫度，分子量分佈有變寬的傾向。留意以上所述，在進行聚羧基羧酸聚合作用之後，一附加聚合作用被進行於一低於聚合溫度之溫度。因此，發現到當相當地減少其著色時，具有一尖銳地



五、發明說明 (7)

受控制分子量分佈之聚羥基羧酸可被獲得。就此方法而言，聚羥基羧酸之第1次聚合作用應在一相對高溫中進行一相對短時間是較佳的。

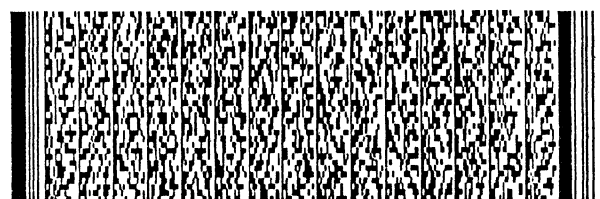
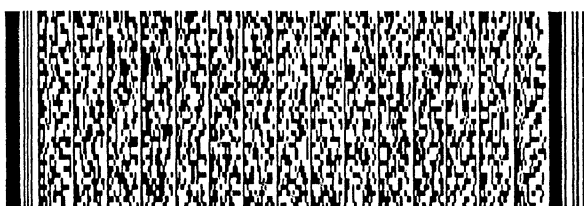
此外，發明者已發現具有更增進之熔融安定性和一減少之黃色指數(YI)之聚羥基乙酸能藉由使乙交酯在熔融狀態中開環聚合而被獲得，然後將生成聚合物從熔融態轉變為固態，以及最後，在對聚合物加熱下混練(kneading)固態聚合物成為熔融狀態。在轉變為固態後，進行一固相聚合作用隨後在熔融態中混練為可接受的。

依照本發明之方法，獲得具有增進的熔融安定性之聚羥基乙酸為可能的，該熔融安定性以熔融黏度至少40%之維持力，及/或使用把聚羥基乙酸加壓成型和結晶化所獲得之薄片、測量所得之黃色指數上限為40其所表示。在此注意到熔融黏度之維持力藉由在250℃下60分鐘後測量之黏度(η_{60})，和在250℃下預加熱5分鐘後測量之黏度(η_0)，之比例所定義(也就是(η_{60}/η_0) $\times 100$)。

具有根據本發明而增進熔融安定性之聚羥基乙酸關於熔融模鑄成型之熔融安定性是優良的，並因而可以提供具有改進色調之模鑄成型或其他方法所形成之物品，例如薄片、底片及纖維。按照控制聚羥基乙酸之重量-平均分子量和分子量分佈，要置聚羥基乙酸之生物分解性於控制之下是可能的。

本發明在這些發現之基礎上而得以實現。

因此，根據本發明之一觀點，提供一藉由環酯之開環



五、發明說明 (8)

聚合而獲得並在生物分解速率方面被控制之聚羥基羧酸，聚羥基羧酸具有以下特性：

(a) 一範圍在10,000到1,000,000間之重量-平均分子量(M_w)，

(b) 一範圍在1.0到2.5間藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量比(M_w/M_n)所定義之分子量分佈，以及

(c) 使用把聚羥基羧酸加壓成型和結晶化所獲得之薄片測量所得之黃色指數(YI)上限為40。

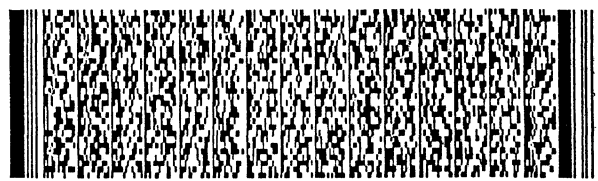
根據本發明之另一觀點，提供一種聚羥基羧酸之製造方法，其特徵為藉由提供一環酯在120℃到250℃之聚合溫度中受到3分鐘到50小時之開環聚合，而然後在比聚合溫度低10℃到50℃下，受1到50小時之額外聚合作用。

根據本發明之又一觀點，提供一具有熔融安定性之聚羥基乙酸，其特徵為具有：

(I) 熔融黏度至少40%之維持力藉由聚羥基乙酸在250℃下60分鐘後測量之黏度(η_{60})，和聚羥基乙酸其在250℃下預加熱5分鐘後測量之初始黏度(η_0)，之比例所定義($(\eta_{60}/\eta_0) \times 100$)，及/或

(II) 使用把聚羥基乙酸加壓成型和結晶化所獲得之薄片、測量所得之黃色指數(YI)上限為40。

根據本發明更進一步之觀點，提供一種用以製造具有熔融安定性聚羥基乙酸之方法包含的步驟為(1)使乙交酯在熔融狀態中受到開環聚合，(2)將生成聚合物從熔融態轉變為固態，(3)使聚合物在如所需地在固態中受到一額



五、發明說明 (9)

外之固相聚合作用，並且(4)在熔融狀態中應用熱量對該固態聚合物混練(kneading)。

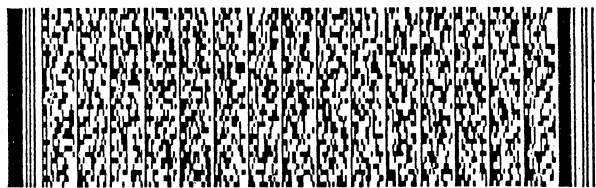
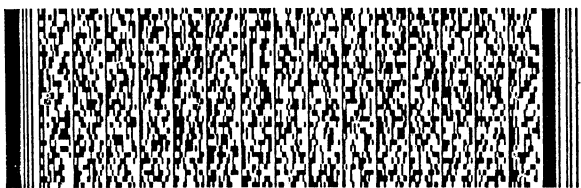
〈較佳具體實施例之詳細描述〉

1. 環酯

聚羥基羧酸之雙分子酯化物可以被使用以代替在此使用之環酯。聚羥基羧酸，舉例來說，包括羥基乙酸、L-乳酸、D-乳酸、 α -羥基丁酸、 α -羥基異丁酸、 α -羥基戊酸、 α -羥基己酸、 α -羥基異己酸、 α -羥基庚酸、 α -羥基辛酸、 α -羥基癸酸、 α -羥基十四(豆蔻)酸、 α -羥基十八(硬脂)酸，其可能或可能不被烷基團取代。

在環酯中，則以乙交酯為優先，其為羥基乙酸之雙分子環酯，以及L-丙交酯、D-丙交酯，其二者為丙醇(乳)酸之雙分子環酯，雖然乙交酯為最佳者。乙交酯之開環聚合產生聚羥基乙酸，而丙交酯之開環聚合則產生聚丙醇(乳)酸。乙交酯加上丙交酯可以被共聚。

通常地但非唯一的，乙交酯可以藉由一羥基乙酸寡聚物(glycolic acid oligomers)之熱解聚作用(thermal depolymerization)來製造。舉例來說，羥基乙酸寡聚物可以藉由一種如同美國專利第2,668,162號所揭示之溶液解聚合(solution depolymerization)程序、一種如同日本專利公開第JP-A 2000-119269號所揭示之固相解聚合(solid phase depolymerization)程序，以及如同日本專利公開第JP-A 09-328481號所描述，一種溶液解聚合(solution depolymerization)程序，來解聚合。也可利

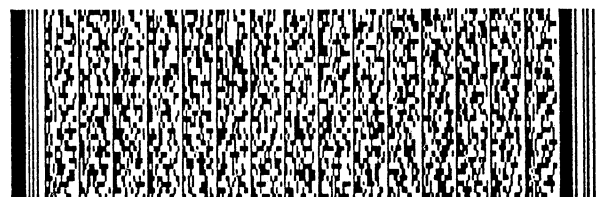
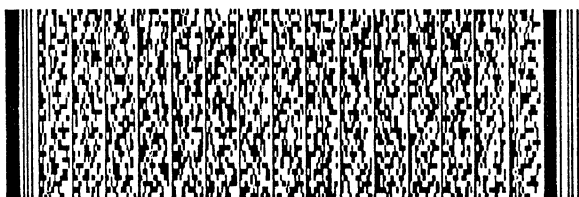


五、發明說明 (10)

用一種隨著氯酸鹽之環縮合物而獲得之乙交酯，如同K. Chujo et al. " Die Makromolekulare Chemie", 100 (1967), pp. 262-266 所報告者。

乙交酯，和丙交酯可以和其他共單體 (comonomer) 一起共聚合。其中所使用之共單體，舉例來說，包括環單體 (cyclic monomers) 例如 1,4-二噁烷-2,3-二酮 (1,4-dioxane-2,3-dione)、內酯 [例如 β -丙酸內酯 (β -propiolactone)、 β -丁酸內酯 (β -butyrolactone)、特戊內酯 (pivalactone)、 γ -丁酸內酯 (γ -butyrolactone)、 δ -戊酸內酯 (δ -valerolactone)、 β -甲基- δ -戊酸內酯 (β -methyl- δ -valerolactone) 以及 ϵ -乙酸內酯 (ϵ -caprolactone)]、三甲基碳酸鹽和 1,3-二噁烷 (1,3-dioxane)；羥基羧酸例如羥基丙酸、3-羥基丙酸、3-羥基丁酸、4-羥基丁酸及 6-羥基乙酸，以及其烷基酯；與脂肪族二醇 (aliphatic diols)，例如 1,2-乙二醇和 1,4-丁二醇，和脂肪族羧酸，例如 丁二酸和 己二酸或其烷基酯之實質的等質量混合物 (substantially equimolar mixture)。這些共單體可以結合二或更多個而被使用。

在那些共單體中特別較佳者為環狀化合物，例如內酯 (lactones) 和三甲基碳酸鹽 (trimethylene carbonate)；以及羥基羧酸，例如羥基丙酸和羥基乙酸，因其會對共聚合非常敏感以致於具有優異物理性質之共聚物能輕易被獲得。



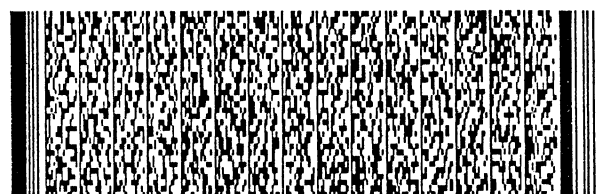
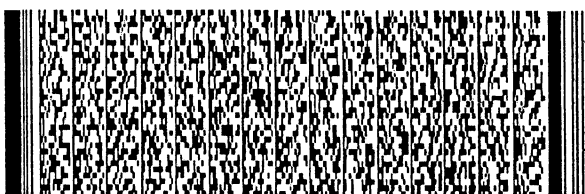
五、發明說明 (11)

於數量上，共單體 (comonomer) 通常被使用於上限為所有被填充單體重量之45%，較佳的上限為重量之30%者，而更佳的上限為重量之10%者。按照共聚合 (copolymerization)，獲得具有預期的物理性質之開環共聚物 (ring-open copolymer) 是可能的。舉例來說，藉由乙交酯和其他單體之開環聚合，降低熔點是可能的，並因此，降低聚羥基乙酸之加工溫度，以及控制聚羥基乙酸之結晶化速率，從而增進其擠壓或延展之可加工性。

