

公告本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2109346 ※IPC分類：C08G 63/52

※申請日期：92.4.22

壹、發明名稱

(中文) 由反應性擠壓所得之生物降解性聚酯

(英文) BIODEGRADABLE POLYESTERS OBTAINED BY REACTIVE EXTRUSION

貳、發明人(共4人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 卡堤亞貝斯堤歐利

(英文) Catia BASTIOLI

住居所地址：(中文) 義大利諾瓦那 I-28100 迪拉諾斯 63 號

(英文) Via Della Noce 63, I-28100 Novara, Italy

國籍：(中文) 義大利

(英文) Italy

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 諾瓦蒙特公司

(英文) Novamont S.p.A.

住居所或營業所地址：(中文) 義大利諾瓦那 I-28100 佛森 8 號

(英文) Via Fauser 8, I-28100 Novara, Italy

國籍：(中文) 義大利

(英文) Italy

代表人：(中文) 卡堤亞貝斯堤歐利

(英文) Catia BASTIOLI

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 吉昂多明尼哥切拉

(英文) Giandomenico CELLA

住居所地址：(中文) 義大利諾瓦那 I-28100 明格堤 1/3 號

(英文) Via minghetti, 1/3, I-28100 Novara, Italy

國籍：(中文) 義大利

(英文) Italy

發明人 3

姓名：(中文) 吉昂法蘭哥戴爾崔迪西

(英文) Gianfranco DELTREDICI

住居所地址：(中文) 義大利塞斯托卡蘭德 I-21018 仙比諾 31 號

(英文) Via Sempione 31, I-21018 Sesto Calende, Italy

國籍：(中文) 義大利

(英文) Italy

發明人 4

姓名：(中文) 堤西安那米西亞

(英文) Tiziana MILIZIA

住居所地址：(中文) 義大利諾瓦那 I-28100 馬堤里 13 街 8 號

(英文) Via 13 Martiri 8, I-28100 Novara, Italy

國籍：(中文) 義大利

(英文) Italy

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 義大利(Italy) 2002.04.22 MI2002A000865

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 義大利(Italy) 2002.04.22 MI2002A000865

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

(一)發明所屬之技術領域

本發明是關於一種或多種生物可降解脂肪族和/或脂肪族-芳香族熱塑性聚酯類的組成物，該聚酯係藉由將聚酯類與有機過氧化物進行反應性擠壓所獲得。

與使用生物可降解聚酯類以製造成品時，相關的主要難題之一是，難以獲得具有足夠高分子量的聚合物，而致使其無法用於各種不同習知的轉變技術(例如用於瞬間吹塑薄膜)。生物可降解聚酯類與其他聚合物的相容性也有難題。

(二)先前技術

有機過氧化物是聚合物領域中所使用的化學特用品，尤其是作為乙烯系單體(例如PVC、LDPE、聚苯乙烯)之聚合反應或共聚合反應的起始劑，作為彈性體和樹脂的強化劑，及作為乙烯/丙烯和合成橡膠或矽酮的交聯劑。

在生物可降解聚合物的部分，歐洲專利第0,989,159號揭示使用有機過氧化物作為非交聯型脂肪族聚酯類之交聯劑，以獲得具有高凝膠分率的樹脂用以製造具有改良性質的發泡體。特定言之，過氧化物是在製得非交聯型脂肪族聚酯類之後添加到酯粒中，以在後續的膨脹中獲得交聯型樹脂酯粒。

歐洲專利第0,737,219號揭示使用有機過氧化物作為多羥基酸類(亦即多元酸類(poly(lactic acids))和聚己酸內酯)的安定劑，以減低在聚合物加工時之聚合物鏈的斷鏈(亦即

分子量減低)。美國專利第 5,500,465 號揭示使用過氧化物作為生物可降解多元羥基酸類型之脂肪族聚酯類或共聚酯類的交聯化起始劑，用於與澱粉或多醣類化合物摻合。此專利特別是關於僅含有乾燥至水含量少於 1 重量 % 之天然澱粉與生物可降解聚酯在除了水以外的塑化劑之存在下的摻合物。

