



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400520 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102119371

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08G18/40 (2006.01)

C08G63/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/01 南韓

10-2012-0059337

2013/05/28 南韓

10-2013-0060455

(71)申請人：S K化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：劉榮萬 YOO, YOUNG-MAN (KR)；鄭在一 CHUNG, JAE-IL (KR)；李太雄 LEE, TAE-WOONG (KR)；李啓允 LEE, KYE-YUNE (KR)；全晟完 JEON, SUNG-WAN (KR)

(74)代理人：吳豐任；李俊陞；戴俊彥

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

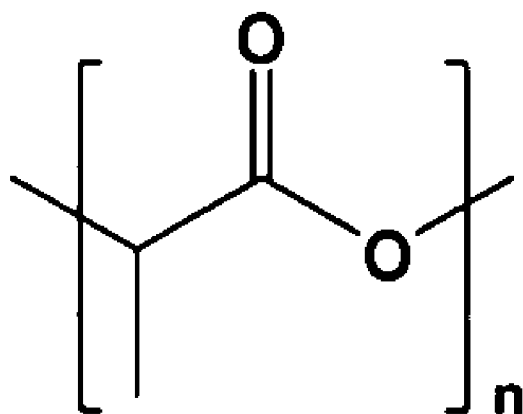
聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND PACKAGING FILM COMPRISING THE SAME

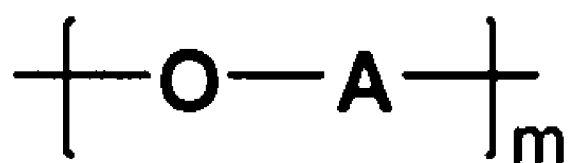
(57)摘要

一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於包含極佳的耐熱性與韌性而可作為包裝材料。該聚乳酸樹脂包含一硬鏈段與一軟鏈段，該硬鏈端包含一聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨酯多元醇重複單元，且其中多個聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 重量百分比(wt%)或更多。

[化學式 1]



[化學式 2]





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400520 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102119371

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08G18/40 (2006.01)

C08G63/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/01 南韓

10-2012-0059337

2013/05/28 南韓

10-2013-0060455

(71)申請人：S K化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：劉榮萬 YOO, YOUNG-MAN (KR)；鄭在一 CHUNG, JAE-IL (KR)；李太雄 LEE, TAE-WOONG (KR)；李啓允 LEE, KYE-YUNE (KR)；全晟完 JEON, SUNG-WAN (KR)

(74)代理人：吳豐任；李俊陞；戴俊彥

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND PACKAGING FILM COMPRISING THE SAME

(57)摘要

一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於包含極佳的耐熱性與韌性而可作為包裝材料。該聚乳酸樹脂包含一硬鏈段與一軟鏈段，該硬鏈端包含一聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨酯多元醇重複單元，且其中多個聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 重量百分比(wt%)或更多。

發明摘要

※ 申請案號：102119371

COF 618/10 (2006.C1)

※ 申請日：102. 5. 31

※IPC 分類：

63/88 (2006.C1)

【發明名稱】 聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND FILM FOR PACKAGING
COMPRISING THE SAME

【中文】

一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於包含極佳的耐熱性與韌性而可作為包裝材料。

該聚乳酸樹脂包含一硬鏈段與一軟鏈段，該硬鏈端包含一聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨基酯多元醇重複單元，且其中多個聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鏈結。其中該聚乳酸樹脂中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 重量百分比(wt%)或更多。

【英文】

The present invention relates to a polylactic acid resin which is environment-friendly and is useful as a packaging material due to its properties including excellent heat resistance and flexibility, and a packaging film comprising the same.

The polylactic acid resin comprises a hard segment comprising a polylactic acid repeating unit; and a soft segment comprising a polyurethane polyol repeating unit in which polyether polyol repeating units are linearly linked via a urethane bond, wherein the polylactic acid resin has an organic carbon content(%C_{bio}) from the biomass source of 60 wt% or more.

【代表圖】

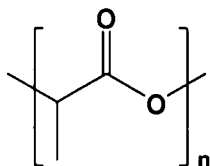
【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

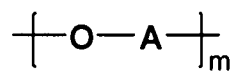
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化學式 1]



[化學式 2]



發明專利說明書

【發明名稱】聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND FILM FOR
PACKAGING COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種聚乳酸樹脂與包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，尤指一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於其優良的性質，包含耐熱性與韌性，而可作為包裝材料。

【先前技術】

【0002】 大部分衍生自石油資源之習知聚合物，例如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate，PET)、尼龍(nylon)、聚烯烴(polyolefin)與聚氯乙烯(polyvinyl chloride，PVC)樹脂等，皆已作為多種用途使用之材料，例如包裝材料。然而，該等聚合物對生物降解(biodegradation)具有抵抗性，且其廢棄物處理過程中產生的二氧化碳氣體係與全球暖化等環境議題相關。另外，隨著石油資源的消耗，關於生質樹脂包含聚乳酸的使用已有眾多研究。生質樹脂，例如聚乳酸，已知具有生物可降解與對環境友善等特點。

【0003】 然而，來自植物的聚乳酸的抗熱性與機械性皆低於石油製造的樹脂，因此在塑膠應用(plastic application)的範疇中係受到限制。尤其是將聚乳酸樹脂作為包裝材料例如包裝膜材的嘗試，更是因為聚乳酸樹脂不良的韌性而屢屢失敗。

【0004】 為了克服聚乳酸樹脂的缺點，已有於聚乳酸樹脂中加入低分子量(low-molecular weight)增韌劑(flexibilizer)或塑化劑(plasticizer)等方法，或於聚乳酸樹脂中加入由聚醚基(polyether-based)或脂肪族聚酯基多元醇(aliphatic polyester-based polyol)經過額外聚合反應產生的塑化劑。

【0005】 然而，根據上述方法所獲得之聚乳酸樹脂製作之包裝膜材的韌性僅有些微的改善。除此之外，由於塑化劑隨著時間滲出，該包裝膜材的穩定性也隨之降低，且隨著透明度降低更伴隨著有霧度增加等缺點。在上述的習知方法中，韌性的改善係伴隨著機械性質(mechanical properties)、可使用性、尺寸穩定性與抗黏著特性的降低，因此並不適合用於包裝膜材。是以，目前仍然需要一種具有最佳化韌性且可用於包裝膜材的聚乳酸樹脂。除此之外，聚乳酸樹脂另一缺點係為其低抗熱性。暴露於高溫中的聚乳酸樹脂或膜材將因解聚作用(depolymerization)而開始降解，並展現其低抗熱性。

【0006】 另外，根據習知方法，在製作包含聚乳酸樹脂的包裝膜材中使用塑化劑時，需要加入相當大量的塑化劑，方能改善韌性。由於如此大量塑化劑的存在，該包裝膜材的生物降解速率並不有效，因此即使包含了聚乳酸樹脂，該包裝膜材仍然不具對環境友善等特性。

【0007】 因此，目前仍然需要一種可用於包裝的聚乳酸樹脂膜材，其具有優良的性質如韌性、機械性質、透明度、抗熱性、抗黏著性、可使用性、以及抗滲出性(anti-bleed-out)等，以及包含聚乳酸樹脂的特有性質如有效生物降解性(biodegradability)與對環境友善等特

性。

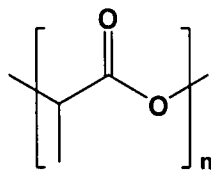
【發明內容】

【0008】 因此，本發明之一目的即在於提供一種可用作包裝材料的聚乳酸樹脂，其具有極佳的韌性與抗熱性等性質，並且具有有效生物降解與對環境友善等特性。

【0009】 本發明之另一目的係為提供一種包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材。

【0010】 本發明提供一種聚乳酸樹脂，包含一硬鏈段與一軟鏈段。該硬鏈段包含一具有下列化學式 1 之聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨酯多元醇重複單元，其具有下列化學式 2 之聚醚多元醇重複單元，且該等聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂包含之由下列等式 1 所定義之來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 wt%或更多。

【0011】 [化學式 1]



【0012】

【0013】 [化學式 2]



【0014】

【0015】 [等式 1]

【0016】 C_{bio} = (聚乳酸樹脂中所有碳原子之碳 14 同位素(¹⁴C

isotope)與碳 12 同位素(^{12}C isotope)之重量比) / (該生質源中一標準材料之所有碳原子之 ^{14}C 同位素與 ^{12}C 同位素之重量比)

【0017】 在該化學式 1 與化學式 2 中，A 係為一具有 2 至 5 個碳原子的直鏈或支鏈亞烷基，m 係為一 10 至 100 之整數，而 n 則為一 700 至 5000 之整數。

【0018】 本發明亦提供一包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材。

【0019】 以下將藉由其他實施例詳述本發明所提供之聚乳酸樹脂以及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材。

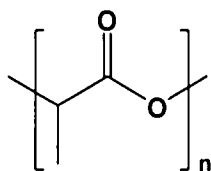
【圖式簡單說明】

【0020】 無

【實施方式】

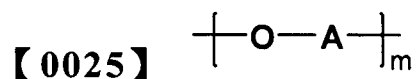
【0021】 根據本發明之一實施例，係提供一聚乳酸樹脂，其包含一硬鏈段與一軟鏈段。該硬鏈段包含一具有下列化學式 1 之聚乳酸重複單元；該軟鏈段包含一聚氨基酯多元醇重複單元，其中具有下列化學式 2 之聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂包含的由下列等式 1 所定義之來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 wt%或更多。

【0022】 [化學式 1]



【0023】

【0024】 [化學式 2]



【0026】 [等式 1]

【0027】 $\%C_{\text{bio}} = (\text{聚乳酸樹脂中所有碳原子之 } ^{14}\text{C 同位素與 } ^{12}\text{C 同位素之重量比}) / (\text{該生質源中一標準材料之所有碳原子之 } ^{14}\text{C 同位素與 } ^{12}\text{C 同位素之重量比})$

【0028】 在該化學式 1 與化學式 2 中，A 係為一具有 2 至 5 個碳原子的直鏈或支鏈亞烷基，m 係為一 10 至 100 之整數，而 n 則為一 700 至 5000 之整數。

