



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I861472 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：111106495

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08G63/60 (2006.01)

C08L67/00 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K3/013 (2018.01)

(30)優先權：2021/03/02 日本

2021-032417

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：三浦友理佳 MIURA, YURIKA (JP)；野口崇史 NOGUCHI, TAKAFUMI (JP)；所寬樹 TOKORO, HIROKI (JP)

(74)代理人：王彥評

(56)參考文獻：

CN 109071828A

JP 2014-139264A

WO 2014/157507A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

生物分解性樹脂組成物及該組成物之成形品

(57)摘要

本發明提供一種具有高流動性之生物分解性樹脂組成物。具體而言，為一種生物分解性樹脂組成物，其係含有生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑之生物分解性樹脂組成物，前述流動性改質劑為在至少一方的末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯。



# 公告本

I861472

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

生物分解性樹脂組成物及該組成物之成形品

### 【中文】

本發明提供一種具有高流動性之生物分解性樹脂組成物。具體而言，為一種生物分解性樹脂組成物，其係含有生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑之生物分解性樹脂組成物，前述流動性改質劑為在至少一方的末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯。

### 【指定代表圖】

無。

### 【代表圖之符號簡單說明】

無。

### 【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

生物分解性樹脂組成物及該組成物之成形品

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種生物分解性樹脂組成物及該組成物之成形品。

### 【先前技術】

【0002】拋棄式容器、拋棄式包裝材料等，一般由包含通用塑膠與無機填料的樹脂組成物成形，且藉由無機填料賦予耐衝擊性、耐彎曲性、尺寸安定性、透濕性等各式各樣的功能。

【0003】包含上述無機填料的樹脂組成物，為了提升機能性及減低塑膠量，被要求進一步增加無機填料的填充量。另一方面，若增量無機填料，則有組成物之流動性降低而成形性降低的問題。對於該問題，係謀求藉由添加流動性改質劑來解決問題(專利文獻 1 及 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2005-154594 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 08/078413 號

### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】近來重視永續性，加速將通用塑膠切換為生物分解性樹脂的變動，但生物分解性樹脂一般為高極

性，因此流動性差，且有難以與無機填料相容的傾向。而即使為專利文獻 1 及 2 之流動性改質劑，也有流動性改善效果不足夠的問題。

**【0006】** 本發明欲解決的課題在於提供一種具有高流動性之生物分解性樹脂組成物。

[用以解決課題之手段]

**【0007】** 本案發明人等為了解決上述課題而進行仔細探討的結果，發現藉由將具有特定結構與物性的聚酯作為流動性改質劑使用，可對含有無機填料與生物分解性樹脂的生物分解性樹脂組成物賦予高流動性，而完成本發明。

**【0008】** 亦即，本發明係關於一種生物分解性樹脂組成物，其係含有生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑之生物分解性樹脂組成物，前述流動性改質劑為在至少一方之末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯。

[發明之效果]

**【0009】** 根據本發明，可提供一種具有高流動性之生物分解性樹脂組成物。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

[用以實施發明的形態]

**【0010】** 以下，針對本發明之一實施形態進行說明。本發明沒有限定於以下的實施形態，在不損及本發明的效果之範圍，可加入適宜變更而實施。

**【 0011 】**

[生物分解性樹脂組成物]

本發明的生物分解性樹脂組成物含有生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑，前述流動性改質劑為在至少一方之末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯。

**【 0012 】** 在本發明中，「生物分解性樹脂」意指藉由存在於土壤中、水中、海洋中等之微生物的作用可分解至分子等級的樹脂。該生物分解性樹脂一般為高極性，且因分子鏈的纏結而具有容易高黏度化的性質。

本發明的生物分解性組成物含有具有特定的酸值，且在至少一方之末端具有羧基的聚酯作為流動性改質劑。可認為此聚酯之羧基吸附於無機填料，且與此同時藉由聚酯本身的酸值而保證與高極性的生物分解性樹脂之相容性，藉以提高無機填料的流動性。

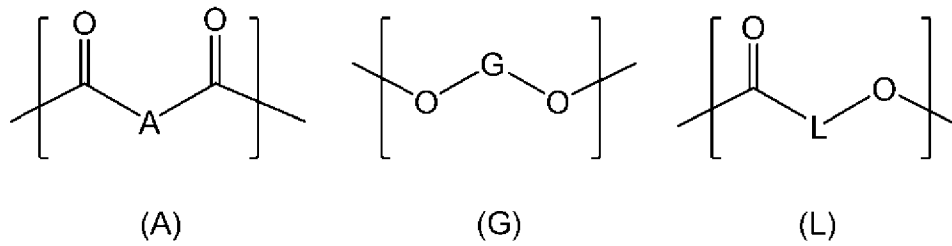
以下，針對本發明的生物分解性樹脂包含的各成分進行說明。

**【 0013 】**

(流動性改質劑)

