



(21) 申請案號：113115518

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08L67/04 (2006.01)

C08G63/06 (2006.01)

(30) 優先權：2023/04/25 日本

2023-071863

(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：偉士大宗紀 ISHIO, MUNEKI (JP) ; 稻田翼 INADA, TSUBASA (JP) ; 佐藤悠 SATO, YU (JP)

(74) 代理人：賴碧宏；蔡淑美

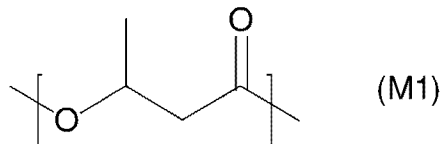
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 60 頁

(54) 名稱

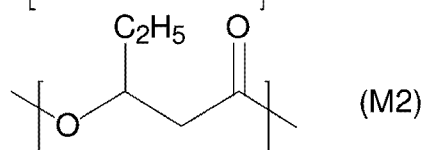
樹脂組成物

(57) 摘要

本發明係一種包含聚羥基烷酸酯系聚合物、以及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之樹脂組成物，其中該聚羥基烷酸酯系聚合物含有下述通式(M1)所示之第 1 單體單元及下述通式(M2)所示之第 2 單體單元。



(M1)



(M2)

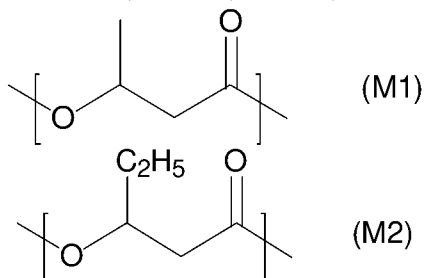
【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物

【中文】

本發明係一種包含聚羥基烷酸酯系聚合物、以及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之樹脂組成物，其中該聚羥基烷酸酯系聚合物含有下述通式(M1)所示之第 1 單體單元及下述通式(M2)所示之第 2 單體單元。



【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】

樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於一種含有聚羥基烷酸酯 (polyhydroxyalkanoate) 系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】從保護地球環境的立場來看，在廣泛的領域中，對於使用於產品的塑料材料要求要降低環境負荷。為了降低環境負荷，正積極地開發使用「生物降解性塑料」之一的聚乳酸之塑料材料。然而，由於由聚乳酸構成的成形體，若與石油系塑料相比，則有較脆，且黏性、柔軟性、及耐熱性等較差的傾向，進而容易水解，因此作為樹脂材料的用途有時會受到限制。

【0003】作為聚乳酸以外的生物降解性塑料，也已知含有聚羥基烷酸酯 (PHA) 的樹脂組成物。例如，專利文獻 1 記載一種包含至少 1 種 PHA、與至少 1 種塑化劑的聚酯組成物。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻 1：日本特表平 9-504808 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0005】專利文獻 1 記載：可使用一種包含羥基丁酸酯單元與羥基戊酸酯單元之 PHA 來作為 PHA。然而，專利文獻 1 中，並無針對含有 PHA 與烷基- δ -戊內酯系聚酯之樹脂組成物的記載。再者，專利文獻 1 中，關於烷基- δ -戊內酯系聚酯對於含有源自羥基戊酸酯之結構單元的聚羥基烷酸酯系聚合物的改質效果，並沒有任何提及。

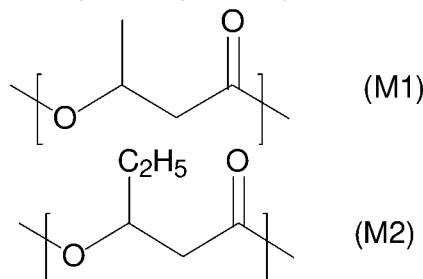
【0006】於是本發明提供一種含有聚羥基烷酸酯系聚合物的樹脂組成物，其係提升拉伸斷裂伸長率及廣泛溫度範圍的耐衝擊性，並抑制了構成成分之滲出。

用以解決課題之手段

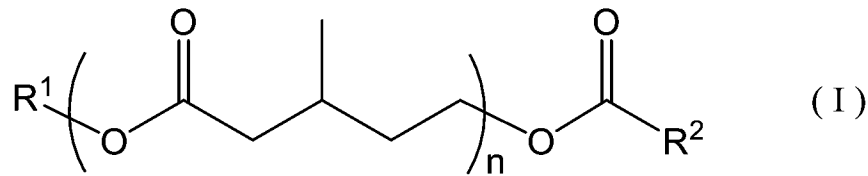
【0007】為了解決上述課題而深入探討的結果，本發明人想到下述本發明，並發現能夠解決該課題。

亦即，本發明係如以下。

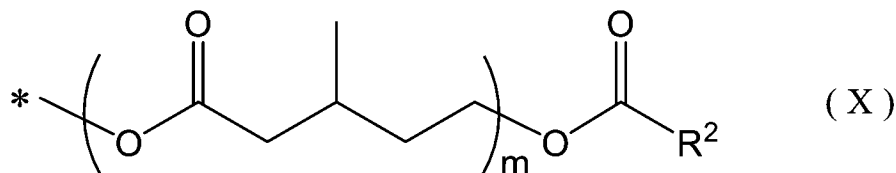
[1]一種樹脂組成物，其包含聚羥基烷酸酯系聚合物、以及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該聚羥基烷酸酯系聚合物含有下述通式(M1)所示之第 1 單體單元及下述通式(M2)所示之第 2 單體單元：



[2]如前述[1]記載之樹脂組成物，其中前述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物係下述通式(I)所示：



[通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子的烴基、或鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子之烴基。下述式(X)中，* 所示之鍵結鍵係與前述碳數 1~20 的直鏈狀烷基或碳數 3~20 的分支狀烷基鍵結。



R^2 表示碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、或碳數 7~12 的芳烷基。

n 為 2~1,000， m 為 2~1,000。

存在多個 R^2 及 m 時，該等可相同，亦可彼此不同。]

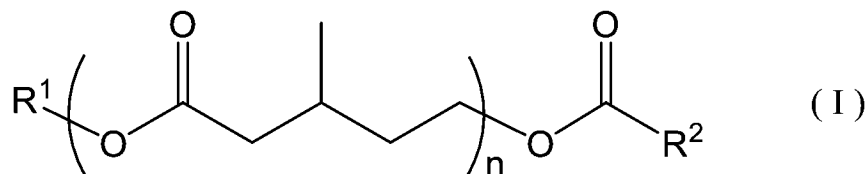
[3]如前述[1]或[2]記載之樹脂組成物，其相對於100質量份前述聚羥基烷酸酯系聚合物，含有0.1質量份以上100質量份以下的前述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

[4]如前述[1]~[3]中任一項記載之樹脂組成物，其中前述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量為500以上100,000以下。

[5]如前述[1]~[4]中任一項記載之樹脂組成物，其中在前述聚羥基烷酸酯系聚合物中，前述第1單體單元及前述第2單體單元的結合形態係選自由無規、嵌段、及該等的組合所組成之群組中的至少1種。

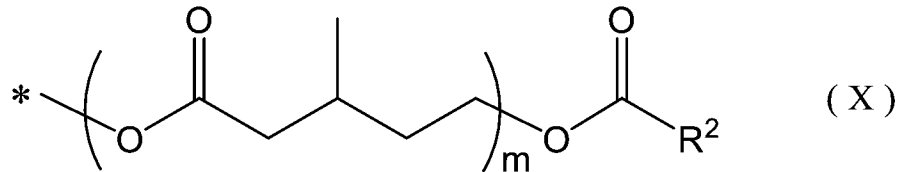
[6]一種由如前述[1]~[5]中任一項記載之樹脂組成物構成的成形體。

[7]一種用於如前述[1]~[5]中任一項記載之樹脂組成物中所含之聚羥基烷酸酯系聚合物之改質劑，其係由前述通式(I)所示之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物構成。



[通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數1~20的直鏈狀烷基、碳數3~20的分支狀烷基、碳數2~20的直鏈狀烯基、碳數3~20的分支狀烯基、碳數6~12的芳基、碳數7~12的芳烷基、鍵結於碳數1~20的直鏈狀烷基中之末端碳原子的1個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子的烴基、或鍵結於碳數3~20的分支狀

烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被下述式 (X) 所示之基所取代的含氧原子之烴基。下述式 (X) 中，* 所示之鍵結鍵係與前述碳數 1~20 的直鏈狀烷基或碳數 3~20 的分支狀烷基鍵結。



R^2 表示碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、或碳數 7~12 的芳烷基。

n 為 2~1,000， m 為 2~1,000。

存在多個 R^2 及 m 時，該等可相同，亦可彼此不同。]

發明之效果

【0008】依據本發明，提供一種含有聚羥基烷酸酯系聚合物的樹脂組成物，其係提升拉伸斷裂伸長率及廣泛溫度範圍的耐衝擊性，並抑制了構成成分之滲出。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明的形態

【0009】以下，基於本發明之實施態樣的一例進行說明。但是，於以下所示之實施態樣係用以具體化本發明之技術思想的例示，本發明並未限定於以下之記載。

再者，於本說明書中顯示實施態樣較佳的形態，但組合 2 個以上各別之較佳的形態者也是較佳的形態。針對以數值範圍表示之事項，當有幾個數值範圍時，可選擇性組合該等之下限值與上限值來作為較佳的形態。

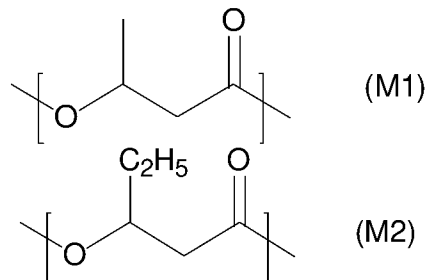
此外，於本說明書中，當有「XX~YY」之數值範圍的記載時，意指「XX 以上 YY 以下」。

