



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103965592 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201310288035. 5

(22) 申请日 2013. 07. 10

(30) 优先权数据

102103989 2013. 02. 01 TW

(73) 专利权人 大同股份有限公司

地址 中国台湾台北市

专利权人 大同大学

(72) 发明人 陈志成 王金煌 蔡秉勋

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006. 01)

C08L 67/04(2006. 01)

C08G 63/60(2006. 01)

C08G 63/85(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5256760 A, 1993. 10. 26,

HONG-BING TSAI et al.. Copolyesters.

IV. Copolyesters of Polycaprolactone and

Poly(butylene Terephthalate). 《Journal of Applied Polymer Science》. 1990, 第 39 卷 233-240.

审查员 刘辉

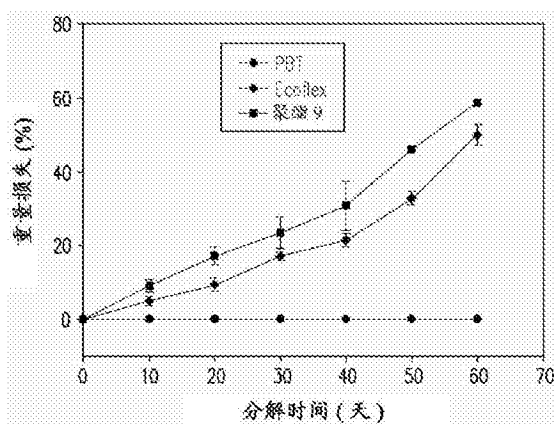
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

生物可降解性聚酯

(57) 摘要

本发明涉及一种生物可降解性聚酯,其组成为:聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯、聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯。



1. 一种生物可降解性聚酯,其组成为:聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯、聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯,其中所述聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的摩尔百分比为25%~33%,所述聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为19%~45%,所述聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的摩尔百分比为21%~24%,所述聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为3%~7%,以及所述聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比为6%~19%,所述生物可降解性聚酯是藉由对苯二甲酸、1,4-丁二醇以及ε-己内酯经由聚缩合反应所获得,缩合温度为240℃~270℃,聚合反应的时间为2小时至4小时,1,4-丁二醇与对苯二甲酸的摩尔数比为1.1至1.4,ε-己内酯与对苯二甲酸的摩尔数比为0.5至1.6。

2. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其分子量分布范围为30,000g/mol~100,000g/mol。

3. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其熔点(T_m)范围为90℃~170℃。

4. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,具有3%~100%的生物可降解性。

5. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其中所述聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的分子量分布范围为17,000~30,000,所述聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为17,000~32,000,所述聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的分子量分布范围为14,000~21,000,所述聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为2,100~6,400,以及所述聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的分子量分布范围为4,200~17,500。

6. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其中所述聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的重复单元数为38~67,所述聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为44~82,所述聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的重复单元数为38~53,所述聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为5~17,以及所述聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的重复单元数为9~40。

7. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其中当所述聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、所述聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及所述聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为40%~48%,所述生物可降解性聚酯的生物可降解性为40%~73%。

8. 如权利要求1所述的生物可降解性聚酯,其中当所述聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯与所述聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为43%~52%,所述生物可降解性聚酯的生物可降解性为40%~73%。

生物可降解性聚酯

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种聚酯,且特别是有关于一种生物可降解性聚酯。

背景技术

[0002] 生物可降解性聚酯 (biodegradable polyester) 的开发可以有效地降低传统所用的不可分解性塑料于弃置后对于自然环境所造成的严重污染。生物可降解性聚酯的开发重点首推聚酯能于使用后,在自然环境中被微生物所分泌的酶(如脂肪水解酶(lipase)或酯解酶(esterase))分解成小分子产物,再经由微生物的吸收与代谢后成为生物质(biomass)或形成二氧化碳与水而消失。一般来说,生物可降解性聚酯除了具备生物分解性以外,尚需结合其它物性特征,诸如热熔性质与机械强度性质等,以符合后续的商业化应用所需。

[0003] 生物可降解性聚酯在生物分解性塑料(biodegradable plastics)或生质塑料(biomass plastics)的应用方面扮演着非常重要的角色。多数的生物分解性塑料是采用生物材料作为来源,经材料混炼(compounding)或聚合而得。举例来说,淀粉混炼塑料(starch compounded plastics)采用淀粉作为原料,聚乳酸(polylactate, PLA)采用经微生物发酵的乳酸作为原料,微生物聚酯(microbial polyester)采用微生物发酵所得的聚羟基烷酯(polyhydroxyalkanoates, PHA)作为原料等。一般而言,生物可降解性聚酯于生物分解性塑料中的添加量可高达百分之五十以上。生物可降解性聚酯的重要功能为可以改善生物分解性塑料中各种生物原料(如淀粉、PLA或PHA)本质上过高或过低的热熔温度,或是调整其机械强度缺陷,诸如拉伸强度、延展性、拉伸弹性的不足或硬度不佳等问题。此外,生物可降解性聚酯在改善生物分解性塑料的热熔性与机械强度的同时,不会影响生物分解性塑料的生物分解性,甚至可以调控生物分解性塑料的分解时间,以扩展其于不同的应用需求与开发不同市场的经济效益。