【0029】 該聚乳酸樹脂基本上包含一如化學式 1 表示之聚乳酸重複單元，作為一硬鏈段。且該聚乳酸包含一聚氨基酯多元醇重複單元，作為一軟鏈段，其具有化學式 2 之聚醚多元醇重複單元，且該等聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)鏈狀鏈結。

【0030】 根據發明人所得之實驗數據，可獲知由於包含聚乳酸重複單元作為硬鏈段與包含聚氨基酯多元醇重複單元作為軟鏈段，該聚乳酸樹脂係具有改善之韌性（舉例來說，在機器方向(machine direction)及橫向方向(transverse direction)上具有相對較低之楊式模數和)。特別地說，由於聚乳酸樹脂之軟鏈段係與硬鏈段鏈結，且在聚乳酸樹脂本身內結合，故可避免負責提供韌性的軟鏈段自該聚乳酸樹脂中滲出，也因此可提供極佳的穩定性，同時保證所獲得之

膜材的低霧化與高透明度等特性。因此，本發明所提供之聚乳酸樹脂可同時提供具有低霧化、高透明度，以及改善的韌性之膜材。特別地說，該聚乳酸樹脂可在包含相對較低含量的軟鏈段之情況下，展現上述極佳特性。

【0031】 除此之外，由於包含聚乳酸重複單元作為硬鏈段，該聚乳酸樹脂更具有生物降解性與對環境友善等生質樹脂獨有的特性。特別地說，該聚乳酸樹脂中用以提供韌性的軟鏈段可具有相對較低的含量，而衍生自生質樹脂的硬鏈段，如聚乳酸則具有相對較高的含量。

【0032】 另外，根據本發明之一實施例所提供之該聚乳酸樹脂，該軟鏈段內之聚醚多元醇重複單元，係與硬鏈段內之聚乳酸重複單元一樣，可來自生質源。舉例來說，該聚醚多元醇重複單元可以藉由衍生自生質源的聚醚多元醇樹脂中獲得。該生質源則可以是任何動物或植物，如玉米、甘蔗或樹薯。

【0033】 該聚乳酸樹脂中由等式 1 所定義之來自生質源的有機碳含量約為 60 wt%或更多、或約為 80 wt%或更多、或約為 90 wt%或更多，或約為 95 wt%或更多。

【0034】 由等式 1 所定義的來自生質源之有機碳含量(%C_{bio})可藉由美國材料與試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM)標準測試方法 ASTM D6866 測量。接下來，將詳述有機碳含量(%C_{bio})的測量方法與技術意義。

【0035】 一般來說，有機材料如來自生質源的樹脂，係與來自石化燃料源的材料包含不同的 ^{14}C 同位素。特別地說，所有源自生物如植物或動物的有機材料，皆包含三種碳同位素，即 ^{12}C 同位素(約為 98.892 wt%)、 ^{13}C 同位素 (1.108 wt%) 與 ^{14}C 同位素 (約為 1.2×10^{-10} wt%)，且各種同位素的含量維持不變。源自生物如植物或動物的有機材料中，各種同位素的含量係與大氣中的同位素含量相同。由於隨著生物的代謝作用，所有生物都會與外在環境持續交換碳原子，所以生物體內的各種同位素的含量係與大氣中的同位素含量相同。

【0036】 同時，有機材料中的 ^{14}C 放射性同位素會隨著時間的推移降低，且該 ^{14}C 同位素的降低量可藉由下列等式 2 計算：

【0037】 [等式 2]

【0038】
$$n = n_0 \cdot \exp(-\alpha t)$$

【0039】 在等式 2 中，「 n_0 」係表示 ^{14}C 同位素中的碳原子的初始數量，「 n 」表示 ^{14}C 同位素中經過該段時間(t)後碳原子的剩餘數量，而「 α 」則表示與放射性半衰期相關的一衰退常數（或一放射常數）。

【0040】 在等式 2 中， ^{14}C 的放射性半衰期已知為 5730 年。就如此長的放射性半衰期來說，儘管有由等式 2 所定義的 ^{14}C 同位素微小衰退量，有機材料如來自生物（生質源）的樹脂中， ^{14}C 同位素的含量與其他同位素含量的比例大致上仍然維持在一含量比（一重量比）， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} =$ 約為 1.2×10^{-12} 。

【0041】 然而，石化燃料如炭或石油的碳原子係維持在超過五萬年前，且不會與外界環境交換。因此，根據 ^{14}C 同位素原子的初始數量以及等式 2 的計算，石化燃料提煉出之有機材料如樹脂中， ^{14}C 同位素含量為 0.2%或更低，即實質上不包含 ^{14}C 同位素。

【0042】 等式 1 所教導之有機碳含量計算方法即是根據上述論點所衍生。在等式 1 中，分母可以是生質源中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 重量比，如 1.2×10^{-12} ；而分子則可以是本發明所提供之樹脂測試出之 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 重量比。如前所述，由生質源所產生的材料中，碳同位素的重量比大致上維持在約 1.2×10^{-12} ，而石化燃料所產生的材料中碳同位素的重量比幾乎為零。據此，聚乳酸樹脂的所有碳原子中，來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})係可根據等式 1 測量與計算。

【0043】 根據等式 1 測量與計算有機碳含量時，各種碳同位素含量與他們的含量比（重量比）係藉由 ASTM 三種標準方法之一 D6866-06 量測（例如，使用測量放射性碳與天然碳比例的質譜分析技術(mass spectrometric analysis)，以決定天然物質中生質材料含量的標準方法）。較佳可在將測試用樹脂中的碳原子轉變至石墨型式或氣體二氧化碳(CO_2)型式後，利用質譜分析或液態閃爍計數(liquid scintillation analysis)方法測量。在當今技術中，可利用加速器將 ^{14}C 同位素原子自 ^{12}C 同位素原子分離，之後各種碳同位素的含量與他們的含量比係可利用質譜分析技術測量。或者，熟習該項技藝之人士係可利用液態閃爍技術方法測量各種碳同位素的含量與他們的含量比。隨後，利用等式 1 計算有機碳含量。

【0044】 由於有機碳含量約為 90 wt%或更多，根據本發明之一實施例的聚乳酸樹脂可確認為包含樹脂，且由生質源衍生的大量碳原子係可展現生質源樹脂特有的極佳生物降解性。

【0045】 特別地說，根據本發明之一實施例，包含大量有機碳含量的聚乳酸樹脂可展現對環境友善的特性，如下將詳述。

【0046】 生化材料如聚乳酸的特性之一即為生物降解性，且在現有的科技水準中，與石化材料相較，生化材料可降低二氧化碳的生成量至 108 %，同時在製備樹脂時可減少能源的耗損達 50 %。此外，如不使用石油燃料而採用生質源來製備生物塑膠 (bio-plastics)，根據國際標準組織的生命週期評估 (International Organization for Standardization, ISO complaint life cycle assessment, LCA) 標準方法 ISO 14000 量測的二氧化碳產生量，預估可降低至 70%。

【0047】 舉一實例，根據 NatureWorks, LLC. 的一份報告，在製備 1 公斤(kg)的聚乳酸樹脂時，僅產生 0.77 kg 的二氧化碳，然而在製備 1 kg 的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)樹脂時，會產生 3.4 kg 的二氧化碳。由此可知，聚乳酸樹脂的製備可降低二氧化碳的產生量至約 77 %。此外與 PET 樹脂相較，製備聚乳酸樹脂的能源消耗僅為其 56 %。然而，習知聚乳酸的韌性與其他特性較差，因此其用途係多受限制。此外，為了改善聚乳酸的韌性而加入的添加物如塑化劑，係大大地弱化了聚乳酸的生物塑膠優點。

【0048】 然而，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂係因

其包含大量有機碳含量而強化了生物塑膠優點，且展現了極佳的韌性。因此，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可用於多種用途。以下將詳述具有大量有機碳含量的聚乳酸樹脂的製備方法，舉例來說，使用衍生自生質源的聚醚多元醇的製備方法等等。

【0049】 因此，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可強化生物塑膠優點，且展現對環境友善的特性，即降低二氧化碳產生量以及降低能源消耗。

【0050】 是以，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可在包含最小含量的軟鏈段時，展現極佳的韌性與透明度，同時展現絕佳的生物降解性與對環境友善等聚乳酸的獨有特性。聚乳酸樹脂的對環境友善特性可藉由根據生命週期評估(LCA)的標準方法量測的二氧化碳產生量來確認。舉例來說，如下列範例所支持，根據國際標準組織的生命週期評估標準方法 ISO 14000，在製備 1 kg 的聚乳酸樹脂時，二氧化碳的生成量僅僅約為 1.0 kg 或更低、或約為 0.8 kg 或更低、或為 0.7 kg 或更低、又或者為 0.6 kg 至 0.7 kg 或更低。

【0051】 由此可知，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可解決習知聚乳酸樹脂韌性不佳的缺點，並維持極佳的生物降解性，因此可用來作為食物包裝材料所需的環境友善樹脂。特別地說，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂係為第一個使用軟鏈段解決韌性不良的缺點，以及維持大量由生質源產生的樹脂成分的聚乳酸樹脂。

【0052】 同時，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂，根據聚乳酸樹脂所包含之碳原子總量， ^{14}C 同位素的含量約為 0.7×10^{-10} wt% 至 1.2×10^{-10} wt%，或約為 0.72×10^{-10} wt% 至 1.2×10^{-10} wt%，或約為 1.0×10^{-10} wt% 至 1.2×10^{-10} wt%，又或約為 1.08×10^{-10} wt% 至 1.2×10^{-10} wt%。在符合上述含量範圍的聚乳酸樹脂中，所有的或幾乎所有的樹脂成分與碳原子皆來自生質源，且該聚乳酸樹脂可展現更佳生物降解性與對環境友善等特性。

【0053】 根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂，來自生質源的硬鏈段中由等式 1 所定義的來自生質源之有機碳含量(%C_{bio})約為 60 wt% 或更多、或約為 80 wt% 或更多，或約為 90 wt% 或更多，或約為 95 wt% 或更多，又或者為 95 wt% 至 100 wt%。除此之外，來自生質源的軟鏈段中，由等式 1 所定義的來自生質源之有機碳含量(%C_{bio})約為 70 wt% 或更多，又或者約為 75 wt% 至 95 wt%。軟鏈段所包含的用以鏈狀鍵結聚醚多元醇重複單元的氨基甲酸酯鍵可衍生自石油燃料所產生的二異氰酸鹽化合物。