【0010】

<樹脂組成物>

[聚羥基烷酸酯系聚合物(聚羥基戊酸酯系聚合物)]

本實施形態中所使用的聚羥基烷酸酯系聚合物係含有下述通式(M1)所示之第 1 單體單元及下述通式(M2)所示之第 2 單體單元的聚合物。



本實施形態中所使用之上述聚羥基烷酸酯系聚合物，因為含有源自羥基戊酸酯的上述第 2 單體單元，因此於以下亦稱為「聚羥基戊酸酯系聚合物」。

【0011】上述聚羥基戊酸酯系聚合物顯示與後述之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物有高相容性。因此，容易使樹脂組成物具有生物降解性，同時表現出 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物具備的優異之物性。

【0012】作為上述第 1 及第 2 單體單元，較佳為(R)-3-羥基型。

【0013】在上述聚羥基戊酸酯系聚合物中，上述第 1 單體單元與上述第 2 單體單元的結合形態並未特別限定，可為無規、漸變(taper)、完全交替、一部分嵌段狀、嵌段、或亦可由該等之 2 種以上的組合組成。

從易製造性的觀點來看，上述聚羥基戊酸酯系聚合物之上述第 1 單體單元與上述第 2 單體單元的結合形態較佳為選自由無規、嵌段、及該等的組合所組成之群組中的至少 1 種。

【0014】從加工性的觀點來看，在上述聚羥基戊酸酯系聚合物中，上述第 2 單體單元較佳為含有 1~40 莫耳%，更佳為含有 2~30 莫耳%，進一步較佳為含有 4~20 莫耳%。

【0015】從機械物性的觀點來看，在上述聚羥基戊酸酯系聚合物中，上述第 1 單體單元較佳為含有 60~99 莫耳%，更佳為含有 70~98 莫耳%，進一步較佳為含有 80~96 莫耳%。

【0016】從機械物性的觀點來看，在上述聚羥基戊酸酯系聚合物中，上述第 1 單體單元及第 2 單體單元之合計較佳為 80~100 莫耳%，更佳為 90~100 莫耳%，進一步較佳為 95~100 莫耳%，更進一步較佳為 99~100 莫耳%。

【0017】前述聚羥基戊酸酯系聚合物中的各單體比率可如以下般藉由氣相層析法來測定。於約 20mg 之乾燥聚羥基戊酸酯系聚合物中，添加 2ml 的硫酸/甲醇混合液(15/85(重量比))與 2ml 的氯仿並密封，於 100°C 加熱 140

分鐘而獲得聚羥基戊酸酯系聚合物分解物的甲基酯。冷卻後，於其中一點一點地加入 1.5g 之碳酸氫鈉來進行中和，放置直到停止產生二氧化碳為止。添加 4ml 的二異丙基醚並均勻混合之後，藉由以毛細管氣相層析法來分析上清液中之聚羥基戊酸酯系聚合物分解物的單體單元組成，而可求得聚羥基戊酸酯系聚合物中的各單體比率。

【0018】作為前述氣相層析儀，係使用島津製作所股份有限公司製「GC-17A」、毛細管管柱係使用 GL Science 公司製「NEUTRA BOND-1」(管柱長：25m，管柱內徑：0.25mm，液膜厚：0.4 μ m)。使用 He 來作為載體氣體，將管柱入口壓力設為 100kPa，並注入 1 μ l 的樣本。溫度條件係以 8 $^{\circ}$ C/分鐘的速度，從初始溫度 100 $^{\circ}$ C 升溫至 200 $^{\circ}$ C，進一步以 30 $^{\circ}$ C/分鐘的速度升溫至 200~290 $^{\circ}$ C。

【0019】於以下舉出上述聚羥基戊酸酯系聚合物之特定的例子：

(a)第 2 單體單元為 2~5 莫耳%，剩餘部份係第 1 單體單元的聚羥基戊酸酯系聚合物；及

(b)第 2 單體單元為 5~30 莫耳%，剩餘部份係第 1 單體單元的聚羥基戊酸酯系聚合物。

於此處，上述第 1 及第 2 單體單元之中，把「-O-」與「-CO-」之間的結構部分，含側鏈在內設為「-C_jH_k-」，將各單體單元整體假設為由以下之式(Y)表示。

「 $-O-C_jH_k-CO-$ 」 · · · (Y)

此情況時，這樣的摻混中之比例，較佳為例如可供給 4~20 莫耳%之範圍內的平均 $j=4$ 含量般的比例。

具有 $j=3$ 的結構單元與 $j=4$ 的結構單元之各個這樣的聚羥基戊酸酯系聚合物中，具有較其為大之 j 值的單元亦可存在極小的、一般微不足道的比例。

上述聚羥基戊酸酯系聚合物，無論是否有意導入，可含有達 20 莫耳%之其它單元，較佳為達 10 莫耳%，更佳為達 5 莫耳%，進一步較佳為含有達 1 莫耳%之其它單元。

PHA 較佳為發酵產物，特別是微生物學製程的發酵產物，微生物會在其之通常的增殖中產生 PHA，或者藉由在不存在細胞增殖所須之 1 種以上的營養素下的培養而會引發產生 PHA。微生物可為野生型或突變型之任一者，或者可具有被導入其中之所需的遺傳物質。或者是，為了實施微生物學製程，所需之遺傳物質係可透過真核生物(eukariote)容納(harboured)。

於下述舉出合適的微生物學之製程的例子：

關於具有 $j=3$ 、或具有 j =一部分 3、一部分 4 之式 (Y)所示之物質：

EP-A-69497(真養產鹼菌(*Alcaligenes eutrophus*))；

關於具有 $j=3$ 的式 I 物質：

US4101533(真養產鹼菌(*A.eutrophus*) H-16)、EP-A-144017 (廣泛產鹼菌(*A.latus*))；

關於具有 $j=7\sim 13$ 之式(Y)所示之物質：

EP-A-0392687(各種的假單胞菌屬(*Pseudomonas*))。

PHA 係可使用有機溶劑從發酵產物細胞進行萃取，或是可分解細胞蛋白質物質而留下聚合物的微細顆粒。為了特定的最終用途，細胞蛋白質可部分地或完全含有 PHA 而留下，但較佳為使細胞分解。

本實施形態之樹脂組成物，含有超過 50 重量%、特別是超過 80 重量%程度的微生物學所產生之 PHA。

或者，上述聚羥基戊酸酯系聚合物可為合成化學的產物(Bloembergen 與 Holden, *Macromolecules* 1989, 22, 第 1656~1663 頁；Bloembergen, Holden, Bluhn, Hamer 及 Marchessault, *Macromolecules* 1989, 22, 第 1663~1669 頁)。

【0020】上述聚羥基戊酸酯系聚合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0021】上述聚羥基戊酸酯系聚合物的重量平均分子量，較佳為大於 50,000，特別是大於 100,000，例如可達 2×10^6 。於本說明書中，聚羥基戊酸酯系聚合物的重量平均分子量係使用氯仿來作為溶析液，並藉由凝膠滲透層析術(GPC)測定所求出的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量。再者，當使用市售品時，也可採用型錄值。

【0022】

[β -甲基- δ -戊內酯系聚合物]

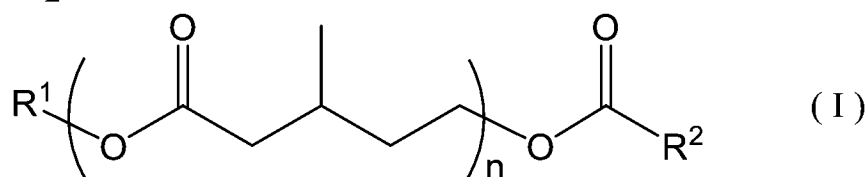
就本實施態樣中所使用之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物而言，較佳為下述通式(I)所示之聚合物。

下述聚合物藉由具有通式(I)所示之結構，而成為對於聚羥基戊酸酯系聚合物更優異的改質劑。

下述聚合物由於係將 β -甲基- δ -戊內酯進行開環聚合而成的聚合物，且位於分子末端的至少 1 個之羥基被其它的官能基所改性，因此變成熱分解性之降低受到抑制的聚合物，可抑制樹脂組成物的玻璃轉移溫度降低。再者，下述聚合物可藉由分子末端的結構及末端數而提升樹脂組成物的拉伸斷裂伸長率，此外可期待結晶速度的提升、耐衝擊性的提升、耐水解性的提升、其它機能及操作性的平衡展現良好的性質狀態。

進而，因為下述通式(I)所示之聚合物的原料係 β -甲基- δ -戊內酯，因此認為本實施態樣之樹脂組成物具有良好的生物降解性。

【0023】



【0024】通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被後述之式(X)所示之基所取代的含氧原子之羥基、或鍵結於碳數 3~20 的

分支狀烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被後述之式(X)所示之基所取代的含氧原子之烴基。

【0025】作為碳數 1~20 的直鏈狀烷基，可舉出例如：選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、及正二十烷基所組成之群組中的至少 1 種。

【0026】從操作性的觀點來看，碳數 1~20 的直鏈狀烷基較佳為碳數 1~16 的直鏈狀烷基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀烷基，進一步較佳為碳數 1~5 的直鏈狀烷基。具體而言，較佳為選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、及正戊基所組成之群組中的至少 1 種。

【0027】作為碳數 3~20 的分支狀烷基，可舉出例如：選自由異丙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、三級丁基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、2-乙基丙基、1,1-二乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、1-丙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、4-乙基戊基、1-丙基戊基、2-丙基戊基、1-丁基戊基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、5,5-二甲基己基、1-乙基己基、