[0004] 生物分解性塑料的应用范围相当广,主要包括难以回收或回收成效有限的应用领域、专业特定用途领域以及应用于大自然环境中的产品。详言之,难以回收或回收成效有限的应用领域包括个人卫生用品与食品包装材料等日常用品,诸如购物袋、捆带、清洁瓶、化妆品容器、原子笔、铅笔盒、轻便雨衣、生鲜食品的包装托盘、速食店用容器(碗、盘、汤杯、便当盒)、保鲜膜、包装袋、清洁袋、厨余袋、牙刷、免洗衣裤、食品包装薄膜与饮料用包装材、3C 家电外壳与防静电袋等。专业特定用途包括人体内可分解和吸收或缓释性材料,诸如缓释型药物材料、齿科塑料、骨板、骨钉(梢、栓、钩环等)、手术缝线、医用海绵、纱布、伤口包扎用品、神经导管、血管替代物与一次抛弃型医用器材和复健用品等。此外,还包括农业用途,诸如农业用膜与器皿、农药或肥料的容器与缓释材料等。应用于大自然环境中的产品则包括土木建筑用资材或野外休闲用品,前者例如是植生网、护土网、水土保持用布材、山中和海中的土木工程用材料,后者例如是高尔夫球座、钓具、登山用品或海上运动用品等。当上述诸多产品采用生物分解性塑料材料后,可取代过去对环境造成严重污染的不可分解性塑料,因此对于环境保护具有重大贡献。因此,生物可降解性聚酯的开发实为发展生物分解

性塑料材料的关键研究,且成为未来相关的重要民生工业。

发明内容

[0005] 本发明提供一种生物可降解性聚酯,具有适当的生物可降解性与熔点。

[0006] 本发明的生物可降解性聚酯,其组成为:聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯、聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯。

[0007] 在本发明的一实施例中,上述的各单元聚酯的单体包括对苯二甲酸、1,4-丁二醇以及ε-己内酯。

[0008] 在本发明的一实施例中,上述的生物可降解性聚酯的分子量分布范围为30,000g/mol~100,000g/mol。

[0009] 在本发明的一实施例中,上述的生物可降解性聚酯的熔点(T_m)范围为90℃~170℃。

[0010] 在本发明的一实施例中,上述的生物可降解性聚酯具有3%~100%的生物可降解性。

[0011] 在本发明的一实施例中,上述的聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的摩尔百分比为25%~33%,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为19%~45%,聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的摩尔百分比为21%~24%,聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为3%~7%,以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比为6%~19%。

[0012] 在本发明的一实施例中,上述的聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的分子量分布范围为17,000~30,000,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为17,000~32,000,聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的分子量分布范围为14,000~21,000,聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为2,100~6,400,以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的分子量分布范围为4,200~17,500。

[0013] 在本发明的一实施例中,上述的聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的重复单元数为38~67,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为44~82,聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的重复单元数为38~53,聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为5~17,以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的重复单元数为9~40。

[0014] 在本发明的一实施例中,当聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为40%~48%,生物可降解性聚酯的生物可降解性为40%~73%。

[0015] 在本发明的一实施例中,当聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯与聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为43%~52%,生物可降解性聚酯的生物可降解性为40%~73%。

[0016] 基于上述,本发明的生物可降解性聚酯由五种单元聚酯组成,分别为聚(二

(ϵ -己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯、聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯- ϵ -己内酯)单元聚酯、聚(二(ϵ -己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ϵ -己内酯))单元聚酯。生物可降解性聚酯具有可调控的生物可降解性与热加工熔点,因此可与多种生物材料搭配,以制造不同用途的生物分解性塑料。因此,生物可降解性聚酯可大幅提升生物分解性塑料的技术层次,以及广泛地应用于生物分解性塑料产品开发。

附图说明

[0017] 为了让本发明的上述特征和优点能更明显易懂,下文特举实施例,并配合所附图式作详细说明如下。

[0018] 图1是表示比较本发明的实验例9中所合成的聚酯的生物分解性与Ecoflex的生物可降解性的折线图,其中聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT(Poly(butylene-terephthalate)))作为负对照。

