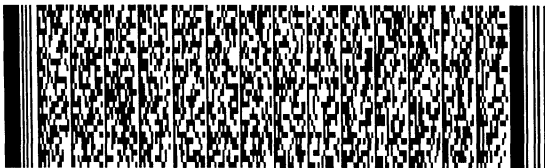


申請日期: 本 91.4.12	案號: 91107149
類別: 314/12	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	乙交酯之製造方法及乙交酯製造用乙醇酸寡聚物
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 山根 和行 2. 川上 進盟
	姓名 (英文)	1. 2.
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國福島縣磐城市錦町落合16 吳羽化學工業股份有限公司 錦總合研究所內 2. 日本國福島縣磐城市錦町落合16 吳羽化學工業股份有限公司 錦總合研究所內
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 吳羽化學工業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. KUREHA KAGAKU KOGYO K. K.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央區日本橋堀留町一丁目9番11號
	代表人 姓名 (中文)	1. 清輔 洋一
	代表人 姓名 (英文)	1. Yoichi Kiyosuke
		

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2001/04/12 2001-113577

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

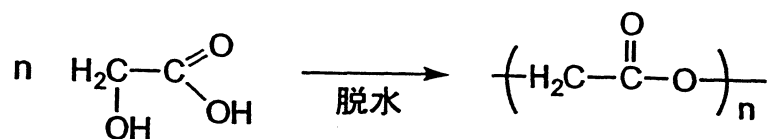
【技術領域】

本發明與乙醇酸之環狀酯二聚物即乙交酯之製造方法有關。詳言之，本發明與加熱解聚乙醇酸低聚物之乙交酯製造方法中，對含有乙醇酸低聚物之解聚反應系賦予長期安定性，以連續性或重複性實施解聚反應時亦能穩定及有效率實施解聚反應之乙交酯製造方法有關。

又本發明抑制因乙醇酸低聚物之原料乙醇酸中所含不純物引起之惡劣影響，以連續性或重複性長時間實施解聚反應時亦可能穩定及有效率實施解聚反應之新穎乙醇酸低聚物。

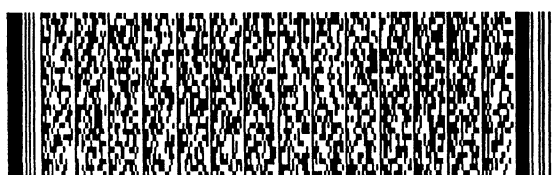
【習用技術】

聚乙醇酸為乙醇酸(即 α -羥基醋酸)進行脫水縮聚作用形成之以下列化學式代表之聚酯。

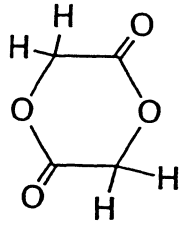


聚乙醇酸為生物分解性，在生體內被水解，在自然環境下被微生物分解、代謝成水與二氧化碳。因此聚乙醇酸以取代醫療用材料及汎用樹脂而對環境溫和之聚合物材料及具有氣體隔絕性材料備受注目。但以乙醇酸之脫水縮聚作用製成高分子量聚乙醇酸甚為困難。

其他製造聚乙醇酸之方法已知有合成乙醇酸之環狀酯二聚物即乙交酯，在催化劑如辛酸錫存在下開環聚合乙交酯之方法。



五、發明說明 (2)

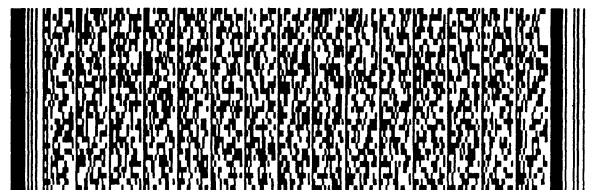
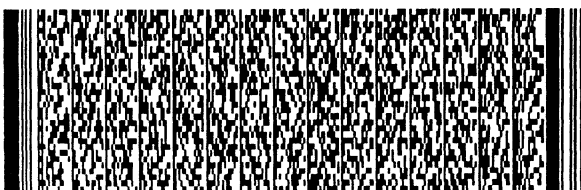


以開環聚合乙交酯製造高分子量聚乙醇酸(又稱『聚乙交酯』)時必須用高純度乙交酯為起始原料。因此用乙交酯為起始原料以工業規模生產聚乙醇酸時，以經濟性供給高純度乙交酯為不可或缺。

乙交酯為由2分子乙醇酸脫離(消去)2分子水構造之環狀酯化合物。但由乙醇酸進行酯化反應時因形成乙醇酸低聚物故不能製成乙交酯。因此製造乙交酯之方法有下述各種提案。

美國專利第2,668,162號記述：粉碎乙醇酸低聚物成粉狀，一面以極少量(約20 g/hr)供給反應器，同時在超真空下[12~15 torr (1.6~2.0 kPa)]加熱至270~285℃使其解聚，用捕集器(trap)捕集含有產生乙交酯之蒸氣之方法。此法有可能以小規模實施，但放大困難，不適於量產。在此法中低聚物加熱時重質物化而以大量殘渣殘留反應器中，故不僅乙交酯之收率低且殘渣之清除工作為必須。再者，在此法中乙交酯(熔點=82~83℃)與副產物析出於回收管路內壁，易引起管路閉塞等故障。

美國專利第4,727,163號記述：以熱安定性優異之聚醚為基質(substrate)使少量乙醇酸與其嵌段共聚成嵌段共聚物後，加熱解聚該嵌段共聚物製成乙交酯之方法。但



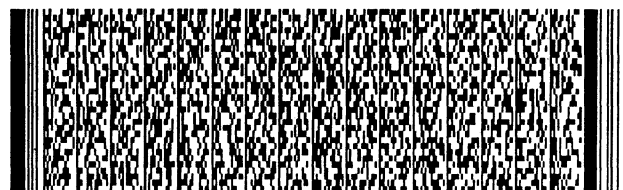
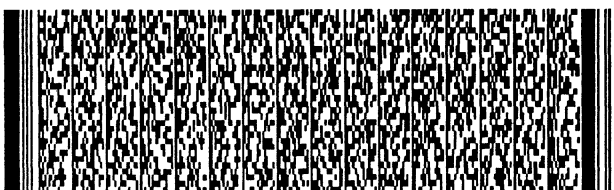
五、發明說明 (3)

此嵌段共聚製程操作煩雜、生產成本高。再者，在此法中乙交酯與副產物析出於回收管路內壁，易引起管路閉塞等故障。

美國專利第4,835,293號與美國專利第5,023,349號記述：將聚乙醇酸低聚物等 α -羥基羧酸低聚物加熱成熔液，用氮氣等惰性氣體連同氣體一起回收在熔液表面產生而揮發之環狀酯二聚物，再於丙酮或醋酸乙酯等低沸點溶劑中進行洗滌or汽提(stripping)以回收之方法。此法之二聚物環狀酯生成速度慢，在熔液中易產生重質化物，且由於吹入大量惰性氣體而須預熱惰性氣體等問題，故較難減低生產成本。

法國專利2692263-A1記述：加 α -羥基羧酸、或其酯或其鹽之低聚物於添加催化劑之溶劑，在加熱下攪拌以催化裂解環狀酯二聚物之方法。此法使用適合與環狀酯二聚物以氣相狀態拌隨之溶劑，在常壓或加壓下進行，將氣相冷凝後環狀酯二聚物與溶劑一起回收。其實施例僅例示使用乳酸低聚物為原料與十二烷(沸點：約214℃)為溶劑。但本發明者使用乙醇酸低聚物與十二烷在同一條件下進行追蹤試驗時，解聚反應開始即進行重質物化，在產生極少量乙交酯時即停止乙交酯之生成。同時其反應殘渣粘稠，清除費工。

在與本發明申請人相關之發明即日本公開專利公報第平9-328481號中提示：在高沸點極性有機溶劑中加熱解聚乙醇酸低聚物等 α -羥基羧酸低聚物，使生成之環狀酯二



五、發明說明 (4)