先前技術並未揭示以有機過氧化物擠壓法升級之生物可降解二羧酸 / 二醇類型聚酯類，以提供彼等更適用於薄膜加工而並不會顯著地增加交聯化現象。

相反地，根據本發明會發生分子子量增加，而並無顯著的交聯化現象，因為此現象會導致凝膠形成，致使聚酯類不適用於各種不同類型的加工（例如吹塑薄膜）。

(三)發明內容

本發明是關於一種或多種生物可降解二羧酸 / 二醇型之熱塑性脂肪族和 / 或脂肪族 - 芳香族聚酯類的組成物，其係藉由將聚酯類與有機過氧化物進行反應性擠壓所獲得。

根據本發明，其係令人驚奇地發現具有高分子量之生物可降解二羧酸 / 二醇型熱塑性聚酯類，是可藉由在彼等之擠壓製法中添加入有機過氧化物來獲得。生物可降解聚酯類之分子量增加，是容易地藉由在聚酯類與過氧化物之加工後，觀察黏度值的增加來加以評估。

特定言之，在根據本發明的組成物中，聚酯是經由在比聚酯熔化溫度至少高 20℃ 的反應溫度下，致使過氧化物的半衰期 T_{dim} 為 10 分鐘以下，進行反應性擠壓反應所獲得。

聚酯在反應性擠壓之前的特性黏度是包含介於 0.5 與 1.5 dl/g 之間，較佳為介於 0.8 與 1.4 dl/g 之間，然而聚酯在反應性擠壓之後的特性黏度是包含介於 0.7 與 1.7 dl/g 之間，較佳為介於 0.9 與 1.5 dl/g 之間。

二羧酸類之實例包括：乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸和十三烷二酸。

二醇類之實例包括：1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、雙脫水葡萄糖醇、雙脫水甘露糖醇、雙脫水艾杜糖醇、環己烷二醇、環己烷甲烷二醇。

除了二羧酸和二醇以外，根據本發明生物可降解聚酯也可有利地包含天然或合成不飽和酸作為起始單體。其含量是在範圍為 0.1 至 20 莫耳%，較佳為 0.2 至 10 莫耳%，且更佳為 0.3 至 7 莫耳%，以在組成物中之全部酸類含量為基準。

合成來源之不飽和酸類實例是：丙二酸、反丁烯二酸、醋酸乙烯酯、丙烯酸類、甲基丙烯酸類、丙烯酸羥基烷酯和甲基丙烯酸羥基烷酯。

天然來源之不飽和酸類實例是：一元不飽和羥基酸類，例如蓖麻油酸和羥基甘碳烯酸，一元或多元飽和單羧酸類

，例如油酸、芥子酸、亞麻油酸、亞麻油烯酸和分解烏頭酸。天然來源之不飽和酸類可呈純態使用，或混合併用其他脂肪酸類，飽和或不飽和二者之一皆可。特定言之，彼等可呈原來植物油類之皂化或轉酯化所獲得的摻合物。例如蓖麻油酸，呈甲基蓖麻油酸酯之形態，可呈或多或少純態獲自蓖麻油與甲醇之轉酯化反應，且後續地移除甘油(反應副產物)和過量甲醇。

根據本發明之生物可降解聚酯是可有利益地特別是藉由使用不飽和部份進行分子接枝而加以官能化。

根據本發明之生物可降解聚酯也可有利地含有高達 50 莫耳%之多官能性芳香族化合物(例如苯二甲酸類，特別是對苯二甲酸、雙酚 A、氫醌等)作為起始單體，以二羧酸及包含於鏈中之其他可能的酸類之含量為基準。