具体实施方式

[0019] 本发明之一实施例提供一种生物可降解性聚酯,其组成为:聚(二(ϵ -己内酯)对苯二甲酸酯)(poly(terephthalate-di-(ϵ -caprolactone)),简称为p(TCC)_{n4})单元聚酯、聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)(poly(terephthalate-butylene-terephthalate)),简称为p(TBT)_{n3})单元聚酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯- ϵ -己内酯)(poly(terephthalate-butylene- ϵ -caprolactone)),简称为p(TBC)_{n1})单元聚酯、聚(二(ϵ -己内酯)丁二醇酯)(poly(ϵ -caprolactone-butylene- ϵ -caprolactone)),简称为p(CBC)_{n5})单元聚酯以及聚(三(ϵ -己内酯))(poly(tri(ϵ -caprolactone))),简称为p(CCC)_{n2})单元聚酯,其中n1-n5分别为各单元聚酯的重复单元数。也就是说,生物可降解性聚酯是由上述五种单元聚酯所组成。

[0020] 在一实施例中,组成上述各单元聚酯的单体包括对苯二甲酸、1,4-丁二醇以及 ϵ -己内酯。也就是说,在催化剂的存在下,对苯二甲酸、1,4-丁二醇以及 ϵ -己内酯经由聚缩合反应,以获得五种单元聚酯,且各单元聚酯可分别具有重复数目。在一实施例中,1,4-丁二醇与对苯二甲酸的摩尔数比例如是1.1至1.4, ϵ -己内酯与对苯二甲酸的摩尔数比例如是0.5至1.6。聚合反应的酯化反应时间例如是2小时至4小时,缩合温度例如是240℃~270℃。

[0021] 在一实施例中,藉由调整生物可降解性聚酯的聚合反应条件,可以控制上述五种单元聚酯在生物可降解性聚酯中的重复单元数与比例,使得生物可降解性聚酯具有可调控的生物分解性与熔点范围。在一实施例中,生物可降解性聚酯的分子量分布范围例如是30,000g/mol~100,000g/mol,且对应的熔点(T_m)范围例如是90℃~170℃。在一实施例中,生物可降解性聚酯的生物分解性例如是3%~100%。在一实施例中,生物可降解性聚酯的生物分解性例如是10%~100%。

[0022] 在一实施例中,生物可降解性聚酯由上述五种聚酯单元所组成,其中聚(二(ϵ -己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的摩尔百分比为25%~33%,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为19%~45%,聚(对苯二甲酸丁二醇酯- ϵ -己内酯)

单元聚酯的摩尔百分比为 21% ~ 24%, 聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的摩尔百分比为 3% ~ 7%, 以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比为 6% ~ 19%。

[0023] 在一实施例中, 当聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯、聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为 40% ~ 48%, 生物可降解性聚酯的生物可降解性为 40% ~ 73%。

[0024] 在一实施例中, 当聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯与聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的摩尔百分比总和为 43% ~ 52%, 生物可降解性聚酯的生物可降解性为 40% ~ 73%。

[0025] 在一实施例中, 生物可降解性聚酯由上述五种聚酯单元所组成, 其中聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的分子量分布范围为 17,000 ~ 30,000, 聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为 17,000 ~ 32,000, 聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的分子量分布范围为 14,000 ~ 21,000, 聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的分子量分布范围为 2,100 ~ 6,400, 以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的分子量分布范围为 4,200 ~ 17,500。

[0026] 在一实施例中, 生物可降解性聚酯由上述五种聚酯单元所组成, 其中聚(二(ε-己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯的重复单元数为 38 ~ 67, 聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为 44 ~ 82, 聚(对苯二甲酸丁二醇酯-ε-己内酯)单元聚酯的重复单元数为 38 ~ 53, 聚(二(ε-己内酯)丁二醇酯)单元聚酯的重复单元数为 5 ~ 17, 以及聚(三(ε-己内酯))单元聚酯的重复单元数为 9 ~ 40。

[0027] 在上述的实施例中, 藉由调整生物可降解性聚酯的聚合条件, 可以控制上述五种单元聚酯在生物可降解性聚酯中的重复单元数与比例, 使得生物可降解性聚酯具有可调控的生物分解性与熔点范围。如此一来, 可以根据所欲搭配的生物材料, 制造出具有适当的生物分解性与熔点的生物可降解性聚酯, 进而制作出具有多种用途多种生物分解性塑料。因此, 生物可降解性聚酯能大幅提升生物分解性塑料的技术层次, 广泛地应用于生物分解性塑料产品开发, 以及达到保护生存环境的目的。另一方面, 目前国内采用的生物可降解性聚酯是仰赖国外进口, 包括采用乳酸或丙交酯聚合而得的聚乳酸、利用二元酸与二元醇等单体聚合而得的聚丁二醇己二酸酯共对苯二甲酸酯 (PBAT)、聚丁二醇丁二酸酯 (PBS) 或聚丁二醇丁二酸酯共己二酸酯 (PBSA)。因此, 本发明一实施例的生物可降解性聚酯能带动国内的相关塑料产业的技术升级, 发展出足以与国外相关技术抗衡的关键技术, 进而开发不同市场的经济效益以及提升国际竞争力。

