



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201420631 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：102139320

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 30 日

(51) Int. Cl. : C08G63/16 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K5/101 (2006.01)

C08L101/16 (2006.01)

(30) 優先權：2012/11/21 南韓

10-2012-0132597

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

(72) 發明人：金熙壽 KIM, HEE SOO (KR) ; 金譽真 KIM, YE JIN (KR) ; 崔守淵 CHOI, SOO
YOUN (KR) ; 金珉敬 KIM, MIN KYOUNG (KR) ; 尹基哲 YUN, KI CHULL (KR)

(74) 代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 25 頁

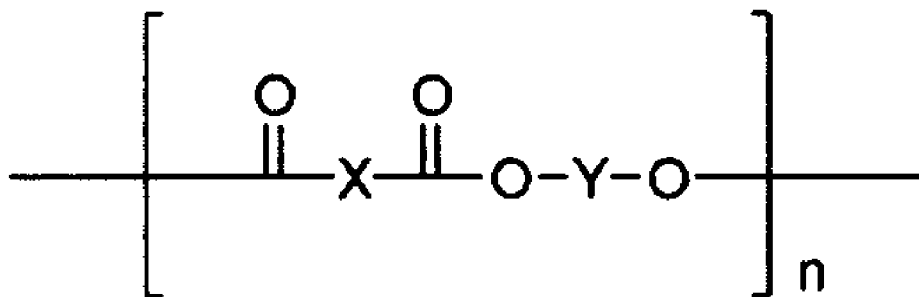
(54) 名稱

製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法

METHOD OF PREPARING BIODEGRADABLE POLYESTER-BASED POLYMER

(57) 摘要

本發明提供一種製備聚酯基聚合物之方法及一種藉由該方法製備之聚酯基聚合物。製備聚酯基聚合物之方法包括在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)及芳族分支化劑(C)聚合以產生預聚物之預聚合步驟；及在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對該預聚物進行縮聚之縮聚步驟。





(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201420631 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：102139320

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 30 日

(51) Int. Cl. : C08G63/16 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K5/101 (2006.01)

C08L101/16 (2006.01)

(30) 優先權：2012/11/21 南韓

10-2012-0132597

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

(72) 發明人：金熙壽 KIM, HEE SOO (KR)；金譽真 KIM, YE JIN (KR)；崔守淵 CHOI, SOO
YOUN (KR)；金珉敬 KIM, MIN KYOUNG (KR)；尹基哲 YUN, KI CHULL (KR)

(74) 代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 25 頁

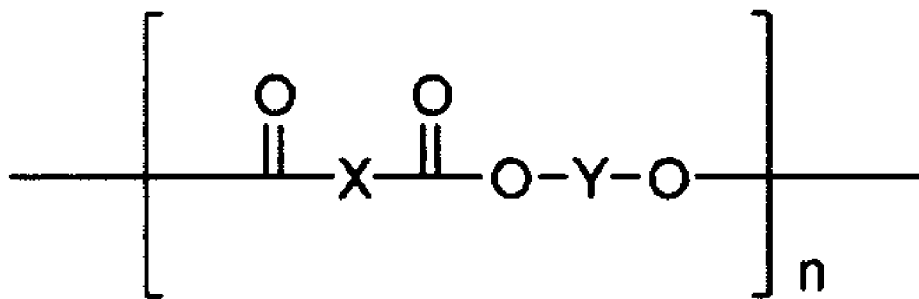
(54) 名稱

製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法

METHOD OF PREPARING BIODEGRADABLE POLYESTER-BASED POLYMER

(57) 摘要

本發明提供一種製備聚酯基聚合物之方法及一種藉由該方法製備之聚酯基聚合物。製備聚酯基聚合物之方法包括在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)及芳族分支化劑(C)聚合以產生預聚物之預聚合步驟；及在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對該預聚物進行縮聚之縮聚步驟。



發明摘要

※ 申請案號：102139320

※ 申請日：102.10.30.

※IPC 分類：C08G63/16 (2005.01)

【發明名稱】

製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法

METHOD OF PREPARING BIODEGRADABLE

POLYESTER-BASED POLYMER

【中文】

本發明提供一種製備聚酯基聚合物之方法及一種藉由該方法製備之聚酯基聚合物。製備聚酯基聚合物之方法包括在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)及芳族分支化劑(C)聚合以產生預聚物之預聚合步驟；及在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對該預聚物進行縮聚之縮聚步驟。

【英文】

The present invention provides a method of preparing a polyester-based polymer and a polyester-based polymer prepared by the method. The method of preparing the polyester-based polymer includes a prepolymerization step of polymerizing a dicarboxylic acid compound (A), a diol compound (B), and an aromatic branching agent (C) at 160-220°C to produce a prepolymer; and a condensation polymerization step of performing a condensation polymerization of the prepolymer at 200-250°C, under a vacuum pressure of 0.1 to 2 Torr.