2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-丙基己基、2-丙基己基、3-丙基己基、1-丁基己基、2-丁基己基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、6,6-二甲基庚基、1-乙基庚基、2-乙基庚基、3-乙基庚基、4-乙基庚基、5-乙基庚基、1-丙基庚基、2-丙基庚基、3-丙基庚基、1-甲基辛基、2-甲基辛基、3-甲基辛基、4-甲基辛基、5-甲基辛基、6-甲基辛基、7-甲基辛基、7,7-二甲基辛基、1-乙基辛基、2-乙基辛基、3-乙基辛基、4-乙基辛基、5-乙基辛基、6-乙基辛基、1-甲基壬基、2-甲基壬基、3-甲基壬基、4-甲基壬基、5-甲基壬基、6-甲基壬基、7-甲基壬基、8-甲基壬基、及 3,5,5-三甲基己基所組成之群組中的至少 1 種。

【0028】從操作性的觀點來看，碳數 3~20 的分支狀烷基較佳為碳數 3~16 的分支狀烷基，更佳為碳數 3~10 的分支狀烷基，進一步較佳為碳數 3~5 的分支狀烷基。具體而言，較佳為選自由異丙基、1-甲基丁基、3-甲基丁基、及 2,2-二甲基丙基所組成之群組中的至少 1 種。

【0029】作為碳數 2~20 的直鏈狀烯基，可舉出例如：選自由乙烯基、正丙烯基、正丁烯基(例如：2-丁烯基及 3-丁烯基)、正戊烯基(例如：3-戊烯基及 4-戊烯基)、正己烯基(例如：1-己烯基及 5-己烯基)、正庚烯基(例如：1-庚烯基及 1,3-庚二烯基)、正辛烯基(例如：7-辛烯基及 2,7-辛二烯基)、正壬烯基(例如：3-壬烯基及

3,6-壬二烯基)、正癸烯基(例如:1,3-癸二烯基及1,3,5-癸三烯基)、正十一碳烯基(例如:2-十一碳烯基及2,4-十一碳二烯基)、正十二碳烯基(例如:2-十二碳烯基)、正十三碳烯基(例如:2-十三碳烯基)、正十四碳烯基(例如:2-十四碳烯基)、正十五碳烯基(例如:2-十五碳烯基)、正十六碳烯基(例如:2-十六碳烯基)、正十七碳烯基(例如:2-十七碳烯基)、正十八烯基(例如:2-十八烯基)、正十九烯基(例如:2-十九烯基)、及正二十碳烯基(例如:2-二十碳烯基)所組成之群組中的至少1種。

【0030】從操作性的觀點來看，碳數2~20的直鏈狀烯基較佳為碳數2~15的直鏈狀烯基，更佳為3~10的直鏈狀烯基，進一步較佳為碳數3~6的直鏈狀烯基。

【0031】作為碳數3~20的分支狀烯基，可舉出例如：選自由異丙烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基、三級丁烯基、1,1-二甲基丙烯基、2,2-二甲基丙烯基、1,2-二甲基丙烯基、1-乙基丙烯基、2-乙基丙烯基、1,1-二乙基丙烯基、1-甲基丁烯基、2-甲基丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基丁烯基、2,2-二甲基丁烯基、3,3-二甲基丁烯基、1,3,3-三甲基丁烯基、1-乙基丁烯基、2-乙基丁烯基、3,3-二甲基丁烯基、1-丙基丁烯基、1-甲基戊烯基、2-甲基戊烯基、3-甲基戊烯基、4-甲基戊烯基、4,4-二甲基戊烯基、1-乙基戊烯基、2-乙基戊烯基、3-乙基戊烯基、4-乙基戊烯基、1-丙基戊烯基、2-丙基戊烯基、1-丁基戊烯基、1-甲基己烯基、2-甲基己烯基、3-甲基己烯基、4-甲基己

烯基、5-甲基己烯基、5,5-二甲基己烯基、1-乙基己烯基、2-乙基己烯基、3-乙基己烯基、4-乙基己烯基、1-丙基己烯基、2-丙基己烯基、3-丙基己烯基、1-丁基己烯基、2-丁基己烯基、1-甲基庚烯基、2-甲基庚烯基、3-甲基庚烯基、4-甲基庚烯基、5-甲基庚烯基、6-甲基庚烯基、6,6-二甲基庚烯基、1-乙基庚烯基、2-乙基庚烯基、3-乙基庚烯基、4-乙基庚烯基、5-乙基庚烯基、1-丙基庚烯基、2-丙基庚烯基、3-丙基庚烯基、1-甲基辛烯基、2-甲基辛烯基、3-甲基辛烯基、4-甲基辛烯基、5-甲基辛烯基、6-甲基辛烯基、7-甲基辛烯基、7,7-二甲基辛烯基、1-乙基辛烯基、2-乙基辛烯基、3-乙基辛烯基、4-乙基辛烯基、5-乙基辛烯基、6-乙基辛烯基、1-甲基壬烯基、2-甲基壬烯基、3-甲基壬烯基、4-甲基壬烯基、5-甲基壬烯基、6-甲基壬烯基、7-甲基壬烯基、8-甲基壬烯基、及 3,5,5-三甲基己烯基所組成之群組中的至少 1 種。

【0032】從操作性的觀點來看，碳數 3~20 的分支狀烯基較佳為碳數 3~15 的分支狀烯基，更佳為碳數 3~10 的分支狀烯基，進一步較佳為碳數 3~6 的分支狀烯基。

【0033】作為碳數 6~12 的芳基，可舉出例如：選自由苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、及 2-萘基所組成之群組中的至少 1 種。較佳為苯基。

作為碳數 7~12 的芳烷基，可舉出例如：選自由苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、

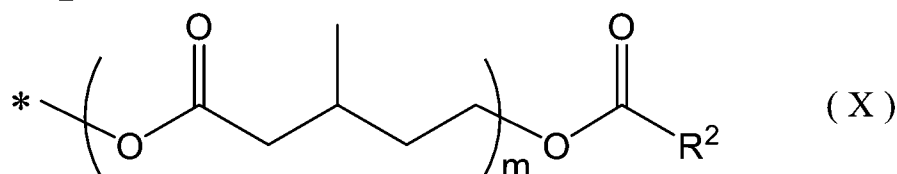
苯基己基、萘基甲基、及萘基乙基所組成之群組中的至少 1 種。較佳為苯基甲基。

【0034】於式(I)中，n 表示平均重複數。

n 為 2~1,000，較佳為 4~800，更佳為 6~600，進一步較佳為 8~500，更進一步較佳為 10~300。若 n 為 2 以上，可獲得更加優異的改質效果。再者，若 n 為 1,000 以下，可獲得良好的成形性及生產率。

【0035】在鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子的烴基、及鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子之烴基方面，於下述式(X)中，* 所示之鍵結鍵係與前述碳數 1~20 的直鏈狀烷基或前述碳數 3~20 的分支狀烷基鍵結。

【0036】



【0037】上述式(X)中之 R^2 係與後述之 R^2 同義。

與上述式(X)鍵結之碳數 1~20 的直鏈狀烷基，可同樣地例示作為前述之「碳數 1~20 的直鏈狀烷基」所例示之基團。與上述式(X)鍵結之碳數 1~20 的直鏈狀烷基，較佳為碳數 1~15 的直鏈狀烷基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀烷基，進一步較佳為碳數 2~10 的直鏈狀烷基，又進一步較佳為碳數 2~5 的直鏈狀烷基。

【0038】與上述式(X)鍵結之碳數 3~20 的分支狀烷基，可同樣地例示作為前述之「碳數 3~20 的分支狀烷基」所例示之基團。與上述式(X)鍵結之碳數 3~20 的分支狀烷基，較佳為碳數 3~15 的分支狀烷基，更佳為碳數 3~10 的分支狀烷基，進一步較佳為碳數 3~6 的分支狀烷基，亦可為碳數 3~5 的分支狀烷基。

再者，亦可為鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基之全部末端碳原子的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基所取代之含氧原子的烴基，亦可為鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基的至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基所取代之含氧原子的烴基。

【0039】式(X)中，m 表示平均重複數。

m 為 2~1,000，較佳為 4~800，更佳為 6~500，進一步較佳為 8~300，可為 10~100，可為 10~80，亦可為 10~60。若 m 為 2 以上，可獲得更加優異的改質效果。再者，若 m 為 1,000 以下，可獲得良好的成形性及生產率。

【0040】各平均重複數(n 與 m)可從藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求出之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物整體的聚合度來算出。更詳細而言，可藉由實施例記載的方法而算出。

β -甲基- δ -戊內酯系聚合物整體的聚合度係聚合物所含之各平均重複數的總和。

【0041】 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物中整體的聚合度，較佳為 2~10,000，更佳為 4~6,000，進一步較佳為 6~3,000，更進一步較佳為 8~2,000，進一步更佳為 10~1,600。

【0042】於 R^1 中存在多個上述式 (X) 所示之基時，該等可相同，亦可彼此不同。

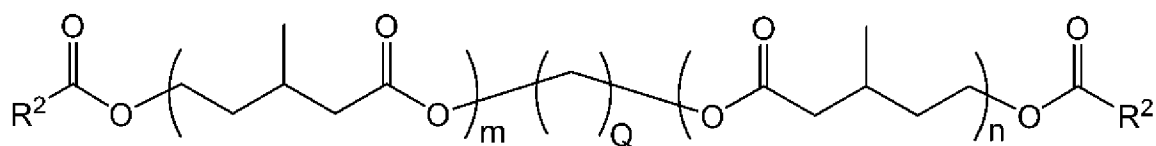
上述通式 (I) 中，有時存在多個 R^2 及 m 。亦即，上述式 (I) 中，有時存在 2 個以上式 (X) 所示之基。存在多個 R^2 時，該等可相同，亦可彼此不同。再者，存在多個 m 時，亦即，當存在 2 個以上平均重複數 m 所示之重複單元時，該等可相同，亦可彼此不同。