除了基本單體以外，根據本發明之聚酯可包含至少一種羧基酸，其含量範圍為從 0 至 49 莫耳%，較佳為 0 至 30 莫耳%，以脂肪族二羧酸之莫耳數為基準。適當的羧基酸類之實例是：羧基乙酸、羧基丁酸、羧基己酸、羧基戊酸、7-羧基庚酸、8-羧基己酸、9-羧基壬酸和乳酸。

欲能獲得分支型產物，在根據本發明之共聚酯製法中，可有利地添加入一種或多種多官能性分子，其含量為從 0.1 至 3 莫耳%，以二羧酸和天然來源之不飽和酸(及可能的羧基酸類和苯二甲酸類)的數量為基準。此等分子之實例包括：甘醇、異戊四醇、三羧甲基丙烷、檸檬酸、丹西波利酸(densipolic acid)、烏里波利酸(auripolic acid)、環氧化大

豆油和蓖麻油。

除此之外，根據本發明之共聚物是可呈摻合物來獲得或使用，具有相同類型聚酯類（無規和嵌段聚酯類），或具有其他聚酯類，甚至多羥基酸類型聚酯類（也可獲自發酵作用），或具有除了聚酯類以外的合成聚合物（例如聚醯胺類、聚碳酸酯類、聚烯烴類、聚胺甲酸酯）；其也可呈摻合物來獲得或使用，具有天然來源之聚合物（例如澱粉、纖維素、聚甲殼糖、海藻酸酯或天然橡膠）。在此案例中，過氧化物在摻合物中可與不同聚合物相容，致使其在不同聚合物鏈段之間形成鍵結。

在與澱粉摻合的案例中，諸成份的混合應該在水的存在下進行，且後者可為在澱粉中所天然含有的水，或也可為添加到澱粉組成物中作為塑化劑的水。澱粉和纖維素可加以改質，且彼等之中其可能提及的是例如具有取代度是在範圍為 0.2 至 2.5 之澱粉或纖維素酯類、羥基丙基化澱粉類、及以脂肪族鏈段改質之澱粉類。澱粉也可呈變性或明膠化形態二者之一皆可來使用。

根據本發明在製造生物可降解聚酯類所使用的有機過氧化物包括：二醯基過氧化物、過氧基酯類、二烷基過氧化物、羥基過氧化物、過氧基縮酮類和二碳酸過氧基酯類。較佳的是二醯基過氧化物和二烷基過氧化物。此等過氧化物之實例包括：例如過氧化苯甲醯基、過氧化月桂基、過氧化異壬醯基、過氧化二茴香基、二-(第三-丁基過氧基異丙基)苯、過氧化第三-丁基、2,5-二甲基-2,5-二-(第三-丁

基)過氧基己烷。

有機過氧化物的添加量範圍為從 0.02 至 1.5 重量%，較佳為從 0.03 至 1.0 重量%，且更佳為從 0.04 至 0.6 重量%，以聚酯(若為摻合物時，包括其他聚合物)之數量為基準。特別是用於薄膜和薄片時，較佳的範圍為 0.02 至 0.7 重量%，較佳為 0.03 至 0.5 重量%，然而用於發泡成品時，較佳的範圍為 0.1 至 1.5 重量%，較佳為 0.2 至 1.0 重量%。

熟諳此藝者可容易地根據聚合物特性來確認過氧化物之精確的數量，以獲得聚合物具有根據本發明之凝膠百分率。例如在經由引入鏈段不飽和加以改質之聚合物的案例中，其係根據用於相同類型之飽和聚酯類所需要的數量，使用較低數量之過氧化物下來作業。