2. 聚羥基羧酸

為了要控制生物分解速率，本發明之聚羥基羧酸，舉例來說，聚羥基乙酸、聚丙醇（乳）酸和乙交酯/丙交酯共聚物，實質上應有一範圍在10,000到1,000,000間之重量-平均分子量(Mw)和一範圍在1.0到2.5間之以重量-平均分子量-比-數量-平均分子量(Mw/Mn)表示之分子量分佈（也稱多分散度）。

如果本發明聚羥基羧酸之重量-平均分子量(Mw)範圍在10,000到1,000,000之間，令人滿意的熔融模鑄成型能力和機械強度即可實現，且聚羥基羧酸之生物分解速率能藉由調整其重量-平均分子量而被控制。重量-平均分子量應該更好地在範圍20,000到800,000間及較佳的在30,000到600,000之間。在大部分的情況，令人滿意的物理性質在範圍50,000到500,000間為可獲得的。太低之重量-平均分子量造成模鑄成型之物品變得易碎，而太高之重量-平均分子量使得熔融模鑄成型困難。

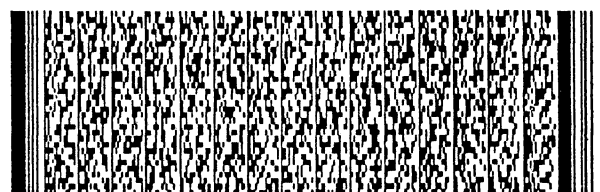
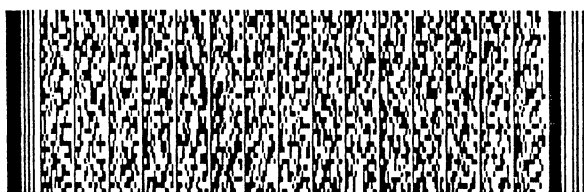


五、發明說明 (12)

藉由限制本發明之聚羥基羧酸之分子量分佈範圍在1.0到2.5間，易受過早生物分解影響之聚合物成分的數量（低分子量部分）可被減少，以控制聚羥基羧酸之生物分解速率。過大分子量分佈使得聚羥基羧酸之生物分解速率因此不太可能依靠於其重量-平均分子量（或熔融或溶液黏度）。此分子量分佈應該是較佳的範圍在1.3到2.4間，而更好是1.5到2.3。

生物分解速率可藉由設定重量-平均分子量不超過前述之範圍和調整分子量分佈在前述範圍內而被控制。更特別地，當一包含聚羥基羧酸之模鑄成型物品在地中分解時，分解速率（生物分解速率）能被延遲。過大分子量分佈導致生物分解速率變得太快，甚至當重量-平均分子量被增加時，其會使得生物分解速率較不可能決定於分子量。一狹窄之分子量分佈也使得藉由重量-平均分子量控制生物分解速率是可能的。

當藉由加壓成型和結晶化形成一薄片時，本發明之聚羥基羧酸具有一低到40或更低之黃色指數(YI)或其在著色方面相當程度地降低。本黃色指數較佳的應該是上限為35，以及，更好的上限為30。在大部分情形中，黃色指數可被降低到上限為25，及更好是上限為20。黃色指數通常應該至少是5或，在大部分情形中，至少為8，雖然應該更好地是被盡可能減少。當聚羥基羧酸具有一太高之黃色指數，由於其會產生褐色或其他明顯著色而降低模鑄成型物品之商業價值。此外，使用著色劑使聚羥基羧酸著色為預



五、發明說明 (13)

期色調是困難的。報導指出明顯著色之物品在食物包裝材料和醫療應用範疇會帶來衛生上的問題。

本發明之聚羥基羧酸應在熔融模鑄成型之熔融安定性方面是更加優良的。更特別地，本發明之聚羥基羧酸應更好地增進熔融安定性，藉由至少40%之熔融黏度維持力來表示，其定義為在250℃下60分鐘後測量之黏度(η_{60})，和在250℃下預加熱5分鐘後測量之黏度(η_0)之比例：

$$(\eta_{60} / \eta_0) \times 100。$$

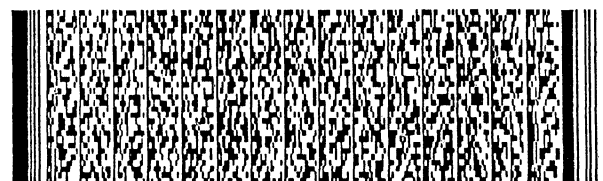
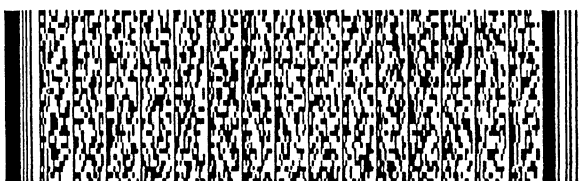
從熔融安定性的觀點來看，本發明之聚羥基羧酸較佳的也應該是當在流速10ml/min. (每分鐘10ml)之氮氣流下，從50℃以2℃/min.之昇溫速率加熱時，其重量減少在50℃時的1%之溫度為200℃或更高。

3. 具有熔融安定性之聚羥基乙酸

本發明之聚羥基羧酸更好的應該是熔融安定性優良之聚羥基乙酸。根據本發明之具有熔融安定性之聚羥基乙酸現以長篇幅解釋之。

此具有熔融安定性之聚羥基乙酸，非但熔融模鑄成型時之熔融安定性令人滿意，也不易著色。熔融安定性可被客觀地藉由熔融黏度之維持力所評鑑，其定義為在60分鐘後250℃下測量之黏度(η_{60})，和在250℃下預加熱5分鐘後測量之黏度(η_0)，之比例： $(\eta_{60} / \eta_0) \times 100。$

此具有熔融安定性之聚羥基乙酸通常會保持至少40%之熔融黏度維持力，在很多情形中至少有50%，且在特別情形中至少60%。熔融黏度維持力通常至少是80%，以及



五、發明說明 (14)

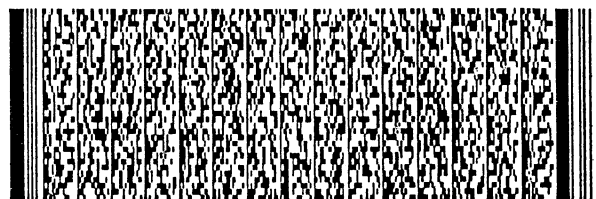
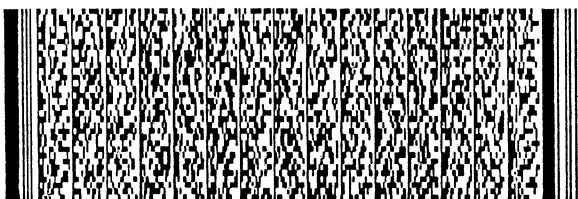
大部分情形中至少75%，雖然盡可能的高為更好。

當聚羥基乙酸藉由習見之熔融模鑄成型程序，例如擠壓模鑄成型(extrusion molding)，其熔融安定性之改變越小，模鑄成型能越穩定地進行。當聚羥基乙酸熔融安定性之維持力太低時，舉例來說，因有擠壓扭矩之變化和擠壓成型之薄片或底片之破壞，提供穩定模鑄成型為困難的。當使用之聚羥基羧酸具有太低之熔融安定性，在擠壓期間產生許多易揮發化合物，往往沈積在構件上，例如滾輪。

當藉由加壓成型和結晶化形成薄片時，此具有熔融安定性之聚羥基乙酸具有一低到40或更低之黃色指數(YI)，或在著色方面相當地減少。

此具有熔融安定性之聚羥基乙酸應該是更好地當在流速10ml/min. (每分鐘10ml) 之氮氣流下，從50℃以2℃/min. 之昇溫速率加熱時，其重量減少是在50℃時的1%之溫度為200℃或更高。當重量損失為50℃時之百分之一(1%)時之溫度低於200℃，在熔融模鑄成型期間會產生很多揮發氣體，沈澱在生成物品而造成外形損害或沈澱在模鑄機(molding machine)之每個部分而造成污染。此溫度應該較佳的為210℃或更高，而更好是220℃或更高，雖然應盡可能高會更好。然而，上限溫度通常為245℃或更低，而往往為240℃或更低。

此具有熔融安定性之聚羥基乙酸，如果在溫度240℃及122/sec之切變率下所測量時，應該較佳的為具有10到



五、發明說明 (15)

100,000 Pa·s 間之範圍。此熔融黏度應該在50到20,000 Pa·s之範圍內會更好，而甚至在100到10,000 Pa·s之範圍內會更好。當具有太低熔融黏度之聚羥基乙酸被模鑄成型為一物品，此物品有易碎之傾向，導致降低機械強度。太高之熔融黏度使得聚羥基乙酸被熔融模鑄成型為困難的。

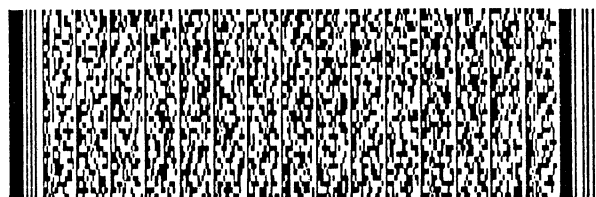
至於熔融模鑄成型能力和生物分解之控制，此具有熔融安定性之聚羥基乙酸較佳的應該具有範圍在10,1000到1,000,000之重量-平均分子量(Mw)以及藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(Mw/Mn)所表示，範圍在1.0到2.5之分子量分佈（也就是多分散度）。

此具有熔融安定性之聚羥基乙酸應該較佳的是以長度為1到10mm以及厚度1到10mm彈丸形狀提供。考慮到形狀，彈丸在穩定方式下進行模鑄成型是有效率的。當彈丸尺寸（長度和寬度）變得比前述範圍小時，在模鑄成型之期間樹脂變得容易受靜電黏附到模鑄機(molding machine)。太大尺寸造成了不僅熔融耗時，而且需要過度的熱磁滯現象(excessive thermal hysteresis)之應用。

4. 聚羥基羧酸製造方法

聚羥基羧酸可藉由先前提及環酯之開環聚合（包括開環共聚合）所製造。通常地，聚羥基羧酸可藉由塊狀環酯之開環聚合獲得。

為了允許特殊聚羥基羧酸之重量-平均分子量(Mw)和分子量分佈(Mw/Mn)在給定範圍內，預先決定(i)聚合催化



五、發明說明 (16)

劑之形式和數量，(ii) 分子量調節劑之形式和數量，(iii) 聚合作用條件例如聚合原料、聚合溫度和聚合時間及(iv) 聚合後處理，是重要的；而且這些因素如何結合也同樣重要。