【0043】當 R^1 表示鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，可具體例示以下的結構來作為上述通式 (I)。

〈例 1〉

當 R^1 表示鍵結於碳數 Q 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-a) 所示。式中， Q 為 1~20。

【0044】通式 (I-a)

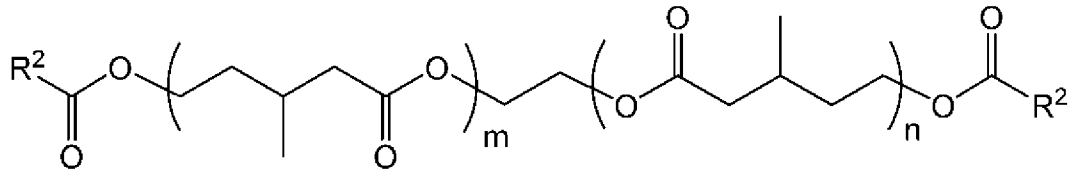


【0045】

〈例 2〉

當 R^1 表示鍵結於乙基中之末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-b) 所示。

【0046】通式 (I-b)

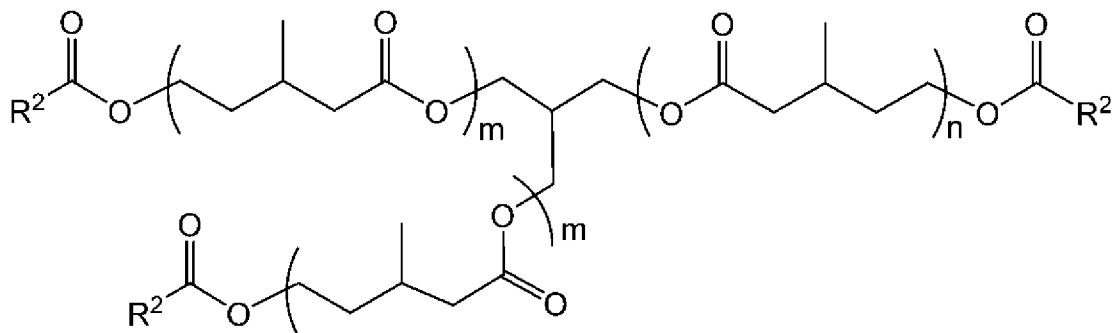


【0047】當 R^1 表示鍵結於碳數 3 ~ 20 的分支狀烷基的至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，可具體例示以下的結構來作為上述通式 (I)。

〈例 3〉

當 R^1 表示 2-甲基丙基之全部的末端碳原子中，鍵結於上述碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-c) 所示。

【0048】通式 (I-c)

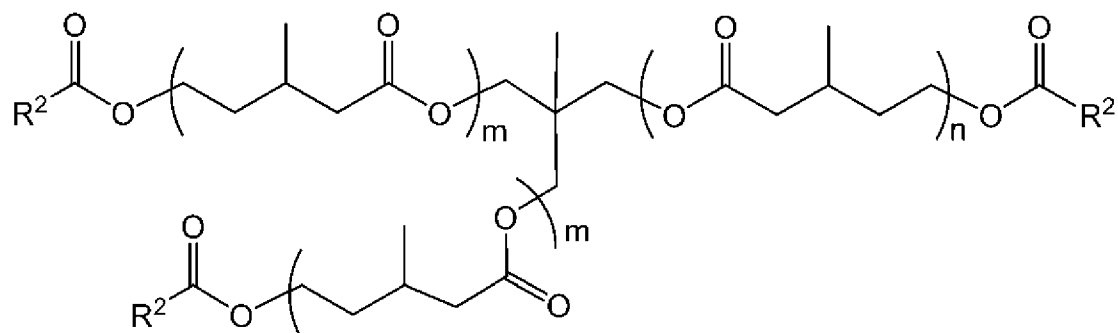


【0049】

〈例 4〉

當 R^1 表示 2,2-二甲基丙基的 2 個末端碳原子中，鍵結於上述碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-d) 所示。

【0050】通式 (I-d)

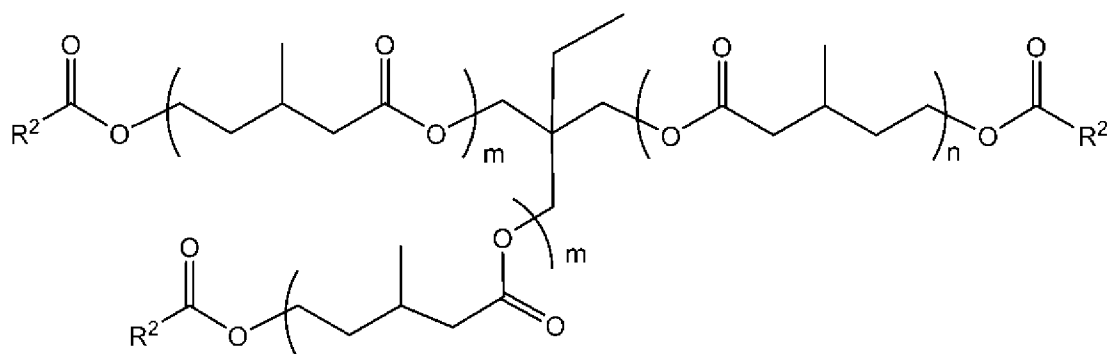


【0051】

〈例 5〉

當 R¹ 表示 2,2-二甲基丁基的 2 個末端碳原子中，鍵結於上述碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-e) 所示。

【0052】通式 (I-e)

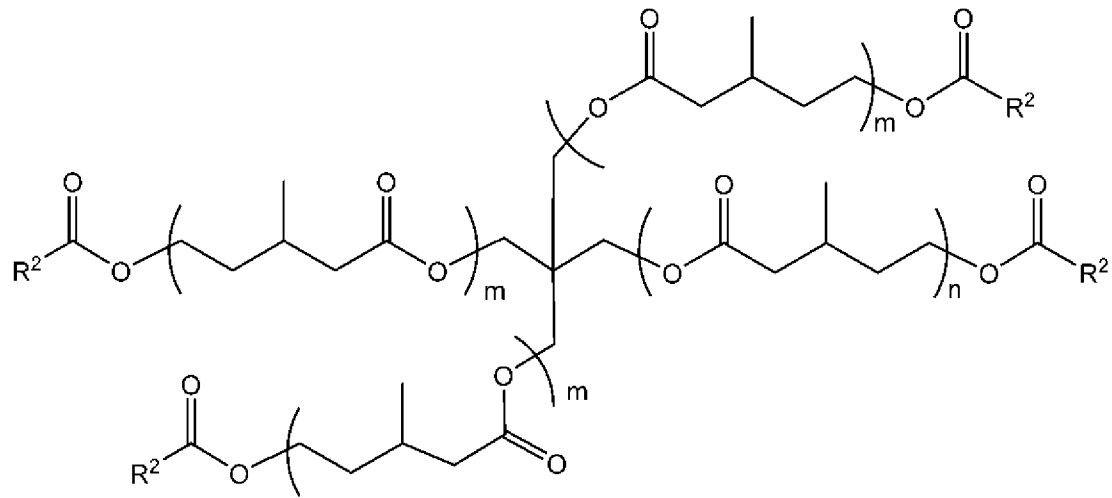


【0053】

〈例 6〉

當 R¹ 表示 2,2-二甲基丙基之全部的末端碳原子中，鍵結於上述碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基時，上述通式 (I) 為下述通式 (I-f) 所示。

【0054】通式 (I-f)



【0055】從容易獲得改質效果的觀點來看， R^1 較佳為碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基、或鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基的至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基所取代之含氧原子的烴基。

【0056】通式 (I) 及通式 (I-a)~(I-f) 中， R^2 表示碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、或碳數 7~12 的芳烷基。

R^2 所示之碳數 1~20 的直鏈狀烷基係可同樣地例示作為前述之「碳數 1~20 的直鏈狀烷基」所例示之基團。

R^2 所示之碳數 1~20 的直鏈狀烷基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 1~15 的直鏈狀烷基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀烷基，進一步較佳為碳數 1~5 的直鏈狀烷基。具體而言，較佳為選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、及正戊基所組成之群組中的至少 1 種。

R^2 所示之碳數 3~20 的分支狀烷基係可同樣地例示作為前述之「碳數 3~20 的分支狀烷基」所例示之基團。

R^2 所示之碳數 3~20 的分支狀烷基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 3~15 的分支狀烷基，更佳為碳數 3~10 的分支狀烷基，進一步較佳為碳數 3~5 的分支狀烷基。具體而言，較佳為選自由異丙基、1-甲基丁基、及 2,2-二甲基丙基所組成之群組中的至少 1 種。

【0057】 R^2 所示之碳數 2~20 的直鏈狀烯基可同樣地例示作為前述之「碳數 2~20 的直鏈狀烯基」所例示之基團。 R^2 所示之碳數 2~20 的直鏈狀烯基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 2~15 的直鏈狀烯基，更佳為 3~10 的直鏈狀烯基，進一步較佳為碳數 3~6 的直鏈狀烯基。

R^2 所示之碳數 3~20 的分支狀烯基可同樣地例示作為前述之「碳數 3~20 的分支狀烯基」所例示之基團。 R^2 所示之碳數 3~20 的分支狀烯基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 3~15 的分支狀烯基，更佳為 3~10 的分支狀烯基，進一步較佳為碳數 3~6 的分支狀烯基。