本發明的生物分解性樹脂組成物含有的流動性改質劑(以下，有時稱為「本發明的流動性改質劑」)為在至少一方之末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯，較佳為具有下述通式(A)所示之重複單元、及下述通式(G)所示之重複單元的聚酯；或具有下述通式(L)所示之重複單元、下述通式(A)所示之重複單元、及下述通式(G)所示之重複單元的聚酯。

## 【 0014 】



(前述通式 (A)、(G) 及 (L) 中，

A 為碳原子數 2~12 的脂肪族二元酸殘基或碳原子數 6~15 的芳香族二元酸殘基，

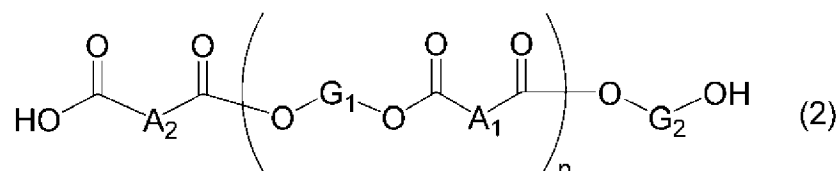
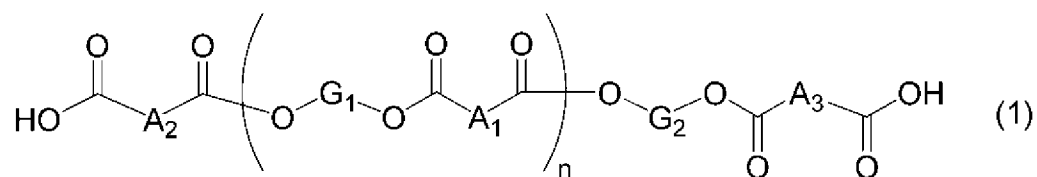
G 為碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，

L 為碳原子數 2~18 的羥基羧酸殘基。)

【 0015 】本發明的流動性改質劑的聚酯(以下，有時稱為「本發明的聚酯」)之聚合形式沒有特別限定，可為包含上述重複單元的隨機共聚物，亦可為包含上述重複單元的嵌段共聚物。

【 0016 】本發明的聚酯，更佳為下述通式(1)所示之聚酯及/或下述通式(2)所示之聚酯。

## 【 0017 】



(前述通式(1)及(2)中，

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 各自獨立地為碳原子數 2~12 的脂肪

族二元酸殘基或碳原子數 6~15 的芳香族二元酸殘基，  
G<sub>1</sub> 及 G<sub>2</sub> 各自獨立地為碳原子數 2~9 的脂肪族二醇  
殘基，

n 表示重複數，且為 0~20 之範圍的整數。

惟，以括弧括住之每個重複單元中，A<sub>1</sub> 及 G<sub>1</sub> 可各  
別相同，也可相異。)

**【0018】** 在本發明中，「二元酸殘基」係自二元酸  
除去質子酸官能基的有機基。例如，二元酸殘基為二羧  
酸殘基時，前述二羧酸殘基係表示除去二羧酸具有的羧  
基所殘留的有機基者。關於二羧酸殘基的碳原子數，羧  
基中的碳原子係視為未包含。

在本發明中，「二醇殘基」係表示自二醇除去羥基  
所殘留的有機基者。

在本發明中，「羥基羧酸殘基」係表示自羥基羧酸  
將羥基及羧基各自除去所殘留的有機基者。關於羥基羧  
酸殘基的碳原子數，羧基中的碳原子係視為未包含。

**【0019】** A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 2~12 的脂肪  
族二元酸殘基，亦可包含脂環結構及/或醚鍵(-O-)。

A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 2~12 的脂肪族二元酸  
殘基，較佳為碳原子數 2~12 的脂肪族二羧酸殘基，作  
為該碳原子數 2~12 的脂肪族二羧酸殘基，可舉出琥珀  
酸殘基、己二酸殘基、馬來酸殘基、庚二酸殘基、辛二  
酸殘基、壬二酸殘基、癸二酸殘基、環己烷二甲酸殘  
基、十二烷二甲酸殘基、六氫鄰苯二甲酸殘基等。

**【0020】** A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 2~12 的脂肪

族二元酸殘基，較佳為碳原子數 2~10 的脂肪族二羧酸殘基，更佳為琥珀酸殘基、癸二酸殘基、馬來酸殘基、己二酸殘基，進一步較佳為琥珀酸殘基、癸二酸殘基、馬來酸殘基。

【0021】A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 6~15 的芳香族二元酸殘基，較佳為碳原子數 6~15 的芳香族二羧酸殘基，作為此等，可舉出鄰苯二甲酸殘基等。

【0022】A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub>，較佳為碳原子數 2~12 的脂肪族二元酸殘基，更佳為碳原子數 2~12 的脂肪族二羧酸殘基，進一步較佳為碳原子數 2~10 的脂肪族二羧酸殘基。