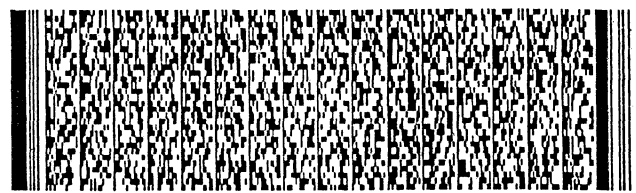
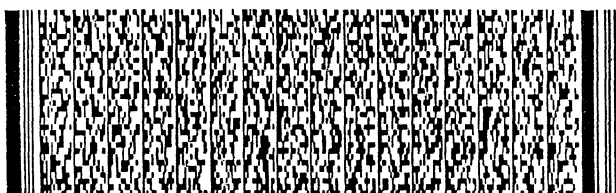
為了要控制當產品的著色減少時聚羥基羧酸產品之分子量，使用一種較好的方法其包含第1個開環聚合步驟（或第1個聚合步驟）和一個溫度低於第1個聚合溫度10到50℃下進行1到50小時之額外聚合步驟（或第2個聚合步驟）。

經由例證但非由限制，此處所使用之聚合催化劑包括，例如錫鹵化物（如二氯化錫和四氯化錫）和有機羧酸根錫（如辛酸錫）之錫化合物；例如烷氧鈦鹽（alkoxytitanate）之鈦化合物；包括例如烷氧鋁鹽（alkoxyaluminum）之鋁化合物；例如乙醯丙酮鋇之鋇化合物；以及鹵化銻。所使用之催化劑數量，舉例來說，優先之範圍是1到1,000ppm，而在其相較於其環酯之重量比為3到300ppm則更好。

藉由重量-平均分子量之控制，較高階醇例如十二醇可以被當作分子量控制劑加入其中。為了增進物理性質之目的，聚氫基醇例如甘油也可以被添加。

就使用之反應器而言，可從各種聚合作用容器作一適當之選擇如擠壓形式、具有槳狀葉片之直立形式、水平擠壓或混練形式、安瓶（小玻璃瓶）形式和管狀形式。

開環聚合（第1次）之溫度可被決定在120℃到250℃



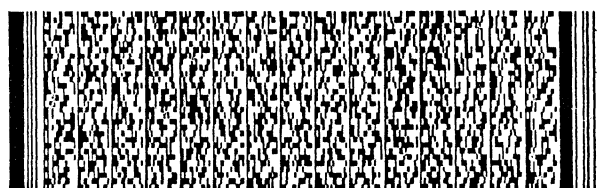
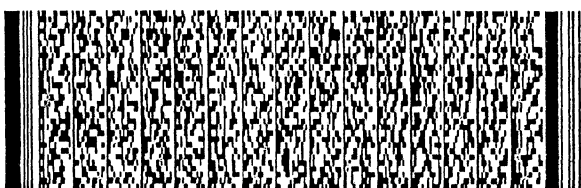
五、發明說明 (17)

之範圍內。聚合溫度應該在 130°C 到 240°C 之範圍內會較好，更好地在 140°C 到 230°C 間，而甚至在 150°C 到 225°C 會更好。在太低之聚合溫度中，聚合物產品之分子量分佈有變寬的傾向，反之在太高聚合溫度中，聚合物產品易受熱分解作用的影響。

開環聚合（第1次）之時間可從3分鐘到50小時之範圍內作選擇。為了維持聚合物產品不著色，當聚合溫度變高時縮短聚合時間會較好。為了在聚合物產品之著色減少時使分子量分佈尖銳，使用包含一相對高聚合溫度和相對低聚合時間之聚合條件會更好。聚合時間在5分鐘到30小時之範圍較好。太短之聚合時間使聚合作用較不可能發生，而太長時間使聚合物產品易受熱解作用損傷。

額外（第2次）聚合作用在比前述開環聚合（第1次）低 10 到 50°C 之聚合溫度中進行1到50小時之聚合時間。額外聚合作用之溫度應該較佳的是低於第1次聚合作用之溫度 15 到 48°C ，而且 20 到 45°C 會更好。一相對長之時間1.5到30小時會較好，2到20小時會更好，而甚至3到15小時應該被應用在額外聚合作用會更好。可預期的是：當額外聚合作用之溫度變低時，聚合時間變長。

到目前為止，開環聚合被在相對低溫度中進行，以避免聚合物產品之熱解作用或著色。然而，較低聚合溫度使聚合物產品在聚合反應期間易受結晶化和固化之影響，而因此聚合反應有不均勻的傾向，而導致製得的聚羥基羧酸有一寬分子量分佈。升高之聚合溫度，在另一方面，使



五、發明說明 (18)

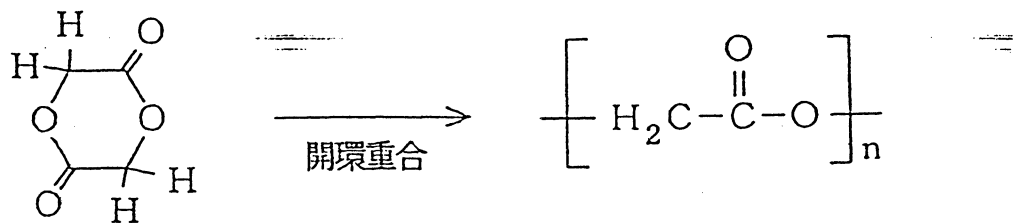
聚合物產品之分子量分佈可能變尖。然而，甚至在本情形中，也想要將催化劑之數量以及分子量調節劑之種類和數量置於控制之下。

當開環聚合或第1次聚合作用在相對低溫度中進行，其在聚合反應完成後，聚合作用系統之溫度被提高到220到250℃之間或聚合物產品為了減少低分子量問題(low-molecular-weight matters)之目的而被混練，因此使聚合物產品之分子量分佈變尖。

5. 具有熔融安定性之聚羥基乙酸製造方法

對於本發明在聚羥基羧酸中熔融安定性特別優良之聚羥基乙酸之製造，較佳的是利用以下製造方法。

本發明之聚羥基乙酸可藉由乙交酯之開環聚合被製造，乙交酯為羥基乙酸之二分子環酯其根據以下之反應式：

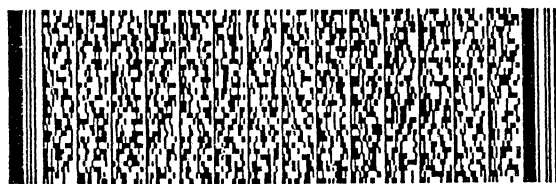
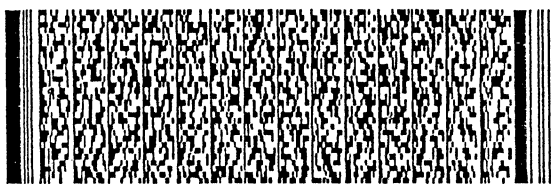


為了製造具有優良熔融安定性之聚羥基乙酸，乙交酯之開環聚合經由一系列下述之步驟而被進行。

在步驟(1)乙交酯在熔融狀態中遭到開環聚合，

在步驟(2)生成之聚合物從熔融態轉變為固態，

在步驟(3)如同預期，聚合物進一步在固態中遭到固



五、發明說明 (19)

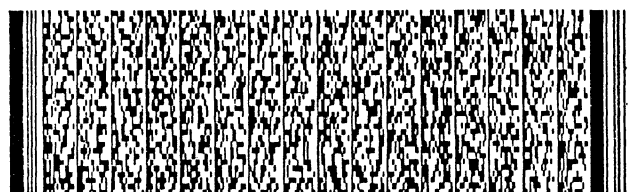
相聚合作用，以及

在步驟(4) 應用熱量對該固態聚合物熱混練。

根據本發明之製造方法，乙交酯之開環聚合首先在熔融態中進行，而生成聚合物在轉變為固態之後被混練。另外也可以，在轉變為固態之後，聚合物進一步遭到固相聚合作用，隨之聚合物被混練。按照此製造方法之使用，製造一具有狹窄分子量分佈和熔融黏度高維持力之聚合物是可能的，因在前述步驟(1)開環聚合條件被調整，以預防聚合物產品著色，並且在前述步驟(4)之熱混練，確保了當任何黃色指數之增加被抑制時，熱處理能在均勻熔融態中進行一段短時間。

在前述步驟(1)中，乙交酯在小數量聚合催化劑存在，溫度在120℃到250℃中受到開環聚合。通常但非唯一地，乙交酯可藉由羥基乙酸寡聚物(glycolic acid oligomer)之熱解聚而被獲得。

藉由乙交酯之獨佔用途獲得同一聚合物(homopolymer)形式之聚羥基乙酸是可能的。如果乙交酯被應用於結合其他共單體，之後獲得聚羥基乙酸之共聚物是可能的。對共單體而言，已提及之材料可產生功用。在共單體中，較佳的是環狀化合物，例如丙交酯、己內酯(caprolactone)及三甲基碳酸鹽(trimethylene carbonate)；以及羥基羧酸，例如丙醇(乳)酸和羥基乙酸，因其也對共聚合作用敏感，以致具有優良物理性質之共聚物能被獲得。所使用之共單體其數量在重量上通常



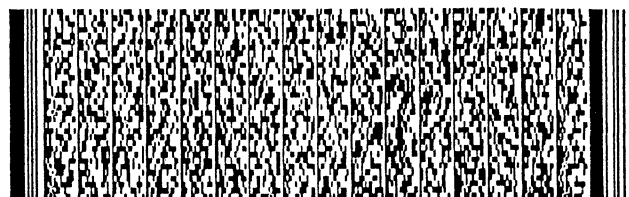
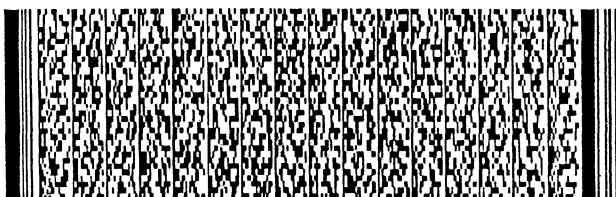
五、發明說明 (20)

上限為45%，較佳的是重量上限為30%，且更佳的是所有填充之單體其重量上限為10%。按照共聚合作用，降低熔點與從此而來的聚羥基乙酸加工溫度是可能的，並且由此控制聚羥基乙酸結晶化之溫度，從而增進其擠壓或延展之可加工性。

在此使用之聚合催化劑，舉例來說，包含前述之錫化合物、鈦化合物、鋁化合物、銦化合物和銻鹵化物；然而，根據本發明之聚合催化劑並未被加諸限制。為了調節重量-平均分子量，高階醇，例如十二醇(lauryl alcohols)(月桂醇)可以被當作分子量修正劑而加入其中。為了增進物理性質之目的，聚氫基醇(polyhydric alcohols)例如甘油(glycerin)也可以被添加。

就使用之反應器而言，可從各種聚合作用容器作一適當之選擇如擠壓形式、具有槳狀葉片之直立形式、水平擠壓或混練形式、安瓶(小玻璃瓶)形式和管狀形式。

依其目的，聚合溫度可以被決定在120℃〔此為本質性聚合作用(substantial polymerization)開始溫度〕到250℃之範圍內。聚合溫度應該是較佳地在130℃到240℃之範圍內。更好的是在140℃到230℃，以及在150℃到225℃則甚至更好。太高之聚合溫度會使生成聚合物易因熱解作用(thermal decomposition)而受損傷。聚合時間之範圍在3分鐘到20小時，較佳的是在5分鐘到18小時。太短聚合時間使聚合作用較不可能充分地進行，而太長時間使生成聚合物易被著色。