R^2 所示之碳數 6~12 的芳基可同樣地例示作為前述之「碳數 6~12 的芳基」所例示之基團。 R^2 所示之碳數 6~12 的芳基較佳為苯基。

R^2 所示之碳數 7~12 的芳烷基可同樣地例示作為前述之「碳數 7~12 的芳烷基」所例示之基團。 R^2 所示之碳數 7~12 的芳烷基較佳為苯基甲基。

從容易獲得改質效果的觀點來看， R^2 較佳為碳數 1~10 的直鏈狀烷基、或碳數 6~12 的芳基。

【0058】

(數量平均分子量)

從可容易獲得更加優異之改質效果的觀點來看，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量，較佳為 500 以上，更佳為 1,000 以上，進一步較佳為 1,500 以上，更進一步較佳為 2,000 以上。再者，從成形性及生產率的觀點來看，上述的數量平均分子量，較佳為 100,000 以下，更佳為 80,000 以下，進一步較佳為 50,000 以下。亦即，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量，較佳為 500~100,000，更佳為 1,000~80,000，進一步較佳為 1,500~80,000，更進一步較佳為 2,000~50,000。

於本說明書中， β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析術(GPC)測定而求出之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量。詳細的測定方法可按照實施例記載的方法。

【0059】

(重量平均分子量)

上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的重量平均分子量較佳為 1,500 以上 200,000 以下。若重量平均分子量為 1,500 以上，容易展現更加優異的改質效果。若重量平均分子量為 200,000 以下，成形時的操作性及生產率容易變得優異。上述的重量平均分子量，更佳為 2,200 以上，進一步較佳為 3,000 以上。再者，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的重量平均分子量，更佳為 160,000 以下，進一步較佳為 125,000 以下，更進一步較佳為 100,000 以下。亦即，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的重量平均分子量，較佳為 1,500 ~ 200,000，更佳為 2,200 ~ 160,000，進一步較佳為 3,000 ~ 125,000，更進一步較佳為 3,000 ~ 100,000。

於本說明書中， β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析術(GPC)測定而求得之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量。詳細的測定方法可按照實施例記載的方法。

【0060】

(分子量分布(Mw/Mn))

β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的分子量分布(Mw/Mn)，較佳為 1.0 ~ 3.0，更佳為 1.0 ~ 2.6，進一步較佳為 1.1 ~ 2.5，更進一步較佳為 1.1 ~ 2.0，更進一步較佳為 1.2 ~ 1.8。

本說明書中記載的「 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的分子量分布」係從藉由凝膠滲透層析術(GPC)測定而求得

之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量及重量平均分子量所求得之值。數量平均分子量及重量平均分子量之詳細的測定方法可按照實施例記載的方法。

【0061】

(黏度)

於本發明中，所謂「黏度」係將聚合物利用 E 型黏度計所測定的黏度。測定溫度可因應分子量等來進行最佳化。

從展現更加優異的改質效果的觀點來看，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的黏度於測定溫度 80°C 較佳為 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，於測定溫度 80°C 更佳為 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。再者，從成形性及生產率的觀點來看，於測定溫度 80°C 較佳為 $200,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，於測定溫度 80°C 更佳為 $150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。亦即，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的黏度於測定溫度 80°C 較佳為 $10\sim 200,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $50\sim 150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

再者，利用 E 型黏度計來測定上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物時，測定溫度可因應分子量等而設定。上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，例如，於測定溫度 30°C 具有較佳為 $100\sim 150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度，更佳為 $400\sim 150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度，進一步較佳為 $600\sim 100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度亦為較佳的實施態樣。再者，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，例如，於測定溫度 60°C 具有較佳為 $50\sim 150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度，更佳為 $200\sim 150,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度，進一步較佳為 $600\sim 120,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的黏度亦為較佳的實施態樣。

【0062】

(β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之製造方法)

作為上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之製造方法，生產率及簡便性的觀點、或者在製造高分子量的聚合物的情況下，適宜採用含有下述步驟的製造方法：在使 β -甲基- δ -戊內酯、醇化合物或水、與鹼觸媒反應的反應液中，添加末端改性劑以進行末端改性反應的步驟(以下亦稱為「反應步驟」)。

上述製造方法之特徵係在於：直接將末端改性劑添加於使 β -甲基- δ -戊內酯、醇化合物或水、與鹼觸媒反應的反應液中。亦即，在將 β -甲基- δ -戊內酯進行開環聚合之後，可以暫時不用取出開環聚合物，而將末端改性劑添加至已進行開環聚合的反應器中，以進行開環聚合物的末端改性。由於反應步驟係以一鍋(one-pot)式的方式來進行開環聚合反應與末端改性反應，因此上述製造方法可說係簡化的製程。

此外，上述 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物並未限定於以上述製造方法來製造。

【0063】

〈醇化合物或水〉

作為可於本實施態樣中使用的醇化合物，只要可獲得本發明的效果並未特別限定。

作為醇化合物，可舉出例如：選自由碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀脂肪族烴的醇、碳數 6~12 之芳香族烴的醇、及碳數 7~12 之烷基芳香族烴的醇所組成之群組

中的至少 1 種。該等醇化合物亦可具有飽和或不飽和烴基。此外，為上述「分支狀脂肪族烴的醇」時，碳數為 3~20。亦即，作為醇化合物，可舉出例如：選自由碳數 1~20 之直鏈狀脂肪族烴的醇、碳數 3~20 之分支狀脂肪族烴的醇、碳數 6~12 之芳香族烴的醇、及碳數 7~12 之烷基芳香族烴的醇所組成之群組中的至少 1 種。該等醇化合物亦可具有飽和或不飽和烴基。

再者，醇化合物可為一價的醇，亦可為二價的醇及三價的醇等的多元醇。

作為可於本實施態樣中使用的水，只要可獲得本發明的效果則並未特別限定。作為上述水，可使用例如：選自由自來水、蒸餾水、離子交換水、工業用水、及去離子水所組成之群組中的至少 1 種。

【0064】

〈鹼觸媒〉

作為可於本實施態樣中使用的鹼觸媒，可舉出：選自由鹼金屬及鹼金屬化合物等的金屬觸媒、以及有機鹼化合物所組成之群組中的至少 1 種。鹼觸媒可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

作為鹼金屬化合物，可舉出：選自由有機鹼金屬化合物、氫氧化鹼金屬化合物、及氫化鹼金屬化合物所組成之群組中的至少 1 種，其中又以丁基鋰等的有機鋰化合物為較佳。

作為有機鹼化合物，可舉出例如：具有脛骨架或胍骨架的胺化合物。

再者，也可使用選自由有機鎂化合物及有機鋅化合物所組成之群組中的至少 1 種之金屬觸媒來作為鹼觸媒。

在反應步驟中，相對於醇化合物的羥基，較佳為添加 0.005~1.5 莫耳當量的鹼觸媒。再者，當使用水時，相對於水，較佳為添加 0.005~3 莫耳當量的鹼觸媒。

【0065】

〈 β -甲基- δ -戊內酯〉

作為可於本實施態樣中使用的 β -甲基- δ -戊內酯，可使用藉由公知之方法所製造者。例如，可將 2-羥基-4-甲基四氫吡喃作為原料而藉由公知之方法來製造(日本特公平 6-53691 號等)。

再者， β -甲基- δ -戊內酯也可使用市售品，且不論是源自石化、或是源自生物均可使用。

於反應步驟中，相對於醇化合物的羥基，較佳為添加 5~1,500 莫耳當量之 β -甲基- δ -戊內酯。再者，當使用水時，相對於水，較佳為添加 5~1,500 莫耳當量之 β -甲基- δ -戊內酯。

【0066】

〈末端改性劑〉

作為可於本實施態樣中使用的末端改性劑，可舉出：選自由酸酐及酸鹵化物(酸鹵化物亦稱為「鹵化酯」)所組成之群組中的至少 1 種。就酸酐及酸鹵化物(鹵化酯)而言，只要可獲得本發明的效果並未特別限定。可使用例如：具有選自由碳數 1~20 的直鏈狀或分

支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、及碳數 7~12 的芳烷基所組成之群組中的至少 1 個基的酸酐及酸鹵化物(鹵化酯)。此外，為上述「分支狀烷基」時，碳數為 3~20，為上述「分支狀烯基」時，碳數為 3~20。亦即，可使用具有選自由碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、及碳數 7~12 的芳烷基所組成之群組中的至少 1 個基之酸酐及酸鹵化物(鹵化酯)。

【0067】作為酸酐，具體而言可舉出：選自由乙酸酐、草酸酐、丙酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、戊二酸酐、甲基丙烯酸酐、丁酸酐、異丁酸酐、1,8-萘二甲酸酐、三氟乙酸酐、及環己烷羧酸酐所組成之群組中的至少 1 種。

作為酸鹵化物(鹵化酯)，具體而言可舉出：選自由乙醯氯、丙醯氯、丁醯氯、三氟乙醯氯、苯甲醯氯、2-呋喃甲醯氯(2-furoyl chloride)、己醯氯、苯乙醯氯、乙醯溴、丙醯溴、及苯甲醯溴所組成之群組中的至少 1 種。