習知的有機過氧化物的特徵為：彼等對加熱之安定性有限；彼等在或多或少的高溫下很可能會分解，且經常是呈激烈且爆炸性的方式。一必須知道之重要的特徵關於有機過氧化物之行爲是彼等之半衰期 T_{dim} (亦即在特定溫度 t 下，一半的過氧化物會反應之時間)。半衰期 T_{dim} 對溫度 t 的依存性為指數型：

$$T_{dim} = a e^{-bt} \quad (\text{其中 } a \text{ 和 } b = \text{常數})$$

此意謂對特定過氧化物而言，溫度愈高， T_{dim} 愈低。

在根據本發明的組成物中，聚酯是經由在反應溫度為比聚酯之熔化溫度較高至少 20°C 上的反應性擠壓反應所獲得，致使過氧化物的半衰期 T_{dim} 為少於 10 分鐘，較佳為少於 5 分鐘，且更佳為少於 3 分鐘。

在根據本發明的組成物中，聚酯是使用凝膠分率為低於4.5重量%所獲得，較佳為低於3重量%，且更佳為低於1重量%，以聚酯為基準。

根據本發明之凝膠分率是藉由將聚酯樣品(X^1)放置在回流下為期8小時，將混合物在篩網上過濾且將殘留在濾網上之物質(X^2)稱重來加以定義。凝膠分率是根據藉此所獲得物質對樣品重量(X^2/X^1) $\times 100$ 的比率所測得。

根據本發明之聚酯類藉由適當地調整其相關的分子量是適用於許多實務應用，例如薄膜、射出成形模製和擠壓塗覆產品、纖維、發泡體、熱模製產品等。特定言之，根據本發明之聚酯類是適用於製造：

- 薄膜(單向或雙向二者之一皆可)和具有其他聚合物材料之多層薄膜；
- 農業用薄膜(例如保苗覆蓋用膜)；
- 有機廢棄物收集用袋和襯墊；
- 單層或多層食品包裝(例如用於牛奶、酸乳酪、肉類、飲料等之容器)；
- 使用擠壓塗覆技術所獲得之塗膜；
- 具有獲自紙類、塑膠類、鋁、金屬膜之層的多層積層物；
- 膨脹和半膨脹產品，包括獲自預膨脹顆粒之膨脹塊；
- 膨脹薄片、熱成形薄片和獲自該等用於食品包裝之容器；
- 泛用容器用於水果和蔬菜；
- 具有明膠化、變性和/或絡合化澱粉，或具有天然澱粉用作為填充劑之複合材料；

- 纖維、織物和不織布用於衛生和清潔部門。

根據本發明之聚酯的某些非限制性實例如下所述。

(四)實施方式

實施例 1

一種線型聚癸二酸丁二醇酯是藉由癸二酸和丁二醇(二醇/二羧酸之莫耳比率=1.05)在異丙基鋁觸媒的存在下之聚縮合反應所獲得。聚癸二酸丁二醇酯之製程是根據世界專利第 00/55236 號來進行。

聚合物是在配備有機械式攪拌器、氮氣入口、冷凝器且連接到真空泵之 25 公升鋼製反應器中所合成製得，其起始物料如下所述：

- 6,000 克癸二酸(29.7 莫耳)，
- 2,807 克丁二醇(31.2 莫耳)，
- 6 克異丙基鋁(相對應於 3.0×10^{-2} 莫耳)。

在劇烈攪拌和氮氣流下，將溫度逐漸提高至 210°C。反應持續直到 90%輕質副產物之理論數量被蒸餾出來為止。然後將溫度提高至 240°C，且將系統設定在壓力為 0.6 毫米汞柱。反應持續進行 120 分鐘。可獲得 7 公斤之聚合物具有特性黏度為 0.85 dl/g(0.2g/dl 溶液在 CHCl₃，在 25°C)，熔流指數(MFR)(150°C，2.16 公斤)為 44 克/10 分鐘且熔點(T_m)為 65°C。

將 1 公斤藉此所獲得之聚合物與 4 克(0.4 pph)之 2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷(Luperox 101)在具有擠壓設備 Theomex TW-100 之雙螺桿擠製機 Haake Rheocord