【代表圖】

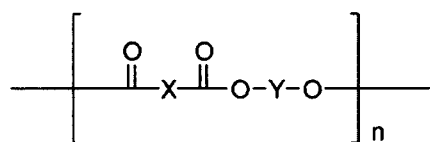
【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

式 1



發明專利說明書

【發明名稱】

製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法

METHOD OF PREPARING BIODEGRADABLE
POLYESTER-BASED POLYMER

【技術領域】

本發明係關於一種藉由使用芳族分支化劑製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法及一種藉由該方法製備之可生物降解之聚酯基聚合物。

【先前技術】

聚酯為一種具有優異化學抗性之耐熱高彈性強度合成樹脂，且用於強化塑膠。舉例而言，聚酯廣泛用於汽車主體、馬達艇主體及家具，以及用作衣服的纖維材料。

在聚酯中，可生物降解之聚酯基聚合物為可由自然界中存在之微生物(諸如細菌、藻類及真菌)分解成水及二氧化碳或水及甲烷氣體之聚合物。此等可生物降解之聚酯基聚合物不會引起環境污染，因此為環境友好的。

可生物降解之聚酯基聚合物可藉由例如二醇與二酸之縮合反應產生。存在各種聚酯基聚合物，包括脂族聚酯基共聚物及芳族聚酯基共聚物作為可生物降解之聚酯基聚合物的例子。

可生物降解之聚酯基聚合物可經由酯化反應及縮聚反應產生。在酯化反應中，藉由縮合反應產生寡聚物，且在縮合反應中，自寡聚物產生聚合物。

在產生可生物降解之聚酯基聚合物時，為縮短反應時間，將各種分支化劑用於製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法中。特定言之，將異氰酸酯及其他多官能酸或醇用作分支化劑。

用於製備可生物降解之聚酯基聚合物的習知脂族分支化劑之問題在於藉由聚合獲得之聚合物的黃度指數較高。另外，用於製備可生物降解之聚酯基聚合物的習知方法之問題在於，因為分支化劑具有低反應性且不均勻地分散於反應混合物中，所以聚合時間較長。

【發明內容】

本發明之一實施例提供一種製備聚酯基聚合物的方法。

本發明之另一實施例提供一種藉由該方法製備之聚酯基聚合物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

如本文所用，術語「及/或」包括相關所列項中一或多者之任何及所有組合。當處於一系列要素之前時，諸如「至少一種」之表述修飾整列要素且不修飾該列之單個要素。

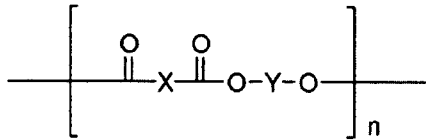
本發明之一個態樣提供一種製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其包括：

在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)及由下式(1)表示之分支化劑(C)聚合以產生預聚物之預聚

合步驟；及

在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對預聚物進行縮聚之縮聚步驟：

[式 1]



在式 1 中，X 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 伸芳基及經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 伸雜芳基，X 可包括至少一個 -COOR'，其中 R' 係選自由以下組成之群：氫原子、鹵素原子、經取代或未經取代之 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 烯基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 炔基、經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 芳基、經取代或未經取代之 C₇-C₃₀ 芳基烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 雜芳基組及經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 雜芳基烷基，Y 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₁-C₃₀ 伸烷基、經取代或未經取代之 C₁-C₃₀ 伸雜烷基、經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 伸環烷基、經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 伸雜環烷基、經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 伸芳基及經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 伸雜芳基，且 n 為 1 至 100。

相對於由二羧酸化合物(A)與二醇化合物(B)之總重量，所用分支化劑(C)之量可為 0.1-5 重量%。

以莫耳比計，所用二羧酸化合物(A)之量與所用二醇化合物(B)之量的比率可為 1:1 至 1:4。

當使用二羧酸化合物(A)及其衍生物中之兩種物質

時，以莫耳比計，上述兩種物質之量之間的比率可為 1:1 至 1:1.3。

分支化劑(C)可以分散或溶解於具有三個或三個以上碳之脂族二醇中的形式用於預聚合步驟中。

X 可為經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 伸苯基。

Y 可選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 伸烷基及經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 伸苯基。

二羧酸化合物(A)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：經取代或未經取代之 C₄-C₁₀ 脂族二羧酸、脂族二羧酸衍生物、經取代或未經取代之 C₈-C₂₀ 芳族二羧酸及芳族二羧酸衍生物。

二醇化合物(B)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 脂族二醇及經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 芳族二醇。