聚物與極性有機溶劑共同餾出，由餾出物回收環狀酯二聚物之方法。

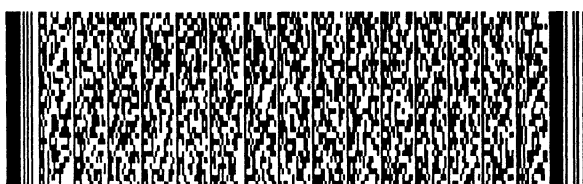
根據本發明者等隨後之檢討結果，獲知於上述方法使用熱安定性優良之聚烷撐二醇醚 (polyalkyleneglycolether) 為極性有機溶劑時，因溶劑可再利用而可能降低成本。

但使用市售工業用級乙醇酸水溶液合成乙醇酸低聚物，在高沸點極性有機溶劑中加熱解聚該乙醇酸低聚物時，獲知該解聚反應系漸趨不安定且乙交酯之生成速度減低。如依上述方法欲以有效率大量生產乙交酯時，最好在同一容器中以連續性或重複性實施解聚反應。

亦即加熱含有乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系，使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯，但生成之乙交酯與極性有機溶劑同時餾出解聚反應系外。因此如對解聚反應系中之殘留液以連續性或間歇性補充乙醇酸低聚物及極性有機溶劑時，可連續性或重複性長期實施解聚反應。

但在同一容器中以連續性或重複性長期實施解聚反應時乙交酯之生成速度漸次減低，並由於蓄積重質化物使解聚反應系漸黏稠化而容易發生暴沸。具體而言，在同一容器中重複實施解聚反應10次以上時乙交酯之餾出速度明顯減低。

本發明者等為究明此問題之原因而繼續加以探討。其結果獲知在鹼性條件下水解用市售工業用級乙醇酸水溶液合成之乙醇酸低聚物時，除生成乙醇酸外亦檢出二乙醇酸



五、發明說明 (5)

及甲氧醋酸等有機酸之生成。又依乙醇酸製法之不同有時亦能檢出草酸。

此等有機酸因沸點較高，故對解聚反應系補充乙醇酸低聚物及極性有機溶劑，同時以連續性或重複性實施解聚反應時，在解聚反應系中蓄積此等有機酸。同時確認此等有機酸蓄積於解聚反應系中時，對解聚反應有惡劣影響。

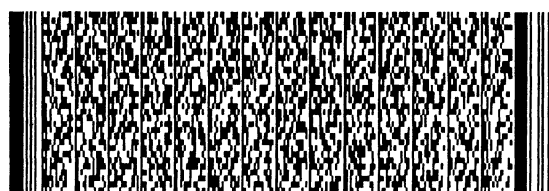
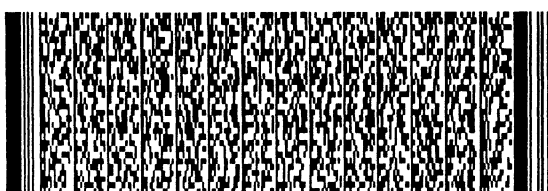
為防止因有機酸不純物引起解聚反應系之不穩定及乙交酯生成速度之減低，可考慮採取使用高純度乙醇酸水溶液或精製工業用級乙醇酸水溶液以減少有機酸不純物含量等方法。但乙醇酸之精製工程成為高成本之原因，與減低乙交酯之成本反其道而行，並進而妨礙聚乙醇酸用途之擴展。

再者使用以高純度乙醇酸水溶液或精製乙醇酸水溶液合成之乙醇酸低聚物時，如以連續性或重複性長期實施解聚反應，則蓄積微量有機酸不純物，漸次使解聚反應系不穩定並減低乙交酯生成速度。因此欲以工業規模穩定且有效率以低成本製造高純度乙交酯時須要再進一步之改善。

【發明提示】

本發明之目的在於提供加熱解聚乙醇酸低聚物之乙交酯製造方法中，對含有乙醇酸低聚物之解聚反應系賦予長期安定性，以連續性或重複性實施解聚反應時亦能穩定及有效率實施解聚反應之乙交酯製造方法。

又本發明之目的在於提供抑制因乙醇酸低聚物之原料乙醇酸中所含不純物引起之惡劣影響，以連續性或重複性



五、發明說明 (6)

長時間實施解聚反應時亦可能穩定及有效實施解聚反應之新穎乙醇酸低聚物。

本發明者等為達成上述目的而精心研究結果發現於包含加熱解聚乙醇酸低聚物工程之乙交酯製造方法：使具醇式羥基化合物(A)存在於解聚反應之解聚反應系中，此時將解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對以鹼性條件水解解聚反應系時生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例時即能長期穩定解聚反應系。

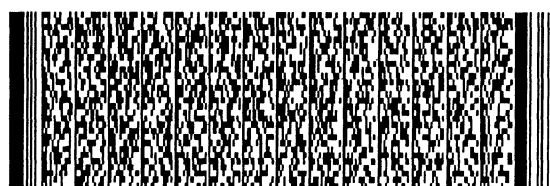
依上該使具醇式羥基化合物存在之方法，在同一容器中以連續性或重複性實施解聚反應亦能穩定及有效率製得乙交酯。因此依據本發明之製造方法可以工業規模大量且經濟製造乙交酯。

又如使用具 190°C 以上沸點及醇式羥基之化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得之乙醇酸低聚物為原料時，發現在同一容器中以連續性或重複性實施解聚反應亦能穩定及有效率製得乙交酯。本發明根據此等知識與見解而完成。

於是依據本發明提供，於包含加熱解聚乙醇酸低聚物工程之乙交酯製造方法：以

(i) 加熱含乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系，使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯之製程；

(ii) 使解聚生成之乙交酯或乙交酯及極性有機溶劑餾出解聚反應系外之製程；



五、發明說明 (7)

(iii) 由餾出所得之餾出物回收乙交酯之製程；及

(iv) 連續性或間歇性投入乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中之製程；進行解聚反應，同時

(v) 使具醇式羥基化合物(A)存在於解聚反應之解聚反應系中，此時將解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對以鹼性條件水解解聚反應系時生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例；為特徵之乙交酯製造方法。

又依據本發明提供具190℃以上沸點及醇式羥基之化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得之乙交酯製造用乙醇酸低聚物。

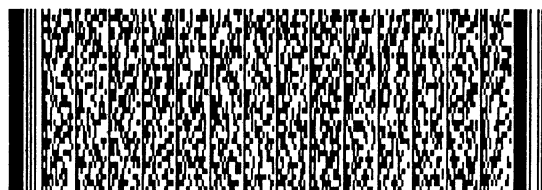
【實施發明之最佳形態】

1. 解聚反應

於本發明之方法解聚方法並無特別限制，可採用如美國專利第2,668,162號提示之熔融解聚法，美國專利第5,830,991號、日本專利公開公報第平9-328481號提示之溶液解聚法，及日本專利公開公報第平11-116666號提示之固相解聚法等。

因此於本發明，所謂『解聚反應系』乃與採用之解聚法相對應，而可大概分別為實質上僅由乙醇酸低聚物形成之系、及含有乙醇酸低聚物與極性有機溶劑之系。

加熱實質上僅由乙醇酸低聚物形成之解聚反應系時，



五、發明說明 (8)

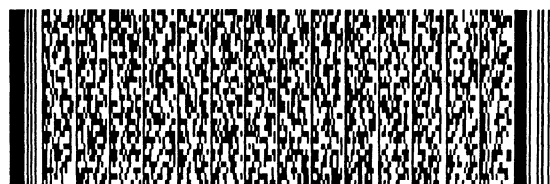
解聚反應生成之乙交酯昇華或蒸發，對於排出昇華或蒸發之乙交酯於解聚反應系外亦稱為『餾出』。加熱於常壓下或減壓下進行。解聚反應系亦可吹入惰性氣體，使生成之乙交酯伴隨惰性氣體排出解聚反應系外。

加熱含有乙醇酸低聚物及極性有機溶劑混合物之解聚反應系時，解聚反應生成之乙交酯與極性有機溶劑共同餾出。由餾出物分離乙交酯即可回收乙交酯。此時亦在常壓下或減壓下加熱解聚反應系進行解聚反應。