90 中進行反應，其中該擠製機之主要特徵為：

- 筒管：長度 395 毫米、直徑 20 至 32 毫米，
- 進料：強制冷卻至 23℃，
- 螺桿(密集混合型)：圓錐形、逆向旋轉、直徑 20 至 31 毫米、長度 331 毫米，
- 混合頭：長度 80 毫米、直徑 20 毫米，
- 模頭：直徑 3 毫米。

製法是在下列條件下進行：

- 溫度分佈：23,90,170,170,170℃，
- 螺桿旋轉速度：200rpm；通過料量：1 公斤/小時。

根據溫度分佈顯示在擠製機之第一區(進料區)的溫度是低於聚酯之熔點，且在後續區中，雖然是較高，其係使得過氧化物之半衰期(T_{dim})是高於 10 分鐘。此目的是達到具有過氧化物之 T_{dim} 為少於 10 分鐘的作業溫度時僅在反應物適當的混合之後。

所獲得之產物的特性黏度為 1.23 dl/g(在 25℃ 之 0.2 g/dl $CHCl_3$ 溶液中)，熔流指數(MFR)(150℃，2.16 公斤)為 1.4 克/10 分鐘，且熔點(T_m)為 64℃。

2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷在 170℃ 之半衰期為約 2.5 分鐘。 T_{dim} 是根據過氧化物製造廠商所提供的數據所計算得。

然後分析產品以測定凝膠之數量。特定言之，將 4 克樣品(X^1)放置在具有 200 毫升氯仿之容器中。然後將混合物加熱回流為期 8 小時，且以具有 600 網目篩網之過濾裝置

加以真空過濾。然後將過濾處理後殘留在過濾網上的物質在 50℃ 烘箱中在減壓下加以乾燥為期 8 小時。測定藉此所獲得物質的重量 (X^2)。凝膠分率是根據介於藉此所獲得物質與樣品重量之間的比率所測得， $(X^2)/(X^1)=0.5\%$ 。

實施例 2

升級是使用獲自聚縮合反應之線型聚癸二酸-共-蓖麻油酸丁二醇酯來進行。聚合物合成是根據在實施例 1 所敘述的製法且使用下列物質：

- 6,000 克 癸二酸 (29.7 莫耳)，
- 2,940 克 丁二醇 (32.7 莫耳)，
- 489.4 克 蓖麻油酸甲酯 (1.6 莫耳)，
- 9 克 單丁基亞錫酸 (4.3×10^{-2} 莫耳)。

在劇烈攪拌和氮氣流下，將溫度逐漸提高至 210℃。反應持續直到 98% 輕質副產物之理論數量被蒸餾出來為止。然後將溫度提高至 240℃，且將系統設定在壓力為 1 毫米汞柱。反應持續進行 120 分鐘。可獲得 7 公斤之聚合物具有特性黏度為 0.92 dl/g，且熔點 (T_m) 為 62℃。

將 1 公斤聚合物與 1 克 (0.1 pph) 之 2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷 (Luperox 101) 在下列條件下之 Haake Rheocord 擠製機中進行反應：

- 溫度分佈：23, 90, 170, 170, 170℃，
- 螺桿旋轉速度：200 rpm；通過料量：1 公斤/小時。

所獲得之產物的特性黏度為 1.26 dl/g，且根據實施例 1 所測得的凝膠分率為 0.22%。

實施例 3

升級是使用獲自聚縮合反應之具有三官能性單體之分支型聚癸二酸-共-蓖麻油酸丁二醇酯來進行。聚合物合成是根據在實施例 1 所敘述的製法且使用下列物質：

- 6,000 克癸二酸 (29.7 莫耳)，
- 2,940 克丁二醇 (32.7 莫耳)，
- 1,384 克蓖麻油酸甲酯 (4.43 莫耳)，
- 9 克單丁基亞錫酸 (Fascat 4100，相對應於 4.3×10^{-2} 莫耳)。