[0028] 接下来将以实验例 1-10 来说明本发明一实施例的生物可降解性聚酯的制造方法以及生物可降解性聚酯的特性。下表 1 显示实验例 1-10 的基本操作条件, 详细步骤如下文所述。

[0029] 表 1、实验例 1-10 的基本操作条件

实施例	酯化反应时间	缩合温度	1,4-丁二醇	ϵ -己内酯
	(hr)	(°C)	(mol/mol)	(mol/mol)
[0030]	1	240	1.1	0.8
	2	270	1.1	0.8
	3	240	1.4	0.8
	4	270	1.4	0.8
	5	240	1.1	1.6
	6	270	1.1	1.6
	7	240	1.4	1.6
	8	270	1.4	1.6
	9	255	1.39	1.48
	10	260	1.4	0.5

[0031] 注:1,4-丁二醇与 ϵ -己内酯的使用量乃依据1摩尔对苯二甲酸而定。

[0032] 实验例 1

[0033] 在本实验例中,首先,称取1摩尔的对苯二甲酸、1.1摩尔的1,4-丁二醇以及0.8摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加0.74毫摩尔的催化剂辛酸亚锡(Stannous octoate,简称 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$)。接着,于反应器中以1升/分钟(L/min)的流量通入氮气,并设定酯化温度为200°C、搅拌转速为500rpm,以进行2小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加0.293毫摩尔的催化剂钛酸四正丁基酯(tetra-n-butyl titanate,简称 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$),并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度240°C,且以油压泵使真空度降低至小于0.5毫米汞柱(mmHg),以进行2小时的缩合反应,因而获得聚酯1。对由上述条件所获得的聚酯1进行评估,测得其固有粘度(Intrinsic viscosity, IV)为0.24dL/g,其数均分子量(M_n)为 $4.6 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点(T_m)为131°C。再者,对聚酯1进行机械强度测试,藉由ASTM638type IV测试,测得聚酯1的抗拉强度(σ)为6.8MPa,延伸率(ϵ)为19.9%。接着,藉由对聚酯1进行为期60天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯1的重量损失为38.7%。

[0034] 实验例 2

[0035] 在本实验例中,首先,称取1摩尔的对苯二甲酸、1.1摩尔的1,4-丁二醇以及0.8摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加0.74毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以1L/min的流量通入氮气,并设定酯化温度为200°C、搅拌转速500rpm,以进行3小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加0.293毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度270°C,且以油压泵使真空度降低至小于0.5毫米汞柱(mmHg),以进行3小时的缩合反应,因而获得聚酯2。对由上述条件所获得的聚酯2进行评估,测得其固有粘度(IV)为0.17dL/g,其数均分子量(M_n)为 $3.4 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点(T_m)为123.5°C。再者,对聚酯2进行机械强度测试,藉由ASTM638type IV测试,测

得聚酯 2 的抗拉强度 (σ) 为 5.6MPa, 延伸率 (ϵ) 为 2.2%。接着, 藉由对聚酯 2 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性, 可得聚酯 2 的重量损失为 100%。

[0036] 实验例 3

[0037] 在本实验例中, 首先, 称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.4 摩尔的 1,4-丁二醇以及 0.8 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中, 同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着, 于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气, 并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm, 以进行 3 小时的酯化反应。待酯化反应结束后, 添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$, 并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 240℃, 且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg), 以进行 3 小时的缩合反应, 因而获得聚酯 3。对由上述条件所获得的聚酯 3 进行评估, 测得其固有粘度 (IV) 为 0.53dL/g, 其数均分子量 (M_n) 为 $9.4 \times 10^4 \text{g/mol}$, 其熔点 (T_m) 为 161.1℃。再者, 对聚酯 3 进行机械强度测试, 藉由 ASTM638type IV 测试, 测得聚酯 3 的抗拉强度 (σ) 为 25.8MPa, 延伸率 (ϵ) 为 24.1%。藉由对聚酯 3 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性, 可得聚酯 3 的重量损失为 3.8%。

[0038] 实验例 4

[0039] 在本实验例中, 首先, 称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.4 摩尔的 1,4-丁二醇以及 0.8 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中, 同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着, 于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气, 并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm, 以进行 3 小时的酯化反应。待酯化反应结束后, 添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$, 并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 270℃, 且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg), 以进行 3 小时的缩合反应, 因而获得聚酯 4。对由上述条件所获得的聚酯 4 进行评估, 测得其固有粘度 (IV) 为 0.38dL/g, 其数均分子量 (M_n) 为 $7 \times 10^4 \text{g/mol}$, 其熔点 (T_m) 为 172℃。再者, 对聚酯 4 进行机械强度测试, 藉由 ASTM638type IV 测试, 测得聚酯 4 的抗拉强度 (σ) 为 21.9MPa, 延伸率 (ϵ) 为 14.1%。藉由对聚酯 4 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性, 可得聚酯 4 的重量损失为 19.2%。此外, 对聚酯 4 进行 $^1\text{H-NMR}$ 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定, 结果如下表 2 所示。由表 2 可知, 所聚合的聚酯 4 由分别具有重复单元数的五种单元聚酯 $p(\text{TBT})_{n3}$ 、 $p(\text{TBC})_{n1}$ 、 $p(\text{TCC})_{n4}$ 、 $p(\text{CBC})_{n5}$ 以及 $p(\text{CCC})_{n2}$ 所组成。