預聚合步驟可在催化劑及熱穩定劑之至少一者存在下進行。

預聚合步驟包括使第一二羧酸化合物與二醇化合物聚合以產生第一預聚物之第一預聚合步驟；及使第一預聚物與第二二羧酸化合物聚合以產生第二預聚物之第二預聚合步驟；且分支化劑(C)可用於第一預聚合步驟、第二預聚合步驟及縮聚步驟之至少一個步驟中。

本發明之另一態樣提供一種藉由前述方法製備之可生物降解之聚酯基聚合物。

可生物降解之聚酯基聚合物的數量平均分子量可為

60,000至70,000，重量平均分子量可為130,000至160,000，且多分散性指數(PDI)可為1.8至2.4。

在L*a*b*色系中，可生物降解之聚酯基聚合物的「L」值可為80至100，「a」值可為-1.0至2.0，且「b」值可為-0.7至3。

本發明之效果

根據本發明之一實施例的製備可生物降解之聚酯基聚合物之方法提供一種白度指數高於且黃度指數低於習知可生物降解之聚酯基聚合物的可生物降解之聚酯基聚合物。

執行本發明之模式

以下為對根據本發明之一實施例的製備可生物降解之聚酯基聚合物之方法及藉由該方法製備之可生物降解之聚酯基聚合物的詳細描述。

在本描述中，「分支化劑」係指用於製備聚合物之製程中以獲得藉由連接線性寡聚物而具有網狀結構之聚合物的物質。

在本描述中，「二羧酸化合物」係指含有兩個羧基之化合物。

在本描述中，「二羧酸化合物之衍生物」係指包括二羧酸化合物之所有衍生物(諸如酯衍生物、醯基鹵化物衍生物及其酸酐衍生物)的化合物。

在本描述中，「二醇化合物」係指含有兩個羥基之化合物。

在本描述中，「三羧酸化合物」係指含有三個羧基之化

合物。

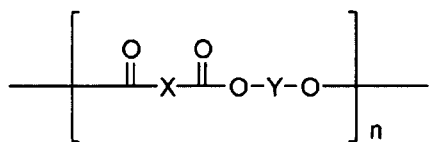
在本描述中，「三羧酸化合物之衍生物」係指包括三羧酸化合物之所有衍生物(諸如酯衍生物、醯基鹵化物衍生物及其酸酐衍生物)的化合物。

在本描述中，「反應程度」係指實際聚合物產量與理論聚合物產量之比率。例如在對二羧酸化合物與二醇化合物進行縮聚之情況下，可藉由量測實際產生之水分含量與可當二羧酸化合物與二醇化合物反應達到反應產率 100%時產生之理論水分含量的比率來獲得「反應程度」。

根據本發明之一態樣，製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法包括在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)及由下式(1)表示之分支化劑(C)聚合以產生預聚物之預聚合步驟；及

在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對該預聚物進行縮聚之縮聚步驟：

[式 1]



在式 1 中，X 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 伸芳基及經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 伸雜芳基，其中 X 可包括至少一個 -COOR'，其中 R' 係選自由以下組成之群：氫原子、鹵素原子、經取代或未經取代之 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 烯基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 炔基、經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 芳

基、經取代或未經取代之 C_7-C_{30} 芳基烷基、經取代或未經取代之 C_2-C_{30} 雜芳基及經取代或未經取代之 C_3-C_{30} 雜芳基烷基，Y 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C_1-C_{30} 伸烷基、經取代或未經取代之 C_1-C_{30} 伸雜烷基、經取代或未經取代之 C_3-C_{30} 伸環烷基、經取代或未經取代之 C_3-C_{30} 伸雜環烷基、經取代或未經取代之 C_6-C_{30} 伸芳基及經取代或未經取代之 C_2-C_{30} 伸雜芳基，且 n 為 1 至 100。

當預聚合步驟中之聚合溫度低於 160°C 時，單體反應性較低，因此聚合時間可增加。當預聚合步驟中之聚合溫度高於 220°C 時，預聚物可能發生熱分解。

當縮聚步驟之聚合溫度低於 200°C 時，寡聚物反應性較低，因此聚合時間可增加。當縮聚步驟之聚合溫度高於 250°C 時，所產生之聚合物可能發生熱分解。

當縮聚步驟之聚合壓力高於 2 托耳時，難以消除未反應之過量使用之二醇化合物及其他單體，因此聚合時間可增加。另外，縮聚步驟中之聚合壓力實際上難以降低至 0.1 托耳以下。詳言之，縮聚中之聚合壓力可為 0.5 托耳至 1 托耳。

分支化劑(C)可使作為最終產物之聚合物的白度指數增加且黃度指數減小。因為含有芳族基團之物質比含有脂族基團之物質更加熱穩定，所以含有芳族基團之物質可增加白度指數且減小黃度指數。