在劇烈攪拌和氮氣流下，將溫度逐漸提高至 210℃。反應持續直到 95% 輕質副產物之理論數量被蒸餾出來為止。然後將溫度提高至 240℃，且系統是施用壓力為 0.6 毫米汞柱。反應持續進行 300 分鐘。可獲得 7 公斤之聚合物具有特性黏度為 1.15 dl/g。

將 1 公斤聚合物與 2 克 (0.2 pph) 之過氧化二苯甲醯基 (Aldrich) 在下列條件下之 Haake Rheocord 擠製機中進行反應：

- 溫度分佈：100, 150, 150, 150℃，
- 螺桿旋轉速度：150 rpm；通過料量：3 公斤/小時。

所獲得之產物的特性黏度為 1.35 dl/g，且凝膠分率為 0.5%。

實施例 4

使用下列成份在實施例 1 之反應器中進行反應：

- 6,000 克癸二酸 (29.7 莫耳)，
- 2,940 克丁二醇 (32.7 莫耳)，

- 9 克 Fascat 4100 (4.3×10^{-2} 莫耳)。

在劇烈攪拌和氮氣流下，將溫度逐漸提高至 210℃。反應持續直到 95% 輕質副產物之理論數量 (780 毫升) 被蒸餾出來為止。然後將溫度提高至 240℃，且將系統設定在壓力為 1.0 毫米汞柱。反應持續進行 120 分鐘。可獲得 7 公斤之聚癸二酸丁二醇酯具有特性黏度為 0.84 dl/g。然後將聚合物在 Haake Rheocord 中製成薄膜。

將下列成份添加到在實施例 1 之反應器中：

- 5,050 克癸二酸 (25.0 莫耳)，
- 2,700 克新戊二醇 (26.0 莫耳)，
- 8 克 Fascat 4100 (3.8×10^{-2} 莫耳)。

在劇烈攪拌和氮氣流下，將溫度逐漸提高至 210℃。反應持續直到 87% 輕質副產物之理論數量 (780 毫升) 被蒸餾出為止。然後將溫度提高至 240℃，且將系統設定在壓力為 0.2 毫米汞柱。反應持續進行 200 分鐘。產品 (聚癸二酸新戊二醇酯) 在室溫下為非晶質聚合物，使用差示掃描量熱計 (DSC) 並未顯示熔化波峰，且其特性黏度為 0.87 dl/g，因為是非晶質，因此產品無法加以過濾。。

將 240 克聚癸二酸丁二醇酯和 160 克如上所述所獲得之聚癸二酸新戊二醇酯在具有 1.2 克 (0.3 pph) 之 2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷 (Luperox 101-Atofina) 之擠製機中，在下列條件下進行反應：

- 溫度分佈：23, 90, 170, 170, 170℃，
- 螺桿旋轉速度：200 rpm；通過料量：1.2 公斤/小時。

所獲得之產物的特性黏度為 1.29 dl/g，且凝膠分率為 0.12%。

Haake 之薄膜成品可提供下列結果：

	縱軸向 (N/mm)	橫向 (N/mm)
聚癸二酸丁二醇酯	3	20
實施例 4	10	30

實施例 5

使用下列成份和條件在 Haake Rheocord 擠製機中進行擠製：

- 700 克獲自實施例 2 之聚合物，
- 300 克天然橡膠 CV 60，
- 3 克 2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷(Luperox 101-Atofina)(0.3pph)，
- 溫度分佈：23,100,100,100,100℃，
- 螺桿旋轉速度：200rpm；通過料量：1 公斤/小時。

然後將藉此所獲得之產物在較高溫度之擠製機中進行反應：

- 溫度分佈：23,90,170,170,170℃，
- 螺桿旋轉速度：200rpm；通過料量：1 公斤/小時。

所獲得薄膜是在 Haake Rheocord 擠製機中所製得。該薄膜與根據實施例 2 聚合物薄膜之埃爾門多夫(Elmendorf)抗撕裂性是展示於下表。所獲得數值顯示在縱軸向的抗撕裂