解聚方法由防止當做原料使用之乙醇酸低聚物重質物化或由乙交酯生成效率之觀點，採用乙醇酸低聚物以溶液相狀態解聚之溶液解聚法較好。

溶液解聚法以包含(i)加熱含有乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系，使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯之製程；(ii)使解聚生成之乙交酯及極性有機溶劑餾出解聚反應系外之製程；(iii)由餾出所得之餾出物分離回收乙交酯之製程；等之方法較好。

於上述製程(i)，在常壓下或減壓下加熱由乙醇酸低聚物及具沸點 $230 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 之極性有機溶劑之混合物所組成解聚反應系，使該混合物中由乙醇酸低聚物所形成之熔液相殘存率為0.5以下之狀態，並於此狀態繼續加熱使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯，在有效率進行解聚反應上較好。極性有機溶劑之分子量以 $150 \sim 450$ 範圍較好。極性有機溶劑以聚烷撐二醇二醚(polyalkyleneglycol diether)最好。



五、發明說明 (9)

以含有乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之混合物為解聚反應系時，該混合物在常壓或減壓下，通常加熱至 230°C 以上溫度，使乙醇酸低聚物之全部或大半部溶解於極性有機溶劑。亦即混合物中乙醇酸低聚物之熔液相之比成為0.5以下為止溶解乙醇酸低聚物於極性有機溶劑。

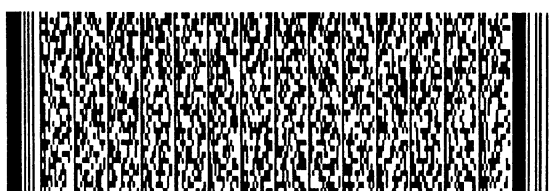
乙醇酸低聚物之大半部未溶解於極性有機溶劑時，該低聚物熔液相之比變成太大，使乙交酯餾出困難，且在低聚物熔液相中易引起重質化反應。使乙醇酸低聚物以溶液狀態解聚時，可使由該低聚物表面發生、揮發之乙交酯生成速度大幅度增加。混合物加熱至引起解聚之溫度時，最好使乙醇酸低聚物完全溶解於極性有機溶劑中並最好使其熔液相無相分離狀態。

乙醇酸低聚物之熔液相殘存率為以在液體石臘等乙醇酸低聚物實質上不溶解之溶劑中形成之該低聚物之熔液相為1時，與實際使用之極性有機溶劑中形成之該低聚物之熔液相之比率。

單獨使用極性有機溶劑而乙醇酸低聚物之溶解性不充分時，則在具醇式羥基化合物(A)存在下加熱即可提升溶解性。

加熱在常壓或減壓下進行，最好在 $0.1\sim 90\text{kPa}$ 程度減壓下進行加熱。加熱最好在惰性氣體環境中進行。加熱溫度為乙醇酸低聚物發生解聚反應之 230°C 以上，但通常為 $230\sim 320^{\circ}\text{C}$ ，較好為 $235\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $240\sim 290^{\circ}\text{C}$ 。

於加熱引起乙醇酸低聚物之解聚反應，解聚反應生成



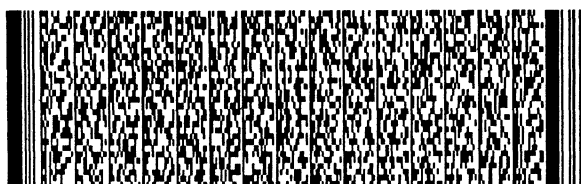
五、發明說明 (10)

之乙交酯與極性有機溶劑共同餾出。此種生成之乙交酯與極性有機溶劑之共同餾出，可防止乙交酯附著、蓄積於反應容器及管路內壁。引導餾出物至解聚反應系外，再由此回收乙交酯。餾出物冷卻後依需要添加非溶劑再固化、析出乙交酯。析出之乙交酯以過濾、遠心沈澱、傾析等方法由母液分離，依需要用環己烷、乙醚等非溶劑洗清或提取，再用醋酸乙酯等再結晶。乙交酯亦可用蒸餾精製。

分離乙交酯後之母液，可不經精製直接再循環使用，或以活性碳等處理並過濾精製後再循環使用，或再蒸餾精製後再循環使用。

由解聚反應系共同餾出乙交酯與極性有機溶劑，則解聚反應系之容積減少。因此追加相當於餾出量之乙醇酸低聚物與極性有機溶劑於解聚反應系，則解聚反應可連續或可重複穩定實施，採用此種方法，可因此顯著提升生產效率並減低成本。

更具體而言，於本發明將含有乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之混合物裝入反應容器中開始解聚反應。隨解聚反應之進行，生成之乙交酯與極性有機溶劑餾出解聚反應系外。添加乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於反應容器中之殘留反應液，即可重複進行解聚反應。在解聚反應進行中亦可一面投入乙醇酸低聚物及極性有機溶劑以連續進行解聚反應。乙醇酸低聚物及極性有機溶劑可以連續性或間歇性投入於解聚反應中。亦可組合連續性投入與間歇性投入。又反應容器中之殘留反應液可全部使用或使用其一部分。



五、發明說明 (11)

於本發明採用一面以連續性或間歇性投入乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中，一面以連續性或重複性進行解聚反應之方法，同時於解聚反應系中經常存在一定量以上具醇式羥基化合物之狀態進行解聚。

為在同一容器中以連續性或重複性進行解聚反應，有必要以連續性或間歇性添加、補充乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中。其結果在解聚反應系中蓄積有機酸不純物。於本發明經常使與蓄積有機酸不純物量對應量之具醇式羥基化合物存在於解聚反應系中。

存在於解聚反應系中之具醇式羥基化合物(A)之量為其醇式羥基量對鹼性條件下水解解聚反應系時生成二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等組成之有機酸(B)之羧基總量之比為0.5當量以上，並以0.9當量以上較好，1當量以上更好。

存在於解聚反應系中之具醇式羥基化合物(A)之量過少，使該化合物(A)之醇式羥基量對有機酸(B)之羧基總量之比不足0.5當量時，難以抑制乙交酯生成速度之減低。如具醇式羥基化合物(A)之量過多，則解聚反應系被稀釋，可能使解聚反應效率減低。將對有機酸(B)之羧基總量之該化合物(A)之醇式羥基量維持於0.5~1.5當量範圍內時，大多數情形可使解聚反應系穩定。但如以具醇式羥基化合物(A)當做提升乙醇酸低聚物對極性有機溶劑溶解



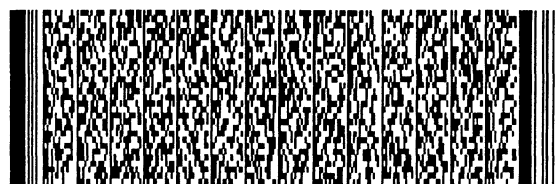
五、發明說明 (12)

性之增溶劑作用時，該化合物(A)對乙醇酸低聚物100重量部以100重量部以下，最好以50重量部以下之範圍內存在於解聚反應系。

在解聚反應系中，對有機酸不純物之羧基總量以一定當量以上比例存在具醇式羥基化合物時，解聚反應系被安定化而抑制乙交酯生成速度之減低。其詳細理由在現階段尚不明瞭。但吾人可推測以連續性或重複性進行解聚反應時使解聚反應系中有機酸不純物之蓄積量增大。如存在於解聚反應系中有機酸不純物之末端羧基量(b)與醇式羥基量(a)之比(b/a)趨向增大時，容易引起解聚反應之競爭反應即縮合反應，結果使乙交酯之生成速度減低。

添加具醇式羥基化合物(A)於解聚反應系中之方法並無特別限制。如與原料乙醇酸低聚物同時投入反應容器，或於投入原料乙醇酸低聚物之前或之後添加必要量具醇式羥基化合物(A)。又亦可預先添加過量具醇式羥基化合物(A)，以連續性或間歇性添加原料乙醇酸低聚物以進行解聚反應，並在解聚反應系中有機酸不純物之羧基總量蓄積成對當初添加具醇式羥基化合物(A)之醇式羥基量一定當量以上前，以連續性或間歇性添加具醇式羥基化合物(A)於解聚反應系中。