【0023】作為 G、G<sub>1</sub> 及 G<sub>2</sub> 之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，可舉出乙二醇殘基、1,2-丙二醇 (1,2-propylene glycol) 殘基、1,3-丙二醇 (1,3-propylene glycol) 殘基、1,2-丙二醇 (1,2-propanediol) 殘基、1,3-丙二醇 (1,3-propanediol) 殘基、1,2-丁二醇殘基、1,3-丁二醇殘基、2-甲基-1,3-丙二醇殘基、1,4-丁二醇殘基、1,5-戊二醇殘基、2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇) 殘基、2,2-二乙基-1,3-丙二醇 (3,3-二羥甲基戊烷) 殘基、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 (3,3-二羥甲基庚烷) 殘基、3-甲基-1,5-戊二醇殘基、1,6-己二醇殘基、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇殘基、2-乙基-1,3-己二醇殘基、2-甲基-1,8-辛二醇殘基、1,9-壬二醇殘基等。

【0024】G、G<sub>1</sub> 及 G<sub>2</sub> 之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，亦可包含脂環結構及/或醚鍵 (-O-)。

作為前述包含脂環結構之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，可舉出例如：1,3-環戊二醇殘基、1,2-環己二醇殘基、1,3-環己二醇殘基、1,4-環己二醇殘基、1,2-環己烷二甲醇殘基、1,4-環己烷二甲醇殘基等。

作為前述包含醚鍵之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，可舉出例如：二乙二醇殘基、三乙二醇殘基、四乙二醇殘基、二丙二醇殘基、三丙二醇殘基等。

【0025】G、G<sub>1</sub> 及 G<sub>2</sub> 之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基，較佳為碳原子數 3~8 的脂肪族二醇殘基，更佳為乙二醇殘基、二乙二醇殘基、1,2-丙二醇殘基、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-丁二醇或 1,3-丁二醇殘基。

【0026】作為 L 之碳原子數 2~18 的羥基羧酸殘基，可舉出在丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、辛酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉荳蔻酸、十五酸、棕櫚酸、珠光脂酸、硬脂酸等碳原子數 3~19 之脂肪族羧酸的脂肪鏈經 1 個羥基取代之羥基羧酸的殘基，就具體例而言，可舉出乳酸殘基、9-羥基硬脂酸殘基、12-羥基硬脂酸殘基、6-羥基己酸殘基等。

【0027】L 之碳原子數 2~18 的羥基羧酸殘基，較佳為碳原子數 4~18 的脂肪族羥基羧酸殘基，更佳為 12-羥基硬脂酸殘基。

【0028】n 的重複數為 0~20 之範圍的整數，較佳為 1~20 之範圍的整數，更佳為 5~20 之範圍的整數。

【0029】本發明之聚酯的數量平均分子量(Mn)，例

如為 100~5,000 的範圍，較佳為 300~4,000 的範圍，更佳為 500~3,000 的範圍，進一步較佳為 800~2,400 的範圍。

上述數量平均分子量 (Mn) 為基於凝膠滲透層析 (GPC) 測定，進行聚苯乙烯換算的值，且藉由實施例所記載的方法進行測定。

【0030】本發明之聚酯的酸值，只要超過 50 即可，較佳為 51 以上。

本發明的聚酯之酸值的上限沒有特別限制，例如為 400 以下，依序較佳為 200 以下、150 以下、120 以下、100 以下、95 以下。

上述聚酯的酸值係以實施例所記載的方法進行確認。

【0031】本發明之聚酯的羥值，例如只要為 0 以上即可，較佳為 10~100 的範圍，更佳為 20~80 的範圍，進一步較佳為 30~70 的範圍。

上述聚酯的羥值係以實施例所記載的方法進行確認。

【0032】本發明之聚酯的性質狀態，係因數量平均分子量或組成等而異，但通常在常溫為液體、固體、糊狀等。

【0033】本發明的流動性改質劑之含量沒有特別限定，但例如：相對於無機填料 100 質量份而言本發明之流動性改質劑為 0.1~30 質量份的範圍，較佳係相對於無機填料 100 質量份而言本發明之流動性改質劑為 0.1

~ 10 質量份的範圍，更佳係相對於無機填料 100 質量份而言本發明之流動性改質劑為 0.1~5.0 質量份的範圍。

【0034】本發明的聚酯係使用包含脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸之反應原料而得到。在此，反應原料意指構成本發明之聚酯的原料，且意指未包含不構成聚酯的溶媒或觸媒。又，「任意的羥基羧酸」意指可使用羥基羧酸，也可不使用。

本發明的聚酯之製造方法沒有特別限定，可藉由周知的方法進行製造，且可藉由後述的製造方法進行製造。

【0035】本發明之聚酯的反應原料，只要包含脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸即可，亦可包含其它的原料。

本發明之聚酯的反應原料，相對於反應原料的總量，較佳係 90 質量%以上為脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸，更佳係僅包含脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸。