性是顯著地改良，且此性質在兩方向是獲得均衡。

	縱 軸 向 (N / m m)	橫 向 (N / m m)
實 施 例 2	5	23
實 施 例 5	16	25

表 1：所使用過氧化物的半衰期 (T_{dim})

	半 衰 期 (T_{dim})	10 小 時	1 小 時	1 分 鐘
1	2,5-二 甲 基 -2,5-二 (第 三 - 丁 基) 過 氧 基 己 烷	119	138	177
2	二 (第 三 丁 基 - 過 氧 基 - 異 丙 基) 苯	121	142	185
3	過 氧 化 月 桂 基	62	80	120
4	過 氧 化 苯 甲 醯 基	73	92	131

10 分鐘之 T_{dim} 相對應於下列溫度：

(1) 157°C ; (2) 161°C ; (3) 98°C ; (4) 111°C

肆、中文發明摘要

本發明是關於一種或多種生物可降解脂肪族和/或脂肪族-芳香族熱塑性聚酯類的組成物，該聚酯係藉由將聚酯類與有機過氧化物進行反應性擠壓所獲得。

伍、英文發明摘要

A composition of one or more biodegradable aliphatic and/or aliphatic-aromatic thermoplastic polyesters obtained by reactive extrusion of the polyesters with organic peroxides.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 92109346 號「由反應性擠壓所得之生物降解性聚酯」
專利案

(2008 年 1 月修正)

拾、申請專利範圍

1. 一種生物可降解性聚酯之組成物，其係包含一種或多種生物可降解二羧酸/二醇型之熱塑性脂肪族和/或脂肪族-芳香族聚酯類，該聚酯係藉由將聚酯類與有機過氧化物進行反應性擠壓所獲得，該組成物具有凝膠分率低於 4.5 重量%，較佳為低於 3 重量%，且更佳為低於 1 重量%(以聚酯為基準)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚酯是藉由在比聚酯類之熔化溫度至少高 20℃之反應溫度下，且使得過氧化物的半衰期(T_{dim})為少於 10 分鐘，較佳為少於 5 分鐘，且更佳為少於 3 分鐘進行反應性擠壓所獲得。
3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該二羧酸是選自由下列各成份所組成者：乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸和十三烷二酸。
4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該二醇是選自由下列各成份所組成者：1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,4-

環己烷二甲醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、雙脫水葡萄糖醇、雙脫水甘露糖醇、雙脫水艾杜糖醇、環己烷二醇、環己烷甲烷二醇。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其中該起始單體也包含天然或合成來源或其一種酯之不飽和酸，其含量是在範圍為 0.1 至 20 莫耳%，較佳為 0.2 至 10 莫耳%，且更佳為 0.3 至 7 莫耳%，以在組成物中之全部酸類含量為基準。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其中該起始單體係進一步包含高達 50 莫耳%之多官能性芳香族化合物，以二羧酸/二醇之全部數量為基準。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其係包含一種或多種多官能性分子，其數量是在範圍為 0.1 至 3 莫耳%之內(以二羧酸之莫耳數為基準)，該莫耳是選自：甘醇、異戊四醇、三羥甲基丙烷、檸檬酸、丹西波利酸(densipolic acid)、烏里波利酸(auripolic acid)、環氧化大豆油和蓖麻油。
8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其係包含至少一種羥基酸、其數量是在範圍為 0.1 至 49 莫耳%，較佳為 0 至 30 莫耳%(以二羧酸之莫耳數為基準)，該羥基酸是選自由下列各成份所組成者：羥基乙酸、羥基丁酸、羥基己酸、羥基戊酸、7-羥基庚酸、8-羥基己酸、9-羥基壬酸和乳酸。
9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其係