【0054】 因此，除了用以鍵結聚醚多元醇重複單元的二異氰酸鹽化合物以外，本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂中幾乎所有的成分都是來自生質源，因此即使使用了軟鏈段改善韌性，該聚乳酸樹脂仍可展現對環境友善等聚乳酸獨有的特性。此外，由於以下將詳述的聚乳酸樹脂的結構特徵，該聚乳酸樹脂可以在包含低成分的軟鏈段，其包含石油燃料所產生的成分，的前提下仍然具有較佳的韌性。是以，該聚乳酸樹脂具有更佳的對環境友善特性。

【0055】 由於此一極佳的對環境友善特性，該聚乳酸樹脂包含的

由等式 1 所定義之來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})約為 60 wt%或更多，或約為 80 wt%或更多，又或者約為 90 wt%或更多。故可滿足 ASTM D6866 標準方法之 JPBA 的「生物塑膠製品認證(Biomass Pla)」的要求，也因此 JORA 的「Biomass-based」可合法地標示於該聚乳酸樹脂。

【0056】 同時，該聚乳酸樹脂包含一玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)，其約為 25 °C 至 55 °C，較佳約為 30 °C 至 55 °C。該聚乳酸樹脂可包含一嵌段共聚物(block copolymer)，該嵌段共聚物係藉由一聚乳酸重複單元與一聚氨酯多元醇重複單元共聚而成，而該聚氨酯多元醇重複單元之聚醚多元醇重複單元係藉由與二異氰酸鹽化合物反應所得之氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。該氨基甲酸酯鍵可藉由聚醚多元醇重複單元的一末端羥基(terminal hydroxyl group)與二異氰酸鹽化合物之間的反應而得。該聚乳酸樹脂的機械性質係隨著膜材的韌性增加而增加，並藉由嵌段共聚物，可將膜材的最佳化玻璃轉移溫度(T_g)改善至為 25 °C 至 55 °C。

【0057】 關於玻璃轉移溫度範圍，該聚乳酸樹脂可以做成具有最佳化韌性與剛性(stiffness)的膜材，故可作為包裝膜材。若聚乳酸樹脂的玻璃轉移溫度過低，則膜材雖具有較佳韌性但其剛性極低，且由於缺乏滑動性(slipping property)、可使用性、尺寸穩定性、抗熱性或抗黏著特性，故該種膜材不適用於作為包裝膜材。另一方面，若聚乳酸樹脂的玻璃轉移溫度過高，則膜材雖具有較佳剛性但其韌性極低，因此容易折損且其產生的折痕不易消失。除此之外，該膜層用以包覆目標物的黏著面的黏著度不佳。另外，在需要高韌性張材或膜材時，如用於包裹或提袋等高彎折度要求的包裝材料時，具

有過高玻璃轉移溫度的聚乳酸樹脂容易造成噪音。

【0058】 與其相比，本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂包含最佳化玻璃轉移溫度，且包含前述之結構特性，因此其提供的規格與狀態適用於具有韌性之最佳化膜材。另外，該膜材具有優秀的一般物理性質，包含機械性質、抗熱性、抗黏著、與透明度。也因此可用於多種包裝目的。

【0059】 化學式 1 之聚乳酸重複單元係作為本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂之硬鏈段的基本組成，亦可作為一聚乳酸均聚物 (polylactic acid homopolymer) 或一均聚物 (homopolymer) 之重複單元。該聚乳酸重複單元可藉由習知聚乳酸均聚物的製備方法獲得。舉例來說，左旋(L-)或右旋乳酸(D-lactic acid)可形成左旋或右旋乳交酯(lactide)，其為一種乳酸的環狀交酯(cyclic diester)，隨後開環(ring-opening)聚合成聚乳酸重複單元。或者，左旋或右旋乳酸可藉由聚縮合(polycondensation)直接聚合成重複單元。開環聚合方法因可確保聚乳酸重複單元具有高度聚合，故為較適用的方法。另外，聚乳酸重複單元亦可藉由共聚具有一特定比例的左旋乳交酯或右旋乳交酯而得，以確保共聚物的非晶性(non-crystalline)。但聚乳酸重複單元較佳係藉由左旋或右旋乳交酯的均聚合反應 (homopolymerization) 所獲得，以增加包含此聚乳酸樹脂之膜材的抗熱性。特別地說，光學純度(optical purity)約為 98 % 或更高的左旋或右旋乳交酯係用於開環聚合反應，以形成聚乳酸重複單元。低光學純度可能降低聚乳酸樹脂的熔點(Tm)。

【0060】 此外，軟鏈段的聚氨酯多元醇重複單元具有一結構，其

中化學式 2 的聚醚多元醇重複單元係藉由氨基甲酸酯鍵 (-C(=O)-NH-) 鏈狀鍵結。詳細地說，聚醚多元醇重複單元可以是由單體如環氧烷(alkylene oxide)進行開環聚合反應而形成的聚合物，或者是該聚合物的一重複單元，且末端具有一羥基(hydroxyl group)。此一末端羥基可與二異氰酸鹽化合物反應，以形成一氨基甲酸酯鍵(-C(=O)-NH-)，且其用以鏈狀鍵結各聚醚多元醇重複單元，形成聚氨酯多元醇重複單元。作為一軟鏈段，聚氨酯多元醇重複單元對於包含聚乳酸樹脂的膜材之韌性的改善具有極大貢獻。此外，聚氨酯多元醇重複單元可容許聚乳酸樹脂或包含聚乳酸樹脂的膜材在不弱化抗熱性、抗黏著性、機械性質或透明度的狀態下，展現優秀的物理性質。

【0061】 與之相較，已知聚乳酸共聚物可具有利用氨基甲酸酯鍵鍵結之聚氨酯多元醇重複單元的軟鏈段。然而，該聚乳酸共聚物因為聚氨酯多元醇與聚乳酸之間的低相容性(compatibility)，而具有低透明度與膜材高霧度等問題。除此之外，該聚乳酸共聚物具有寬廣分子量分佈(molecular weight distribution)範圍與低玻璃轉移溫度，因其不良的熔解性質(melting property)，該聚乳酸共聚物無法順利的進入膜材。因此，該膜材具有低機械性質、抗熱性與抗黏著性。

【0062】 另外，該聚乳酸共聚物中的三官能基或更高官能基的異氰酸酯化合物(isocyanate compounds)係以支鏈方式共聚聚醚多元醇重複單元與聚乳酸重複單元。或者，已知聚乳酸共聚物中聚醚多元醇重複單元與聚乳酸重複單元的共聚物係藉由氨酯反應(urethane reaction)延伸。但是上述聚乳酸共聚物包含對應於硬鏈段的小區塊聚乳酸重複單元，且具有過低的玻璃轉移溫度，以致於無

法展現有效的抗熱性、機械性質、與抗黏著性，同時由於具有寬廣的分子量分佈，因此該聚乳酸共聚物因其不良的溶解性質而無法順利的進入膜材。

【0063】 與之相較，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂包含一聚乳酸重複單元與一聚氨酯多元醇重複單元，聚氨酯多元醇重複單元的複合聚醚多元醇重複單元係藉由氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結，該聚乳酸樹脂可用以製作膜材，並因聚氨酯多元醇重複單元的存在而展現極佳的韌性。另外，該聚乳酸樹脂具有最佳化的玻璃移轉溫度與狹窄分子量分佈範圍，且包含大間段尺寸(segment size)的聚乳酸重複單元，因此由其製作的膜材具有極佳的機械性質、抗熱性、與抗黏著性。因此，根據本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可克服前述習知共聚物的問題，且可用以製作具有極佳物理性質，且韌性獲得大幅改善的膜材。

【0064】 聚醚多元醇重複單元與二異氰酸鹽化合物可在聚醚多元醇重複單元的末端羥基與二異氰酸鹽化合物的異氰酸酯基的分子比約為 1:0.50 至 1:0.99 之比例下彼此反應，以形成聚氨酯多元醇重複單元。聚醚多元醇重複單元的末端羥基與二異氰酸鹽化合物的異氰酸酯基的分子比範圍可以約為 1:0.60 至 1:0.90，較佳約為 1:0.70 至 1:0.85。

【0065】 如以下詳述者，聚氨酯多元醇重複單元包含藉由氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結之聚醚多元醇重複單元的聚合物，或為該聚合物的重複單元，且其末端可包含一羥基。因此，聚氨酯多元醇重複單元可作為用以形成聚乳酸重複單元的聚合反應中的反應啟始劑。當羥

基與異氰酸酯基的分子比超過約 0.99 時，聚氨酯多元醇重複單元中的末端羥基數量係不足（即羥價(hydroxyl value, OHV) < 3 ），故聚氨酯多元醇重複單元無法作為啟始劑。另一方面，當羥基與異氰酸酯基的分子比過低時，聚氨酯多元醇重複單元中的末端羥基數量過於充沛(OHV > 21)，而無法得到高分子量的聚乳酸重複單元與聚乳酸樹脂。

【0066】 同時，聚醚多元醇重複單元可以是一由一個或多個環氧烷單體經由開環（共）聚合反應而形成的聚醚多元醇（共）聚合物，或該（共）聚合物的重複單元。舉例來說，環氧烷單體可以包含環氧乙烷(ethylene oxide)、環氧丙烷(propylene oxide)、環氧丁烷(butylene oxide)與四氫呋喃(tetrahydrofuran)。由該等單體製備而成的聚醚多元醇重複單元可以例示為一聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)的重複單元、一聚(1,2-丙二醇)(poly(1,2-propylene glycol))的重複單元、一聚(1,3-丙二醇)(poly(1,3-propanediol))的重複單元、一聚四甲基醚二醇(polytetramethylene glycol)的重複單元、一聚丁二醇(polybutylene glycol)的重複單元、一環氧丙烷與四氫呋喃共聚形成的多元醇(polyol)的重複單元、一環氧乙烷與四氫呋喃共聚形成的多元醇(polyol)的重複單元、與一環氧乙烷與環氧丙烷共聚形成的多元醇的重複單元。為了增加聚乳酸樹脂的韌性、聚乳酸重複單元的親和性(affinity)、與含水性(water content property)，可採用聚(1,3-丙二醇)或聚四甲基醚二醇作為聚醚多元醇。另外，聚醚多元醇重複單元包含的數目平均分子量(number average molecular weight)約為 400 至 9000，較佳為 1000 至 3000。