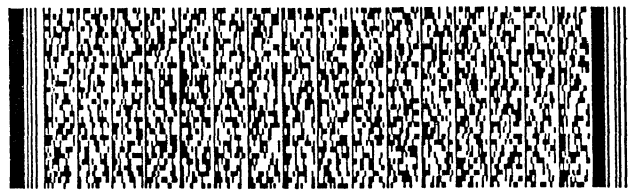
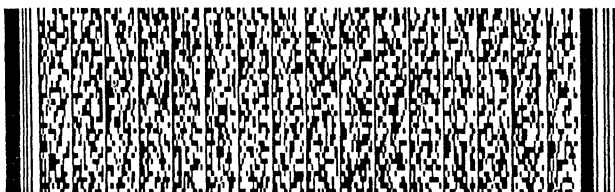


五、發明說明 (21)

最理想之聚合時間可依據聚合溫度、聚合催化劑等等做出選擇。當在超出 225°C 之溫度中進行長時間反應，生成的聚合物對著色敏感；那就是，使反應時間縮短會較好。在溫度超出 225°C ，反應時間範圍應在3到20分鐘，而且在5到10分鐘會更好。在大部分案例中，較佳的是，開環聚合在步驟(1)應該在溫度 225°C 或低於熔融態溫度被進行。

在前述步驟(2)中，步驟(1)中產生之聚合物從熔融態轉變為固態。轉變為固態，舉例來說，可藉由(i)將聚合物從聚合溫度（在其中聚合物為熔融態）冷卻聚合物來進行，(ii)藉由在低於最終聚合物熔點之溫度中進行熔融態聚合而沈澱或結晶化及固化聚合物，或者(iii)把核化劑(nucleating agent)（例如滑石、黏土和氧化鈦）添加到聚合物。

在步驟(3)中，聚合物如同預期進一步遭到固相聚合作用。程序中乙交酯在熔融態中遭到開環聚合，並且產品皆為固態、受到固相聚合作用以及接著的熱混練，其對增加熔融黏度之維持力是有效的。雖然任何細節的理由尚未被澄清，一個可能的解釋可能是固相聚合作用具有一種效應使聚合物之聚合度曲線(polymerization degree profile)狹窄。固相聚合作用在聚合物維持為固態之溫度中進行。固相聚合溫度範圍通常為 120°C 到小於 220°C 之間，且較佳的是在 140°C 到 200°C 間，且固相聚合時間範圍通常在0.1到20小時之間，而且較佳的是在1到15小時會更



五、發明說明 (22)

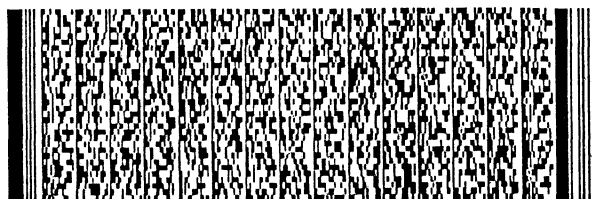
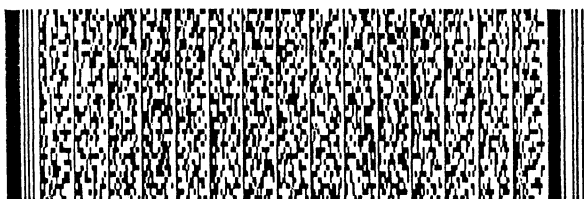
好。

在前述步驟(4)中，是應用熱量對固態聚合物熱混練。藉由對由開環聚合所獲得之聚合物熱混練，當任何聚合物黃色指數之增加被抑制時增加熔融安定性是可能的。熱混練可藉由任何適當方法進行；然而，較佳的是使用滾輪、混練器、擠壓器等等。確保有效率混練之雙軸混練器或擠壓器為特別好。雖然依照預期之目標，本發明之目的可藉由進行二或更多次混練而被達成。

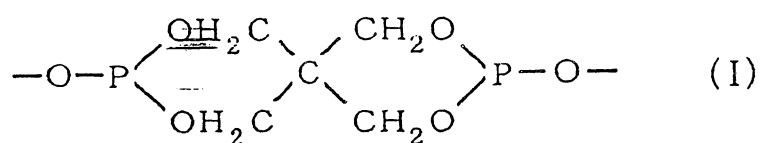
混練條件應該較佳的是被設定以使樹脂溫度較佳的是在220℃到250℃之範圍間，且更好的是在225℃到245℃。當樹脂溫度在混練期間太低時，充分之混練是無法達成的，其結果使得任何熔融安定性之增加都難以達成。太高之樹脂溫度使聚合物容易著色。在熱混練步驟中，熱安定劑可被加諸聚合物。

作為熱安定劑，重金屬去活化劑是較佳的，具有異戊四醇(pentaerythritol)基本結構之磷酸鹽、具有至少一個羥基團(hydroxyl group)和至少一個長鏈烷基酯團(long-chain alkyl ester group)之磷化合物、金屬碳酸鹽等等。這些化合物可被單獨使用或任意結合使用。

其被發現許多磷化合物，例如亞磷酸抗氧化劑，確實顯現出抑制聚羥基乙酸熔融安定性之效應。在另一方面，藉由以下分子式(I)所代表之具有異戊四醇(pentaerythritol)基本結構之磷酸鹽：

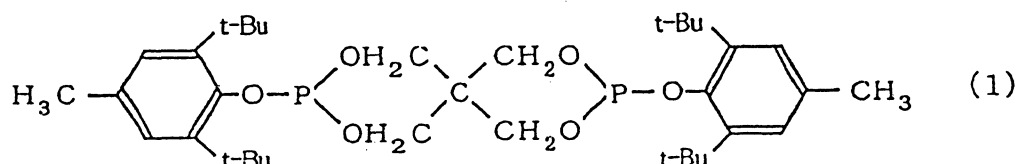


五、發明說明 (23)

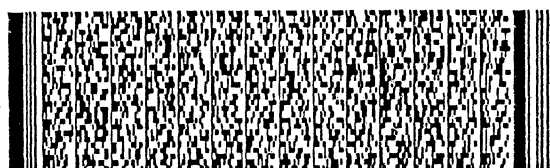
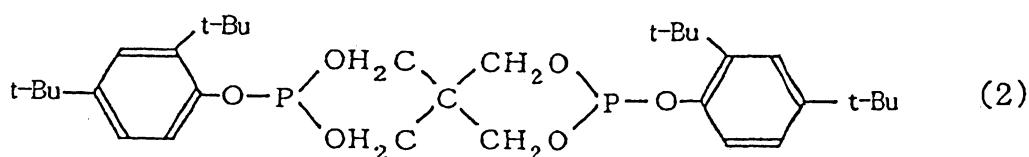


顯出特別增進聚羥基乙酸熔融安定性之效應。

具有異戊四醇基本結構磷酸鹽之特別實例，包含藉由以下分子式(1)所代表之環狀新戊烷四烯雙(2,6-二-三級-丁基-4-甲苯基)亞磷酸鹽[neopentanetetraylbis(2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenyl)phosphite]：

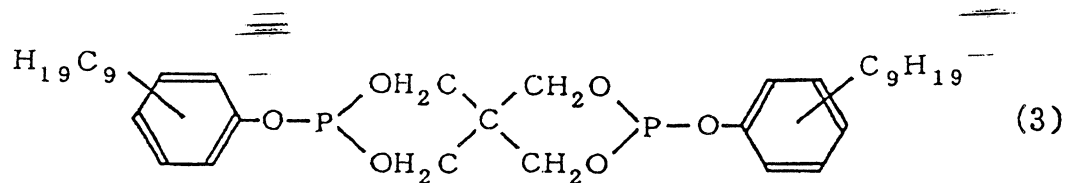


藉由以下分子式(2)所代表之環狀新戊烷四烯雙(2,6-二-三級-丁基)-亞磷酸鹽[neopentanetetraylbis(2,6-di-tert-butylphenyl)phosphite]：

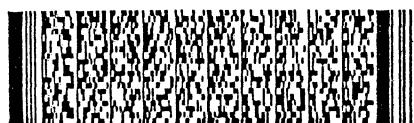
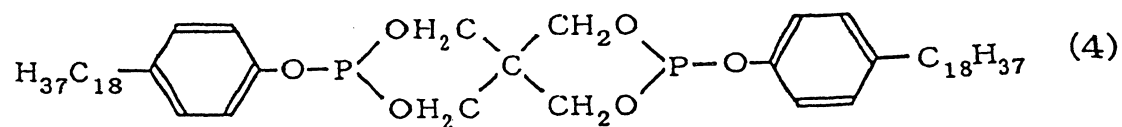


五、發明說明 (24)

藉由以下分子式(3)所代表之亞磷酸抗氧化劑：



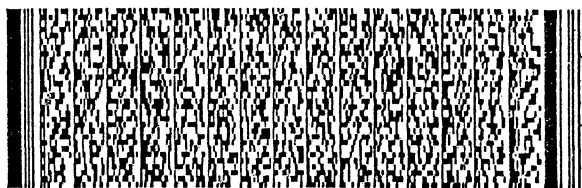
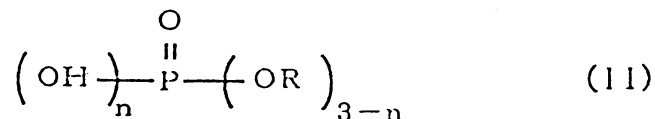
以及藉由以下分子式(4)所代表之亞磷酸抗氧化劑：



五、發明說明 (25)

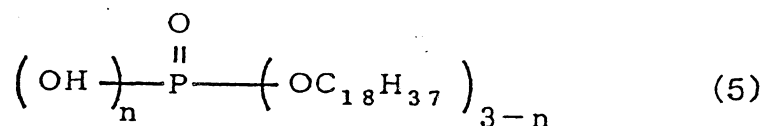
在這些當中，藉由分子式(I)所代表之環狀新戊烷四烯雙(2,6-二-三度-丁基-4-甲基)亞磷酸鹽 [neopentane-tetraylbis (2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenyl) phosphite] 係為特別較好的，因其在對聚羥基乙酸加熱甚至藉著小數量添加時，具有一種效應顯著提高當重量損耗3%之溫度。

在磷化合物當中，較佳的是藉由分子式(II)所代表之具有至少一個羥基團和至少一個長鏈烷基酯團的磷化合物：



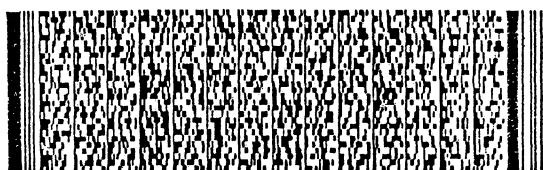
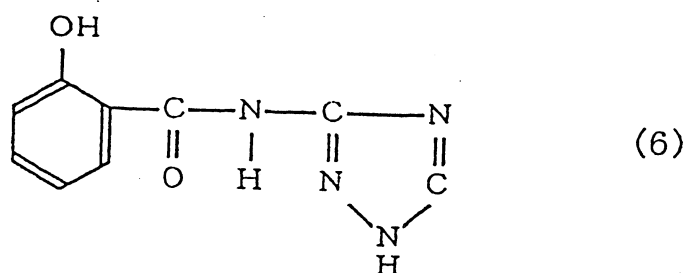
五、發明說明 (26)