【0036】本發明的聚酯之製造所使用的脂肪族二元酸為對應於 A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 2~12 的脂肪族二元酸殘基之脂肪族二元酸，使用的脂肪族二元酸可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

本發明的聚酯之製造所使用的芳香族二元酸為對應於 A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及 A<sub>3</sub> 之碳原子數 6~15 的芳香族二元酸

殘基之芳香族二元酸，使用的芳香族二元酸可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

本發明的聚酯之製造所使用的脂肪族二醇為對應於 G、G<sub>1</sub> 及 G<sub>2</sub> 之碳原子數 2~9 的脂肪族二醇殘基之脂肪族二醇，使用的脂肪族二醇可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

本發明的聚酯之製造所使用的羥基羧酸為對應於 L 之碳原子數 2~18 的羥基羧酸殘基之羥基羧酸，使用的羥基羧酸可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

使用的反應原料也包含上述的酯化物、上述的酸氯化物、上述的酸酐等衍生物。例如，羥基羧酸也包含  $\epsilon$ -己內酯等具有內酯結構的化合物。

**【0037】** 本發明的聚酯，可藉由使構成本發明的聚酯之各殘基的脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸，在反應原料所含之羧基的當量變得比羥基的當量更多的條件下進行反應而製造。

本發明的聚酯，也可藉由使構成本發明的聚酯之各殘基的脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羥基羧酸，在反應原料所含之羥基的當量變得比羧基的當量更多的條件下進行反應，得到在主鏈之末端具有羥基的聚酯後，進一步使脂肪族二元酸及/或芳香族二元酸對所得到的聚酯進行反應而製造。

**【0038】** 本發明的聚酯，較佳係將下述脂肪族二元酸與脂肪族二醇作為反應原料的聚酯：選自包含琥珀

酸、癸二酸、馬來酸及己二酸殘基的群組之一種以上的脂肪族二元酸；與選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、環己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇之一種以上的脂肪族二醇。

【0039】本發明的聚酯，更佳係將下述脂肪族二元酸與脂肪族二醇作為反應原料的聚酯：選自包含琥珀酸及癸二酸的群組之一種以上的脂肪族二元酸；與選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-丁二醇及1,3-丁二醇之一種以上的脂肪族二醇。

此等反應原料，均可設為源自生質(biomass)，且可將得到的聚酯設為生質度100%的聚酯。從永續性之觀點來看，較佳為於生物分解性樹脂使用生質度100%的聚酯。

【0040】在本發明的聚酯之製造中，前述反應原料的反應，可因應需要在酯化觸媒之存在下，例如，在180~250℃的溫度範圍內並以10~25小時的範圍進行酯化反應。

此外，酯化反應的溫度、時間等條件沒有特別限定，可適宜設定。

【0041】作為前述酯化觸媒，可舉出例如：鈦酸四

異丙酯、鈦酸四丁酯等鈦系觸媒；乙酸鋅等鋅系觸媒；氧化二丁基錫等錫系觸媒；對甲苯磺酸等有機磺酸系觸媒等。

【0042】前述酯化觸媒的使用量，只要適宜設定即可，但通常相對於反應原料的總量 100 質量份，係以 0.001~0.1 質量份的範圍使用。

【0043】

(無機填料)

作為本發明的生物分解性樹脂組成物含有的無機填料，沒有特別限定，可舉出例如：碳酸鈣、滑石、氧化矽、氧化鋁、黏土、氧化銻、氫氧化鋁、氫氧化鎂、水滑石、矽酸鈣、氧化鎂、鈦酸鉀、鈦酸鋇、氧化鈦、氧化鈣、氧化鎂、二氧化錳、氮化硼、氮化鋁等。

前述無機填料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0044】前述無機填料，較佳為選自包含碳酸鈣、氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、鈦酸鋇、滑石、氮化硼及氮化鋁的群組之一種以上，更佳為選自包含碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、滑石的群組之一種以上。

【0045】前述無機填料的粒徑、纖維長、纖維徑等形狀沒有特別限定，只要因應作為目的之用途而適宜調整即可。又，前述無機填料的表面處理狀態也沒有特別限定，亦可因應作為目的之用途，而例如以飽和脂肪酸等進行表面修飾。

【0046】前述無機填料的含量，相對於生物分解性

樹脂 100 質量份，例如為 1~200 質量份的範圍，也可設為 1~100 質量份的範圍、5~70 質量份的範圍、10~60 質量份的範圍或 15~55 質量份的範圍。

**【0047】**

(生物分解性樹脂)