分支化劑(C)可藉由在三羧酸化合物與二醇化合物之間進行縮合反應來產生。舉例而言，分支化劑(C)可藉由包

括在 150°C 至 200°C 下加熱三羧酸化合物與二醇化合物之混合物之步驟的方法來產生。在產生分支化劑(C)時，與所用三羧酸化合物(A)之量相比，所用二醇化合物(B)之量可過量。舉例而言，就化學當量而言，所用二醇化合物(B)之量可比所用三羧酸化合物(A)之量大 1.0 倍至 1.3 倍，例如 1.04 倍至 1.07 倍。

用於產生分支化劑(C)之三羧酸化合物可為藉由將羧酸基添加至二羧酸化合物中形成之化合物。用於產生分支化劑(C)之三羧酸化合物可包括一或多種選自由以下組成之群的物質：1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸及 1,2,4-苯三甲酸酐。

用於產生分支化劑(C)之二醇化合物可包括一或多種選自由以下組成之群的物質：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇及 1,4-環己二醇。

相對於二羧酸化合物(A)與二醇化合物(B)之總重量，分支化劑(C)之量可為 0.1 重量%至 5 重量%。若所用分支化劑(C)之量處於該範圍(0.1 重量%至 5 重量%)內，則聚合物之產生時間減少，且可獲得具有高白度指數及低黃度指數之聚合物。

以莫耳比計，所用二羧酸化合物(A)之量與所用二醇化合物(B)之量的比率可為 1:1 至 1:4。若所用二羧酸化合物(A)之量與所用二醇化合物(B)之量之比率處於該範圍(1:1 至 1:4)內，則反應程度可增加。舉例而言，與二羧酸化合

物(A)之量相比，二醇化合物(B)之量可過量。詳言之，就化學當量而言，所用二醇化合物(B)之量可比所用二羧酸化合物(A)之量大 1.0 倍至 1.3 倍，例如 1.04 至 1.07 倍。

預聚合步驟可進行 70 分鐘至 110 分鐘。預聚合步驟之終點可藉由量測作為該步驟之副產物的醇或水之量來確定。舉例而言，當使用 1 mol 作為二羧酸化合物(A)之對苯二甲酸二甲酯及 1.3 mol 作為二醇化合物(B)之 1,4-丁二醇時，若假設所有量之所用對苯二甲酸二甲酯皆已與丁二醇反應，則預聚合步驟可在應當產生的 2 mol 中超過 95% (亦即 1.9 mol)之甲醇作為副產物產生之後結束。

為了藉由移動預聚合步驟中之化學平衡來增加反應速率，可藉由蒸發或蒸餾來自反應系統排出作為副產物之醇、水及/或未反應之二醇化合物。

縮聚步驟可進行 100 分鐘至 150 分鐘，例如 110 分鐘。

用於預聚合步驟之分支化劑(C)之形式不受特別限制。舉例而言，分支化劑(C)可以分散或溶解於諸如具有三個或三個以上碳之脂族二醇之溶劑中的形式用於預聚合步驟中。當將分支化劑(C)分散於如先前所述之諸如具有三個或三個以上碳之脂族二醇之溶劑中時，分支化劑(C)可在約 50 重量%之濃度下分散於溶劑中且可以分散液形式使用。

具有三個或三個以上碳之脂族二醇可包括一或多種選自由以下組成之群的物質：例如 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇及 1,4-環己二醇。

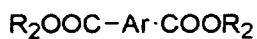
X 可為經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 伸苯基。

Y 可選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 伸烷基及經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 伸苯基。

二羧酸化合物(A)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：經取代或未經取代之 C₄-C₁₀ 脂族二羧酸、脂族二羧酸衍生物、經取代或未經取代之 C₈-C₂₀ 芳族二羧酸及芳族二羧酸衍生物。舉例而言，二羧酸化合物(A)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：C₄-C₁₀ 脂族二羧酸、脂族二羧酸衍生物、C₈-C₂₀ 芳族二羧酸及芳族二羧酸衍生物。

二羧酸化合物(A)可為由下式 2 表示之化合物。

[式 2]



在式 2 中，Ar 為經取代或未經取代之 C₂-C₈ 伸烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₈ 伸雜烷基；經取代或未經取代之 C₅-C₈ 伸環烷基；經取代或未經取代之 C₄-C₈ 伸雜環烷基；經取代或未經取代之 C₆-C₁₈ 伸芳基；或經取代或未經取代之 C₂-C₁₈ 伸雜芳基；且 R₂ 為氫或經取代或未經取代之 C₁-C₁₀ 烷基。

詳言之，二羧酸化合物(A)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：二甲基對苯二甲酸、對苯二甲酸、二甲基鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸、二甲基間苯二甲酸、間苯二甲酸、二甲基萘 2,6-二甲酸、萘 2,6-二甲酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、壬酸、癸酸及十二烷酸。