【0067】 二異氰酸鹽化合物可包含任何具有兩個可以與聚醚多元

醇重複單元的末端羥基形成一氨基甲酸酯鍵的異氰酸酯基(isocyanate group)的化合物。舉例來說，二異氰酸鹽化合物包含 1,6-己二異氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate)、2,4-二異氰酸甲苯(2,4-toluene diisocyanate)、2,6-二異氰酸甲苯(2,6-toluene diisocyanate)、1,3-二甲苯二異氰酸酯(1,3-xylene diisocyanate)、1,4-二甲苯二異氰酸酯(1,4-xylene diisocyanate)、1,5-萘二異氰酸酯(1,5-naphthalene diisocyanate)、m-二異氰酸亞苯(m-phenylene diisocyanate)、, p-二異氰酸甲苯(p-phenylene diisocyanate)、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二異氰酸(3,3'-dimethyl-4,4'-diphenylmethane diisocyanate)、4,4'-二苯基二異氰酸(4,4'-bisphenylene diisocyanate)、己二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)、二異氰酸異佛爾酮(isophorone diisocyanate)、與氫化二苯基甲烷二異氰酸(hydrogenated diphenylmethane diisocyanate)。另外，熟習該項技藝之人士應知其他的二異氰酸鹽化合物亦可用本發明，而無特別限制。為了增加聚乳酸樹脂的韌性，較佳採用 1,6-己二異氰酸酯。

【0068】 同時，本發明之一實施例所提供之聚乳酸樹脂可包含一與上述硬鏈段及軟鏈段共聚的嵌段共聚物(block copolymer)。詳細地說，該嵌段共聚物可以包含一結構，該結構之硬鏈段的聚乳酸重複單元係鍵結至軟鏈段的聚氨基酯多元醇重複單元，或者該結構之聚乳酸重複單元的末端羧基(terminal carboxyl group)藉由一單酯鍵(ester bond)連接至聚氨基酯多元醇重複單元的末端羥基。舉例來說，該嵌段共聚物可比包含如下列通式 1 所示之化學結構：

【0069】 [通式 1]

【0070】 聚乳酸重複單元(L)-Ester-聚氨基酯多元醇重複單元

(E-U-E-U-E)-Ester-聚乳酸重複單元(L)

【0071】 其中 E 係為一聚醚多元醇重複單元，U 係為一氨基甲酸酯鍵，而 Ester 則為單酯鍵。

【0072】 由於包含了由聚乳酸重複單元與聚氨酯多元醇重複單元共聚而成的嵌段共聚物，該聚乳酸樹脂可避免提供韌性的聚氨酯多元醇重複單元滲出，同時確保由其製備的膜材具有高透明度、機械性質、抗熱性或抗黏著性。尤其是，當聚乳酸樹脂係為聚乳酸重複單元與聚氨酯多元醇重複單元的共聚物時，其玻璃轉移溫度(Tg)與熔點(Tm)係被最佳化，因此可改善膜材的韌性、抗黏著性、與抗熱性。

【0073】 聚乳酸樹脂中，並非所有的聚乳酸重複單元都必須是與聚氨酯多元醇重複單元形成的嵌段共聚物，且至少部分的聚乳酸重複單元並未鍵結至聚氨酯多元醇重複單元，而是具有聚乳酸均聚物的型式。在此狀況中，聚乳酸樹脂係具有一混合型式，其嵌段共聚物和未與聚氨酯多元醇重複單元連接的聚乳酸重複單元同時存在，即與聚乳酸均聚物同時存在。

【0074】 以總重量為基礎（即嵌段共聚物的重量，若聚乳酸均聚物存在則加上其重量），聚乳酸樹脂所包含的硬鏈段含量可約為 65 wt%至 95 wt%，而其軟鏈段含量約為 5 wt%至 35 wt %，較佳則硬鏈段含量約 80 wt%至 95 wt %，而軟鏈段含量則約為 5 wt%至 20 wt %，更佳則硬鏈段含量約為 85 wt%至 90 wt%，軟鏈段含量約為 10 wt%至 15 wt%。

【0075】 若軟鏈段含量過高，則難以提供一高分子量聚乳酸樹脂，而導致機械性質如膜材強度的劣化。另外，高含量的軟鏈段會降低玻璃轉移溫度，對用於包裝的膜材引發滑動性、可使用性或尺寸穩定性、以及抗黏著性的負面效應。另一方面，若軟鏈段含量過低，則導致聚乳酸樹脂與包含聚乳酸樹脂之膜材的的韌性受限。特別地說，若軟鏈段比例過低，則聚乳酸樹脂的玻璃轉移溫度將過度的升高，使得所形成的膜材韌性降低，且使得軟鏈段的聚氨酯多元醇重複單元無法作為合適的啟始劑，因而降低聚合反應的轉換率，或妨礙高分子量聚乳酸樹脂的形成。

【0076】 聚乳酸樹脂可更包含一磷酸安定劑(phosphorous stabilizer)，與/或一避免軟鏈段進行氧化反應或熱降解(thermal degradation)的抗氧化劑(antioxidant)。抗氧化劑舉例來說可以是受阻酚類抗氧化劑(hindered phenol antioxidants)、胺類抗氧化劑(amine antioxidants)、硫醇類抗氧化劑(thio antioxidants)、或磷酸類抗氧化劑(phosphate antioxidants)。熟習該項技藝之人士應可知其他合適之安定劑與抗氧化劑。

【0077】 除了安定劑與抗氧化劑之外，聚乳酸樹脂可包含多種添加物，例如塑化劑(plasticizer)、紫外線穩定劑(UV stabilizer)、色阻劑(color blocking agent)、抗眩光劑(anti-gloss agent)、除臭劑(deodorant)、阻燃劑(flame retardant)、抗風化劑(anti-weathering agent)、抗靜電劑(anti-static agent)、釋出劑(releasing agent)、抗氧化劑、離子交換劑(ion exchanger)、著色劑(coloring pigment)、無機或有機粒子，上述添加物之含量係以不對樹脂的物理性質產生負

面影響為主。

【0078】 塑化劑舉例來說可以包含酞酸酯類塑化劑(phthalic acid ester plasticizers)如酞酸二乙酯(phthalic acid diethyl)、酞酸二辛酯(phthalic acid dioctyl)與酞酸二環己酯(phthalic acid dicyclohexyl)；二鹽基酸酯類塑化劑(aliphatic dibasic acid ester plasticizers)如己二酸二-1-丁基酯(adipic acid di-1-butyl)、己二酸鄰苯二甲酸二辛酯(adipic acid di-n-octyl)、癸二酸鄰苯二甲酸二辛酯(sebacic acid di-n-butyl)與杜鵑花酸二-2-乙基己基酯(azelaic acid di-2-ethyl hexyl)；磷酸酯類塑化劑(phosphoric acid ester plasticizers)如磷酸二苯基-2-乙基己基酯(phosphoric acid diphenyl-2-ethyl hexyl)與磷酸二苯基辛基酯(phosphoric acid diphenyl octyl)；多羥基羧酸酯類塑化劑(polyhydroxy carboxylic acid ester plasticizers)如乙醯檸檬酸三丁酯(acetyl citric acid tributyl)、乙醯檸檬酸三-2-乙基己基酯(acetyl citric acid tri-2-ethyl hexyl)與檸檬酸三丁酯(citric acid tributyl)；脂肪酸酯類塑化劑(aliphatic ester plasticizers)如蓖麻油酸甲酯(acetyl ricinoleic acid methyl)與硬脂酸戊酯(stearic acid amyl)；多元醇酯類塑化劑(polyhydric alcohol ester plasticizers)如甘油三醋酸酯(glycerin triacetate)；以及環氧樹脂塑化劑(epoxy plasticizers)如環氧化大豆油(epoxylated soybean oil)、環氧化亞麻仁油(epoxylated flaxseed oil)、脂肪酸丁酯(fatty acid butyl ester)與環氧化硬脂酸辛酯(epoxylated stearic acid octyl)。而著色劑舉例來說可以包含無機著色劑如碳黑(carbon black)、氧化鈦(titanium oxide)與氧化鋅(zinc oxide)；以及有機著色劑如花青素(cyanines)、磷酸鹽類(phosphorous)、醌類(quinines)、紫環酮(perinones)、異吡啶酮(isoindolinones)與硫靛藍(thioindigos)。有機或無機粒子可用

以改善膜材的抗黏著性，舉例來說可以包含二氧化矽(silica)、膠體氧化矽(colloidal silica)、氧化鋁(alumina)、氧化鋁膠體(alumina sol)、滑石(talc)、雲母(mica)、碳酸鈣(calcium carbonate)、聚苯乙烯(polystyrene)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly methyl methacrylate)與矽。另外，其他可加入聚乳酸樹脂與包含該聚乳酸樹脂之膜材的添加物亦可加入，該等添加物的種類與獲得途徑已為熟習該項技藝之人士所知。

【0079】 聚乳酸樹脂，例如包含嵌段共聚物者，其數目平均分子量(number average molecular weight, M_n)約為 50,000 至 200,000，較佳約為 50,000 至 150,000。另外，該聚乳酸樹脂之重量平均分子量(weight average molecular weight, M_w)約為 100,000 至 400,000，較佳約為 100,000 至 320,000。分子量影響了聚乳酸樹脂的可使用性或機械性質。當分子量過低時，聚乳酸樹脂在熔解製程例如成形製程(extrusion)中，將因為熔融黏度(melt viscosity)過低而難以形成膜材，且所獲得的膜材具有低劣的機械性質，如強度。另一方面，若分子量過高，則樹脂在熔解製程中將因為熔融黏度過高而導致良率不佳。