在反應步驟中，相對於醇化合物的羥基，較佳為添加 1~20 莫耳當量的末端改性劑。再者，當使用水時，相對於水，較佳為添加 1~20 莫耳當量的末端改性劑。

【0068】

〈輔助觸媒〉

於反應步驟中，視需要亦可添加輔助觸媒。

作為輔助觸媒，可使用例如：選自由三乙胺、三丁胺、三辛胺、咪唑、吡啶、胺基吡啶、及 4-二甲基胺基吡啶所組成之群組中的至少 1 種的胺化合物。

於反應步驟中，相對於醇化合物的羥基，可添加 0.001~10 莫耳當量的輔助觸媒。再者，當使用水時，相對於水，可添加 0.001~10 莫耳當量的輔助觸媒。

【0069】

〈溶媒〉

反應步驟可在對於開環聚合反應為惰性的溶媒之存在下進行。作為溶媒，可舉出例如：選自由環己烷、甲基環己烷、正己烷、及正戊烷等的脂肪族烴；以及苯、甲苯、及二甲苯等的芳香族烴所組成之群組中的至少 1 種。

【0070】

〈反應條件〉

於反應步驟中，使 β -甲基- δ -戊內酯、與醇化合物或水、與鹼觸媒反應時的反應溫度，通常為 20~100°C 即可，反應時間通常為 1 分鐘~24 小時。

再者，於反應步驟中，將末端改性劑添加至反應液之後，進行末端改性反應時的反應溫度通常為 20~80°C 即可，反應時間通常為 1 分鐘~24 小時。

【0071】

〈後處理步驟〉

藉由歷經上述反應步驟，而可製造上述通式(I)所示之聚合物。為了單離製造出的聚合物，視需要亦可進行後處理步驟。

就後處理步驟而言，可從公知的方法採用合適的方法。例如，使用反應溶媒或水洗淨了反應步驟後的反應混合物之後，可藉由進行濃縮、蒸餾等之通常使用於有機化合物之分離純化的方法而進行純化。

【0072】

[含有比例]

本實施態樣之樹脂組成物，相對於 100 質量份聚羥基戊酸酯系聚合物，含有較佳為 0.1 質量份以上 100 質量份以下、更佳為 0.5 質量份以上 50 質量份以下、進一步較佳為 1 質量份以上 30 質量份以下之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。若為上述含有比例，可作成在拉伸斷裂伸長率之提升方面更加優異的樹脂組成物。再者，從顯著地展現拉伸斷裂伸長率之提升的觀點來看，本實施態樣之樹脂組成物，相對於 100 質量份聚羥基戊酸酯系聚合物，也可將 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的含量設為 2 質量份以上 30 質量份以下。

【0073】再者，本實施態樣之樹脂組成物中之聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的合計含有比例，較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進一步較佳為 90 質量%以上，更進一步較佳為 95 質量%以上，更進一步較佳為 98 質量%以上。本實施態樣之樹脂組成物中之聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的合計含有比例，亦可為 100 質量%以下。亦即，本實施態樣之樹脂組成物中之聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的合計含有比

例，較佳為 50~100 質量%，更佳為 80~100 質量%，進一步較佳為 90~100 質量%，更進一步較佳為 95~100 質量%，進一步更佳為 98~100 質量%。若為上述含有比例，會更顯著地發揮本發明的效果。

【0074】本實施態樣之樹脂組成物中之聚羥基戊酸酯系聚合物的含有比例，較佳為 60 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步較佳為 80 質量%以上，再者，較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進一步較佳為 97 質量%以下。亦即，在本實施態樣之樹脂組成物中之聚羥基戊酸酯系聚合物的含有比例，較佳為 60~99 質量%，更佳為 70~99 質量%，進一步較佳為 70~98 質量%，更進一步較佳為 80~97 質量%。若為上述含有比例，會更顯著地發揮本發明的效果。

【0075】本實施態樣之樹脂組成物中之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的含有比例，較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，進一步較佳為 3 質量%以上，再者，較佳為 40 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，進一步較佳為 20 質量%以下。亦即，本實施態樣之樹脂組成物中之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的含有比例，較佳為 1~40 質量%，更佳為 2~30 質量%，進一步較佳為 3~30 質量%，更進一步較佳為 3~20 質量%。若為上述含有比例，會更顯著地發揮本發明的效果。

【0076】本實施態樣之樹脂組成物中，亦可含有聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物以外的選自由生質樹脂及生物降解性樹脂所組成之群組中的至少一種樹脂成分。

作為這樣的生質樹脂或生物降解性樹脂，可舉出例如：選自由聚乳酸(PLA)、聚己內酯(PCL)、聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯(polybutylene succinate adipate, PBSA)、聚己二酸對苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚乙醇酸(polyglycolic acid, PGA)、聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF)、聚羥基烷酸酯(PHA)[例如：選自由聚羥基丁酸酯(PHB)、及 3-羥基丁酸-3-羥基己酸共聚合聚酯所組成之群組中的至少 1 種]、以及乙酸纖維素(CA)、澱粉聚酯(Mater-Bi(註冊商標))所組成之群組中的至少 1 種。

【0077】

[添加劑]

本實施態樣之樹脂組成物中，除了聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物外，亦可含有添加劑。

作為添加劑，可舉出例如：選自由無機填充材、軟化劑、抗熱老化劑、抗氧化劑、水解抑制劑、光穩定劑、抗靜電劑、離型劑、阻燃劑、發泡劑、顏料、染料、增白劑、紫外線吸收劑、及潤滑劑所組成之群組中的至少 1 種。該等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

當使用上述添加劑時，樹脂組成物中之添加劑的含量係因應樹脂組成物期望的物性來適當決定即可。

【0078】

[樹脂組成物之製造方法]

對於本實施態樣之樹脂組成物之製造方法並無特別限制，可均勻地混合聚羥基戊酸酯系聚合物、 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物、及視需要之添加劑即可。

作為混合方法，可舉出例如：使用單軸擠出機、多軸擠出機、斑布里混合器、加熱輥、布拉本德 (Brabender)、或者各種捏揉機等而進行熔融混煉的方法、或是從各別的饋入口供給各成分再進行熔融混煉的方法。

再者，亦可於進行熔融混煉之前進行預混合。作為預混合的方法，可舉出：使用亨舍爾混合機 (Henschel mixer)、高速混合器、V 型摻合機、螺條摻合機 (ribbon blender)、滾筒摻合機、或錐形摻合機等的混合機的方法。熔融混煉時的溫度可考慮聚羥基戊酸酯系聚合物的熔點與分解溫度，較佳可在 140~200°C 的範圍中任意選擇。

【0079】

<成形體>

再者，本發明係提供一種由上述樹脂組成物構成的成形體。

上述成形體的形狀係可使用本實施態樣之樹脂組成物而製造的成形體即可。作為成形體，可舉出例如：選自由丸粒、薄膜、片材、板、管道 (pipe)、管材 (tube)、瓶、纖維狀體、棒狀體、微粒子狀體、粒子狀體、及發泡體所組成之群組中的各種形狀的成形體。該成形體之製造方法無特別限制，例如，可藉由選自由射出成形、

吹製成型、壓製成形、擠出成形、壓延成形、及透過3D印表機進行的成形所組成之群組中的公知之各種形成法而獲得上述成形體。

【0080】

<用途>

聚羥基戊酸酯系聚合物係藉由作成與上述通式(I)所示之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物一起混合而成的樹脂組成物，可使拉伸斷裂伸長率及耐衝擊性提升。因而本發明係提供一種由上述通式(I)所示之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物構成之用於聚羥基戊酸酯系聚合物的改質劑。

再者，可舉出上述通式(I)所示之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之用作聚羥基戊酸酯系聚合物之改質劑的用途作為合適的實施態樣。

【0081】本實施態樣之樹脂組成物可使用於各種的用途。

作為上述樹脂組成物之用途的具體例，可舉出：

食品用袋、食品用蓋、食品用托盤、吸管、餐具(刀叉匙)、食品容器等的食品用具；

儲存食品、飲料、藥等之容器用的栓、蓋襯；

電子部件包裝材料、醫藥品包裝材料、食品包裝材料、農業用材料、土木及建築用材料、產業材料等的單層或多層的薄膜及片材；

布帛及不織布等的纖維；

溶劑型、熱熔型、熱拉伸型等的黏著(賦予)劑及接著(賦予)劑；

水性型、溶液型、乳液型、分散型等的塗布劑；

3D 印表機用線材(filament)；

顯影用色劑(toner)；

水力壓裂時的支持材料、及挖掘時的防失水劑(water loss-preventing agent)；

防振橡膠、墊子(mat)、片材、緩衝墊、阻尼、墊(pad)、安裝橡膠等的各種防振、減振構件；

電視、音響、吸塵器、冰箱等的家電用品或者行動電話中的框體等的構件；

保險桿部件、車身面板、擋風雨條、索環(grommet)、儀表板等的表皮、安全氣囊蓋等的汽車內部裝飾、外部裝飾部件；及

剪刀、螺絲起子、牙刷、滑雪杖等的各種握柄。

實施例

【0082】以下，藉由實施例及比較例更具體地說明本發明，但本發明並未限定於該等。

【0083】

<測定及評價方法>

藉由以下之方法來測定或評價 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物及樹脂組成物的各種物性。

【0084】

[β -甲基- δ -戊內酯系聚合物整體的聚合度]

於製造例中，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求出所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物整體的聚合度。以原料的醇之質子訊號作為基準，由聚合物中重複結構之質子訊號的

比，算出整體的聚合度。此外，各平均重複數 n 、 m 係把在此處算出之整體的聚合度，除以原料醇的羥基數所獲得的數值。

具體的測定方法係如以下。

(測定條件)

裝置：400YH(日本電子股份有限公司製)

溶媒：氘代氯仿(CDCl_3)

測定溫度：23°C

累計次數：32 次

(整體的聚合度計算方法)

例如，為製造例 1 時，使用起始劑即異戊醇之末端 CH_3 (0.90-0.92ppm、d)的質子數 X 與重複結構單元即 β -甲基- δ -戊內酯之甲基分支 CH_3 (0.98-1.00ppm、d)的質子數 Y ，利用以下之式(1)來求出整體的聚合度。平均重複數 n 係把在此處求出的整體之聚合度，除以原料異戊醇的羥基數 1 而得的數值。

$$\text{整體的聚合度} = 2 \times Y/X \quad (1)$$

【0085】

[β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分布]