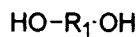
當使用二羧酸化合物(A)之兩種物質時，以莫耳比計，

上述兩種物質之量之間的比率可為 1:1 至 1:1.3。

二醇化合物(B)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：脂族二醇、脂族二醇衍生物、芳族二醇及芳族二醇衍生物。舉例而言，二醇化合物(B)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：C₂-C₁₀ 脂族二醇及 C₆-C₂₀ 芳族二醇。

二醇化合物(B)可為由下式 3 表示之化合物。

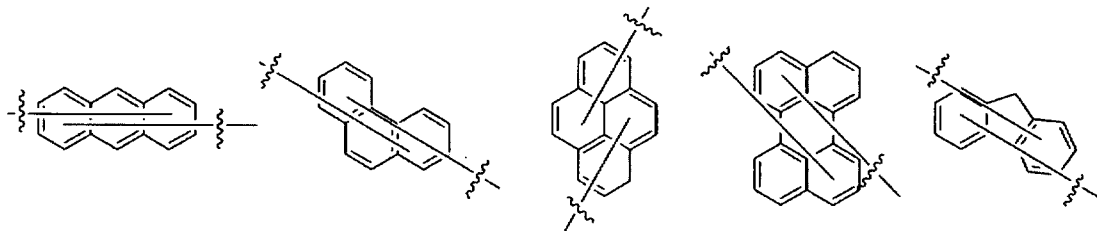
[式 3]



在式 3 中，R₁ 為經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 伸烷基；經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 伸雜烷基；經取代或未經取代之 C₅-C₁₀ 伸環烷基；經取代或未經取代之 C₃-C₁₀ 伸雜環烷基；經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 伸芳基；或經取代或未經取代之 C₄-C₂₀ 伸雜芳基。

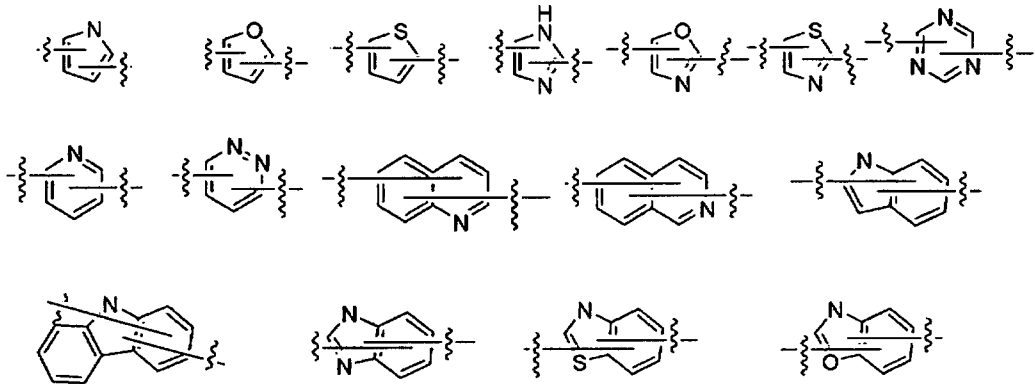
二醇化合物(B)可為一或多種選自由以下組成之群的物質：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇及 1,4-環己二醇。

「伸芳基」可為但不限於伸苯基、伸聯苯基、伸聯三苯基、伸均二苯乙烯基、伸萘基及具有下文所示結構之化合物。在下文所示結構中，穿過兩個或兩個以上環之線指示被線穿過之環的任意位點可經取代。



「伸雜芳基」可含有 O、N 或 S 作為雜原子且例如可為但不限於具有下文所示結構之化合物。在下文所示結構

中，穿過兩個或兩個以上環之線指示被線穿過之環的任意位點可經取代。



「鹵素原子」可為例如 F、Cl、Br 或 I。

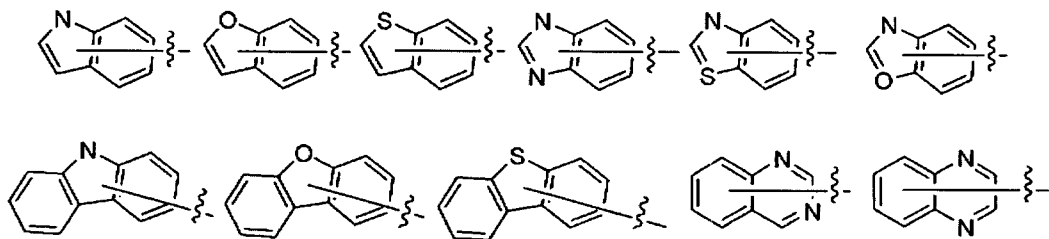
「烷基」可具有例如鏈形、分支鏈形或環形，且可為甲基、乙基、丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基或己基。烷基中所含之一或多個氫原子可經另一取代基取代。取代基之非限制性實施例包括 C₁-C₁₀ 烷基、C₂-C₁₀ 烯基、C₂-C₁₀ 炔基、C₆-C₁₂ 芳基、C₂-C₁₂ 雜芳基、C₆-C₁₂ 芳基烷基、鹵素原子、氰基、胺基、甲脞基、硝基、醯胺基、羰基、羥基、磺醯基、胺基甲酸酯基，及 C₁-C₁₀ 烷氧基。