【0080】 聚乳酸樹脂，例如包含嵌段共聚物者，其分子量分佈(molecular weight distribution, M_w/M_n)為約 1.60 至 2.20，較佳約為 1.80 至 2.15。分子量分佈係由重量平均分子量(M_w)與數目平均分子量(M_n)的比值所定義。由於具有上述狹窄分子量分佈，該聚乳酸樹脂具有合適的熔融黏度，並且可在熔解製程中順利的成形而形成膜材。另外，由該聚乳酸樹脂所形成之膜材具有高度物理性質，例如強度。與之相較，當分子量分佈過於狹窄(小)時，聚乳酸樹脂

係因在熔融黏度過高，而在成形製程中需要過高的製程溫度，故難以製備成膜材。另一方面，當分子量分佈過於寬廣(大)時，所形成的膜材具有低劣的物理特性如強度，且樹脂係因熔融黏度過低而難以成形並形成膜材。

【0081】 另外，關於聚乳酸樹脂之熔點(melting temperature, T_m)，聚乳酸樹脂之熔點(T_m)可約為 160 °C 至 178 °C，較佳約為 165 °C 至 175 °C。如熔點過低，則聚乳酸樹脂形成的膜材可能抗熱性不良；如熔點過高，則在熔解製程如成形製程時需要更高的溫度，或者由於其黏度增加，而更難以將樹脂成形並形成膜材。與玻璃移轉溫度相同，最佳化熔點之後，該聚乳酸樹脂具有極佳的熔解製程可使用性，因此可製備形成包裝膜材，並具有最佳化的韌性與極佳的物理性質，包含抗熱性。

【0082】 同時，根據本發明另一實施例，係提供一種製備聚乳酸樹脂的方法。該方法包含：開環聚合—包含至少一環氧烷的單體，以形成包含化學式 2 之聚醚多元醇重複單元的聚合物；利用一氨酯反應觸媒(urethane reaction catalyst)使包含聚醚多元醇重複單元的聚合物與二異氰酸鹽化合物反應，以形成包含聚氨酯多元醇重複單元的聚合物，其中化學式 2 之聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結；以及在包含聚氨酯多元醇重複單元的聚合物存在時，縮聚一乳酸或開環聚合—乳交酯，以形成化學式 1 之聚乳酸重複單元。在該製備方法中，乳酸或乳交酯，及由其製備之聚乳酸重複單元，係可來自生質源，且用以製備該聚乳酸樹脂的環氧烷與聚醚多元醇重複單元亦可來自生質源。

【0083】 根據該製備方法，聚乳酸樹脂可藉由包含化學式 1 之聚乳酸重複單元的硬鏈段，與包含聚氨酯多元醇重複單元的軟鏈段。

【0084】 特別地說，化學式 2 之聚醚多元醇重複單元係可與二異氰酸鹽化合物反應，而由氨基甲酸酯鍵($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)鏈狀鍵結。另外，該聚合物的末端羥基可作為乳酸縮聚反應或乳交酯開環聚合反應的啟始劑，以形成聚乳酸重複單元，且該聚乳酸樹脂包含用以作為硬鏈段的聚乳酸重複單元，與用以作為軟鏈段的聚氨酯多元醇重複單元。

【0085】 特別的是，根據該方法製備的聚乳酸樹脂具有良好的物理性質，例如玻璃轉移溫度，其為本發明之實施例所提供之包裝膜材所需的性質。此外，根據本發明之實施例所提供之聚乳酸樹脂可持續性地維持高良率。

【0086】 此外，根據該方法製備的聚乳酸樹脂，其用以形成軟鏈段的聚醚多元醇聚合物係與硬鏈段相同，亦可來自生質源，且該聚乳酸樹脂包含之由等式 1 所定義之來自生質源之有機碳含量(%C_{bio})為 60 wt%或更多，或約為 80 wt%或更多，或約為 90 wt%或更多，又或者為 95 wt%或更多。

【0087】 除了根據本方法所製備的聚乳酸樹脂之外，其他的方法，例如不加入聚醚多元醇重複單元而加入聚酯多元醇重複單元(polyester polyol repeating unit)，或在鏈伸長(chain extension)之前聚合聚醚多元醇重複單元與乳酸等方法，都不能夠製備具有極佳特性如玻璃轉移溫度的聚乳酸樹脂。更甚者，在其他的方法中，仍然

需要加入大量其他來自於石油燃料的樹脂，以達到優良韌性的目的。因此，該等方法難以達到有機碳含量約為 80 wt%或更多，或約為 90 wt%或更多，又或者為 95 wt%或更多等目的。另外，利用來自石油燃料的聚醚多元醇重複單元來製作軟鏈段與聚乳酸樹脂時，係難以得到如本實施例所提供之聚乳酸樹脂所具有的高有機碳含量，與有效的對環境友善特性。

【0088】 控制整個聚乳酸樹脂的分子量、聚醚多元醇的分子量、或對應軟鏈段含量的聚氨酯多元醇重複單元的數量，係為製備滿足上述玻璃轉移溫度要求的聚乳酸樹脂的主要因子。另外，滿足上述玻璃轉移溫度與熔點要求的聚乳酸樹脂亦可在製備時，藉由控制乳交酯異構物左旋乳交酯與右旋乳交酯的光學純度而獲得，該光學純度舉例來說可高於 98 %，較佳為 99 %，更佳為 99.5 %。但是，聚乳酸樹脂的分子量與軟鏈段的含量與光學純度及其範圍係如前所述，該等細節係不再予以贅述。

【0089】 以下，將詳述聚乳酸樹脂的製備方法。

【0090】 首先，至少一單體，例如環氧烷，可藉由開環聚合反應進行（共）聚合，以形成包含聚醚多元醇重複單元的（共）聚合物((co)polymer)。上述步驟亦可使用一般聚醚多元醇（共）聚合物的聚合反應方法。

【0091】 隨後，包含聚醚多元醇重複單元的（共）聚合物、二異氰酸鹽化合物與一氨酯反應觸媒(urethane reaction catalyst)係加入一反應容器，隨著加熱與攪拌開始氨酯反應。藉由此反應，二異氰

酸鹽化合物的兩個異氰酸酯基與該（共）聚合物的末端羥基係結合而形成氨基甲酸酯鍵。是以，可得到包含聚氨酯多元醇重複單元，且其聚醚多元醇重複單元係藉由氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結的（共）聚合物，該（共）聚合物可作為聚乳酸樹脂的軟鏈段。根據本發明，聚氨酯多元醇（共）聚合物可具有 E-U-E-U-E 的型式，其中聚醚多元醇重複單元(E)係藉由氨基甲酸酯鍵(U)鏈狀鍵結，且兩末端皆為聚醚多元醇重複單元。

【0092】 在此階段中，環氧烷與聚醚多元醇重複單元可來自生質源如植物資源，而聚氨酯多元醇（共）聚合物中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})可高達 70 wt%或更多。

【0093】 除此之外，氨酯反應亦可在錫類觸媒(tin catalyst)的存在下進行，錫類觸媒例如可以是辛酸亞錫(stannous octoate)、二月桂酸二丁基錫(dibutyltin dilaurate)或二月桂酸二辛基錫(dioctyltin dilaurate)。此外，氨酯反應亦可在一般聚氨酯樹脂製備過程的反應環境下進行。舉例來說，二異氰酸鹽化合物與聚醚多元醇（共）聚合物可以在氨酯反應觸媒的存在時，在氮氣環境中以 70°C 至 80°C 進行 1 至 5 小時，以形成包含聚氨酯多元醇重複單元的（共）聚合物。

【0094】 之後，根據本發明之實施例所提供之聚乳酸樹脂，尤其是一嵌段共聚物，可藉由來生質源的乳酸（左旋或右旋）進行縮聚，或在具有聚氨酯多元醇重複單元的（共）聚合物存在的情況下藉由來自生質源的乳交酯（左旋或右旋）進行開環聚合而獲得。在此聚合反應中，係形成聚乳酸重複單元，用以作為聚乳酸樹脂的硬鏈

段，且至少部分的聚乳酸重複單元係與聚氨酯多元醇重複單元聯合，以形成一嵌段共聚物。舉例來說，聚乳酸重複單元的末端羧基會與聚氨酯多元醇重複單元的末端羥基形成一單酯鍵，以形成該嵌段共聚物。是以，根據本發明之一實施例所得之嵌段共聚物的結構與玻璃轉移溫度係不同於習知由預聚體(*prepolymer*)製備而得的乳酸共聚物或支鏈聚合物，該預聚體係包含聚醚多元醇與聚乳酸，並藉由二異氰酸鹽化合物進行鏈伸長或與三官能機異氰酸酯化合物反應而得。尤其是，本實施例所提供之嵌段共聚物，可包含一團塊（硬鏈段），其中聚乳酸重複單元係彼此連接而形成一相對高質量（分子量）的單元，因此由包含該嵌段共聚物的聚乳酸樹脂所形成的膜材可具有狹窄分子量分佈與合適的玻璃轉移溫度，並可展現絕佳的機械性質與抗熱性。與之相較，由於習知共聚物中聚乳酸重複單元係具有低質量（分子量），且與該聚醚多元醇重複單元亂數分佈，因此由其製作的膜材無法滿足上述對玻璃轉移溫度等特性的要求，且具有低劣的機械性質或抗熱性。

【0095】 乳交酯的開環聚合反應可以在金屬觸媒(*metal catalyst*)的存在中進行，該金屬觸媒可以包含鹼土族金屬(*alkaline earth metal*)、稀土族金屬(*rare earth metal*)、過渡金屬(*transition metal*)、鋁、銻、錫或銻(*antimony*)。更詳細地說，金屬觸媒可包含碳酸鹽類(*carbonic acid salts*)、烷氧化物(*alkoxide*)、鹵化物(*halide*)、氧化物(*oxide*)、或碳酸四異丙醇基鈦(*titanium tetraisopropoxide carbonate*)等型式。辛酸亞錫、四異丙醇基鈦(*titanium tetraisopropoxide*)或三異丙氧基鋁(*aluminum triisopropoxide*) 亦可作為合適的金屬觸媒。如前所述，觸媒可與抗氧化劑同時使用，用以避免聚乳酸樹脂黃化，並保證聚乳酸樹脂的極佳外觀。