[0040]

表 2、实验例 4 所获得的聚酯的 ¹H-NMR 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定

结构名称	键合中单体质子之化学位移量(ppm)与键合强度(括号中数值)										M _p (mol%)
	B ₁ (2H)	B ₂ (2H)	B ₃ (2H)	B ₄ (2H)	C ₁ (2H)	C ₂ (2H)	C ₃ (2H)	C ₄ (2H)	C ₅ (2H)	I _{av}	
p(TBT) _{n3}	4.41 (I=337/2)	1.95 (I=341/2)	1.95 (I=341/2)	4.41 (I=337/2)	-	-	-	-	-	170	45
p(TBC) _{n1}	4.35 (I=78)	1.84 (I=87)	1.78 (-)	4.13 (I=75)	-	-	-	-	-	80	21
p(TCC) _{n4}	-	-	-	-	4.32 (I=95)	1.78 (-)	1.47 (I=96)	1.68 (-)	2.32 (I=92)	94	25
p(CBC) _{n5}	4.06 (I=20/2)	1.68 (-)	1.68 (-)	4.06 (I=20/2)	-	-	-	-	-	10	3
p(CCC) _{n2}	-	-	-	-	4.03 (I=24)	1.62 (I=47/2)	1.35 (I=28)	1.62 (I=47/2)	2.28 (I=23)	24	6

I_{av}=键合平均强度由键合中间体之不同质子的化学位移所测量之强度(I 值乃依 8.01 ppm 之 I=400 为依据)计算而得。
M_p=相对摩尔百分比数值由不同结构之平均强度 I_{av} 值所占百分比计算而得。
(-): 代表不同类结构之质子的化学位移重迭, 其强度无法精确测量。

[0041] 实验例 5

[0042] 在本实验例中, 首先, 称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.1 摩尔的 1,4- 丁二醇以及 1.6

摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 2 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 240℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 2 小时的缩合反应,因而获得聚酯 5。对由上述条件所获得的聚酯 5 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.31dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $5.8 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 78.8℃。藉由对聚酯 5 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯 5 的重量损失为 100%。由于未能够由聚酯 5 制作能进行 ASTM638type IV 测试的试片,因此未对其进行机械强度测试。

[0043] 实验例 6

[0044] 在本实验例中,首先,称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.1 摩尔的 1,4-丁二醇以及 1.6 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 2 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 270℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 2 小时的缩合反应,因而获得聚酯 6。对由上述条件所获得的聚酯 6 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.31dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $5.8 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 90.0℃。藉由对聚酯 6 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯 6 的重量损失为 95.2%。由于未能够由聚酯 6 制作能进行 ASTM 638type IV 测试的试片,因此未对其进行机械强度测试。

[0045] 实验例 7

[0046] 在本实验例中,首先,称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.4 摩尔的 1,4-丁二醇以及 1.6 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 4 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 240℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 4 小时的缩合反应,因而获得聚酯 7。对由上述条件所获得的聚酯 7 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.51dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $9.1 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 115.6℃。再者,对聚酯 7 进行机械强度测试,藉由 ASTM638type IV 测试,测得聚酯 7 的抗拉强度 (σ) 为 13.1MPa,延伸率 (ϵ) 为 314.3%。藉由对聚酯 7 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯 7 的重量损失为 41.5%。此外,对聚酯 7 进行 $^1\text{H-NMR}$ 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定,结果如下表 3 所示。由表 3 可知,所聚合的聚酯 7 由分别具有重复单元数的五种单元聚酯 $p(\text{TBT})_{n3}$ 、 $p(\text{TBC})_{n1}$ 、 $p(\text{TCC})_{n4}$ 、 $p(\text{CBC})_{n5}$ 以及 $p(\text{CCC})_{n2}$ 所组成。

[0047]

表 3、实验例 7 所获得的聚酯的 ¹H-NMR 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定

键合中单体质子之化学位移量(ppm)与键合强度(括号中数值)									
结构名称	B ₁ (2H)	B ₂ (2H)	B ₃ (2H)	B ₄ (2H)	C ₁ (2H)	C ₂ (2H)	C ₃ (2H)	C ₄ (2H)	C ₅ (2H)
p(TBT) _{n3}	4.41 (I=218/2)	1.95 (I=222/2)	1.95 (I=222/2)	4.41 (I=218/2)	-	-	-	-	-
p(TBC) _{n1}	4.35 (I=126)	1.84 (I=139)	1.78 (-)	4.13 (I=125)	-	-	-	-	-
p(TCC) _{n4}	-	-	-	-	4.32 (I=194)	1.78 (-)	1.47 (I=195)	1.68 (-)	2.32 (I=191)
p(CBC) _{n5}	4.06 (I=77/2)	1.68 (-)	1.68 (-)	4.06 (I=77/2)	-	-	-	-	-
p(CCC) _{n2}	-	-	-	-	4.03 (I=110)	1.62 (I=219/2)	1.35 (I=114)	1.62 (I=219/2)	2.28 (I=109)