作為本發明的生物分解性樹脂組成物含有的生物分解性樹脂，可舉出聚乳酸(PLA)、聚琥珀酸乙二酯(PES)、聚對苯二甲酸/琥珀酸乙二酯(polyethylene terephthalate/succinate) (PETS)、聚琥珀酸丁二酯(PBS)、聚己二酸/對苯二甲酸丁二酯(polybutylene adipate/terephthalate) (PBAT)、聚己二酸/對苯二甲酸乙二酯(polyethylene adipate/terephthalate) (PEAT)、聚琥珀酸/對苯二甲酸丁二酯(polybutylene succinate/terephthalate) (PBST)、聚琥珀酸/對苯二甲酸乙二酯(polyethylene succinate/terephthalate) (PEST)、聚琥珀酸/己二酸丁二酯(polybutylene succinate/adipate) (PBSA)、聚琥珀酸/碳酸丁二酯(polybutylene succinate/carbonate) (PEC)、聚琥珀酸/己二酸/對苯二甲酸丁二酯(polybutylene succinate/adipate/terephthalate) (PBSAT)、聚琥珀酸/己二酸/對苯二甲酸乙二酯(polyethylene succinate/adipate/terephthalate) (PESAT)、聚己二酸/對苯二甲酸四亞甲酯(polytetramethylene adipate/terephthalate) (PTMAT)、聚羥基丁酸酯(polyhydroxybutyrate) (PHB)、聚羥基丁酸酯/羥基己酸酯(poly(hydroxybutyrate/

hydroxyhexanoate)) (PHBH)、聚己內酯 (PCL)、聚己內酯/琥珀酸丁二酯 (polycaprolactone/butylene succinate) (PCLBS)、乙酸纖維素等。

使用的生物分解性樹脂，只要因應作為目的之用途而決定即可，可單獨使用一種上述生物分解性樹脂，亦可併用兩種以上。

【0048】生物分解性樹脂，較佳為選自包含聚乳酸、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸對苯二甲酸丁二酯 (polybutylene adipate/terephthalate)、聚羥基丁酸酯/羥基己酸酯、聚琥珀酸己二酸丁二酯 (polybutylene succinate/adipate) 及聚對苯二甲酸琥珀酸乙二酯 (polyethylene terephthalate/succinate) 的群組之一種以上。

【0049】雖已針對生物分解性樹脂進行說明，但本發明的生物分解性樹脂組成物在不損及本發明之效果的範圍，也可含有非生物分解性樹脂。

作為前述非生物分解性樹脂，沒有特別限定，可舉出聚烯烴、聚酯、聚硫醚、聚氯乙烯、改質聚硫醚、聚矽氧樹脂、改質聚矽氧樹脂、丙烯酸胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、丙烯酸樹脂、聚酯、不飽和聚酯等。

#### 【0050】

(塑化劑)

本發明的生物分解性樹脂組成物，也可進一步包含塑化劑。

作為前述塑化劑，可舉出例如：二乙二醇二苯甲酸酯等苯甲酸酯；鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP)、鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯 (DOP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP)、鄰苯二甲酸二異癸酯 (DIDP)、鄰苯二甲酸二-十一酯 (DUP)、鄰苯二甲酸二-十三酯 (DTDP)等鄰苯二甲酸酯；對苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯 (DOTP)等對苯二甲酸酯；間苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯 (DOIP)等間苯二甲酸酯；苯均四酸四-2-乙基己酯 (TOPM)等苯均四酸酯；己二酸二-2-乙基己酯 (DOA)、己二酸二異壬酯 (DINA)、己二酸二異癸酯 (DIDA)、癸二酸二-2-乙基己酯 (DOS)、癸二酸二異壬酯 (DINS)等脂肪族二元酸酯；磷酸三-2-乙基己酯 (TOP)、磷酸三甲苯酯 (TCP)等磷酸酯；新戊四醇等多元醇的烷酯；藉由己二酸等二元酸與二醇之聚酯化而合成的分子量 800~4,000 之聚酯；環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油等環氧化酯；六氫鄰苯二甲酸二異壬酯等脂環式二元酸；二癸酸 1,4-丁二醇等脂肪酸二醇酯；乙醯基檸檬酸三丁酯 (ATBC)；將石蠟或正烷烴 (n-paraffin)氯化的氯化烷烴；氯化硬脂酸酯等氯化脂肪酸酯；油酸丁酯等高級脂肪酸酯等。

使用的塑化劑，只要因應作為目的之用途而決定即可，可單獨使用一種上述塑化劑，亦可併用兩種以上。

【0051】前述塑化劑的含量沒有特別限定，但例如：相對於無機填料 100 質量份而言塑化劑為 5~300 質量份的範圍，較佳係相對於無機填料 100 質量份而言塑化劑為 10~200 質量份的範圍。

**【 0052 】**

(其它的添加劑)

本發明的生物分解性樹脂組成物含有的添加劑，沒有限定於前述流動性改質劑、前述塑化劑，亦可包含此等以外之其它的添加劑。

作為前述其它的添加劑，可例示例如：減黏劑、阻燃劑、安定劑、安定助劑、著色劑、加工助劑、填充劑、抗氧化劑(抗老化劑)、紫外線吸收劑、光安定劑、助滑劑、抗靜電劑、交聯助劑等。