長鏈烷基中碳原子數量範圍在8到24之間會更好。此磷化合物之特殊範例包含藉由分子式(5)所代表之單或雙十八烯酸磷酸鹽(mono- or di-stearyl acid phosphate)：



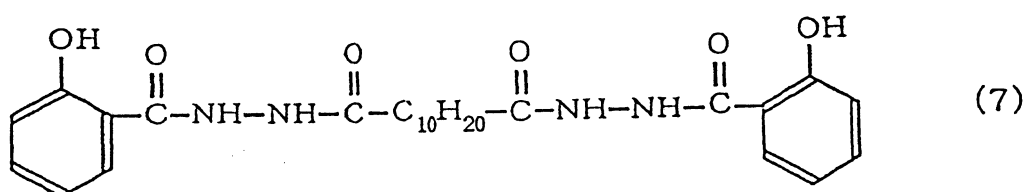
n=1 or 2

重金屬去活化劑之範例包含藉由分子式(6)所代表之2-羥基-N-1H-1,2,4-三氮雜茂-3-yl-苯(甲)醯胺(2-hydroxy-N-1H-1,2,4-triazol-3-yl-benzamide)：



五、發明說明 (27)

以及藉由分子式(7)所代表之雙〔2-(2-羥苯)聯氨〕
(bis[2-(2-hydroxybenzoyl)hydrazin]12 烷醯二酸
(dodecanedi acid) :

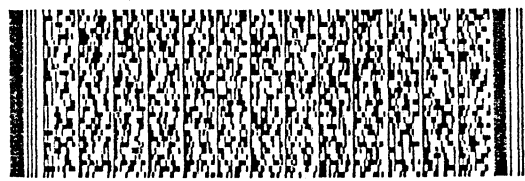
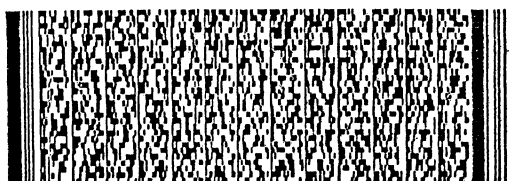


金屬碳酸鹽之範例包含碳酸鈣和碳酸鋇。

這些混入熱穩定劑之比例從聚羥基乙酸之結晶重量來說，每100部分一般為0.001到5部分，0.003到3部分為較佳，更佳是0.005到1部分。甚至添加非常少數量之熱穩定劑更佳地具有增加熔融安定性之效應。如果混入熱穩定劑之數量太大，其效應飽和，或者有可能生成聚羥基乙酸成分之透明度會被減弱。

熱混練時間通常範圍在1到20分鐘，較佳的是3到15分鐘，而更好是5到10分鐘。一太短之混練時間造成對熔融安定性增進之貢獻減小，反之太長時間使聚合物容易著色。

在熱混練完成後，較佳的是以彈丸形式收集聚羥基乙



五、發明說明 (28)

酸，此乃因為熔鑄期間之粉末性質，在擠壓後並無改變。較佳的彈丸形狀已於前面解釋過。

藉由經前述步驟(1)到(4)製造聚羥基乙酸，獲得在熔融安定性方面增加之聚羥基乙酸是可能的，其具有(I)至少40%之熔融黏度維持力，其係藉由在250℃下60分鐘後測量之黏度(η_{60})，和於250℃下預加熱5分鐘後測量之黏度(η_0)，之比例($\eta_{60}/\eta_0 \times 100$)所定義，及/或(II)使用把聚羥基乙酸加壓成型和結晶化獲得之薄片所測量之上限為40之黃色指數。

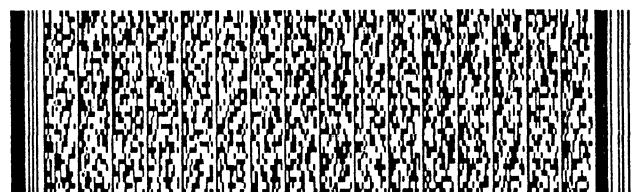
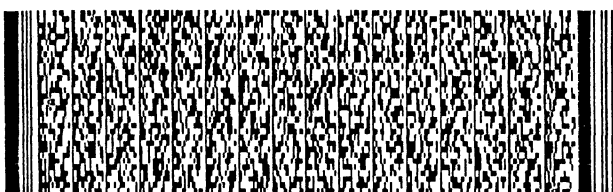
根據上述製造方法，為了獲得(III)一種設計好的聚羥基乙酸，其當於流速10ml/min. (每分鐘10ml)之氮氣流下從50℃以2℃/min.之昇溫速率加熱時，重量減少是在50℃時的1%之溫度為200℃或更高，(IV)一種聚羥基乙酸，其在240℃之溫度和122/sec之切變率所測量之熔融黏度範圍在10到100,000 Pa·s之間，以及(V)一種聚羥基乙酸，其具有範圍在1.0到2.5間之分子量分佈，其藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(M_w/M_n)所表示。

範例

本發明現參照發明及對照範例作一較具體解釋。以下所提及之物理性質等等係測量如下。

(1) 重量-平均分子量和分子量分佈

使用凝膠滲透色層分析法(GPC: gel permeation chromatography))分析器，重量-平均分子量(M_w)和分子



五、發明說明 (29)

量分佈(Mw/Mn)在下列之條件下被測量。

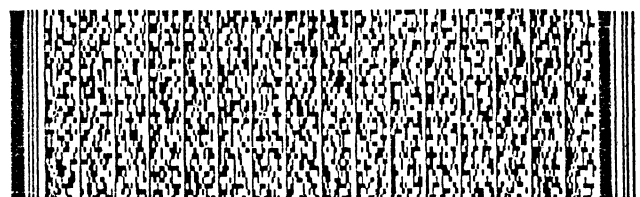
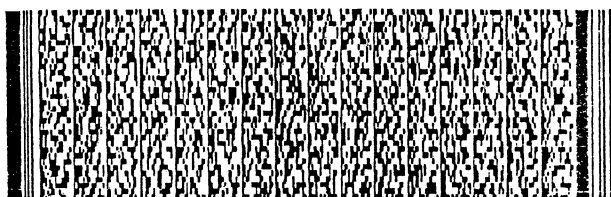
三氟醋酸鈉 (Kanto Chemical Industries, Ltd. 之產品) 被添加並被溶解在六氟異丙醇 (由Central Glass Co., Ltd. 所製造並蒸餾來使用) 以製備一5mM之三氟醋酸鈉溶劑(A)。

溶劑(A)在40℃以1ml/min.之流速流經一圓柱(HFIP-LG+HFIP-806M×2, SHODEX所製造), 和聚甲基甲基丙烯酸酯其具有五種已知分子量827,000、101,000、34,000、10,000及2,000 (產品由POLYMER LABORATORIES Ltd. 製造) 各10mg, 以製備10ml之溶液。在各溶液之中, 100 μl 流經圓柱(column)以測出折射指數, 從而發現偵測尖峰時間(detection peak time)。標繪五種標準樣本之偵測尖峰時間和分子量分佈以製作分子量之刻度曲線(calibration curves)。

然後, 溶液(A)添加到10mg之各種樣本以製備10ml之溶液。在溶液中, 100 μl 流經圓柱(column)以從生成溶出曲線(resulting elution curve)發現重量-平均分子量(Mw)、數量-平均分子量(Mn)和分子量分佈(Mw/Mn)。為了計算, 使用由Shimadzu公司製造之C-R4AGPC程式Ver1.2。

(2) 熔融黏度

夾在鋁片中之10公克聚羧基羧酸放置在預加熱到240℃之壓縮機上。在30秒預加熱之後, 此酸被以5Mpa加壓15秒, 之後其被快速冷卻製成薄片。如此獲得之無定形薄片被在爐中以150℃加熱30分鐘以求結晶化。所獲得之



五、發明說明 (30)

結晶化薄片被切成寬度5mm、長度50到70mm之矩形片，以製作一熔融黏度測量樣本。熔融黏度測量樣本之重量為7公克。把此樣本在放入具有由Toyo Seiki Co., Ltd. 所製造之Capirograph 3C，且內徑為9.55mm之圓筒，圓筒設定在240℃。然後，將樣本預加熱5分鐘，之後樹脂在內徑為1mm 和長度為10mm之印模被擠壓出，其切變率為122/秒，而樣本之熔融黏度(Pa·s)被從其後之壓變發現。

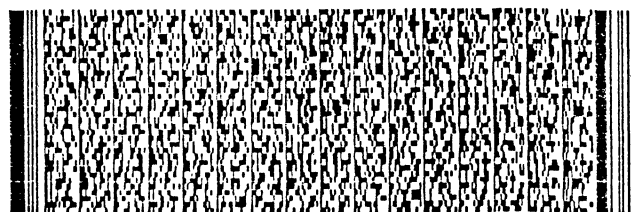
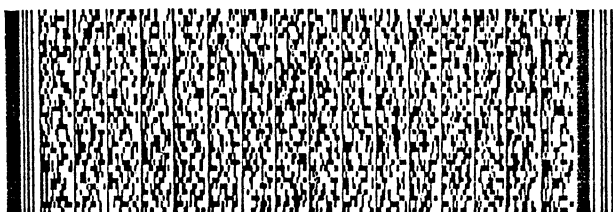
(3) 黃色指數(YI)

夾在鋁片中之10公克聚羥基羧酸放置在預加熱到240℃之壓縮機上。在30秒預加熱之後，此酸被以5Mpa加壓15秒，之後其被快速冷卻製成薄片。如此獲得之非結晶薄片被在一爐中以150℃加熱30分鐘以求結晶化。使用由Tokyo Denshoku股份有限公司製造之顏色分析器TC1800MKII，決定結晶薄片之黃色指數(YI)。在觀察範圍2°條件下所獲得之三測量值、標準亮度C、和反射光測量值以計算其定義聚羥基羧酸之黃色指數平均值。

(4) 土壤中之可分解力

在240℃加熱和加壓30秒後，聚羥基羧酸被快速地冷卻製成薄片。此薄片被埋在位於日本福島縣磐城市(the city of Iwaki, Fukushima Prefecture)一私人房屋之馬鈴薯田深15cm。更特別地，此薄片被水平放置於以不重疊之方式在地面挖15cm深洞中，並覆蓋泥土。在規定時間過後，細心地除去土壤以根據下列之尺度檢查薄片形狀。

A：薄片被維持在良好形狀。



五、發明說明 (31)

B：薄片部分分解。

C：薄片分解。

(5) 熔融黏度之維持力

在氮氣流中使用由Rrheometrics公司製造之RSDII，2公克聚羥基乙酸放在開口1.5mm長、直徑1/2英吋之平行平板之間。在250℃預加熱5分鐘後，聚羥基乙酸之初始黏度(η_0 ; Pa·s)被在角速度10rad/s中測量。在250℃中維持60分鐘後，在另一方面，其聚羥基乙酸之黏度(η_{60} ; Pa·s)被在角速度10rad/s中測量。熔融黏度之維持力被從以下之公式所計算：熔融黏度維持力(%) = $[(\eta_{60}) / (\eta_0)] \times 100$