「烯基」或「炔基」係指在其中間或末端分別含有至少一個碳-碳雙鍵或參鍵之烷基。「烯基」或「炔基」之實施例為伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸乙炔基。烯基或炔基中之一或多個氫原子可經取代基(如在烷基之情況下)取代。

「芳基」可為例如單環或多環芳基。詳言之，單環芳基可為但不限於苯基、聯苯基、聯三苯基或均二苯乙炔基。多環芳基可為但不限於萘基、蒽基、菲基、芘基、芘基、茗基(crycenyl)或萸基。芳基中之一或多個氫原子可分別經

取代基(如在烷基之情況下)取代。

「雜芳基」可含有 O、N 或 S 作為雜原子。詳言之，雜芳基可為但不限於呋喃基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、三唑基、吡啶基、噻嗪基(pyridazil group)、喹啉基、異喹啉基、吲哚基及具有下文所示結構之化合物。在下文所示結構中，穿過兩個或兩個以上環之線指示被線穿過之環的任意位點可經取代。芳基中之一或多個氫原子可分別經取代基(如在烷基之情況下)取代。



預聚合步驟可在催化劑及熱穩定劑之至少一者存在下進行。

催化劑可包括乙酸鎂、乙酸亞錫、鈦酸四正丁酯及乙酸鉛、乙酸鈉、乙酸鉀、三氧化銻、N,N-二甲胺基吡啶、N-甲基咪唑及其組合。金屬化合物催化劑可與單體(亦即二羧酸化合物(A)或二醇化合物(B))或分支化劑(C)同時添加，且轉酯化可在金屬化合物催化劑存在下發生。舉例而言，相對於在反應期間添加之二羧酸化合物(A)的重量，金屬化合物催化劑之量可為100 ppm至500 ppm。

熱穩定劑可為有機或無機磷化合物。有機或無機磷化合物可為例如磷酸及其有機酯；及亞磷酸及其有機酯。市售熱穩定劑可為例如磷酸、磷酸烷酯或磷酸芳酯，詳言之為磷酸三苯酯。舉例而言，當金屬化合物催化劑與有機或

無機磷化合物一起使用時，相對於在反應期間添加之二羧酸化合物(A)之重量，所用有機或無機磷化合物之量可為 100 ppm至 500 ppm。

在本發明之一實施例中，製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法可包括藉由在反應器中使第一二羧酸化合物與二醇化合物聚合以產生第一預聚物之第一預聚合步驟；向反應器中進一步添加第二二羧酸化合物及分支化劑且使其聚合以產生第二預聚物之第二預聚合步驟；及在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對第二預聚物進行縮聚之縮聚步驟。藉由將預聚合步驟分成第一預聚合步驟及第二預聚合步驟，可增加反應程度。

第一預聚合步驟可在催化劑及熱穩定劑存在下進行，且第二預聚合步驟可在催化劑存在下進行。

可例如在第一預聚合步驟早期、第二預聚合步驟早期及縮聚步驟早期添加分支化劑(C)。

本發明之另一態樣提供一種藉由本發明之一態樣之方法製備的可生物降解之聚酯基聚合物。

可生物降解之聚酯基聚合物的數量平均分子量可為例如 60,000 至 70,000。

可生物降解之聚酯基聚合物的重量平均分子量可為例如 130,000 至 160,000。

可生物降解之聚酯基聚合物的 PDI 可為例如 2.0 至 2.4。在本文中，「PDI」為多分散性指數，且量測為重量平均分子量除以數量平均分子量。

在 $L^*a^*b^*$ 色系中，可生物降解之聚酯基聚合物的「L」值可為 80 至 100，「a」值可為 -1.0 至 2.0，且「b」值可為 -0.7 至 3。「L」、「a」及「b」為 CIE- $L^*a^*b^*$ (CIE 1976) 色系中之色指數，其中「L」代表亮度，「L」較大指示顏色較亮，「a」代表紅色程度，「a」較大指示紅色指數較高，且「b」代表黃色程度，「b」較大指示黃度指數較高。舉例而言，可生物降解之聚酯基聚合物的「L」值可為 85 至 100 且「b」值可為 -0.7 至 0.7。在此範圍內，可生物降解之聚酯基聚合物可具有優異顏色及可視性。