在同一容器中重複進行解聚反應而補充乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑時，可添加必要量之具醇式羥基化合物(A)，或解聚反應重複次數到達一定次數時整批添加必要量之具醇式羥基化合物(A)。



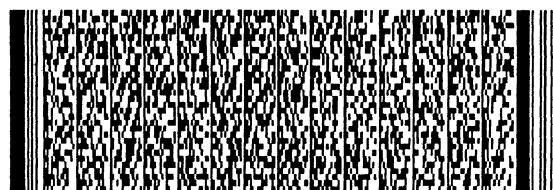
五、發明說明 (13)

於溶液解聚法添加必要量之具醇式羥基化合物(A)之方法可採用添加乙醇酸低聚物及具醇式羥基化合物溶解於極性有機溶劑之溶液。具醇式羥基化合物使用量只要其添加後之解聚反應系中有機酸不純物之羧基總量對醇式羥基量為一定當量比以上(0.5當量以上)即可，但實際上最好事先預測原料乙醇酸低聚物所含有機酸不純物之羧基總量，以對其總量維持醇式羥基量0.5當量以上、最好1當量以上控制具醇式羥基化合物之量。此當量比不足0.5時，解聚反應系中醇性羥基量減低而較難表現抑制乙交酯生成速度減低之效果。

於本發明之方法，代替直接添加具醇式羥基化合物(A)於解聚反應系中之方法，可採用於具190℃以上沸點及醇式羥基之化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得之乙醇酸低聚物當做原料乙醇酸低聚物之方法。使用此種乙醇酸低聚物之結果，存在於解聚反應系中之具醇式羥基化合物可維持於一定量範圍內。使用與具醇式羥基化合物共縮(聚)合之乙醇酸低聚物為原料時，勿需另行添加具醇式羥基化合物，故解聚反應趨向簡單而方便。

此種乙醇酸低聚物依常法在乙醇酸縮合條件下存在具醇式羥基化合物(A)共縮(聚)合而製成。共縮(聚)合物中具醇式羥基化合物單獨以乙醇酸或以與乙醇酸、二乙醇酸、甲氧醋酸、或草酸共縮(聚)合而成之酯化構造存在於乙醇酸低聚物中，推測因而抑制有機酸不純物之作用。

縮(聚)合乙醇酸時共存具醇式羥基化合物(A)之量，



五、發明說明 (14)

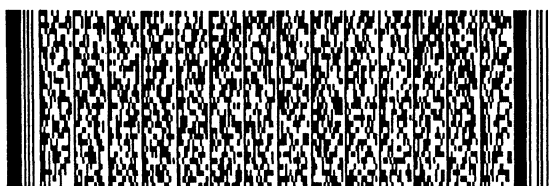
最好為其醇式羥基量對縮(聚)合成之乙醇酸低聚物在鹼性條件下水解生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、或草酸等有機酸(B)之羧基總量之比為0.5~1.5當量範圍內。對有機酸不純物之羧基總量之醇式羥基量以1.5當量以上之比共存而縮(聚)合製得乙醇酸低聚物，並以該乙醇酸低聚物為原料添加時，則可以未與該化合物(A)共縮(聚)合之乙醇酸低聚物稀釋，控制醇式羥基之當量比在上述範圍內。

縮(聚)合乙醇酸時共存具醇式羥基化合物(A)之量，以其醇式羥基量對縮(聚)合成之乙醇酸低聚物在鹼性條件下水解生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、或草酸等有機酸(B)之羧基總量之比為0.5~1.5當量較好，0.8~1.2當量更好，0.9~1.1當量最好。因乙醇酸低聚物在鹼性條件下水解生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、或草酸等有機酸(B)之羧基總量與原料乙醇酸中所含此等有機酸之羧基總量約相等。

2. 乙醇酸低聚物

使用於本發明之乙醇酸低聚物可由縮(聚)合乙醇酸而合成。此乙醇酸為乙醇酸酯(如低級烷基酯)或乙醇酸鹽(如鈉鹽)狀態均可。

乙醇酸(包含乙醇酸酯或乙醇酸鹽)依需要在縮(聚)合催化劑或酯交換催化劑存在下，於減壓下或加壓下，通常加熱100~250℃、最好加熱140~230℃，至實質上無水或醇等低分子量物餾出為止進行縮(聚)合反應或酯交換反應。縮(聚)合反應或酯交換反應終止後，生成之乙醇酸低



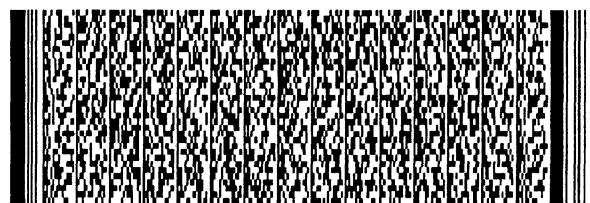
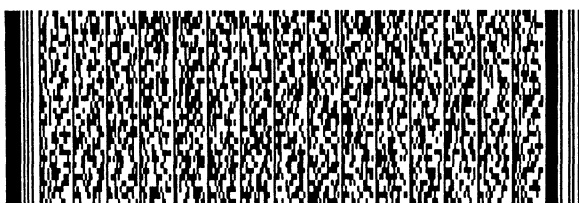
五、發明說明 (15)

聚物可直接使用於本發明之製造方法之原料。又製得之乙醇酸低聚物可由反應系取出，用苯或甲苯等非溶劑洗清，去除未反應物或低聚物或催化劑等後使用。乙醇酸低聚物可為環狀或直鏈狀。由解聚反應時之乙交酯收率之觀點而言，乙醇酸低聚物之熔點通常以 140°C 以上為宜，並以 160°C 以上較好， 180°C 以上更好。在此所謂熔點(T_m)為在惰性氣體環境下以每分鐘 10°C 升溫時，用示差掃描熱量計(DSC、Differential Scanning Calorimeter)檢測之熔點。

如已前述，縮(聚)合市售乙醇酸製得之乙醇酸低聚物，其單體單位除乙醇酸外亦含少量不純物成分，如二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等。此等不純物中，因有機酸不純物之沸點較高，故就算其含量少，但依次添加原料乙醇酸低聚物於解聚反應系中以連續性或重複性進行解聚反應時，有機酸不純物蓄積解聚反應系中，結果對解聚反應發生惡劣影響。

依本發明之製造方法，共存具醇式羥基化合物(A)可顯著抑制此有機酸不純物之影響。因此使用之乙醇酸低聚物並無特別限制，如使用以市售工業用級乙醇酸水溶液脫水縮(聚)合乙醇酸而以廉價製造所得者。

以市售工業用級乙醇酸水溶液依常法脫水縮(聚)合製得之乙醇酸，在鹼性條件下完全水解時生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等有機酸之羧基總量，通常對乙醇酸以0.5當量%以上比例存在，使用於本發明之乙醇酸低聚物含多



五、發明說明 (16)

量源自有機酸不純物之羧基亦可。

於具190℃以上沸點及醇性羥基之化合物存在下縮合乙醇酸製得之乙醇酸低聚物，可在乙醇酸低聚物製造條件下將具醇式羥基化合物存在一定量之狀態下共縮(聚)合而調製成。

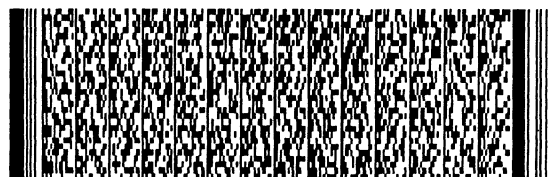
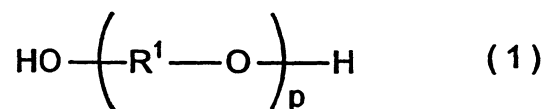
3. 具醇性羥基化合物

使用於本發明之具醇式羥基化合物(A)在解聚反應中必須存在於解聚反應系中。當做不純物之二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等其沸點均較高，在解聚反應條件下較難餾出反應系外，因此具醇式羥基化合物(A)亦以較難餾出反應系外者較好。