I_{av}=键合平均强度由键合中间体之不同质子的化学位移所测量之强度(I 值乃依 8.01 ppm 之 I=400 为依据)计算而得。

M_p=相对摩尔百分比数值由不同结构之平均强度 I_{av} 值所占之百分比计算而得。

(-): 代表不同类结构之质子的化学位移重叠, 其强度无法精确测量。

[0048] 实验例 8

[0049] 在本实验例中, 首先, 称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.4 摩尔的 1,4- 丁二醇以及 1.6

摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 4 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 270℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 4 小时的缩合反应,因而获得聚酯 8。对由上述条件所获得的聚酯 8 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.40dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $7.3 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 130.9℃。再者,对聚酯 8 进行机械强度测试,藉由 ASTM638type IV 测试,测得聚酯 8 的抗拉强度 (σ) 为 17.6MPa,延伸率 (ϵ) 为 194.1%。藉由对聚酯 8 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯 8 的重量损失为 72.6%。此外,对聚酯 8 进行 $^1\text{H-NMR}$ 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定,结果如下表 4 所示。由表 4 可知,所聚合的聚酯 8 由分别具有重复单元数的五种单元聚酯 $p(\text{TBT})_{n3}$ 、 $p(\text{TBC})_{n1}$ 、 $p(\text{TCC})_{n4}$ 、 $p(\text{CBC})_{n5}$ 以及 $p(\text{CCC})_{n2}$ 所组成。

[0050]

表 4、实验例 8 所获得的聚酯的 ¹H-NMR 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定

键合中单体质子之化学位移量(ppm)与键合强度(括号中数值)											
结构名称	B ₁ (2H)	B ₂ (2H)	B ₃ (2H)	B ₄ (2H)	C ₁ (2H)	C ₂ (2H)	C ₃ (2H)	C ₄ (2H)	C ₅ (2H)	I _{av}	M _p (mol%)
p(TBT) _{n3}	4.41 (I=260/2)	1.95 (I=267/2)	1.95 (I=267/2)	4.41 (I=260/2)	-	-	-	-	-	132	28
p(TBC) _{n1}	4.35 (I=108)	1.84 (I=114)	1.78 (-)	4.13 (I=108)	-	-	-	-	-	110	24
p(TCC) _{n4}	-	-	-	-	4.32 (I=142)	1.78 (-)	1.47 (I=143)	1.68 (-)	2.32 (I=139)	141	30
p(CBC) _{n5}	4.06 (I=44/2)	1.68 (-)	1.68 (-)	4.06 (I=44/2)	-	-	-	-	-	22	5
p(CCC) _{n2}	-	-	-	-	4.03 (I=60)	1.62 (I=123/2)	1.35 (I=64)	1.62 (I=123/2)	2.28 (I=59)	61	13

I_{av}=键合平均强度由键合中间体之不同质子的化学位移所测量之强度(I 值乃依 8.01 ppm 之 I=400 为依据)计算而得。
M_p=相对摩尔百分比数值由不同结构之平均强度 I_{av} 值所占之百分比计算而得。
(-): 代表不同类结构之质子的化学位移重迭, 其强度无法精确测量。

[0051] 实验例 9

[0052] 在本实验例中, 首先, 称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.39 摩尔的 1,4-丁二醇以及

1.48 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 4 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 255℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 4 小时的缩合反应,因而获得聚酯 9。对由上述条件所获得的聚酯 9 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.46dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $8.2 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 115.6℃。再者,对聚酯 9 进行机械强度测试,藉由 ASTM638type IV 测试,测得聚酯 9 的抗拉强度 (σ) 为 17MPa,延伸率 (ϵ) 为 356.3%。藉由对聚酯 9 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试来评估其生物分解性,可得聚酯 9 的重量损失为 58.9%。此外,进一步比较聚酯 9 与 Ecoflex 的生物分解性,且以聚(对苯二甲酸丁二醇酯) (poly(butylene-terephthalate), PBT) 作为负对照,结果如图 1 所示。由图 1 可知,实验例 9 中所合成的聚酯 9 具有优于 Ecoflex 的生物分解性。