可生物降解之聚酯基聚合物可用於製備模製產品。模製產品可為例如注射模製產品、薄片、汽車內部材料、電子用具盒、儲存盒、行動電話盒、包裝膜或包膜。

以下為對本發明之示範性實施例的更詳細描述。此等示範性實施例僅意欲說明本發明，且將為一般熟習本發明所屬技藝人士所顯而易知的是，本發明之範疇不受限於此等示範性實施例。

製備實施例：製備芳族分支化劑分散液

將 85.3 g (0.40 mol) 1,2,4-苯三甲酸及 47.6 g (0.52 mol) 1,4-丁二醇置於具有攪拌器之 500 mL 錐形瓶中。在 190°C 下加熱混合物 60 分鐘且使其反應直至排出 18 g 水。彼時，聚合反應程度為約 82%，聚合反應程度意謂實際產生之水分含量與可當二羧酸化合物與二醇化合物反應達到反應產率 100% 時產生之理論水分含量的比率。因此，獲得 111 g 芳族分支化劑。接著，將 111 g 1,4-丁二醇添加至所得芳族

分支化劑中，且獲得芳族分支化劑之 50 重量%分散液。彼時，在攪拌反應混合物直至內部反應溫度達至 60°C 之後排出分散液。

製備比較例：製備脂族分支化劑分散液

將 157.8 g (1.17 mol) 順丁烯二酸及 65.8 g (1.06 mol) 1,2-乙二醇置於具有攪拌器之 500 ml 錐形瓶中。在 200°C 下加熱混合物 60 分鐘且使其反應直至排出 38.9 g 水。彼時，聚合反應程度為約 92.3%。因此，獲得 182.4 g 脂族分支化劑。接著，將 182.4 g 1,2-乙二醇添加至所得脂族分支化劑中，且獲得脂族分支化劑之 50 重量%分散液。彼時，在攪拌直至內部反應溫度達至 60°C 之後排出分散液。

實施例

實施例係藉由下述方法進行

(預聚合步驟)

藉由將 93.21 g (0.48 mol) 鄰苯二甲酸二甲酯、117.16 g (1.3 mol) 1,4-丁二醇、0.3 g 鈦酸四正丁酯、0.1 g 磷酸三苯酯添加至具有迪安-斯塔克冷凝器 (Dean-Stark condenser)、氮氣進口及攪拌器之 500 ml 三頸圓底燒瓶中來製備混合物。使混合物在氮氣氛圍中在 200°C 下反應約 40 分鐘直至排出 36 ml 甲醇。接著，將 75.99 g (0.52 mol) 己二酸及 1.0 g 藉由製備實施例獲得之芳族分支化劑分散液添加至三頸圓底燒瓶中，且使其在氮氣氛圍中在 200°C 下反應約 70 分鐘直至排出 18 ml 水。因此，獲得預聚物。

(縮聚步驟)

隨後，在 240°C 下在 0.5-0.7 托耳之真空壓力下加熱三頸圓底燒瓶 105 分鐘，且排出混合物。因此，獲得可生物降解之聚酯基聚合物。

比較例 1 至比較例 3

比較例 1 至 3 係在表 1 中所示之反應條件下進行。

除表 1 中之反應條件之外，其他條件與實施例 1 之反應條件相同。

【表 1】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
1,4-丁二醇(g)		117.16	117.16	117.16
己二酸(g)		75.99	75.99	75.99
鄰苯二甲酸二甲酯(g)		93.21	93.21	93.21
分支化 劑(g)	1,2,4-苯三甲酸	0.5	0	0
	蘋果酸分散液*	0	1.3	0
	檸檬酸	0	0	0.5
鈦酸四正丁酯(g)		0.3	0.3	0.3
磷酸三苯酯(g)		0.1	0.1	0.1
預聚合反應時間(分鐘)		104	100	80
縮聚反應時間(分鐘)		115	113	105

*藉由將 0.5 g 蘋果酸寡聚物分散於 0.8 g 乙二醇中獲得之分散液。

評估實施例

(1) 顏色評估

將比較例 1-3 及實施例之可生物降解之聚酯基聚合物的晶片饋於玻璃槽(內徑 10 mm×深度 50 mm)中，且藉由使用 Konica Minolta 色差計量測 CIE-L*a*b* (CIE 1976) 色系之 L*、a* 及 b*。

(2)分子量評估

將比較例 1-3 及實施例之聚酯基聚合物用氯仿稀釋至 0.1 重量%之濃度以製備藉由凝膠滲透層析法(GPC)量測重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)的溶液。用 35°C 下用 1 ml/min 之流速進行量測。