具醇式羥基化合物(A)之具體例如1價或2價以上之多價醇類(含部分酯化物及部分醚化物)、苯酚類等。尤其以醇類當做具醇式羥基化合物為最有效，其中以1分子中具有2個以上羥基之多價醇類較好。因多價醇類具有分子量低者其沸點較高而較難餾出反應系外之優點，故與1價醇類比較時以少量添加即可獲得優異效果。該化合物(A)之沸點以190℃以上較好，195℃以上更好。

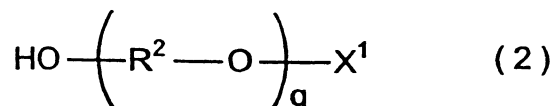
如具醇式羥基化合物(A)餾出解聚反應系外時，最好適當補充相當於餾出量之該化合物(A)。

具醇式羥基化合物可使用，以式(1)



五、發明說明 (17)

(式中， R^1 為甲撐或碳原子數2~10之直鏈或支鏈烷撐， p 為1以上整數。但 p 為2以上時多數個之 R^1 可相同或相異)
代表之烷撐二醇($p=1$) 或聚烷撐乙二醇($p \geq 2$)；或以式(2)



(式中， R^2 為甲撐或碳原子數2~10之直鏈或支鏈烷撐， X^1 為烴基， q 為1以上整數。但 q 為2以上整數時多數個之 R^2 可相同或相異)

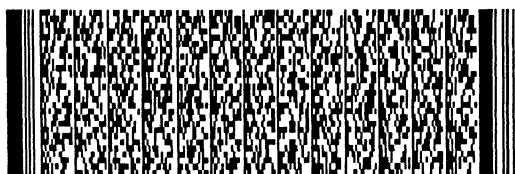
代表之聚烷撐乙二醇單醚；甘油等3價以上之多價醇類；十三烷醇等高級醇類等。其中以烷撐二醇、聚烷撐乙二醇、聚烷撐乙二醇單醚較好。

烷撐二醇(即烷撐乙二醇)如乙(撐)二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、己烯二醇、六甲撐二醇、癸二醇等。其中以乙(撐)二醇較好。

聚烷撐乙二醇之具體例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚烷撐乙二醇。

聚烷撐乙二醇單醚之具體例如聚乙二醇單丙基醚、聚乙二醇單丁基醚、聚乙二醇單己基醚、聚乙二醇單辛基醚、聚乙二醇單癸基醚、聚乙二醇單十二烷基醚等聚烷撐乙二醇單醚。又於上述化合物，如其乙氧撐(基)以丙氧撐(基)或丁氧撐(基)取代之聚丙二醇單烷基醚或聚丁二醇單烷基醚等聚烷撐乙二醇單醚。

此等具醇式烴基化合物(A)可單獨或2種以上組合使



五、發明說明 (18)

用。又該化合物(A)亦可與以具醇式羥基化合物共縮(聚)合製得之乙醇酸低聚物併用。

4. 極性有機溶劑

以溶液解聚法進行解聚反應時使用極性有機溶劑。極性有機溶劑當做解聚反應之溶劑使用，但亦擔任共餾出生成之乙交酯，使乙交酯拌隨餾出解聚反應系外之角色。極性有機溶劑之沸點最好在 $230 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 範圍內。又極性有機溶劑之分子量最好在 $150 \sim 450$ 範圍內。

極性有機溶劑之沸點過低時解聚反應溫度無法設定為較高溫度，使乙交酯生成速度減低。另一方面，極性有機溶劑之沸點過高，則解聚反應時極性有機溶劑之餾出較難，使解聚反應生成之乙交酯亦較難共餾出。極性有機溶劑之沸點以 $235 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 範圍較好， $260 \sim 430^{\circ}\text{C}$ 更好， $280 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 最好。

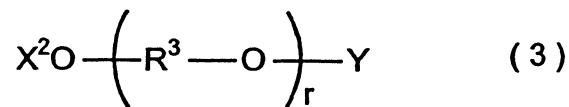
極性有機溶劑之分子量過大或過小時均較難與乙交酯共餾出故不適宜。極性有機溶劑之分子量以 $180 \sim 420$ 範圍較好， $200 \sim 400$ 更好。

極性有機溶劑可舉例如芳香族二羧酸二酯、脂肪族二羧酸二酯、聚烷撐乙二醇二醚等。芳香族二羧酸二酯如酞酸二丁酯、酞酸二辛酯、酞酸二苳酯、酞酸苳丁酯等酞酸酯類；苯甲酸苳酯等苯甲酸酯。

脂肪族二羧酸二酯如己二酸辛酯等己二酸酯；癸二酸二丁酯等癸二酸酯；聚烷撐乙二醇二醚則為以式(3)代表之化合物。

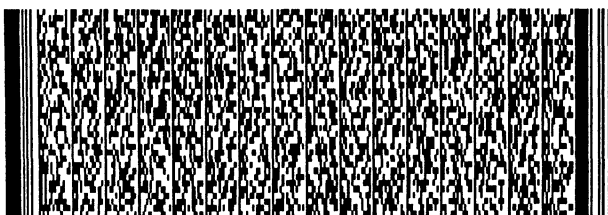


五、發明說明 (19)



(式中 R^3 為甲撐或碳原子數2~8之直鏈或支鏈烷撐， X^2 及 Y 各為烴基， r 為1以上整數。但 r 為2以上整數時多數個之 R^3 可相同或相異)

聚烷撐乙二醇二醚之具體例如二乙二醇二丁醚、二乙二醇二己醚、二乙二醇二辛醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三乙二醇二丙醚、三乙二醇二丁醚、三乙二醇二己醚、三乙二醇二辛醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、四乙二醇二丙醚、四乙二醇二丁醚、四乙二醇二己醚、四乙二醇二辛醚、二乙二醇丁己醚、二乙二醇丁辛醚、二乙二醇己辛醚、三乙二醇丁己醚、三乙二醇丁辛醚、三乙二醇己辛醚、四乙二醇丁己醚、四乙二醇丁辛醚、四乙二醇己辛醚等聚乙二醇二烷基醚、或於此等化合物，其乙氧撐(基)以丙氧撐(基)或丁氧撐(基)取代之聚丙二醇二烷基醚或聚丁二醇二烷基醚等聚烷撐乙二醇二醚；二乙二醇丁苯醚、二乙二醇己苯醚、二乙二醇辛苯醚、三乙二醇丁苯醚、三乙二醇己苯醚、三乙二醇辛苯醚、四乙二醇丁苯醚、四乙二醇己苯醚、四乙二醇辛苯醚、或此等化合物之苯基之氫基被烷基、烷氧基、鹵素原子取代之聚乙二醇烷基芳烷基醚、或於此等化合物，其乙氧撐(基)以丙氧撐(基)或丁氧撐(基)取代之聚丙二醇烷基芳烷基醚或聚丁二醇烷基芳烷基醚等聚烷撐二醇烷基芳烷基醚；二乙



五、發明說明 (20)

二醇二苯醚、三乙二醇二苯醚、四乙二醇二苯醚、或此等化合物之苯基被烷基、烷氧基、鹵素原子取代之聚乙二醇二芳烷基醚、或於此等化合物，其乙氧撐(基)以丙氧撐(基)或丁氧撐(基)取代之聚丙二醇二芳烷基醚或聚丁二醇二芳烷基醚等聚烷撐二醇二芳烷基醚等等。

此等極性有機溶劑以質量為基準，通常對乙醇酸低聚物以0.3~50倍比例使用，並以0.5~20倍較好，1~10倍更好。

【實施例】

以下例舉合成例、實施例、及比較例具體說明本發明，但本發明不受此等實施例之限制。

(1) 二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之定量方法

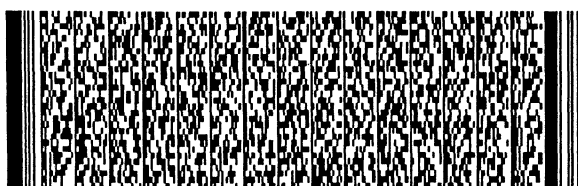
取樣品(5.8g)於200mL燒杯，加NaOH(4g)與蒸餾水(40g)，於40℃攪拌12~48小時進行完全水解。此水解液以硫酸調整pH4.7後加蒸餾水使全量為80g。取此樣品液再以蒸餾水(50mL)稀釋，取其2 μ l依下列條件進行高速液相色析(HPLC)。

預先由二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之標準物質製成標準曲線，以絕對標準曲線法求取各成分之含量。

二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之含量均以酸狀態以克分子量(摩爾or莫耳、mole)表示，而表示比率時則用克分子量%。

<HPLC之分析條件>

裝置：日立製作所製L-6200



五、發明說明 (21)

管柱：Intersil ODS-3V，250 × 4.6mm I.D.