**【 0053 】**

[生物分解性樹脂組成物之製造方法]

本發明的生物分解性樹脂組成物之製造方法沒有特別限定。

例如，可藉由將生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑、以及因應需要的塑化劑、上述其它的添加劑，使用單軸擠壓機、雙軸擠壓機、班布里混合機(Banbury mixer)、布拉本德混合機(Brabender)、各種捏合機等熔融混練機進行熔融混練的方法而得到。

**【 0054 】**

[生物分解性樹脂組成物之成形品]

本發明的生物分解性樹脂組成物，可藉由應用於通用塑膠的各種成形方法而成形。

作為上述成形方法，可舉出例如：壓縮成形(壓縮成形、積層成形、可沖壓(stampable)成形)、射出成形、擠壓成形或共擠壓成形(利用充氣法或 T 字模法的

薄膜成形、層合成形、管材成形、電線/纜線成形、異形材之成形)、熱壓成形、中空成形(各種吹塑成形)、輪壓成形、固體成形(單軸延伸成形、雙軸延伸成形、滾筒壓延成形、延伸配向不織布成形、熱成形(真空成形、壓空成形)、塑性加工、粉末成形(旋轉成形)、各種不織布成形(乾式法、接著法、纏結法、紡絲黏合法等)等。

可合適地應用射出成形、擠壓成形、壓縮成形、或熱壓成形。作為具體的形狀，應用於薄片、薄膜、容器為較佳。

【0055】也可對上述所得到的成形品實施二次加工。作為該二次加工，可舉出壓紋加工、塗裝、接著、印刷、鍍金屬(鍍敷等)、機械加工、表面處理(抗靜電處理、電暈放電處理、電漿處理、光致變色處理、物理蒸鍍、化學蒸鍍、塗布等)等。

【0056】由本發明的生物分解性樹脂組成物得到的成形品，因為能以高填充來包含無機填料，可顯示優異的耐熱性、耐化學藥品性及耐衝擊性，且也可將塑膠量本身減量。又，該成形品係以生物分解性樹脂構成，且可分解，因此為環境負荷小的成形品。

【0057】由本發明的生物分解性樹脂組成物得到的成形品，可適用於用以包裝液狀物或粉粒物、固形物的包裝用資材、農業用資材、建築資材等之寬廣的用途。

作為具體的用途，可舉出射出成形品(例如：生鮮食品的托盤、速食的容器、咖啡膠囊的容器、餐具、戶

外休閒製品等)、擠壓成形品(例如:薄膜、薄片、釣魚線、漁網、植被網、二次加工用薄片、保水薄片等)、中空成形品(瓶等)等。

【0058】用途沒有限定於上述，也可使用於農業用的薄膜、塗布資材、肥料用塗布材、育苗盆、層合薄膜、板、延伸薄片、單絲、不織布、扁平紗、短纖維、捲縮纖維、帶條紋膠帶、撕裂紗、複合纖維、吹塑瓶、購物袋、垃圾袋、堆肥袋、化妝品容器、清潔劑容器、漂白劑容器、繩索、捆束材、衛生用罩蓋存放材、保冷箱、緩衝材薄膜、複絲、合成紙、作為醫療用之手術縫線、縫合線、人工骨、人工皮膚、微膠囊、創傷被覆材等。

[實施例]

【0059】以下根據實施例與比較例，具體地說明本發明。

此外，本發明沒有限定於下述實施例。

【0060】在本案實施例中，酸值及羥值的值為藉由下述方法而評價的值。

[酸值之測定方法]

藉由依據 JIS K0070-1992 的方法進行測定。

[羥值之測定方法]

藉由依據 JIS K0070-1992 的方法進行測定。

【0061】在本案實施例中，聚酯的數量平均分子量為基於 GPC 測定，並進行聚苯乙烯換算的值，且測定條件係如下所述。

## [GPC 測定條件]

測定裝置：Tosoh 股份有限公司製高速 GPC 裝置  
「HLC-8320GPC」

管柱：Tosoh 股份有限公司製「TSK  
GURDCOLUMN SuperHZ-L」+Tosoh 股份有限公司製  
「TSK gel SuperHZM-M」+Tosoh 股份有限公司製「TSK  
gel SuperHZM-M」+Tosoh 股份有限公司製「TSK gel  
SuperHZ-2000」+Tosoh 股份有限公司製「TSK gel  
SuperHZ-2000」

檢測器：RI(示差折射計)

數據處理：Tosoh 股份有限公司製「EcoSEC Data  
Analysis 版本 1.07」

管柱溫度：40°C

展開溶媒：四氫呋喃

流速：0.35mL/分鐘

測定試料：將試料 7.5mg 溶解於 10ml 的四氫呋喃，  
且將得到的溶液經微濾器過濾者作為測定試料。

試料注入量：20 $\mu$ l

標準試料：依據前述「HLC-8320GPC」之測定手  
冊，使用分子量為已知的下述之單分散聚苯乙烯。

## 【0062】

(單分散聚苯乙烯)