分別將製造例所獲得的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物作為試料，藉由凝膠滲透層析術(GPC)並以標準聚苯乙烯換算分子量計，由以下的程序求出數量平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)及分子量分布(M_w/M_n)。

〈 當 M_n 小於 15,000 時 〉

M_n 小於 15,000 的試料係按照以下進行測定，求出 M_n 及 M_w 。

使用四氫呋喃 (THF) 溶液來作為溶析液。計量以樹脂換算計 10mg 的試料，並使其溶解於 1mL 的上述溶析液。使該溶液通過 0.2 μ m 的膜過濾器而製作出測定樣本。測定條件係設定如下。

(測定條件)

裝置：HLC-EcoSEC8320GPC(東曹股份有限公司 (Tosoh Corporation) 製)

管柱：串聯地連結了 KF-803(Resonac 股份有限公司製)、KF-802.5(Resonac 股份有限公司製)、KF-802(Resonac 股份有限公司製)之 3 根。

溶析液：四氫呋喃

流速：0.9mL/分鐘

樣本注入量：30 μ L

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準聚苯乙烯：使用東曹股份有限公司製 PSt Oligomer Kit(分子量 589~98,900)並以 3 次方程式進行近似。

檢測器：RI 檢測器

自所獲得之 M_n 及 M_w ，求出 M_w/M_n 。

【0086】

〈 當 M_n 為 15,000 以上時 〉

Mn 為 15,000 以上之試料係按照以下進行測定，求出 Mn 及 Mw。

使用四氫呋喃 (THF) 溶液來作為溶析液。計量以樹脂換算計 1.0mg 的試料，並使其溶解於 1mL 的上述溶析液。使該溶液通過 0.2 μ m 的膜過濾器而製作出測定樣本。測定條件係設定如下。

(測定條件)

裝置：HLC-8220GPC(東曹股份有限公司製)

管柱：串聯地連結了 2 根 TSKgel(註冊商標) SuperMultiporeHZ-M(東曹股份有限公司製)。

溶析液：四氫呋喃

流速：0.35mL/分鐘

樣本注入量：10 μ L

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準聚苯乙烯：使用 GL Sciences 股份有限公司製聚苯乙烯分子量標準品(分子量 580~1,214,000)並以 3 次方程式進行近似。

檢測器：RI 檢測器

自所獲得之 Mn 及 Mw，求出 Mw/Mn。

【0087】

[黏度]

依據 JIS K 7117-2：1999，使用 E 型黏度計(東機產業股份有限公司製「TVE-25 型黏度計」)，以表 1 所示的測定溫度，測定製造例所獲得之聚合物的黏度(單位：mPa·s)。

【0088】

[耐衝擊性]

(1)製作耐衝擊性試驗用試驗片

將實施例及比較例中獲得的樹脂組成物，使用減壓熱壓裝置(井元製作所股份有限公司製「IMC-183B」)，使用油旋轉式泵浦減壓至 -0.1MPaG ，以 150°C 來預熱5分鐘後，以 50kN 壓製3分鐘。其後，利用具備水流冷卻的冷卻加壓裝置，以 70kgf/cm^2 壓製3分鐘，製作出 1.0mm 厚度的壓製板。從所獲得之壓製板切出 $50\times 50\text{mm}$ 的正方形片，並設為試驗片。

(2)耐衝擊性試驗

以 JIS K 7211-1：2006 作為參考，評價耐衝擊性。

具體而言，將上述試驗片在調整為表 2 所示之試驗溫度(-15°C 、 0°C 、或 23°C)的低溫恆溫槽(ETAC 公司製「HIFLEX FL714C」)中，保管 10 小時以上而進行調濕。針對調濕後的試驗片，使用杜邦衝擊試驗機(太佑機材股份有限公司製)，由以下程序(a)~(e)來進行測定，並評價耐衝擊性。

(a)使用用於下方支撐的按壓棒，將 1kg 的砝碼組裝於距支持台 0.5m 的位置處。

(b)將試驗片從恆溫槽取出至 23°C 、濕度 49% 的環境下，將試驗片配置於支持台與擊錘之間。

(c)拔出按壓棒，使砝碼朝向擊錘落下。於此處自(b)的試驗片取出到(c)的砝碼落下為止係在5秒以內實施。

(d)針對砒碼落下後的試驗片，確認「破裂」/「不破裂」。

(e)對 20 片試驗片實行(a)~(d)的操作，將未破裂的試驗片的片數為 10 片以上設為合格(「G」)，將小於 10 片設為不合格(「NG」)。

【0089】

[拉伸試驗]

(1)製作拉伸試驗用試驗片

使用射出成型機(住友重機械工業股份有限公司製「SE18DU」)將實施例及比較例所獲得之樹脂組成物，以料筒溫度 150°C的條件進行射出成形，並依據 JIS K 6251：2017，製作 JIS3 號(啞鈴狀第 3 號型)的啞鈴狀試驗片。

(2)拉伸試驗

依據 JIS K 7127：1999，對製作出的啞鈴形試驗片測定斷裂伸長率。具體而言，於 23°C、濕度 49%下保管 24 小時以上，使用萬能材料試驗機(英斯特朗(INSTRON)公司製「INSTRON5900R-5666」)，於 23°C、濕度 49%測定以拉伸速度 200mm/分鐘進行評價時的斷裂伸長率(斷裂應變)(%)。測定值係採用 5 次平均值。

【0090】

[滲出試驗]

將上述製作拉伸試驗用試驗片中製作出的啞鈴狀試驗片，以目視及觸感來評價於 80°C保管 16 小時以上時的表面狀態。

VG：未確認到明確的滲出及膠黏性。

G：雖可看到選自由些許的滲出及些許的膠黏性所組成之群組中的至少 1 種，但係實用上沒有妨礙的等級。

NG：可看到選自由顯著的滲出及顯著的膠黏性所組成之群組中的至少 1 種，實用上為不適合。

【0091】

<樹脂組成物>

於實施例及比較例使用以下的聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物、以及其它的成分。

(聚羥基戊酸酯系聚合物)

- Aldrich 公司製，商品名「PHBV」(重量平均分子量：650,000，含有通式(M1)所示之單體單元與通式(M2)所示之單體單元，且前者的莫耳量 M1 與後者的莫耳量 M2 係 $M1/M2=92/8$ 的比率。)

(聚合物)

- 製造例 1~4 中製造出的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物

(塑化劑)

- 塑化劑 1：DAIFATTY-101 大八化學工業股份有限公司製

【0092】

[製造例 1]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 7.9g(90 毫莫耳)異戊醇、231g(2.0 莫耳) β -甲基- δ -戊

內酯並升溫至 60°C。向其中加入 0.84mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 11.0g(108 毫莫耳)乙酸酐與溶解於 5.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 0.55g(4.5 毫莫耳)之 4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 155g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下，有時稱為「PMVL-1」)的物性進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-1 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0093】

[製造例 2]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 11.3g(183 毫莫耳)乙二醇、184g(1.6 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 1.18mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 44.2g(433 毫莫耳)乙酸酐與溶解於 20.8g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 2.23g(18.3 毫莫耳)之 4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 150g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-2」)的物性進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-2 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0094】

[製造例 3]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 1.6g(18.2 毫莫耳)異戊醇、231g(2.0 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 0.83mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 2.3g(22.5 毫莫耳)乙酸酐與溶解於 1.1g 之 β -甲基- δ -戊內酯中的 0.11g(0.9 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶置入於上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 162g 的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-3」)的物性進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-3 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0095】

[製造例 4]

將內容積 1,000mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 1.6g(18.2 毫莫耳)異戊醇、623g(5.5 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 2.21mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 2.2g(21.8 毫莫耳)乙酸酐與溶解於 1.1g 之 β -甲基- δ -戊內酯中的 0.11g(0.9 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 450g 的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-4」)的物性，進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-4 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0096】**[製造例 5]**

將內容積 2,000mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 1.8g(29 毫莫耳)乙二醇、202g(1.8 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯、86.8g 甲苯並升溫至 30°C。向其中加入 1.5mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，於 30°C 攪拌了 210 分鐘。

然後將 7.1g(69 毫莫耳)乙酸酐、與溶解於 3.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 0.4g(2.9 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 30°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 139g 的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-5」)的物性，進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-5 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0097】**[製造例 6]**

將內容積 5,000mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 7.6g(122 毫莫耳)乙二醇、1457g(12.8 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 1.18mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，於 60°C 攪拌了 11 小時。

然後將 29.98g(294 毫莫耳)乙酸酐、與溶解於 13.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 1.50g(12.0 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶置入於上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 30 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 955g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-6」)的物性進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-6 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0098】

[製造例 7]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 7.9g(58.6 毫莫耳)三羥甲基丙烷、130g(1.1 莫耳) β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 0.76mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 33.45g(328 毫莫耳)乙酸酐、與溶解於 14.9g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 1.65g(13.5 毫莫耳)之 4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 77g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-7」)的物性，進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-7 係前述的通式(I)所示，具體而言，前述的通式(I-e)所示。 R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。此外，製造例 7 中，原料醇的羥基數為 3 個， m 存在 2 個。

【0099】

[製造例 8]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 5.6g(90 毫莫耳)乙二醇、231g(2025 毫莫耳)之 β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 0.79mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 34.2g(216 毫莫耳)丁酸酐與溶解於 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 1.1g(9.0 毫莫耳)之 4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的

蒸餾而進行純化，藉此獲得 158g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-8」)的物性，進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-8 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0100】