【0096】 此外，聚乳酸重複單元的製作，舉例來說如乳交酯的開環聚合反應，可接續於與氨酯反應相同的反應室中進行。也就是說，聚醚多元醇聚合物係可與二異氰酸鹽反應以形成包含聚氨酯多元醇重複單元的聚合物，隨後單體如乳交酯與觸媒可加入同一反應室，以形成聚乳酸重複單元。在此點上，包含聚氨酯多元醇重複單元的聚合物係作為啟始劑，以容許聚乳酸重複單元與聚乳酸樹脂能順利的高良率產出。

【0097】 由於具有嵌段共聚物，且該嵌段共聚包含硬鏈段與軟鏈段，該聚乳酸樹脂具有生物降解性，以其改善的韌性。另外，該結構可使提供韌性的軟鏈段的滲出得以最小化，故可避免軟鏈段引發的，對機械性質、抗熱性、透明度的降低或霧化。

【0098】 除此之外，由於具有所需的物理性質包含玻璃轉移溫度與熔點，本發明之聚乳酸樹脂可保證所形成的膜材具有最佳化的韌性與剛性，且可展現絕佳的熔解製程可使用性、抗黏著性、與抗熱性。據此，該聚乳酸樹脂可使用於包裝材料如包裝膜材。此外，如前所述，該聚乳酸樹脂包含來自生質源的高有機碳含量(%C_{bio})，故可展現極佳的生物降解性與對環境友善等特性。

【0099】 據此，根據本發明之另一實施例，係提供一包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材。該包裝膜材包含該聚乳酸樹脂，故可展現極佳的機械性質、抗熱性、抗黏著性、與透明度，同時具有最佳化的韌性與剛性，並可展性生物降解性與對環境友善等特性，故可在多種領域中作為對環境友善的包裝膜材。

【0100】 根據不同的用途，該包裝膜材可包含多種厚度，故其厚度為 5 微米(μm)至 500 μm 。舉例來說，當該包裝膜材用作包裝膜或信封時，其厚度較佳為 5 μm 至 100 μm ，就韌性、可使用性與強度來說，較佳為 7 μm 至 50 μm ，更佳為 7 μm 至 30 μm 。

【0101】 而將寬度為 10 釐米(mm)長度為 150mm 的膜材在使用 Instron 1123 UTM 機台，並在溫度為 20 °C、相對濕度為 65 %、拉延速度為 300 mm/min、且夾具兩端距離為 100 mm 的情況下進行拉伸試驗(tensile test)時，該膜材在機器方向及橫向方向上的總楊氏模數約為 350 kgf/mm² 至 700 kgf/mm²，較佳為 450 kgf/mm² 至 650 kgf/mm²，更佳為 500 kgf/mm² 至 600 kgf/mm²。此一楊氏模數範圍可反應出該膜材具有最佳化的韌性與剛性，該等特性來自聚乳酸樹脂之結構特性與符合要求的玻璃移轉溫度等性質。

【0102】 然而，若總楊氏模數過低，該膜材在膜材製作過程中可能產生延展或鬆脫效應，而具有低劣的可使用性、透氣性(gas permeability)、滑動性(slipping property)、或尺寸穩定性。另外，缺乏滑動性係導致低劣的釋放性(release property)，使得該膜材難以作為包裝膜。而膜材之總楊氏模數低於最小值時，會因為在包裝前即已變形，而無法作為合適的包裝，例如容器、貨品或食品的包裝。另一方面，當膜材的總楊氏係數過高時，在進行包裝時，膜材的折痕將會過於明顯，甚至因為不易折疊成包裝物品的形狀而難以提供包裝功能。

【0103】 此外，該膜材在與楊氏模數相同的測量環境中，在機器

方向及橫向方向上具有一初始拉伸強度(initial tensile strength)，其為 10 kgf/mm^2 或更高，該初始拉伸強度較佳為 12 kgf/mm^2 或更高，該初始拉伸強度更佳為 15 kgf/mm^2 至 30 kgf/mm^2 。若該初始拉伸強度未達到最低值，該膜材可能具有低可使用性而容易被撕破，使得其包裝內容物具有被毀損的高風險。

【0104】 另外，當包裝膜在熱風爐中進行一小時的 100°C 處理，該包裝膜的重量耗損約為 3 wt % 或更少，較佳約為 0.01 wt % 至 3.0 wt %，更佳 0.05 wt % 至 1.0 wt %。此一特性表示該包裝膜具有極佳的抗熱性與抗滲出性。當重量耗損高於 3 wt % 時，表示膜材具有低尺寸穩定性，且塑化劑、殘餘單體、或添加物可能自膜材滲出，而污染該包裝膜內之包裝內容物。

【0105】 該包裝膜可具有一霧度，約為 3 % 或更低，而其透光率(light transmittance)約為 85 % 或更高。該霧度較佳約為 2 % 或更低，而其透光率較佳約為 90 % 或更高。該霧度更加為 1 % 或更低，而其透光率更加為 92 % 或更高。如霧度過高或透光率過低，則該膜材的包裝內容物可能無法辨識，且當該膜層用於包含印刷層的複合膜層時，可能導致印刷畫面無法清楚呈現。

【0106】 該包裝膜材可包含食物包裝材料必需的特性，如熱封性(heat sealability)、可抗水蒸氣、氧氣或碳酸氣體之氣體阻隔性、脫膜性(releasability)、可印刷性(printability)等等在不劣化膜材原本性質的前提下可具有的特性。為了獲得該等特性，可提供該等性質的聚合物可添加至該膜材，或者熱塑性樹脂(thermoplastic resin)如丙烯酸樹脂(acryl resin)、聚酯樹脂(polyester resin)、矽樹脂(silicon

resin)、聚酯樹脂(polyester resin)、或抗靜電劑、表面活性劑、和/或釋出劑皆可添加至該包裝膜材的至少一表面。此外，該包裝膜材亦可藉由混合成形方法(coextrusion)而與其他膜層如聚烯烴黏合劑(polyolefin sealant)形成複合膜層。該包裝膜材亦可藉由黏合或層壓(lamination)，而形成複合膜層。

【0107】 同時，前述的包裝膜材亦可採用一般的方法製作。舉例來說，聚乳酸樹脂可藉由充氣製程(inflation process)、連續雙軸拉伸製程(sequential biaxial stretching process)、或協力雙軸拉伸製程(concurrent biaxial stretching process)，與接續進行的熱定型處理(heat setting)，而形成一定向膜(oriented film)（一種延伸膜(drawn film)）。定向膜的製作可利用裝備有中空模版頭(T die)的成形模具，利用熱熔擠壓聚乳酸樹脂而形成張材結構，之後進行冷卻與固化該等單張狀的成型物，而形成非定向膜（非延伸膜）。接下來由機械方向與橫向方向拉伸該非定向膜。

【0108】 該膜層的延伸環境可根據熱收縮性(heat shrinkability)、尺寸穩定性、強度與楊氏模數合適地調整。舉例來說，考慮到最終產物所需的強度與韌性，延伸溫度(drawing temperature)較佳係調整至聚乳酸樹脂的玻璃轉移溫度與結晶溫度(crystallization temperature)之間。另外，任一方向的延伸率(drawing ratio)可設置於 1.5 倍至 10 倍，或者在機械方向與橫向方向上延伸率亦可不同。

【0109】 在形成該定向膜之後，係對該包裝膜材進行熱定型處理，該熱定型處理較佳為在 100°C 或更高的溫度中進行 10 秒，使該膜材獲得強度與尺寸穩定度。

【0110】 即使在儲存很長一段時間之後，該包裝膜材仍具有優秀的韌性與透明度，以及足夠的機械性質如強度與抗滲出性。此外，該膜材可具有聚乳酸樹脂特有的生物降解性。因此，該包裝膜材可用於多種包裝領域。舉例來說，該包裝膜材可用於工業包裝材料包含農業用複合膜(agricultural multi-films)、保護汽車塗料的膜層、垃圾袋、堆肥包裝袋(compost envelopes)，此外亦可用作，舉例來說可以是日常消耗品或食品冷藏/冷凍食品用的包裝膜或信封、可收縮外包裝膜材、打捆膜材、衛生用品衛生棉或尿布，以及糖果包裝的墊膜等。

【0111】 如前所述，本發明係提供一種聚乳酸樹脂與一包裝膜材，該包裝膜材具有聚乳酸樹脂特有的生物降解性，以及具有最佳化的韌性與剛性，同時包含極佳的物理性質，包含機械性質、抗熱性、透明度、抗黏著性、與抗滲出性。因此，該聚乳酸樹脂與該包裝膜材可以作為多種領域之包裝材料，並可取代石油性樹脂所製造的包裝膜材，同時對於環境污染的防制具有極大貢獻。

【0112】 以下，將更完全地呈現本發明之實施例。但所述僅作為本發明之例示，且非用以限定本發明。

【0113】 *物理性質與測量方法的定義：以下範例所陳述的物理性質將如下定義與測量。

【0114】 (1) NCO/OH：用以反應形成聚氨酯多元醇重複單元之二異氰酸鹽化合物（例如己二異氰酸酯）的異氰酸酯基與聚醚多元醇

重複單元的末端羥基之莫耳比(molar ratio)。

【0115】 (2) 羥價(hydroxyl value, OHV) KOH mg/g)：將聚氨酯多元醇重複單元（或（共）聚合物）溶解於二氯甲烷(Dichloromethane)，以乙醯化該重複單元，隨後水解該乙醯化重複單元以產生醋酸(acetic acid)，之後利用 0.1 N 的氫氧化鉀甲醇(KOH in methanol)滴定測量該醋酸。該測量結果係與聚氨酯多元醇重複單元（或（共）聚合物）的末端羥基數量對應。

【0116】 (3) Mw (重量平均分子量)與 Mn (數目平均分子量) (g/mol)，與分子量分佈(Mw/Mn)：於氯仿(chloroform)中添加 0.25 wt%的聚乳酸樹脂溶液，並利用膠體滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography，由 Viscotek TDA 305, Column: Shodex LF804 * 2ea 製作)測量而得。聚苯乙烯(polystyrene)可作為一確定重量平均分子量(Mw)與數目平均分子量(Mn)的標準材料。而分子量分佈則由 Mw 與 Mn 計算得出。