流速：每分鐘1.0mL

洗脫液：0.1M 磷酸二氫銨 + 磷酸水溶液(pH2.5)

烘箱溫度：40℃

檢測條件：UV 210nm

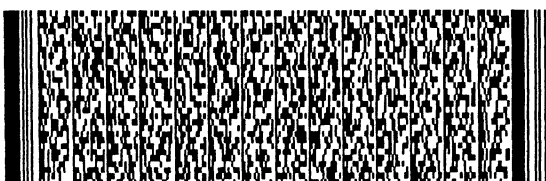
[合成例1] 合成乙醇酸低聚物(a)

取市售70%乙醇酸水溶液(工業用級、杜邦公司製品)3500g裝入容量5公升之高壓鍋中，於常壓攪拌下以2小時時間由170℃加熱升溫至200℃，同時餾出所生成水分以進行縮合反應。其次減壓鍋內壓力至5.0kPa，在200℃加熱2小時，餾除含未反應物之低沸點成分，調製得乙醇酸低聚物(a)1700g。在鹼性條件下水解分析此乙醇酸低聚物(a)之結果，其所含二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之比率為對1克分子量乙醇酸依序為1.0克分子量%、0.5克分子量%、及0克分子量%。

[合成例2] 合成乙醇酸低聚物(b)

除以市售高純度70%乙醇酸水溶液(杜邦公司製品)3570g取代工業用級乙醇酸水溶液，並加草酸(分子量=90)32g外，其他均與合成例1相同操作，得乙醇酸低聚物(b)1650g。在鹼性條件下水解分析此乙醇酸低聚物(b)之結果，其所含二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之比率為對1克分子量乙醇酸依序為0克分子量%、0克分子量%、及1.25克分子量%。

[合成例3] 合成乙醇酸低聚物(c)



五、發明說明 (22)

取市售70%乙醇酸水溶液(工業用級、杜邦公司製品)3500g及十二烷基三乙二醇(分子量=318.5)250g裝入容量5公升之高壓鍋中，於常壓攪拌下以2小時時間由170℃加熱升溫至200℃，同時餾出所生成水分以進行縮合反應。其次減壓鍋內壓力至5.0kPa，在200℃加熱2小時，餾除含未反應物之低沸點成分，調製得乙醇酸低聚物(c)1750g。在鹼性條件下水解分析此乙醇酸低聚物(c)之結果，其所含二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸之比率為對1克分子量乙醇酸依序為1.0克分子量%、0.5克分子量%、及0克分子量%。

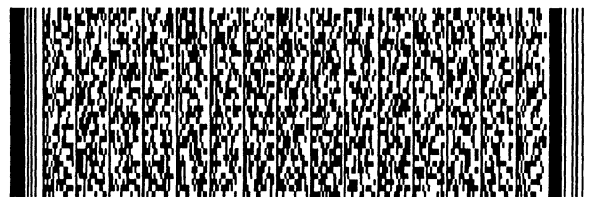
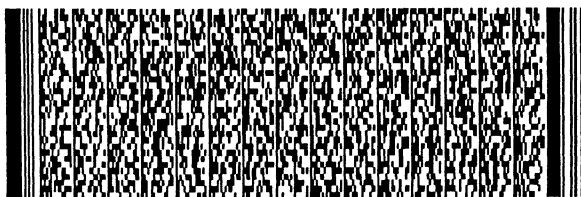
此合成例3相當於本發明之具有沸點190℃以上及醇式羥基之化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得乙交酯製造用乙醇酸低聚物之實施例。

〔合成例4〕合成聚烷撐二醇醚

蒸餾市售聚乙二醇二甲基醚#250(默克Merck公司製品)得聚合度4之四乙二醇二甲基醚(以下簡寫為『TEGDME』)。此TEGDME當做溶液解聚法之極性有機溶劑使用。

〔實施例1〕

取合成例1調製之乙醇酸低聚物(a)100g、極性有機溶劑TEGDME 200g、及聚乙二醇#300(平均分子量=300、沸點410~470℃；以下簡寫為『PEG#300』)42g(相當於醇式羥基0.28克分子量)於500mL三角瓶，一面加熱至260℃一面減壓成8.0kPa以進行解聚反應。此時乙醇酸低聚物(a)呈



五、發明說明 (23)

溶解狀態，其熔液相殘存率實質上為零。由解聚反應系餾出之餾出液以冰水冷卻捕集。

反應5小時得餾出液210g。由此餾出液回收乙交酯58g及TEGDME150g。乙交酯餾出速度為11~12g/h。加乙醇酸低聚物(a)60g及TEGDME 150g於三角瓶中之殘留反應液，以與上述相同條件實施解聚反應。

如此加相當於由餾出液中所得乙交酯量重量之乙醇酸低聚物(a)及與餾出液中TEGDME相同重量之TEGDME以重複實施解聚反應。

解聚反應重複實施10次。乙醇酸低聚物(a)之總投入量為640g。解聚反應重複實施10次時乙交酯餾出速度減低。亦即乙交酯餾出速度減低至8~9g/h。因此在實施第11次解聚反應時對乙醇酸低聚物(a)60g加PEG#300 4g實施解聚反應，則乙交酯餾出速度再度回復至11~12g/h。由第12次至第15次同樣加乙醇酸低聚物(a)60g、PEG#300 4g、及TEGDME 150g以重複實施解聚反應。另自第16次至第20次加乙醇酸低聚物(a)60g、十二烷基三乙二醇(分子量=318.5、沸點450℃以上)8.3g、及TEGDME 150g；而自第21次至第25次加乙醇酸低聚物(a)60g、乙二醇(分子量=62、沸點197℃)1.3g、及TEGDME 150g；分別重複實施解聚反應。由第12次至第25次乙交酯餾出速度穩定為11~12g/h，因此可長時間穩定且有效率實施解聚反應。

第25次之解聚反應終止時乙醇酸低聚物(a)之總投入量為1540g。在鹼性條件下水解解聚反應系(即三角瓶中之



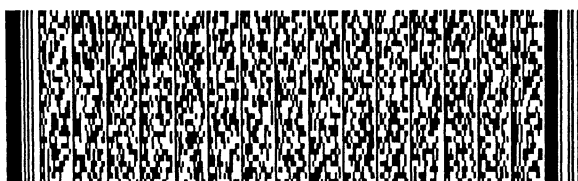
五、發明說明 (24)

殘留反應液)，分析其中之二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸含量時各為0.26克分子量、0.13克分子量、及0克分子量。此等有機酸之羧基總量合計為0.65克分子量。於反應初期及反應途中添加具醇式羥基化合物之量為PEG#300 62g、十二烷基三乙二醇41.5g、乙二醇6.5g，各醇式羥基合計亦為0.65克分子量。

〔實施例2〕

取合成例2調製之乙醇酸低聚物(b)100g、極性有機溶劑TEGDME 200g、及PEG#300(平均分子量=300、沸點410~470℃)42g(相當於醇式羥基0.28克分子量)於500mL三角瓶，一面加熱至260℃一面減壓成8.0kPa以進行解聚反應。此時乙醇酸低聚物(b)呈溶解狀態。餾出液以冰水冷卻捕集。