【表 2】

	顏色(L/a/b)	分子量(Mn/Mw/PDI)
比較例 1	83.4/-0.3/-0.9	63,000/143,000/2.2
比較例 2	81.9/0.9/3.3	60,000/146,000/2.4
比較例 3	84.0/0.9/2.8	65,000/157,000/2.3
實施例	86.8/-0.7/-0.5	64,000/138,000/2.1

根據上表 2，在將實施例的可生物降解之聚酯基聚合物與比較例 1 至 3 的可生物降解之聚酯基聚合物(其使用相同量(0.5 g)之分支化劑製備)進行比較之後，顯而易知的是，實施例的可生物降解之聚酯基聚合物的白度指數(亦即「L」值)高於且黃度指數(亦即「b」值)低於比較例 1 至 3 的可生物降解之聚酯基聚合物。

儘管已參考本發明之示範性實施例特定顯示且描述本發明，但一般技藝人士應瞭解，可在不脫離如由以下申請專利範圍限定之本發明之精神及範疇的情況下對其作出各種形式及細節變化。

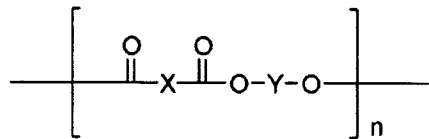
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其包括：
 在 160-220°C 下使二羧酸化合物(A)、二醇化合物(B)
 及由下式 1 表示之分支化劑(C)聚合以產生預聚物之
 預聚合步驟；及
 在 200-250°C 下，在 0.1 托耳至 2 托耳之真空壓力下對
 該預聚物進行縮聚之縮聚步驟：

[式 1]



其中 X 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 伸芳基及經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 伸雜芳基，

X 可包括至少一個 -COOR'，其中 R' 係選自由以下組成之群：氫原子、鹵素原子、經取代或未經取代之 C₁-C₂₀ 烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 烯基、經取代或未經取代之 C₂-C₂₀ 炔基、經取代或未經取代之 C₆-C₃₀ 芳基、經取代或未經取代之 C₇-C₃₀ 芳基烷基、經取代或未經取代之 C₂-C₃₀ 雜芳基及經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 雜芳基烷基，

Y 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C₁-C₃₀ 伸烷基、經取代或未經取代之 C₁-C₃₀ 伸雜烷基、經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 伸環烷基、經取代或未經取代之 C₃-C₃₀ 伸雜環烷基、經取代或未經取代之

C_6-C_{30} 伸芳基及經取代或未經取代之 C_2-C_{30} 伸雜芳基，且

n 為 1 至 100。

2. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中相對於該二羧酸化合物(A)與該二醇化合物(B)之總重量，所用該分支化劑(C)之量為 0.1 重量% 至 5 重量%。
3. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中以莫耳比計，所用該二羧酸化合物(A)之量與所用該二醇化合物(B)之量的比率為 1:1 至 1:4。
4. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中當使用該二羧酸化合物之兩種物質時，以莫耳比計，上述兩種物質之量之間的比率為 1:1 至 1:1.3。
5. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中該分支化劑(C)係以分散或溶解於具有三個或三個以上碳之脂族二醇中的形式用於該預聚合步驟中。
6. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中 X 為經取代或未經取代之 C_6-C_{20} 伸苯基。
7. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中 Y 係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之 C_2-C_{10} 伸烷基及經取代或未經取代之 C_6-C_{20} 伸苯基。

8. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中該二羧酸化合物(A)為一或多種選自由以下組成之群的物質：經取代或未經取代之 C₄-C₁₀ 脂族二羧酸、脂族二羧酸衍生物、經取代或未經取代之 C₈-C₂₀ 芳族二羧酸及芳族二羧酸衍生物。
9. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中該二醇化合物(B)為一或多種選自由以下組成之群的物質：經取代或未經取代之 C₂-C₁₀ 脂族二醇及經取代或未經取代之 C₆-C₂₀ 芳族二醇。
10. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中該預聚合步驟係在催化劑及熱穩定劑之至少一者存在下進行。
11. 如請求項 1 所記載之製備可生物降解之聚酯基聚合物的方法，其中該預聚合步驟包括：
藉由使第一二羧酸化合物與二醇化合物聚合以產生第一預聚物之第一預聚合步驟，及
使該第一預聚物與第二羧酸化合物聚合以產生第二預聚物的第二預聚合步驟，且
其中將該分支化劑(C)用於該第一預聚合步驟、該第二預聚合步驟及該縮聚步驟之至少一者中。
12. 如請求項 1 所記載之所製備的可生物降解之聚酯基聚合物，在 L*a*b* 色系中，其「L」值為 80 至 100，「a」值為 -1.0 至 2.0，且「b」值為 -0.7 至 3.0。