【0117】 (4) Tg (玻璃移轉溫度，°C)：淬滅熔解的樣本，隨後以 10 °C/minute 的速度提升樣本溫度，同時利用示差掃描熱量計(differential scanning calorimeter)（德州儀器製造）測量。Tg 係由吸熱曲線(endothermic curve)與基線(base line)的切線中數決定。

【0118】 (5) Tm (熔點，°C)：淬滅熔解的樣本，隨後以 10 °C/min. 的速度提升樣本溫度，同時利用示差掃描熱量計（德州儀器製造）測量。Tm 係由晶體的熔解吸熱曲線最高點決定。

【0119】 (6) 聚氨酯多元醇重複單元含量(wt %): 製備得到的聚乳酸樹脂中的聚氨酯多元醇重複單元之含量係利用 600 MHz 核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance, NMR spectrometer)測量。

【0120】 (7) 成型態(Extrusion state)與融熔黏度(melt viscosity): 聚乳酸樹脂係利用配備有中空模版頭的 30 mm 單螺旋壓出機(single screw extruder), 於 200 °C 至 250 °C 的溫度中成型, 而具有張材形態。隨後成型的張材係被靜電沈積於一冷卻至 5°C 的鑄筒(casting drum)上。此時, 可利用 Physica Rheometer (Physica USA 製造) 測量此一成型張材的融熔黏度。詳細地說, 正當維持成型物的原始溫度時, 對該成型物施加一剪力(shear force), 該剪力係由一 25 mm 平行板式機台提供, 該機台具有一剪切速率(shear rate) (1/s), 約為 1。此時即利用 Physica Rheometer 測量溶解樹脂的複合黏度(complex viscosity, Pa·s)。融熔黏度的形態(成型物形態)係根據下列標準評估。

【0121】 ◎: 表示融熔黏度可以在鑄筒上表現出彎曲, ○: 表示融熔黏度略低, 故彎曲雖有難度但仍可表現, ×: 表示融熔黏度過低而無法表現出彎曲。

【0122】 (8) 初始拉伸強度(Initial tensile strength, kgf/mm²)
MD, TD: 將一長度為 150 mm 寬度為 10 mm 之膜材樣本於溫度為 20°C、相對濕度(relative humidity, RH)為 65 %的環境中處理 24 小時, 隨後利用 ASTM D638 萬能試驗機(Universal test machine) (INSTRON 製造) 在拉延速度為 300 mm/min、夾具兩端距離為 100 mm 時測量拉伸強度。測量五次以中數表示。MD 與 TD 分別

表示該膜材的機械方向與橫向方向。

【0123】 (9) 延伸率(Elongation ratio, %) MD, TD: 延伸率係在與拉伸強度測試(9)相同的環境中測試, 於撕裂該膜材時確定。測量五次以中數表示。MD 與 TD 分別表示該膜材的機械方向與橫向方向。

【0124】 (10) F5 (kgf/mm^2) MD, TD: 在拉伸應力測驗(9)中可得到一應力應變曲線(stress-strain curve), 而在應變的應力點達 5 % 時可得到一切線, 且在伸長率為 5%時可自該切線斜率獲得一應力值。測量五次以中數表示。MD 與 TD 分別表示該膜材的機械方向與橫向方向。

【0125】 (11) F100 (kgf/mm^2) MD: 根據拉伸應力測驗(9)中得到的應力應變曲線, 應變的應力點達 100%時可得到一正切值(tangent value), 且在伸長率為 100%時可自該切線斜率獲得一應力值。測量五次以中數表示。MD 與 TD 分別表示該膜材的機械方向與橫向方向。

【0126】 (12) 楊氏模數(kgf/mm^2) MD, TD: 將進行前述拉伸強度試驗(9)的同一樣本, 利用 UTM (INSTRON 製造) 與 ASTM D638 方法, 在拉延速度為 300 mm/min、夾具兩端距離為 100 mm 時測量楊氏模數。測量五次以中數表示。楊氏模數, 尤其指機械方向與橫向方向測量到的楊氏模式之和, 係對應於該膜材的韌性。低楊氏模數可表示高韌性。MD 與 TD 分別表示該膜材的機械方向與橫向方向。

【0127】 (13) 波形(wave pattern) (水平線)：當兩種不同分子量的樹脂或當一樹脂與一塑化劑化合，並壓出成型而形成一膜材時，因為融熔黏度的不同，係產生多種角度的波形，且該波形係以一 A4 尺寸的膜材樣本，並根據下列標準評估。

【0128】 ◎：無波形（水平線），○：最多三種波形（水平線），×：五種以上波形（水平線）。

【0129】 (14) 100 °C 時重量耗損率(%)：將一膜材樣本於溫度為 23 °C、相對濕度為 65 %的環境中處理 24 小時後秤重。然後於熱風爐中以 100°C 處理 60 分鐘，隨後放置於熱處理前的環境中，然後秤重。之後計算熱處理前後的重量改變與熱處理前重量的比例。

【0130】 (15) 針孔與抗滲出性：在(15)之熱處理之後，檢閱膜材樣本表面以檢查針孔的產生。另外，膜材表面低分子量塑化劑的滲出，係可藉由一 A4 尺寸膜材樣本的觸覺，以及下列標準評估。

【0131】 ◎：無針孔與無滲出，○：最多五個針孔或滲出，但不嚴重，×：五個以上的針孔或滲出。

【0132】 (16) 霧度(%)與透光率(%)：將一膜材樣本於溫度為 23°C、相對濕度為 65 %的環境中處理 24 小時，隨後利用 JIS K7136 霧度計(haze meter)(機台為 Model Japan NDH2000)，於三個不同的點測量平均霧度值(average haze value)。

【0133】 (17) 抗黏著性：利用 COLORIT P 型箔片壓印(Kurz)，使

膜材樣本的抗靜電表面與一印刷表面對合，並且在壓力為 1 kg/cm^2 與溫度為 40°C 中處理 24 小時，隨後觀察抗靜電表面與印刷表面之間的黏著度。根據此一觀察，抗靜電層（A 層）與內成型轉寫膜 (in-mold transfer foil) 的印刷表面之間的抗黏著性係可根據下列標準評估。實際效能係獲得至少一個「○」的保證。

【0134】 ◎：無變化，○：輕微表面變化（低於 5%），×：掉落程度為 5% 或更高。

【0135】 (18) 來自生質源的有機碳含量(%Cbio)：根據 ASTM D6866 標準方法測量生質材料的含量，首先測量測試材料中 ^{14}C 同位素的濃度，隨後根據 ^{14}C 同位素的濃度計算來自生質源的有機碳含量(%Cbio)。

【0136】 (19) LCA (生命週期評估(Life Cycle Assessment))：根據 ISO 14000 compliant 的標準，係測量製備 1 kg 的聚乳酸樹脂時產生的二氧化碳量。已知在製備 1 kg 的 PET 樹脂時，會產生 3.4 kg 的二氧化碳。

【0137】 用於下述範例與對照範例的材料係詳述如下：

【0138】 1. 聚醚多元醇重複單元（或（共）聚合物）或其對應物 (correspondents)

【0139】 PPDO 2.4: 聚(1,3-丙二醇)(poly(1,3-propanediol))；數目平均分子量為 2400；此多元醇內的所有碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0140】 PPDO 1.0: 聚(1,3-丙二醇); 數目平均分子量為 1000; 此多元醇內的所有碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0141】 PTMEG 3.0: 聚丁醚二醇(polytetramethylene glycol); 數目平均分子量為 3000; 此多元醇內的所有碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0142】 PTMEG 2.0: 聚丁醚二醇; 數目平均分子量為 2000; 此多元醇內的所有碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0143】 PTMEG 1.0: 聚丁醚二醇; 數目平均分子量為 1000; 此多元醇內的所有碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0144】 PEG 8.0: 聚丁醚二醇; 數目平均分子量為 8000。

【0145】 PBSA 11.0: 1,4-丁二醇(1,4-butanediol), 與由丁二酸(succinic acid)和己二酸(adipic acid)縮合而成的脂肪族聚醚多元醇(aliphatic polyester polyol); 數目平均分子量為 11,000。

【0146】 2. 二異氰酸鹽化合物(或三官能基或高官能基異氰酸酯)

【0147】 HDI: 己烷二異氰酸鹽(hexamethylenediisocyanate)

【0148】 D-L75: 拜爾(Bayer)生產, Desmodur L75 (三羥甲基丙烷(TRIMETHYLOL PROPANE) + 3 甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate))

【0149】 3. 乳交酯單體

【0150】 左旋或右旋乳交酯：Purac 產品，光學純度為 99.5%或更高，該乳交酯單體內所有的碳原子皆為來自生質源的有機碳原子。

【0151】 4. 抗氧化劑之類

【0152】 TNPP：亞磷酸三(壬基苯)酯(Tris(nonylphenyl) phosphite)

【0153】 -U626：雙(2,4-二叔丁基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯
(Bis-(2,4-di-*t*butylphenyl) pentaerythritol diphosphite)

【0154】 -S412：肆[甲基-3-(十二烷基硫代)丙酸酯]甲烷
(Tetrakis[*methane*-3-(laurylthio)propionate]methane)

【0155】 -PEPQ：(1,1'-二苯基)-4,4'-雙亞磷酸肆[2,4-雙(1,1-二甲基乙基)苯基]酯((1,1'-Biphenyl)-4,4'-diylbisphosphonous acid tetrakis[2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl] ester)

【0156】 I-1076：十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯
(octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)

【0157】 -O3：[雙[3,3-雙-(4'-羥基-3'-叔丁基-苯基)-丁酸]醇酯
([Bis[3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-*tert*-butyl-phenyl)butanoic acid]glycol ester)]