反應5小時得餾出液208g。由此餾出液回收乙交酯59g及TEGDME149g。乙交酯餾出速度為11~12g/h。加乙醇酸低聚物(b)60g及TEGDME150g於三角瓶中之殘留反應液，以與上述相同條件實施解聚反應。如此加相當於由餾出液中所得乙交酯量重量之乙醇酸低聚物(b)及與餾出液中TEGDME相同重量之TEGDME以重複實施解聚反應。解聚反應重複實施10次時乙醇酸低聚物(a)之總投入量為640g。解聚反應重複實施10次時乙交酯餾出速度減低至8~9g/h。因此在實施第11次解聚反應時加乙醇酸低聚物(b)60g、PEG#300 4g實施解聚反應，則乙交酯餾出速度再度回復至11~12g/h。由第12次至第25次同樣加乙醇酸低聚物



五、發明說明 (25)

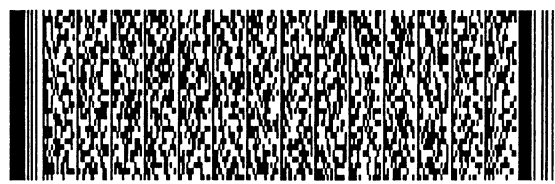
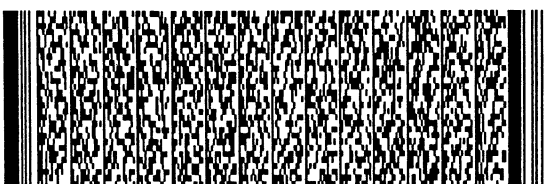
(b)60g、PEG#300 4g、及TEGDME150g以重複實施解聚反應。由第11次至第25次乙交酯餾出速度穩定為11~12g/h，因此可長時間穩定且有效率實施解聚反應。

第25次之解聚反應終止時乙醇酸低聚物(b)之總投入量為1540g。在鹼性條件下水解解聚反應系(即三角瓶中之殘留反應液)，分析其中之二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸含量時各為0克分子量、0克分子量、及0.33克分子量。此等有機酸之羧基總量合計為0.66克分子量。於反應初期及反應途中添加具醇式羥基化合物之量為PEG#300 102g，醇式羥基合計亦為0.68克分子量。

〔實施例3〕

與實施例1相同實施解聚反應之重複試驗。於重複實施解聚反應第10次時添加之乙醇酸低聚物改為乙醇酸低聚物(c)。第11次以後添加乙醇酸低聚物(c)60g及TEGDME150g以重複實施解聚反應。解聚反應重複實施25次，其間乙交酯餾出速度未見減低，以11~12g/h穩定進行解聚反應。

第25次解聚反應終止時乙醇酸低聚物(c)之總投入量為1540g。在鹼性條件下水解解聚反應系(即三角瓶中之殘留反應液)，分析其中之二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸含量時各為0.26克分子量、0.13克分子量、及0克分子量。此等有機酸之羧基總量合計為0.65克分子量。於反應初期添加之PEG#300為42g，於乙醇酸低聚物(c)中以共縮(聚)合狀態所含十二烷基三乙二醇相當於128g，合計各醇式羥



五、發明說明 (26)

基量為0.68克分子量。

〔實施例4〕

取合成例3調製之乙醇酸低聚物(c)100g、極性有機溶劑TEGDME 200g於500mL三角瓶，一面加熱至260℃一面減壓成8.0kPa以進行解聚反應。此時乙醇酸低聚物(c)呈溶解狀態。餾出液以冰水冷卻捕集。

反應5小時得餾出液208g。由此餾出液回收乙交酯59g及TEGDME150g。加乙醇酸低聚物(c)60g及TEGDME150g於三角瓶中之殘留反應液，以與上述相同條件實施解聚反應。如此加相當於由餾出液中所得乙交酯量重量之乙醇酸低聚物(b)及與餾出液中TEGDME相同重量之TEGDME以重複實施解聚反應。解聚反應重複實施25次，其間乙交酯之餾出速度並未減低，餾出速度穩定為11~12g/h，因此可長時間穩定且有效率實施解聚反應。

第25次解聚反應終止時乙醇酸低聚物(c)之總投入量為1540g。在鹼性條件下水解解聚反應系(即三角瓶中之殘留反應液)，分析其中之二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸含量時各為0.26克分子量、0.13克分子量、及0克分子量。此等有機酸之羧基總量合計為0.65克分子量。於乙醇酸低聚物(c)中以共縮(聚)合狀態所含十二烷基三乙二醇相當於220g，合計醇式羥基量為0.69克分子量。

〔比較例1〕

取合成例1調製之乙醇酸低聚物(a)100g、極性有機溶劑TEGDME 200g、及PEG#300(平均分子量=300、沸點410~



五、發明說明 (27)

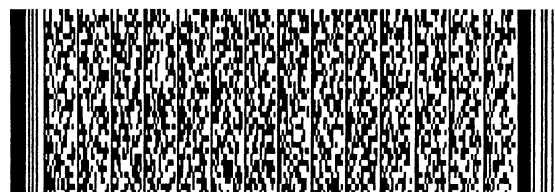
470 °C) 42g (相當於醇式羥基0.28克分子量) 於500mL 三角瓶，一面加熱至260 °C 一面減壓成8.0kPa 以進行解聚反應。此時乙醇酸低聚物(a) 呈溶解狀態。餾出液以冰水冷卻捕集。

反應5小時得餾出液210g。由此餾出液回收乙交酯58g 及TEGDME150g。乙交酯餾出速度為11~12g/h。加乙醇酸低聚物(a) 60g 及TEGDME150g 於三角瓶中之殘留反應液，以與上述相同條件實施解聚反應。

如此加相當於由餾出液中所得乙交酯量重量之乙醇酸低聚物(a) 及與餾出液中TEGDME相同重量之TEGDME以重複實施解聚反應。解聚反應重複實施10次時乙醇酸低聚物(a) 之總投入量為640g。此時乙交酯餾出速度減低至8~9g/h。因此在實施第11次解聚反應時加乙醇酸低聚物(a) 60g 及TEGDME150g 重複實施解聚反應，但乙交酯餾出速度隨重複次數之增加而顯著減低。重複實施解聚反應至第15次時，乙交酯餾出速度減低至3~4g/h。

第15次解聚反應終止時乙醇酸低聚物(a) 之總投入量為940g。在鹼性條件下水解解聚反應系(即三角瓶中之殘留反應液)，分析其中之二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸含量時各為0.16克分子量、0.08克分子量、及0克分子量。此等有機酸之羧基總量合計為0.40克分子量。於反應初期添加之具醇式羥基化合物為PEG#300之42g，醇性羥基量為0.28克分子量。

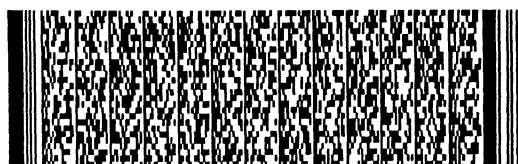
【產業上利用之可能性】



五、發明說明 (28)

依據本發明可提供：於加熱解聚乙醇酸低聚物之乙交酯製造方法中，對含有乙醇酸低聚物之解聚反應系賦予長期安定性，以連續性或重複性實施解聚反應時亦能穩定及有效率實施解聚反應之乙交酯製造方法。

又依據本發明提供：抑制因乙醇酸低聚物之原料乙醇酸中所含不純物引起之惡劣影響，以連續性或重複性長時間實施解聚反應時亦可能穩定及有效率實施解聚反應之新穎乙醇酸低聚物。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：乙交酯之製造方法及乙交酯製造用乙醇酸寡聚物)

本發明與加熱含乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系，使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯，使生成之乙交酯或乙交酯及極性有機溶劑餾出解聚反應系外，再由餾出之餾出物回收乙交酯之乙交酯製造方法有關；以連續性或間歇性投入乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中，以連續性或重複性實施解聚反應；在解聚反應中使具有醇式羥基之化合物以特定量比例存在於解聚反應系中；又本發明與具有醇式羥基之化合物存在下縮合乙醇酸製成之乙交酯製造用乙醇酸低聚物有關。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

The invention relates to a glycolide production process wherein a depolymerization reaction system comprising a glycolic acid oligomer or a glycolic acid oligomer and a polar organic solvent is heated to de-polymerize the glycolic acid oligomer into glycolide, the resulting glycolide or the glycolide and polar organic solvent are distilled out of the depolymerization reaction system, and the glycolide is recovered from distillates obtained



四、中文發明摘要 (發明之名稱：乙交酯之製造方法及乙交酯製造用乙醇酸寡聚物)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

by distillation. The glycolic acid oligomer or the glycolic acid oligomer and polar organic solvent are continuously or intermittently charged into the de-polymerization reaction system, thereby carrying out de-polymerization reactions continuously or repeatedly. During the depolymerization reactions, a compound having an alcoholic hydroxyl group is permitted to exist at a specific quantitative ratio in the depolymerization reaction system. The invention is



四、中文發明摘要 (發明之名稱：乙交酯之製造方法及乙交酯製造用乙醇酸寡聚物)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

also concerned with a glycolic acid oligomer for the production of glycolide, which is obtained by condensation of glycolic acid in the presence of the compound having an alcoholic hydroxyl group.