Tosoh 股份有限公司製「A-300」

Tosoh 股份有限公司製「A-500」

Tosoh 股份有限公司製「A-1000」

Tosoh 股份有限公司製 「 A-2500 」

Tosoh 股份有限公司製 「 A-5000 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-1 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-2 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-4 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-10 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-20 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-40 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-80 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-128 」

Tosoh 股份有限公司製 「 F-288 」

#### 【 0063 】

(合成例 1：流動性改質劑 A 之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 2 公升的四口燒瓶，添加琥珀酸 649.0g、二乙二醇 726.6g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.043g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220℃，藉以進行縮合反應合計 19.5 小時。針對得到的反應物中之 250g，進一步添加馬來酸酐 26.2g，在 120℃使反應完結，得到流動性改質劑 A(酸值：52，羥值：60，數量平均分子量：1,072)。

#### 【 0064 】

(合成例 2：流動性改質劑 B 之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 2 公升的四口燒瓶，添加己二酸 876.8g、1,3-丁二醇

612.7g、新戊二醇 78.7g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.047g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220°C，藉以進行縮合反應合計 14 小時。針對得到的反應物中之 250g，進一步添加馬來酸酐 26.2g，在 120°C 使反應完結，得到流動性改質劑 B(酸值：54，羥值：50，數量平均分子量：1,250)。

### 【 0065 】

(合成例 3：流動性改質劑 C 之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 3 公升的四口燒瓶，添加癸二酸 1618.0g、丙二醇 814.6g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.146g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220°C，藉以進行縮合反應合計 18.5 小時。針對得到的反應物中之 300g，進一步添加馬來酸酐 31.5g，在 125°C 使反應完結，得到流動性改質劑 C(酸值：55，羥值：68，數量平均分子量：1,300)。

### 【 0066 】

(合成例 4：流動性改質劑 D 之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 2 公升的四口燒瓶，添加琥珀酸 649.0g、二乙二醇 726.6g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.043g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220°C，藉以進行縮合反應合計 19.5 小時。針對得到的反應物中之 250g，進一步添加馬來酸酐 39.3g，在 120°C 使反應完結，得到流動性改質劑 D(酸值：74，羥值：47，數量平

均分子量：1,053)。

### 【0067】

(比較合成例 1：流動性改質劑 A'之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 2 公升的四口燒瓶，添加琥珀酸 649.0g、二乙二醇 726.6g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.043g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220°C，藉以進行縮合反應合計 19.5 小時。針對得到的反應物中之 210g，添加馬來酸酐 11.0g，在 120°C使反應完結，得到流動性改質劑 A'(酸值：27，羥值：85，數量平均分子量：1,319)。

### 【0068】

(比較合成例 2：流動性改質劑 B'之合成)

在附有溫度計、攪拌器、及回流冷卻器之內容積 2 公升的四口燒瓶，添加己二酸 876.8g、1,3-丁二醇 612.7g、新戊二醇 78.7g、作為酯化觸媒之鈦酸四異丙酯 0.047g，一邊於氮氣流下進行攪拌，一邊階段性升溫至 220°C，藉以進行縮合反應合計 14 小時。針對得到的反應物 250g，進一步添加馬來酸酐 13.1g，在 120°C使反應完結，得到流動性改質劑 B'(酸值：29，羥值：73，數量平均分子量：1,290)。

### 【0069】

(實施例 1：生物分解性樹脂組成物之調製與評價)

將聚琥珀酸丁二酯(三菱化學股份有限公司製「Bio-PBS FZ71PM/PB」)100 質量份、重碳酸鈣(Maruo

Calcium 股份有限公司製「SUPER S」)30 質量份及合成例 1 之流動性改質劑 A 1 質量份，在 120°C 以混合機混練 10 分鐘後，以熱壓機形成 1mm 厚的加壓薄片。將得到的薄片切割為 5mm 四方形，以吉爾烘箱 (Geer Oven) 在 80°C 乾燥 2 小時，製作生物分解性樹脂組成物丸粒樣本 A。

【0070】將得到的生物分解性樹脂組成物丸粒樣本 A，投入至 MELT INDEXER (東洋精機股份有限公司製「F-F01」，孔口內徑：2.090mm，缸筒溫度：190°C)，施加 2160g 的荷重，在 4 分鐘的預熱後測定熔體流動速率。將結果示於表 1。

【0071】

(實施例 2-4 及比較例 1-3)

與實施例 1 同樣地進行，調製表 1 所示之組成的生物分解性樹脂組成物丸粒樣本，代替生物分解性樹脂組成物丸粒樣本 A 來進行評價。將結果示於表 1。

【0072】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
質量份	PBS	100	100	100	100	100	100	100
	碳酸鈣	30	30	30	30	30	30	30
	流動性改質劑 A	1						
	流動性改質劑 B		1					
	流動性改質劑 C			1				
	流動性改質劑 D				1			
	流動性改質劑 A'						1	
	流動性改質劑 B'							1
MFR [g/10min.]		23	23	23	22	14	20	19