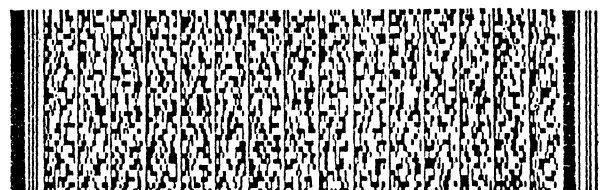
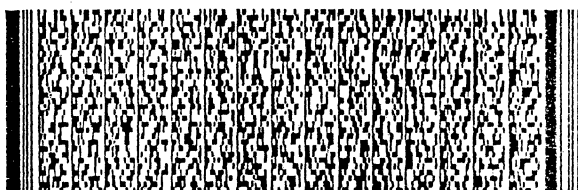
(6) 百分比之重量損耗

在氮氣中使用由Metler公司所製造之TG50，其中氮氣流流速平均為10ml/min.，聚羥基乙酸被從50℃以昇溫速率2℃/min.加熱，以測量重量之損失百分比。顯示了聚羥基乙酸50℃時重量(W_{50})損失之1%之溫度被精確地讀取。此中本溫度被用以定義其中聚羥基乙酸之重量損失變為50℃時的1%之溫度。

(7) 模鑄成型能力

聚羥基乙酸被放進具有一內徑為20mm圓筒之非軸向擠壓器，一寬200mm之T-模被固定在其上，在其中聚羥基乙酸被熱擠壓成薄片形狀。然後，薄片被捲在冷卻滾輪以求薄片模鑄成型。模鑄成型能力被在以下評判標準中評鑑：

A：超過一長段時間，穩定擠壓模鑄成型為可實行



五、發明說明 (32)

的，以及模鑄成型之薄片為透明或本質上無色的。

B：穩定擠壓模鑄成型為可實行的；然而，模鑄成型之薄片表現出褐色。

C：擠壓扭矩之變化在薄片擠壓模鑄成型期間被觀察，並且在薄片上也有被擠壓之破壞；穩定擠壓有其困難。

第1例

100公克乙交酯、5mg四氯化錫和50mg月桂醇(lauryl alcohol)放進一玻璃試管在300℃進行3小時之聚合作用。在聚合作用之後，一額外之12小時聚合作用在160℃進行。在額外聚合作用之後，生成聚合物被冷卻、然後收集、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。隨即，在30℃真空乾燥產生聚合物產品。所獲得聚羥基乙酸之性質和土壤分解能力試驗之結果在一起表示於第1表中。

第2例

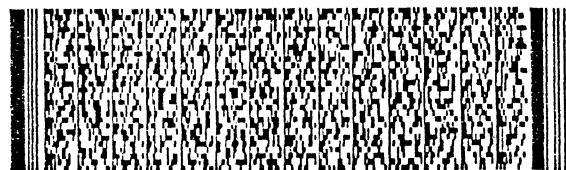
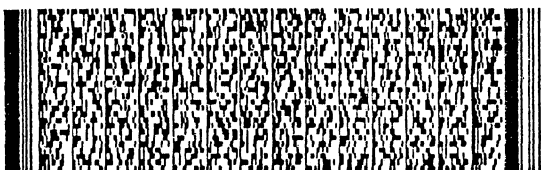
聚羥基乙酸被如同第1例除了月桂醇數量改為40mg所製作。生成物表示在第1表中。

第3例

聚羥基乙酸被如同第1例除了月桂醇數量改為5mg所製作。生成物表示在第1表中。

對照第1例

聚羥基乙酸被如同第1例除了無額外之聚合作用進行所製作。生成物表示在第1表中。

對照第2例

五、發明說明 (33)

聚羥基乙酸被如同第3例除了無額外之聚合作用進行而被製作。生成物表示在第1表中。

對照第3例

100公克乙交酯、5mg四氯化錫和5mg月桂醇被放入一玻璃試管在240℃進行2小時之聚合作用。在聚合作用之後，生成聚合物被冷卻，然後收集、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。隨即，在30℃真空乾燥產生聚合物產品。所獲得之聚羥基乙酸其性質和土壤分解能力試驗之結果一起表示在第1表中。



五、發明說明 (34)

第 1 表

	—乙交酯開環聚合作用		熔融黏度
	條件 溫度/時間 (°C/h)	額外聚合作用 溫度/時間 (°C/h)	Pa · s (240°C, 122/s)
第1例	200°C/3h	160°C/12h	280
第2例	200°C/3h	160°C/12h	460
第3例	200°C/3h	160°C/12h	2,150
對照第1例	200°C/3h	—	320
對照第2例	200°C/3h	—	2,200
對照第3例	200°C/3h	—	2,300

第 1 表 (接續)

	Mw	Mw/Mn	YI	土壤分解能力試驗			
				經過	2週	4週	8週
第1例	110,000	1.9	17		B	C	C
第2例	135,000	2.1	18		A	B	C
第3例	238,000	1.7	16		A	A	C
對照第1例	117,000	2.8	15		C	C	C
對照第2例	245,000	4.2	17		C	C	C
對照第3例	248,000	2.1	66		A	A	C

Mw : 重量-平均分子量

Mw/Mn : 分子量分佈

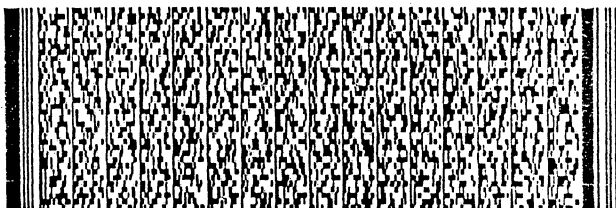
YI : 黃色指數

五、發明說明 (35)

如同從第1表之結果所示，具有一寬分子量分佈之聚合物樣本（對照第1到3例）展現了在和其重量-平均分子量數值無關之土壤分解能力試驗之過早分解。藉由比對，具有一尖銳分子量分佈之聚合物樣本（發明第1到3例）非但在土壤中之過早分解方面減少，而且藉由其重量-平均分子量之調節使其生物分解速率可受控制。

第4例

100公克乙交酯和4mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride · 2H₂O)被放入一玻璃試管，其中在200℃攪拌1小時，而然後立放3小時以進行開環聚合。在聚合作用完成後，生成聚合物被冷卻，然後取出、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。聚合物在30℃真空乾燥以收集聚合物。



五、發明說明 (36)

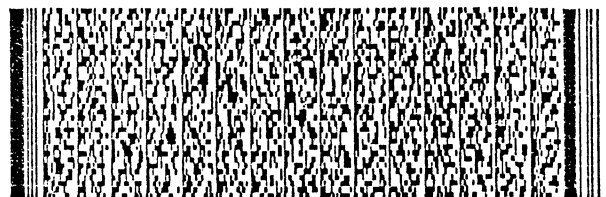
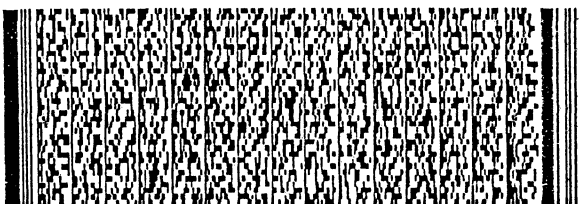
然後，放入由Toyo Seiki公司製造之Labo Plastomill，其預設為230℃，並被熔融，以及混練10分鐘。

從此所獲得之聚羥基乙酸被發現具有59%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)27.2、其中重量損失百分比為1%之溫度為225℃、重量-平均分子量(Mw)245,000、分子量分佈(Mw/Mn)2.1，且熔融黏度500Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為透明而且本質上是無色的。甚至在從擠壓開始6小時過後，穩定模鑄成型是可實行的。其結果列表於第2表。

第5例

由Toyo Seiki公司製造，有一5mm孔模之LT-20，在15rpm（轉速）且預設溫度在200到240℃（樹脂溫度：240℃）中使用。乙交酯和向其添加之300ppm四氯化錫·五結晶水(tin tetrachloride·5H₂O)為了開環聚合而被從漏斗放入裝置。流出模之長串被熱截切以獲得長6mm及厚3mm之彈丸。被染色之彈丸被從漏斗放入裝置以測量時間週期（停留時間）直到染色樹脂被蒸餾出。停留時間被發現為7分鐘。更甚者，所獲得聚合物被放入由Toyo Seiki公司製造之Labo Plastomill，其預設為230℃而被熔融，以及混練15分鐘。



五、發明說明 (37)

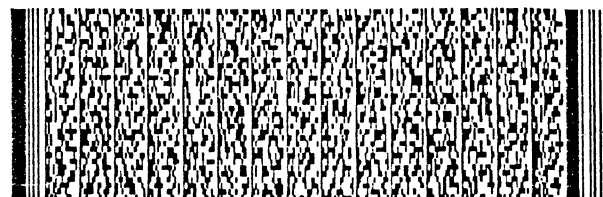
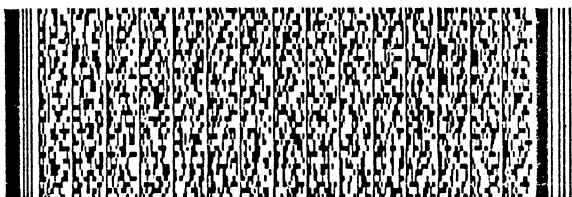
從而獲得之聚羥基乙酸被發現具有41%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)16.5、其中重量損失百分比為1%之溫度為220℃、重量-平均分子量(Mw)120,000、分子量分佈(Mw/Mn)2.2以及熔融黏度300Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為透明且本質上是無色的。甚至在從擠壓開始6小時過後，穩定模鑄成型是可實行的。結果列表於第2表。

第6例

100公克乙交酯和4mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride·2H₂O)被放入一玻璃試管在180℃中進行2小時開環聚合。在反應完成後，生成聚合物被固化。固態聚合物被直立在160℃中進行10小時之額外固相聚合作用。在聚合作用完成後，聚合物被冷卻，然後取出、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。聚合物在30℃真空乾燥，以收集聚合物。然後，放入由Toyo Seiki公司製造之Labo Plastomill其預設為230℃並被熔融，以及混練10分鐘。如此所獲得之聚羥基乙酸被發現具有65%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)15.8、其中重量損失百分比為1%之溫度為231℃、重量-平均分子量(Mw)290,000、分子量分佈(Mw/Mn)1.8，且熔融黏度800Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內



五、發明說明 (38)

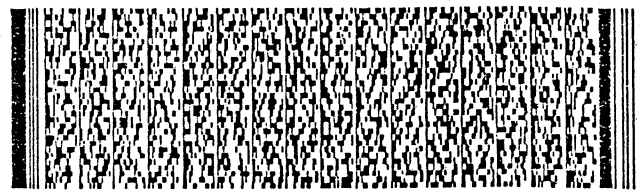
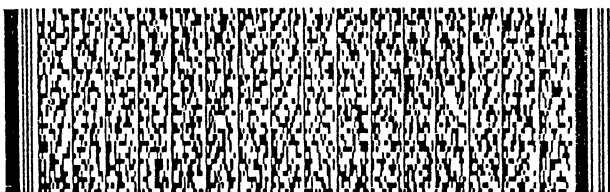
徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為透明而且本質上是無色的。甚至在從擠壓開始6小時過後，穩定模鑄成型是可實行的。結果列表於第2表。