呈一種摻合物，具有相同類型聚酯類（無規或嵌段），或具有其他聚酯類，甚至多羥基酸類型之聚酯類（也可獲自發酵作用），或具有除了聚酯類以外的合成聚合物，或具有天然來源之聚合物選自由下列各成份所組成者：澱粉、纖維素、聚甲殼糖、海藻酸酯或天然橡膠。

10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其中該澱粉和纖維素是加以改質和 / 或呈變性或明膠化形態存在。
11. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其中與澱粉之該混合是在水的存在下進行，其中該水可為在澱粉中所天然含有者，或添加到澱粉組成物中作為塑化劑的水。
12. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之組成物，其中該有機過氧化物是選自由下列各成份所組成者：二醯基過氧化物、過氧基酯類、二烷基過氧化物、羥基過氧化物、過氧基縮酮類和二碳酸過氧基酯類。
13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中該過氧化二醯基和二烷基過氧化物是選自由下列各成份所組成者：過氧化苯甲醯基、過氧化月桂基、過氧化異壬醯基、過氧化二茴香基、二-(第三-丁基過氧基異丙基)苯、過氧化第三-丁基、2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基)過氧基己烷。
14. 一種製造包含一種或多種生物可降解性二羧酸 / 二醇型

熱塑性脂肪族和 / 或脂肪族 - 芳香族聚酯組成物之方法，其係藉由在比聚酯類之熔化溫度至少高 20°C 之反應溫度下，且使得過氧化物的半衰期 (T_{dim}) 為少於 10 分鐘，較佳為少於 5 分鐘，且更佳為少於 3 分鐘進行反應性擠壓所獲得；其中該組成物具有凝膠分率低於 4.5 重量%，較佳為低於 3 重量%，且更佳為低於 1 重量% (以聚酯重量為基準)。

15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中包含一種或多種生物可降解二羧酸 / 二醇型熱塑性脂肪族和 / 或脂肪族 - 芳香族聚酯類生物可降解組成物用於製造下列成品：

- 薄膜 (單向或雙向二者之一皆可) 和具有其他聚合物材料之多層薄膜；
- 農業用薄膜 (例如保苗覆蓋用膜)；
- 有機廢棄物收集用袋和襯墊；
- 單層或多層食品包裝 (例如用於牛奶、酸乳酪、肉類、飲料等之容器)；
- 使用擠壓塗覆技術所獲得之塗膜；
- 具有獲自紙類、塑膠類、鋁、金屬膜之層的多層積層物；
- 膨脹和半膨脹產品，包括獲自預膨脹顆粒之膨脹塊；
- 膨脹薄片、熱成形薄片和獲自該等用於食品包裝之容器；
- 泛用容器用於水果和蔬菜；

- 具有明膠化、雙性和/或絡合化澱粉，或具有天然澱粉用作為填充劑之複合材料；
 - 纖維、織物和不織布用於衛生和清潔部門。
16. 一種成形品，其係獲自如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之組成物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是選自包括：單向薄膜、雙向薄膜、具有其他聚合物材料之多層薄膜、保苗覆蓋用膜、獲自擠壓塗覆技術之塗膜所組成者。
18. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是選自包括：有機廢棄物收集用袋或襯墊所組成者。
19. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是單層或多層食品容器選自包括：牛奶容器、酸乳酪容器、肉類容器、飲料容器、水果容器、蔬菜容器所組成者。
20. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是多層積層物，包含一層為選自紙類、塑膠類、鋁、金屬膜之材料。
21. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是選自包括：膨脹產品、半膨脹產品、獲自預膨脹顆粒之膨脹塊、膨脹薄片、熱成形薄片和製自該等膨脹薄片或熱成形薄片用於食品包裝之容器。
22. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是選自具有明膠化、變性和/或絡合化澱粉或天然澱粉用作為填充劑之複合材料。

23. 如申請專利範圍第 16 項之成形品，其中該成形品是選
自包括：纖維、織物、不織布用於衛生或清潔部門。