【0073】實施例 1-4 可知：藉由將在末端具有羧基，且酸值超過 50 的聚酯作為流動性改質劑添加，可得到

高 MFR。另一方面，比較例 1，未包含流動性改質劑，因此 MFR 低。又，比較例 2、3，雖然流動性改質劑為在末端具有羧基的聚酯，但酸值為 50 以下，因此得不到高 MFR。

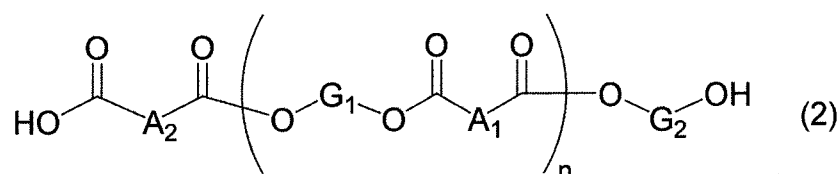
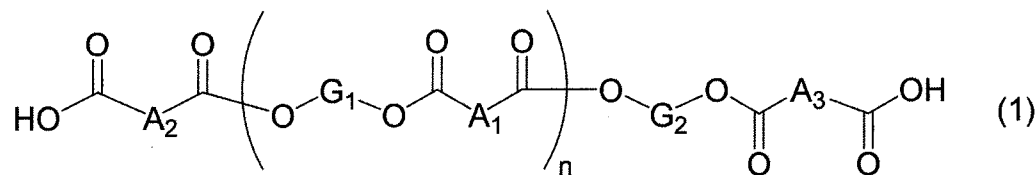
【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種生物分解性樹脂組成物，其係含有生物分解性樹脂、無機填料及流動性改質劑之生物分解性樹脂組成物，該生物分解性樹脂為選自由聚乳酸、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸對苯二甲酸丁二酯 (polybutylene adipate/terephthalate)、聚羥基丁酸酯/羥基己酸酯 (poly(hydroxybutyrate/hydroxyhexanoate))、聚琥珀酸己二酸丁二酯 (polybutylene succinate/adipate) 及聚對苯二甲酸琥珀酸乙二酯 (polyethylene terephthalate/succinate) 組成的群組之一種以上，

該流動性改質劑為下述通式(1)所示之聚酯及/或下述通式(2)所示之聚酯，且為數量平均分子量為 300 ~ 4,000 的範圍、酸值超過 50 的聚酯；



(前述通式(1)及(2)中，

$\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$  及  $\text{A}_3$  各自獨立地為碳原子數 2 ~ 12 的脂肪族二元酸殘基或碳原子數 6 ~ 15 的芳香族二元酸殘基，

$\text{G}_1$  及  $\text{G}_2$  各自獨立地為碳原子數 2 ~ 9 的脂肪族二醇殘基，

$n$  表示重複數，且為 0 ~ 20 之範圍的整數；

惟，以括弧括住之每個重複單元中， $A_1$  及  $G_1$  可各別相同，也可相異)。

【請求項 2】如請求項 1 之生物分解性樹脂組成物，其中該脂肪族二元酸殘基為琥珀酸殘基、癸二酸殘基、馬來酸殘基或己二酸殘基，

該脂肪族二醇殘基為乙二醇殘基、二乙二醇殘基、1,2-丙二醇殘基、1,3-丙二醇殘基、1,2-丁二醇殘基、1,3-丁二醇殘基、2-甲基-1,3-丙二醇殘基、1,4-丁二醇殘基、1,5-戊二醇殘基、2,2-二甲基-1,3-丙二醇殘基、2,2-二乙基-1,3-丙二醇殘基、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇殘基、3-甲基-1,5-戊二醇殘基、1,6-己二醇殘基、環己烷二甲醇殘基、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇殘基、2-乙基-1,3-己二醇殘基、2-甲基-1,8-辛二醇殘基、1,9-壬二醇殘基。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之生物分解性樹脂組成物，其中該脂肪族二元酸殘基為琥珀酸殘基或癸二酸殘基，

該脂肪族二醇殘基為乙二醇殘基、二乙二醇殘基、1,2-丙二醇殘基、1,3-丙二醇殘基、1,6-己二醇殘基、3-甲基-1,5-戊二醇殘基、1,4-丁二醇殘基、或 1,3-丁二醇殘基。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之生物分解性樹脂組成物，其中該無機填料為選自由碳酸鈣、氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、滑石、鈦酸鋇、氮化硼及氮化鋁組成的群組之一種以上。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之生物分解性樹脂組成物，

其相對於該無機填料 100 質量份，以 0.1~30 質量份的範圍含有該流動性改質劑。

【請求項 6】一種如請求項 1 至 5 中任一項之生物分解性樹脂組成物之成形品。