[製造例 9]

將內容積 500mL 的玻璃製四頸燒瓶進行氮取代，投入 5.6g(90 毫莫耳)乙二醇、231g(2025 毫莫耳)之 β -甲基- δ -戊內酯並升溫至 60°C。向其中加入 0.84mL 正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)，並於 60°C 攪拌 60 分鐘。

然後將 48.9g(216 毫莫耳)苯甲酸酐與溶解於 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 1.1g(9.0 毫莫耳)之 4-二甲基胺基吡啶置入上述玻璃製四頸燒瓶，於 60°C 攪拌 60 分鐘，獲得含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液。

將所獲得之含有 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的反應溶液，透過由甲苯與水進行的萃取和使用薄膜蒸發器(柴田科學股份有限公司製「分子蒸餾裝置 MS-300」)的蒸餾而進行純化，藉此獲得 153g 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

再者，針對所獲得之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時稱為「PMVL-9」)的物性，進行前述的測定。將結果示於表 1。

所獲得之 PMVL-9 係前述的通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 、及整體的聚合度係如表 1 所示。

【0101】[表 1]

	R ¹	R ²	n	m	整體的聚合度	數量平均分子量 Mn	重量平均分子量 Mw	分子量分布 Mw/Mn	黏度 [mPa · s]	測定溫度 [°C]
製造例 1	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	25	-	25	4,000	6,400	1.60	5,500	30
製造例 2	X-CH ₂ CH ₂	CH ₃	6	6	12	2,100	3,255	1.55	1,300	30
製造例 3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	90	-	90	10,300	22,660	2.20	38,500	60
製造例 4	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	215	-	215	25,300	40,500	1.60	123,000	80
製造例 5	X-CH ₂ CH ₂	CH ₃	28	28	56	9,400	12,000	1.28	34,900	30
製造例 6	X-CH ₂ CH ₂	CH ₃	45	45	90	13,800	21,000	1.51	40,200	60
製造例 7	(X-CH ₂) ₂ C(CH ₂ CH ₃)CH ₂	CH ₃	5	5	15	2,400	3,400	1.44	2,500	30
製造例 8	X-CH ₂ CH ₂	正 Pr	13	13	26	4,200	6,729	1.60	5,800	30
製造例 9	X-CH ₂ CH ₂	Ph	11	11	22	3,300	5,280	1.60	5,000	30

【0102】表 1 中的 R¹ 之欄中，「X」係表示前述之式 (X)。

【0103】

[實施例 1~12 及比較例 1~2]

將聚羥基戊酸酯系聚合物、製造例中所獲得之聚合物、及塑化劑，以表 2 所示的調配投入於雙軸混煉機 (Technovel 公司製，產品名「ULTnano50」)，以料筒溫度 150°C、螺桿轉速 50rpm、滯留時間 1~10 分鐘擠出為股束狀，將所獲得之股束切斷為丸粒狀而獲得樹脂組成物。針對所獲得之樹脂組成物進行了前述的評價。將結果示於表 2。此外，表 2 中之「PHBV」意指聚羥基戊酸酯系聚合物。

【0105】

[實施例 13～27]

將聚羥基戊酸酯系聚合物、製造例中所獲得之聚合物、及塑化劑，以表 3 所示的調配來投入於雙軸混煉機 (Technovel 公司製，產品名「ULTnano50」)，以料筒溫度 150°C、螺桿轉速 50rpm、滯留時間 1～10 分鐘擠出為股束狀，將所獲得之股束切斷為丸粒狀而獲得樹脂組成物。針對所獲得之樹脂組成物進行了前述的評價。將結果示於表 3。此外，表 3 中之「PHBV」意指聚羥基戊酸酯系聚合物。

【0107】從實施例 1~27 與比較例 1~2 的比較可知，含有聚羥基戊酸酯系聚合物及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之實施例的樹脂組成物係拉伸斷裂伸長率明顯提升，且在低溫區域中的耐衝擊性提升，且抑制了如同比較例 2 中產生的因使用塑化劑所造成之滲出的樹脂組成物。

產業上之可利用性

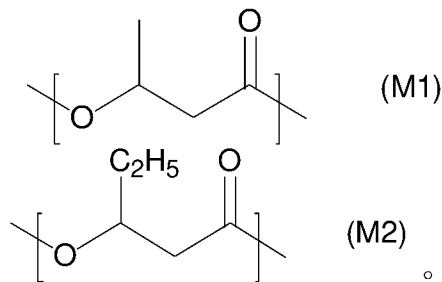
【0108】本實施態樣之樹脂組成物係對於聚羥基戊酸酯會提升拉伸斷裂伸長率及廣泛溫度範圍的耐衝擊性，並抑制了構成成分之滲出的樹脂組成物，在需求該等之物性的用途係有用的。本實施態樣之樹脂組成物可利用於例如：食品用具、栓、蓋襯、薄膜及片材、纖維、黏著(賦予)劑、接著(賦予)劑、塗覆劑、3D 印表機用線材、顯影用色劑、水力壓裂時的支持材料、挖掘時的防失水劑、防振構件、減振構件、汽車內部裝飾及外部裝飾部件、或各種握柄。

【符號說明】

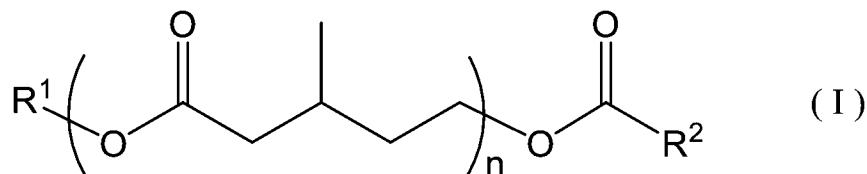
無。

【發明申請專利範圍】

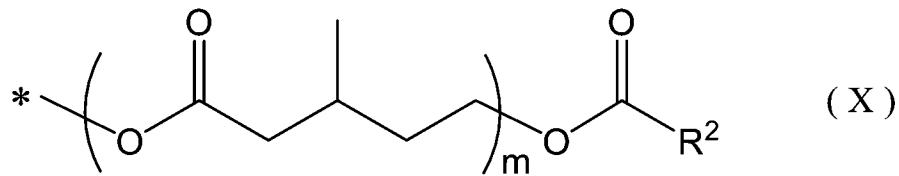
【請求項 1】一種樹脂組成物，其包含聚羥基烷酸酯 (polyhydroxyalkanoate) 系聚合物、以及 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該聚羥基烷酸酯系聚合物含有下述通式 (M1) 所示之第 1 單體單元及下述通式 (M2) 所示之第 2 單體單元：



【請求項 2】如請求項 1 之樹脂組成物，其中該 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物係下述通式 (I) 所示：



[通式 (I) 中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被下述式 (X) 所示之基所取代的含氧原子的烴基、或鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被下述式 (X) 所示之基所取代的含氧原子之烴基；下述式 (X) 中，* 所示之鍵結鍵係與該碳數 1~20 的直鏈狀烷基或碳數 3~20 的分支狀烷基鍵結；



R^2 表示碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、或碳數 7~12 的芳烷基；

n 為 2~1,000， m 為 2~1,000；

存在多個 R^2 及 m 時，該等可相同，亦可彼此不同]。

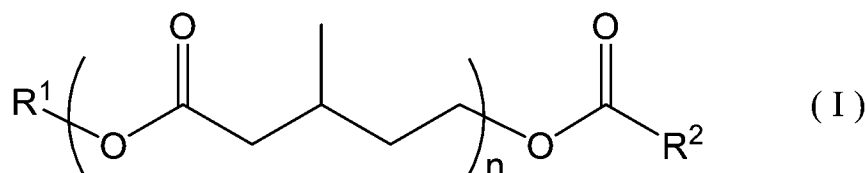
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其相對於 100 質量份該聚羥基烷酸酯系聚合物，含有 0.1 質量份以上 100 質量份以下的該 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之樹脂組成物，其中該 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物的數量平均分子量為 500 以上 100,000 以下。

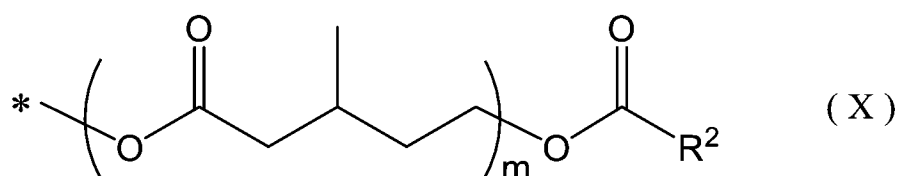
【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之樹脂組成物，其中在該聚羥基烷酸酯系聚合物中，該第 1 單體單元及該第 2 單體單元的結合形態係選自由無規、嵌段、及該等的組合所組成之群組中的至少 1 種。

【請求項 6】一種包含如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物的成形體。

【請求項 7】一種用於如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物中所含之聚羥基烷酸酯系聚合物之改質劑，其包含下述通式(I)所示之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物：



[通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、鍵結於碳數 1~20 的直鏈狀烷基中之末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子的烴基、或鍵結於碳數 3~20 的分支狀烷基之至少 1 個末端碳原子的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基所取代的含氧原子之烴基；下述式(X)中，* 所示之鍵結鍵係與該碳數 1~20 的直鏈狀烷基或碳數 3~20 的分支狀烷基鍵結；



R^2 表示碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、碳數 2~20 的直鏈狀烯基、碳數 3~20 的分支狀烯基、碳數 6~12 的芳基、或碳數 7~12 的芳烷基；

n 為 2~1,000， m 為 2~1,000；

存在多個 R^2 及 m 時，該等可相同，亦可彼此不同]。