[0053] 实验例 10

[0054] 在本实验例中,首先,称取 1 摩尔的对苯二甲酸、1.4 摩尔的 1,4-丁二醇以及 0.5 摩尔的 ϵ -己内酯作为原料并将其置于反应器中,同时于反应器中添加 0.74 毫摩尔的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 。接着,于反应器中以 1L/min 的流量通入氮气,并设定酯化温度为 200℃、搅拌转速 500rpm,以进行 2 小时的酯化反应。待酯化反应结束后,添加 0.293 毫摩尔的催化剂 $\text{Ti}(\text{Obu})_4$,并同时缓慢地使温度升至缩合反应温度 260℃,且以油压泵使真空度降低至小于 0.5 毫米汞柱 (mmHg),以进行 2 小时的缩合反应,因而获得聚酯 10。对由上述条件所获得的聚酯 10 进行评估,测得其固有粘度 (IV) 为 0.41dL/g,其数均分子量 (M_n) 为 $7.4 \times 10^4 \text{g/mol}$,其熔点 (T_m) 为 139.2℃。再者,对聚酯 10 进行机械强度测试,藉由 ASTM638type IV 测试,测得聚酯 10 的抗拉强度 (σ) 为 12MPa,延伸率 (ϵ) 为 140%。藉由对聚酯 10 进行为期 60 天的脂肪分解酶水解测试,可得聚酯 10 的重量损失为 10.2%。此外,对聚酯 10 进行 $^1\text{H-NMR}$ 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定,结果如下表 5 所示。由表 5 可知,所聚合的聚酯 10 由分别具有重复单元数的五种单元聚酯 $p(\text{TBT})_{n3}$ 、 $p(\text{TBC})_{n1}$ 、 $p(\text{TCC})_{n4}$ 、 $p(\text{CBC})_{n5}$ 以及 $p(\text{CCC})_{n2}$ 所组成。

[0055]

表 5、实验例 10 所获得的聚酯的 ¹H-NMR 共振光谱键合强度测量与化学结构鉴定

键合中之单体质子之化学位移量(ppm)与键合强度(括号中数值)									
结构名称	B ₁ (2H)	B ₂ (2H)	B ₃ (2H)	B ₄ (2H)	C ₁ (2H)	C ₂ (2H)	C ₃ (2H)	C ₄ (2H)	C ₅ (2H)
p(TBT) _{n3}	4.41 (I=231/2)	1.95 (I=233/2)	1.95 (I=233/2)	4.41 (I=231/2)	-	-	-	-	-
p(TBC) _{n1}	4.35 (I=73)	1.84 (I=78)	1.78 (-)	4.13 (I=72)	-	-	-	-	-
p(TCC) _{n4}	-	-	-	-	4.32 (I=95)	1.78 (-)	1.47 (I=96)	1.68 (-)	2.32 (I=92)
p(CBC) _{n5}	4.06 (I=26/2)	1.68 (-)	1.68 (-)	4.06 (I=26/2)	-	-	-	-	-
p(CCC) _{n2}	-	-	-	-	4.03 (I=26)	1.62 (I=55/2)	1.35 (I=30)	1.62 (I=55/2)	2.28 (I=25)

I_{av}=键合平均强度由键合中间体之不同质子的化学位移所测量之强度(I 值乃依 8.01 ppm 之 I=400 为依据)计算而得。
M_p=相对摩尔百分比数值由不同结构之平均强度 I_{av} 值所占之百分比计算而得。
(-): 代表不同类结构之质子的化学位移重迭, 其强度无法精确测量。

[0056] 由以上实验例 1-10 的结果可知,生物可降解性聚酯的分子量分布范围约为 30,000g/mol ~ 100,000g/mol。生物可降解性聚酯的生物分解性约为 3% ~ 100%。生物可

降解性聚酯的熔点 (T_m) 范围约为 $90^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 。

[0057] 下表 6 显示由实验例 4、7、8、10 所得的聚酯的数均分子量以及所包含的各单元聚酯的重复单元数。下表 7 显示由实验例 4、7、8、10 所得的聚酯的分子量估计值。由表 6 与表 7 可知,在生物可降解性聚酯聚中,聚(二(ϵ -己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯($p(\text{TCC})_{n4}$)的分子量分布范围约为 $17,000 \sim 30,000$,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯($p(\text{TBT})_{n3}$)的分子量分布范围约为 $17,000 \sim 32,000$,聚(对苯二甲酸丁二醇酯- ϵ -己内酯)单元聚酯($p(\text{TBC})_{n1}$)的分子量分布范围约为 $14,000 \sim 21,000$,聚(二(ϵ -己内酯)丁二醇酯)单元聚酯($p(\text{CBC})_{n5}$)的分子量分布范围约为 $2,100 \sim 6,400$,以及聚(三(ϵ -己内酯))单元聚酯($p(\text{CCC})_{n2}$)的分子量分布范围约为 $4,200 \sim 17,500$ 。聚(二(ϵ -己内酯)对苯二甲酸酯)单元聚酯($p(\text{TCC})_{n4}$)的重复单元数约为 $38 \sim 67$,聚(二(对苯二甲酸)丁二醇酯)单元聚酯($p(\text{TBT})_{n3}$)的重复单元数约为 $44 \sim 82$,聚(对苯二甲酸丁二醇酯- ϵ -己内酯)单元聚酯($p(\text{TBC})_{n1}$)的重复单元数约为 $38 \sim 53$,聚(二(ϵ -己内酯)丁二醇酯)单元聚酯($p(\text{CBC})_{n5}$)的重复单元数约为 $5 \sim 17$,以及聚(三(ϵ -己内酯))单元聚酯($p(\text{CCC})_{n2}$)的重复单元数约为 $9 \sim 40$ 。