第7例

100公克乙交酯和5mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride · 2H₂O)被放入一玻璃試管在180℃中進行4小時開環聚合。在反應完成後，生成聚合物被固化。聚合物被冷卻，然後取出、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。聚合物在30℃真空乾燥以收集聚合物。所獲得之聚合物被經由Toyo Seiki公司所製造有一5mm孔模之LT-20在30rpm (轉速)且預設溫度在200到240℃(樹脂溫度:240℃)中擠壓。流出模之長串被熱截切以獲得長6mm及厚3mm之彈丸。被染色之彈丸被從漏斗放入裝置以測量時間週期(停留時間)直到染色樹脂被蒸餾出。停留時間發現為5.5分鐘。

從而獲得之聚羥基乙酸被發現具有61%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)10.2、其中重量損失百分比為1%之溫度為230℃、重量-平均分子量(Mw)260,000、分子量分佈(Mw/Mn)1.9以及熔融黏度780Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以



五、發明說明 (39)

製成薄片。所獲得薄片為透明而且本質上是無色的。甚至在從擠壓開始12小時過後，穩定模鑄成型是可實行的。結果列表於第2表。

第8例

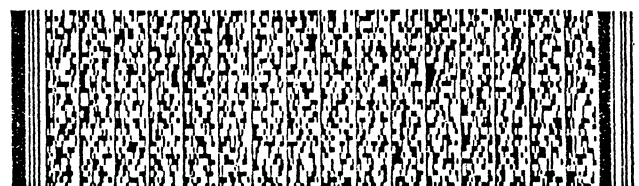
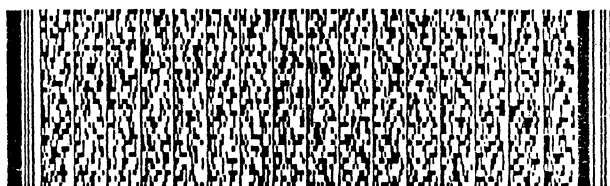
接著第7例，100公克乙交酯和5mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride · 2H₂O)被裝入一玻璃試管在180℃中進行4小時開環聚合。收集聚羥基乙酸依重量分為100部分和依重量為0.03部分之熱穩定劑一起混合，也就是，由前述分子式(4)所描繪之亞磷酸抗氧化劑（藉由Asahi Denka Kogyo Co., Ltd. 所製造之PEP-8）以獲得一種混合物，然後投入擠壓器LT-20以製作彈丸當其在第7例。其結果列表於第2表。

第9例

100公克乙交酯和3mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride · 2H₂O)被放入一玻璃試管在170℃中進行24小時開環聚合。在聚合作用完成後，聚合物被冷卻，然後取出、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。然後，放入由Toyo Seiki公司所製造之Labo Plastomill，其預設為230℃並被熔融，以及混練10分鐘。

從而獲得之聚羥基乙酸被發現具有60%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)13.4、其中重量損失百分比為1%之溫度為229℃、重量-平均分子量(Mw)239,000、分子量分佈(Mw/Mn)2.2，且熔融黏度為770Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內



五、發明說明 (40)

徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為透明而且本質上是無色的。甚至在從擠壓開始6小時過後，穩定模鑄成型是可實行的。結果列表於第2表。

對照第4例

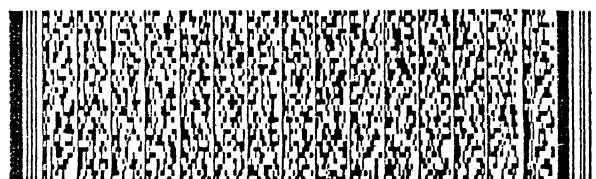
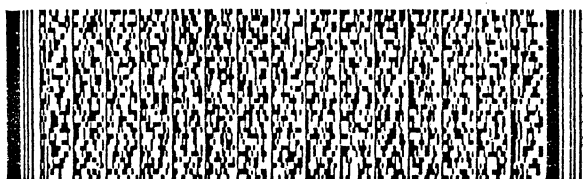
100公克乙交酯和5mg二氯化錫·二結晶水(tin dichloride · 2H₂O)被放入具有槳狀葉片之反應器，其中在230℃將其攪拌2小時以進行開環聚合。在反應完成之後，聚合物被切削取出並以丙酮清洗。然後，聚合物在30℃真空乾燥，以收集聚合物。

從而獲得之聚羥基乙酸被發現具有42%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)67.8、其中重量損失百分比為1%之溫度為230℃、重量-平均分子量(Mw)250,000、分子量分佈(Mw/Mn)2.2且熔融黏度750Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為褐色。雖然穩定的擠壓模鑄是可實行的，但聚合物之色調並不令人滿意。結果列表於第2表。

對照第5例

100公克乙交酯和5mg二氯化錫·二結晶水(dichloride · 2H₂O)被放入一玻璃試管其中，在180℃直立



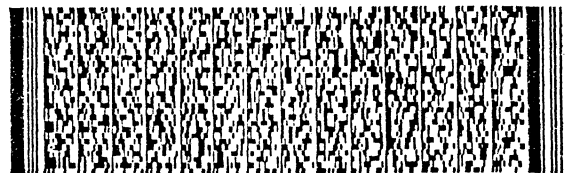
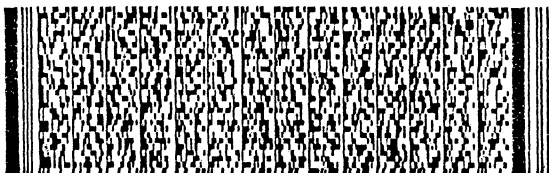
五、發明說明 (41)

4 小時以進行開環聚合。在聚合作用完成後，生成聚合物被固化。聚合物被冷卻，然後取出、然後研磨成粉末而然後以丙酮清洗。然後，聚合物在30℃真空乾燥以收集聚合物。

從此所獲得之聚羥基乙酸被發現具有21%之熔融黏度維持力、結晶薄片之黃色指數(YI)10.1、其中重量損失百分比為1%之溫度為90℃、重量-平均分子量(Mw)

250,000、分子量分佈(Mw/Mn)2.7，且熔融黏度970Pa·s。

由同樣方法獲得之10kg聚羥基乙酸被放入具有20mm內徑圓筒之非軸向擠壓器，其上固定一寬200mm之T-模。經由擠壓器，聚合物被擠壓成薄片形狀，其被捲在冷卻滾輪以製成薄片。所獲得薄片為透明而且本質上是無色的。然而，擠壓扭矩之變化和被擠壓之薄片中之密集破壞被一起觀察；任何穩定模鑄成型為不可行的。也有大量易揮發之化合物在擠壓伴隨易揮發化合物之沈澱期間，產生於滾輪上。結果列表於第2表。



五、發明說明 (42)

第2表
聚羥基乙酸性質

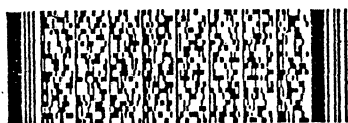
	熔融黏度 Pa · s(240°C, 122/s)	重量-平均分子量 (Mw)	分子量分佈 (Mw/Mn)
第4例	500	245,000	2.1
第5例	300	120,000	2.2
第6例	800	290,000	1.8
第7例	780	260,000	1.9
第8例	800	260,000	1.9
第9例	770	239,000	2.2
對照第4例	750	250,000	2.2
對照第5例	970	250,000	2.7

第2表 (接續)

	熔融黏度之維持力 (%)	YI	其中重量損失百分 比為1%之溫度 (°C)
第4例	59	27.2	225
第5例	41	16.5	220
第6例	65	15.8	231
第7例	61	10.2	230
第8例	82	9.5	233
第9例	60	13.4	229
對照第4例	42	67.8	230
對照第5例	21	10.1	190

第2表 (接續)

	土壤分解能力試驗			模鑄成型能力
經過	2週	4週	8週	
第4例	A	B	C	A
第5例	B	C	C	A
第6例	A	A	C	A
第7例	A	A	C	A
第8例	A	A	A	A
第9例	A	A	C	A
對照第4例	B	C	C	B
對照第5例	C	C	C	C



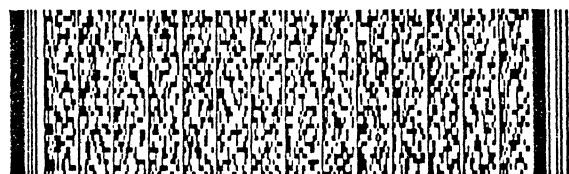
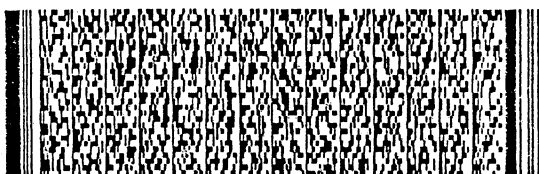
五、發明說明 (43)

如同第2表之結果所見，目前具有熔融安定性之聚羥基乙酸（發明第4到7例）具有熔融黏度之高維持力和低黃色指數(YI)並且相當改進了模鑄成型能力，其可藉由穩定方式獲得透明、本質上為無色的薄片。目前具有熔融安定性之聚羥基乙酸（發明第4到7例）藉由調節其重量-平均分子量和分子量分佈使其在生物分解性方面也可被控制。

相對地，在開環聚合後未被混練之聚羥基乙酸也具有一高黃色指數(YI)，甚至當聚合反應在此類條件下進行時，其為對於一窄分子量分佈(low Mw/Mn)（對照第4例）和取得褐色熔鑄物品之結果一起產生之條件。同樣地，在開環聚合後未被混練之聚羥基乙酸具有一熔融黏度非常低之維持力以及其重量損失為1%之溫度下降，並且同樣地缺少熔融安定性和熔鑄能力，甚至當聚合反應在使黃色指數(YI)降低（對照第5例）之此類條件下進行。更甚者，對照第2例之聚羥基乙酸在控制生物分解性之等級中有其困難。

工業上之應用性

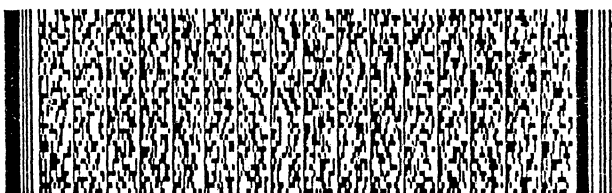
根據本發明，提供一種在生物分解速率方面受控制並



五、發明說明 (44)

在著色方面被減少之聚羥基羧酸。根據本發明，也提供一種確保其熔鑄物品既無過早強度降低，也無過早外型維持惡化之均勻性質。根據本發明，更進一步提供一種具有良好熔融安定性之較不易著色聚羥基乙酸和其製造方法。特別來說，根據本發明之具有熔融安定性之聚羥基乙酸具有生物分解性並增進氣柵性質、熱阻抗、模鑄成型能力、機械強度等等。