六、申請專利範圍

1. 一種乙交酯製造方法，其特徵為：於含加熱解聚乙醇酸低聚物工程之乙交酯製造方法中，以

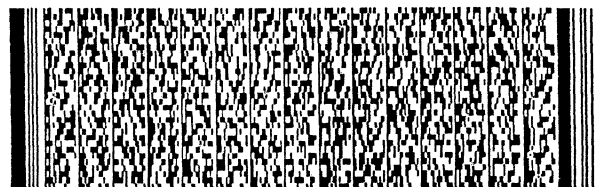
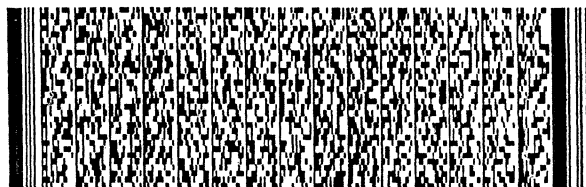
(i) 加熱含乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系至溫度為230至320℃之間，使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯之製程；其中極性有機溶劑係從芳香族二羧酸二酯，脂肪族二羧酸二酯，或聚烷撐乙二醇二醚所選出；其沸點在235~450℃之間，分子量為1450至450，而且，極性有機溶劑以質量為基準，對乙醇酸低聚物以0.3~50倍的比例使用。

(ii) 使解聚生成之乙交酯或乙交酯及極性有機溶劑餾出解聚反應系外之製程；

(iii) 由餾出所得之餾出物回收乙交酯之製程；及

(iv) 連續性或間歇性投入乙醇酸低聚物或乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中之製程；進行解聚反應，並且其中：

(v) 使具醇式羥基化合物(A)存在於解聚反應之解聚反應系中，此時將解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇性羥基量對鹼性條件水解解聚反應系時生成之二乙醇酸、甲氧醋酸、草酸等有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例，其中化合物(A)為至少一種從包含烷撐二醇(alkylene diol)，聚烷撐二醇以及聚烷撐乙二醇單醚選出之沸點為190℃或更高的化合物，且其中化合物(A)在解聚反應系統中的量是被控制使得所述化合物(A)的醇羥量對有機酸(B)的全部羧基量係維持在到達



六、申請專利範圍

1. 5當量的比例(對有機酸(B)的全部羧基量)，或，化合物(A)係容許存在於聚合反應系統中，作為一溶解劑，而其量為在極性有機溶劑中，100重量份的乙醇酸低聚物有100重量份。

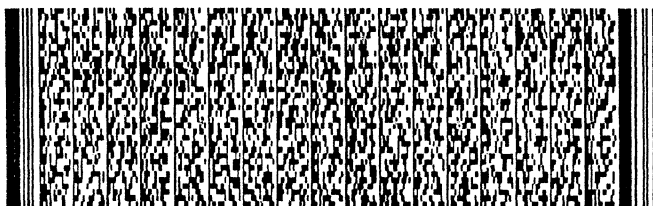
2. 如申請專利範圍第1項之乙交酯製造方法，其中於上述解聚反應系中以連續性或重複性進行解聚反應。

3. 如申請專利範圍第1項之乙交酯製造方法，其中於解聚反應控制具醇式羥基化合物(A)之量為該化合物(A)之醇式羥基量對上述有機酸(B)之羧基總量之比維持0.9當量以上比例。

4. 如申請專利範圍第1項之乙交酯製造方法，其中以添加具醇式羥基化合物(A)於解聚反應系中，使解聚反應之解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對上述有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例。

5. 如申請專利範圍第1項之乙交酯製造方法，其中以使用具醇式羥基化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得之乙醇酸低聚物為乙醇酸低聚物，使解聚反應之解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對上述有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例。

6. 如申請專利範圍第1項之乙交酯製造方法，其中於上述製程(i)，加熱含乙醇酸低聚物及極性有機溶劑之解聚反應系至 $230 \sim 320^{\circ}\text{C}$ 使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯，於上述製程(ii)，使解聚生成之乙交酯及極性有機溶劑餾出



六、申請專利範圍

解聚反應系外，並於製程(iii)，由餾出所得之餾出物回收乙交酯。

7. 如申請專利範圍第6項之乙交酯製造方法，其中於上述製程(i)，在常壓下或減壓為0.1至90kpa的情況下加熱由含乙醇酸低聚物及具有230~450℃範圍內沸點之極性有機溶劑之混合物組成之解聚反應系，使該混合物中由乙醇酸低聚物形成之熔液相殘存率為至0.5之狀態，以其狀態繼續加熱使乙醇酸低聚物解聚成乙交酯。

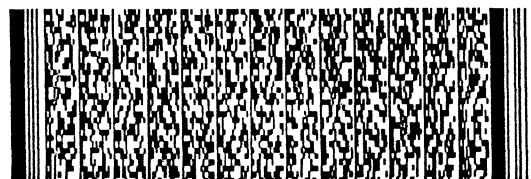
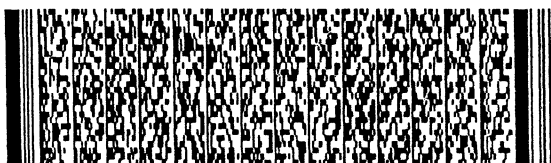
8. 如申請專利範圍第7項之乙交酯製造方法，其中之極性有機溶劑為聚烷撐乙二醇二醚。

9. 如申請專利範圍第7項之乙交酯製造方法，其中上述混合物再含具醇式羥基化合物(A)。

10. 如申請專利範圍第9項之乙交酯製造方法，其中於上述製程(iv)，以連續性或間歇性投入乙醇酸低聚物及極性有機溶劑於解聚反應系中以補充餾出解聚反應系外之餾出物之量。

11. 如申請專利範圍第9項之乙交酯製造方法，其中以連續性或間歇性投入具醇式羥基化合物(A)於解聚反應系中，使解聚反應之解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對上述有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例。

12. 如申請專利範圍第9項之乙交酯製造方法，其中以連續性或間歇性投入使用具醇式羥基化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得之乙醇酸低聚物於解聚反應系中，使解聚反



六、申請專利範圍

應之解聚反應系中該化合物(A)之含量控制為該化合物(A)之醇式羥基量對上述有機酸(B)之羧基總量之比維持0.5當量以上比例。

13. 一種乙交酯製造用乙醇酸低聚物，其特徵為於具有190℃以上沸點及醇式羥基之化合物(A)存在下縮合乙醇酸製得；其中具醇式羥基化合物(A)之量，最好為該化合物(A)之醇式羥基量對原料乙醇酸中所含二乙醇酸、甲氧醋酸、及草酸等有機酸(B)之羧基總量之比為0.5~1.5當量範圍內存在下縮合該乙醇酸製得之乙醇酸低聚物；而具醇式羥基化合物(A)為由烷撐二醇、聚烷撐乙二醇、及聚烷撐乙二醇單醚等所組成群中至少選取1種之化合物；且乙醇酸低聚物有一以水和一聚溶合乙醇酸所形成之重回單元($-H_2C-CO-O-$)，以及140℃或更高的在惰性氣體環境下以每分鐘10℃升溫時，用示差掃描熱量計檢測之熔點(T_m)。