[0058]

表 6、实验例 4、7、8、10 所得的聚酯的数均分子量以及所包含的各单元聚酯的重复单元数

实验例	数均分子量	p(TBT) _{n3}	p(TBC) _{n1}	p(TCC) _{n4}	p(CBC) _{n5}	p(CCC) _{n2}
4	70000	38	39	39	6	10
7	91000	52	52	66	17	40
8	73000	45	46	48	10	22
10	74000	44	45	47	8	14

表 7、实验例 4、7、8、10 所得的聚酯所包含的各单元聚酯的分子量估计值

实验例	p(TBT) _{n3}	p(TBC) _{n1}	p(TCC) _{n4}	p(CBC) _{n5}	p(CCC) _{n2}
4	31500	14700	17500	2100	4200
7	17290	20020	30030	6370	17290
8	20440	17520	21900	3650	9490
10	26640	17020	21460	2960	5920

[0059] 综上所述,在上述的实施例中,藉由调整生物可降解性聚酯的聚合条件,可以控制上述五种单元聚酯在生物可降解性聚酯中的重复单元数与比例,使得生物可降解性聚酯具有可调控的生物分解性与熔点范围。如此一来,可以根据所欲搭配的生物材料,制造出具有

适当的生物分解性与熔点的生物可降解性聚酯,进而制作出具有多种用途多种生物分解性塑料。因此,生物可降解性聚酯能大幅提升生物分解性塑料的技术层次,广泛地应用于生物分解性塑料产品开发,以及达到保护生存环境的目的。另一方面,本发明实施例的生物可降解性聚酯能带动国内的相关塑料产业的技术升级,发展出足以与国外相关技术抗衡的关键技术,进而开发不同市场的经济效益以及提升国际竞争力。

[0060] 虽然本发明已以实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的更动与润饰,故本发明的保护范围当视后附的申请专利范围所界定者为准。

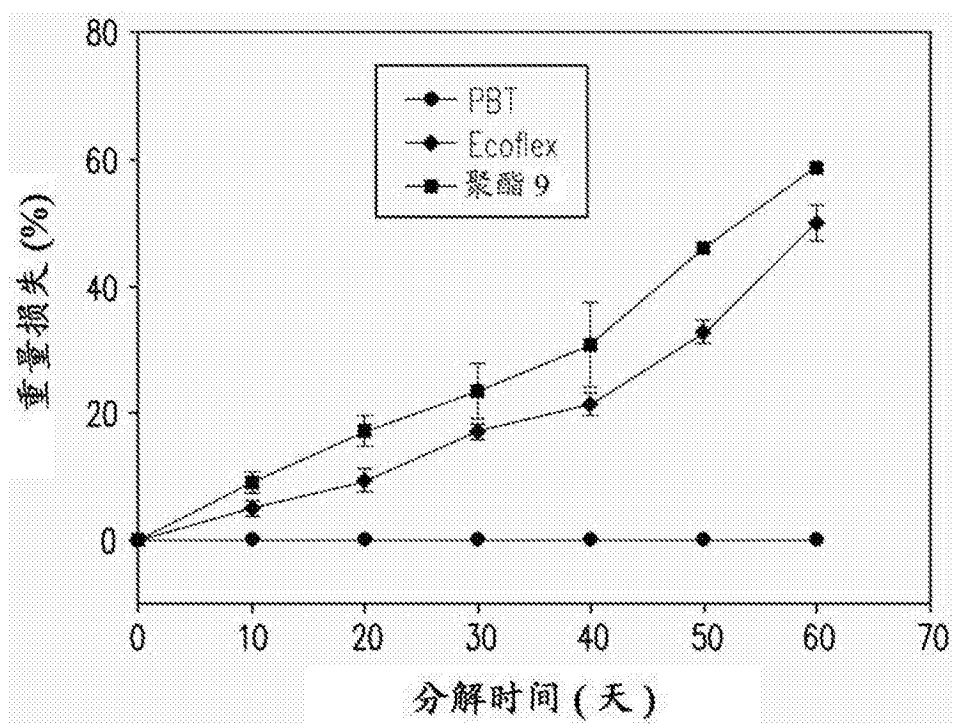


图 1