本發明之聚羥基羧酸對各種模鑄成型或其他方式形成之物品例如薄片、底片或纖維（如多層底片或容器）等等很有用處。本發明之聚羥基羧酸，因其能控制生物分解速率，可輕易地適用於各應用範疇之預期用途。



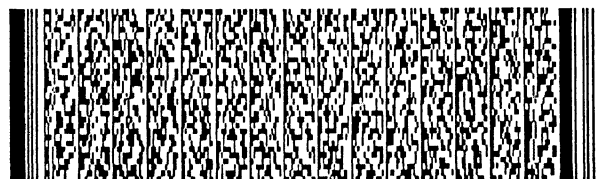
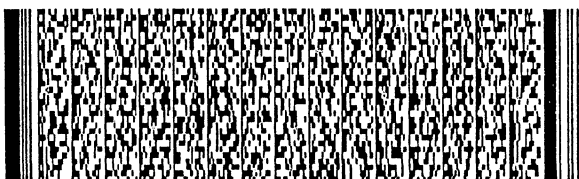
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明名稱：聚羥基羧酸及其製造方法)

提供在生物分解速率方面受控制之聚羥基羧酸 (polyhydroxycarboxylic acid)，並且給予模鑄成型 (molded) 或其他方法所形成之物品具備既非過早強度減少也非外形保存惡化之均勻特性，以及其製造方法；聚羥基羧酸藉由環酯 (cyclic esters) 之開環聚合 (ring-opening polymerization) 所獲得；聚羥基羧酸具有一範圍介於 10,000 到 1,000,000 之重量-平均分子量 (M_w)、一範圍介於 1.0 到 2.5 之藉由重量-平均分子量 (weight-average molecular weight)-比-數量-平均分子量 (number-average molecular weight) 之比 (M_w/M_n) 所代表之分子量分佈以及黃色指數 (YI) 40 或更低，和一精確控制之生物分解速率。

五、英文發明摘要 (發明名稱：)

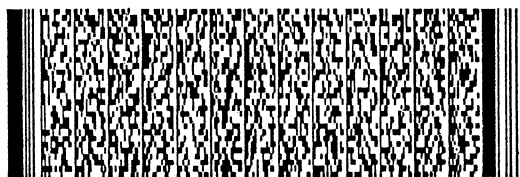
Polyhydroxycarboxylic acids are provided, which are controlled in terms of the rate of biodegradability, and give molded or otherwise formed articles that are of uniform quality with neither premature strength drop nor premature deterioration of retention of outside shape, and their production process is provided as well. The polyhydroxycarboxylic acids are obtained by ring-



四、中文發明摘要 (發明名稱：聚羥基羧酸及其製造方法)

五、英文發明摘要 (發明名稱：)

opening polymerization of cyclic esters. The polyhydroxycarboxylic acids have a weight-average molecular weight (M_w) in the range of 10,000 to 1,000,000, a molecular weight distribution in the range of 1.0 to 2.5 as represented by the weight-average molecular weight-to-number-average molecular weight ratio (M_w/M_n) and a yellowness index (YI) of 40 or less, and have a precisely



四、中文發明摘要 (發明名稱：聚羥基羧酸及其製造方法)

五、英文發明摘要 (發明名稱：)

controlled ratio of biodegradability.



六、指定代表圖

六、申請專利範圍

1. 一種藉由環酯之開環聚合所獲得之聚羥基羧酸，而該環酯具有：

(a) 一範圍在10,000到1,000,000之重量-平均分子量(Mw)。

(b) 一範圍在1.0到2.5之藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(Mw/Mn)所代表之分子量分佈，以及

(c) 一使用藉由將聚羥基羧酸加壓成型和結晶化所獲得薄片所測量所得之黃色指數(YI)其上限為40，以及

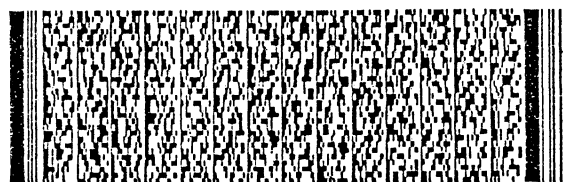
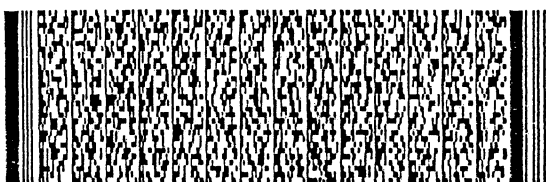
(d) 一熔融黏度，在溫度為240℃，切變率為122/秒時所測量者，為10~100,000Pa·s。

2. 根據申請專利範圍第1項之聚羥基羧酸，其為藉由乙交酯之開環聚合所獲得之聚羥基乙酸。

3. 如申請專利範圍第1項之聚羥基羧酸，其具有(d)至少40%之熔融黏度維持力，該熔融維持力係藉由聚羥基羧酸在保存60分鐘後於250℃下測量之黏度(η_{60})，和聚羥基羧酸在250℃下預加熱5分鐘後測量之初始黏度(η_0)之比例所定義(η_{60}/η_0) $\times 100$ 。

4. 如申請專利範圍第1項之聚羥基羧酸，其中(e)當聚羥基羧酸從50℃以2℃/min.之昇溫速率在一流速為10ml/min.之氮氣流內加熱時，其中重量損失百分比為在50℃時之1%之溫度為200℃或更高。

5. 一種藉由乙交酯之開環聚合所獲得之具有熔融安定性之聚羥基乙酸，其具有：



六、申請專利範圍

(I) 至少40%之熔融黏度維持力，該熔融維持力係藉由聚羥基羧酸其在保存60分鐘後250℃下測量之黏度(η_{60})，和聚羥基羧酸其在250℃下預加熱5分鐘後測量之初始黏度(η_0)之比例所定義(η_{60}/η_0) $\times 100$ ，

(II) 使用藉由將聚羥基羧酸加壓成型和結晶化所獲得薄片之黃色指數(YI)測量指數為40或較低，

(III) 當聚羥基乙酸從50℃以昇溫速率2℃/min. 在一流速為10ml/min. 之氮氣流中加熱，其中重量損失百分比為在50℃時之1%之溫度為200℃或更高，

(IV) 在溫度240℃和122/秒之切變率所測量之熔融黏度為10到100,000Pa·s，以及

藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(M_w/M_n)所代表之重量-平均分子量(M_w)與分子量分佈分別為10,000到1,000,000與1.0到2.5之間。

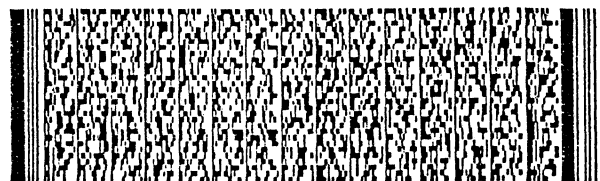
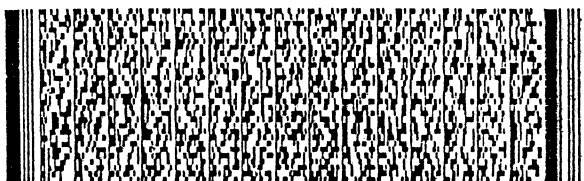
6. 一種長度在1到10mm和厚度在1到10mm之彈丸，其為根據申請專利範圍第5項之聚羥基乙酸所形成。

7. 一種聚羥基羧酸之製造方法，包含一在120到250℃進行3分鐘到50小時之環酯開環聚合，以及一在溫度比開環聚合低10到50℃中進行1到50小時之額外聚合作用，

其中聚羥基羧酸乃被製造，而其具有：

(a) 範圍在10,000到1,000,000之重量-平均分子量(M_w)，

(b) 以重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(M_w/M_n)所代表之範圍在1.0到2.5之分子量分佈，以及



六、申請專利範圍

(c) 使用藉由將聚羥基羧酸加壓成型和結晶化所得之薄片測量所得之黃色指數指數上限為40。

8. 一種製造具有熔融安定性之聚羥基乙酸之方法，其包含下列步驟：

(1) 使乙交酯在不超過225℃的溫度，以熔融態被開環聚合，

(2) 將聚合物產品從熔融態轉變為固態，

(3) 使聚合物產品如所需要地遭受固相聚合，以及

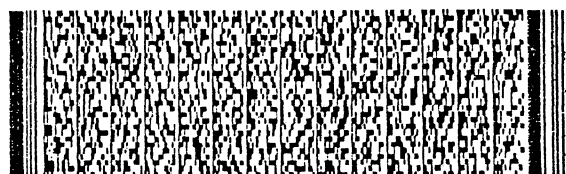
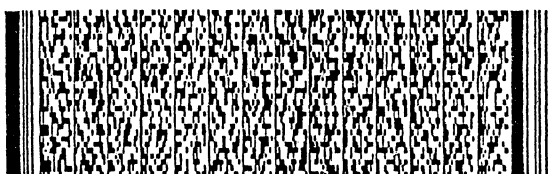
(4) 在220℃到250℃的溫度間，應用熱量對該固態聚合物產品熱混練。

9. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中在步驟(4)之熱混練在1到20分鐘之時間範圍進行。

10. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中在步驟(4)之熱混練使用滾輪進行。

11. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中一聚羥基乙酸乃被製造，而其具有：(I) 至少40%之熔融黏度維持力，該熔融維持力係藉由聚羥基羧酸在保存60分鐘後，於250℃下測量之黏度(η_{60})，和聚羥基羧酸在250℃下預加熱5分鐘後測量之初始黏度(η_0)之比例所定義(η_{60}/η_0) $\times$ 100。

12. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中一聚羥基乙酸乃被製造，而其具有(II) 使用藉由將聚羥基羧酸加壓成型和結晶化所獲得之薄片測量指數為40或較低之黃色指數(YI)。

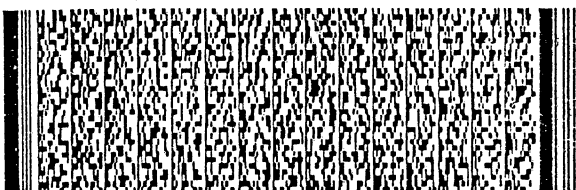


六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中一聚羥基乙酸乃被製造，而其具有(III)當聚羥基乙酸從50℃以昇溫速率2℃/min. 在一流速為10ml/min. 之氮氣流中加熱，其重量減少變為在1%之溫度為200℃或更高。

14. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中一聚羥基乙酸乃被製造，而其具有(IV)當在溫度240℃和122/秒之切變率所測量時，其熔融黏度為10到100,000Pa·s之範圍。

15. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中一聚羥基乙酸乃被製造，而其具有(V)範圍在10,000到1,000,000之重量-平均分子量(Mw)和範圍在1.0到2.5間之分子量分佈其藉由重量-平均分子量-比-數量-平均分子量之比例(Mw/Mn)所代表者。



94年 05月 04日

修正

I238834

年 月

申請日期: 91.07.05

IPC分類

申請案號: 091114912

C08G 63/08

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	聚羧基羧酸及其製造方法
	英文	
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 山根 和行 2. 川上 進盟
	姓名 (英文)	1. 2.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 吳羽化學工業股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都中央區日本橋堀留町一丁目9番11號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 清輔 洋一
	代表人 (英文)	1. Yoichi Kiyosuke