【0158】 聚乳酸樹脂 A~E 之製備

【0159】 根據下列表格 1 之說明，反應物與觸媒係預備於一 8 公升(L)的反應容器內，該反應容器配備有有氮管，攪拌子、觸媒入口、流體冷凝器(effluent condenser)與真空系統。根據反應物的總重量，可使用 130 重量百萬分之一(parts per million (weight), ppmw)的二月桂酸二丁基錫(dibutyltin dilaurate)作為觸媒。在氮氣環境中，係於 70 °C 內進行 2 小時的氨酯反應，隨後於反應容器內加入 4 kg 的左旋或右旋乳交酯，之後進行五次的氮沖洗(nitrogen flushing)。

【0160】 隨後，將溫度升高至 150 °C 以完全溶解左旋或右旋乳交酯，並通過觸媒入口於反應容器內加入一溶液，該溶液為包含 2-己酸乙酯錫(tin 2-ethylhexylate)之甲苯(toluene)，其中 2-己酸乙酯錫為 120 ppmw；而甲苯為 500 ml。在氮壓力為 1 kg 與 185 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。在觸媒滅活作用(catalyst deactivation)之後，進行真空處理，直到壓力到達 0.5 托耳(torr)，以移除未反應的左旋或右旋乳交酯(約為初始提供重量的 5 wt%)。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%Cbio)皆如表格 1 所示。

【0161】 B. 聚乳酸樹脂 L 之製備

【0162】 根據下列表格 1 之說明，多元醇與 4 kg 的左旋乳交酯係加入一 8 L 的反應容器內，該反應容器配備有有氮管，攪拌子、觸媒入口、流體冷凝器與真空系統，之後進行五次的氮沖洗。接下來，升高溫度至 150 °C 以完全溶解左旋乳交酯，並加入一稀釋液，該

稀釋液為包含 2-己酸乙酯錫之甲苯，2-己酸乙酯錫為 120 ppmw，甲苯為 500 ml。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 185 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。之後進行真空處理，直到壓力到達 0.5 torr，以移除未反應的左旋乳交酯。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%Cbio)皆如表格 1 所示。

【0163】 C. 聚乳酸樹脂 M 之製備

【0164】 根據下列表格 1 之說明，將 6 公克(g)的 1-十二醇(1-dodecanol)與 4 kg 的左旋乳交酯係加入一 8 L 的反應容器內，該反應容器配備有氮管，攪拌子、觸媒入口、流體冷凝器與真空系統，之後進行五次的氮沖洗。接下來，升高溫度至 150 °C 以完全溶解左旋乳交酯，並加入一稀釋液，該稀釋液為包含 2-己酸乙酯錫之甲苯，2-己酸乙酯錫為 120 ppmw；甲苯為 500 ml。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 185 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。之後進行真空處理，直到壓力到達 0.5 torr，以移除未反應的左旋乳交酯。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%Cbio)皆如表格 1 所示。

【0165】 D. 聚乳酸樹脂 O 之製備

【0166】 根據下列表格 1 之說明，將 PBSA 多元醇(聚醚多元醇)與 HDI 加入一 8 L 的反應容器內，該反應容器配備有氮管，攪拌

子、觸媒入口、流體冷凝器與真空系統，之後進行五次的氮沖洗。根據反應物的總重量，可使用 130 ppmw 的二月桂酸二丁基錫作為觸媒。在氮氣環境中，係於溫度為 190 °C 時進行 2 小時的氨酯反應，隨後於反應容器內加入 4 kg 的左旋乳交酯，並使其在氮氣與溫度為 190 °C 的環境中完全溶解。2-己酸乙酯錫係可作為額外聚合反應觸媒，而二月桂酸二丁基錫則作為酯類和/或酯氨的交換觸媒，上述兩者係根據反應物的總重量，分別以 120 ppmw 與 1000 ppmw 稀釋於 500 ml 的甲苯，加入該反應容器。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 190 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。之後進行真空處理，直到壓力到達 0.5 torr，以移除未反應的左旋乳交酯(約為初始提供重量的 5 wt%)。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%C_{bio})皆如表格 1 所示。

【0167】 E. 聚乳酸樹脂 P 之製備

【0168】 根據下列表格 1 之說明，將 PEG、3.6 kg 的左旋乳交酯與 0.4 kg 的右旋乳交酯加入一 8 L 的反應容器內，該反應容器配備有氮管，攪拌子、觸媒入口、流體冷凝器與真空系統，之後進行五次的氮沖洗。接下來，升高溫度至 150 °C 以完全溶解乳交酯，並將 2-己酸乙酯錫觸媒以 120 ppmw 稀釋於 500ml 的甲苯中後透過觸媒入口加入反應容器。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 185 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。之後進行真空處理，直到壓力到達 0.5 torr，以移除未反應的左旋乳交酯(約為原始提供重量

的 5 wt%)。之後，HDI 與 500 ml 的甲苯和 120 ppmw 的 2-己酸乙酯錫觸媒的稀釋液係如表格一所示，藉由觸媒入口進入反應容器。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 190 °C 的環境中，繼續該反應 1 小時。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%Cbio)皆如表格 1 所示。

【0169】 F. 聚乳酸樹脂 Q 之製備

【0170】 根據下列表格 1 之說明，將 PEG、3.6 kg 的左旋乳交酯與 0.4 kg 的右旋乳交酯加入一 8 L 的反應容器內，該反應容器配備有氮管，攪拌子、觸媒入口、流體冷凝器與真空系統，之後進行五次的氮沖洗。接下來，升高溫度至 150 °C 以完全溶解乳交酯，並將 2-己酸乙酯錫觸媒以 120 ppmw 稀釋於 500 ml 的甲苯，之後透過觸媒入口加入反應容器。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 185 °C 的環境中，繼續該反應 2 小時，隨後通過觸媒入口加入 200 ppmw 的磷酸，以與該反應混合物混合而使觸媒失去活性。之後進行真空處理，直到壓力到達 0.5 torr，以移除未反應的左旋乳交酯(約為原始提供重量的 5 wt%)。之後，D-L75 與 500 ml 的甲苯和 120 ppmw 的 2-己酸乙酯錫觸媒的稀釋液係如表格一所示，藉由觸媒入口進入反應容器。在氮壓力為 1 kg 與溫度為 190 °C 的環境中，繼續該反應 1 小時。最終產物測量到的分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、熔點(Tm)與有機碳含量(%Cbio)皆如表格 1 所示。

【0171】 G. 範例 1 至 5，與對照範例 1 與 5 至 7：膜材的形成方法

【0172】 根據上述方法製備的聚乳酸樹脂 A 至 E、M 與 O 至 Q 係

置放於溫度為 80°C 與訂正壓力(reduced pressure)為 1 torr 的環境中乾燥 6 小時。隨後利用配備有中空模版頭的 30 mm 單螺旋壓出機，在如表格 2 所說明之溫度狀態中壓出成型，而形成張材結構。該成型張材係靜電沈積於一冷卻至 5°C 之鑄筒上，以形成非定向膜（非延伸膜）。該張材係在表格 2 所示之拉伸環境中，在熱滾輪(heating role)之間沿機械方向拉伸至三倍。接下來，利用夾具固定該膜材，並利用一張幅機(tenter frame)拉伸四倍，然後在橫向方向固定。之後進行一 120°C 的熱處理 60 秒，使雙軸延伸(bi-axially oriented)聚乳酸樹脂膜材達到 20 μm 膜厚。上述膜材的評估結果係簡述於表格 2。

【0173】 H. 範例 6 與對照範例 2 至 4：膜層製作方法

【0174】 表格 2 所示之樹脂組成物或多元醇係於溫度為 80°C 與訂正壓力為 1 torr 的環境中乾燥 6 小時，並利用雙錐螺旋壓出機(twin screw kneader)在 190°C 的溫度中熔揉(melt kneaded)。隨後在溫度為 80°C 與訂正壓力為 1 torr 的環境中乾燥 6 小時，而形成一如方法 G 所得到之厚度為 20 μm 的雙軸延伸聚乳酸樹脂膜材。上述膜材的評估結果係簡述於表格 2。

【0175】 表格 1

	Resin									
	A	B	C	D	E	L	M	O	P	Q
PPDO 2.4 (g)		378.8								
PPDO 1.0 (g)			209.5							

PTMEG 3.0 (g)	386.9									
PTMEG 2.0 (g)					755.5					
PTMEG 1.0 (g)				184.8						
PEG 8.0 (g)						2400			800	800
PBSA 11.0 (g)								800		
HDI (g)	13.1	21.2	30.5	15.2	44.4			9.5	10.1	
D-L75 (g)										14.9
NCO/OH	0.6	0.8	0.9	0.50	0.70			0.8	0.7	0.65
OHV(KOH mg/g)	10	6	4	20	6	47		3	5.5	5.5
軟鏈段 Mw (Mw _p)	10K	14K	12K	4.5K	15K	8K	-	11K	8K	8K
TNPP (g)			4							
U626 (g)	2	3					3			
PEPQ (g)				4						
S412 (g)				2						
I-1076 (g)		1								
O3 (g)	2									
左旋乳交 酯 (g)	4000		4000		4000	4000	4000	4000	3600	3600
右旋乳交 酯 (g)		4000		4000					400	400
IV (dl/g)	0.95	1.35	1.52	0.64	0.92	0.2	1.55	-	-	-
Mn	75	122	148	60	70	14	128	65	60	55

(×1,000, g/mol)										
Mw (×1,000, g/mol)	148	245	315	115	149	26	295	185	150	215
MWD	1.97	2.01	2.13	1.92	2.13	1.86	2.30	2.85	2.50	3.91
Tg (°C)	49	42	54	55	31	15	65	18	22	17
Tm (°C)	170	168	172	173	164	130	176	85, 165	145	142
PU 多元醇 重複單元 含量(wt%)	10 %	10%	6%	5%	17%	39%	0%	18%	18%	17%
%Cbio (ASTM D6866; wt%)	98.2	99.1	98.5	98.8	95.6	57.7	98.8	82.6	78.2	80.3
LSA (CO ₂ 產生量 kg/ resin 1kg)	0.66	0.65	0.66	0.65	0.67	1.12	0.65	0.78	0.82	0.80

【0176】 如表格 1 所示，樹脂 A～E 係為由分子量為 1000～2400 的聚(1,3-丙二醇)或數目平均分子量為 1000～3000 的聚四亞甲基二 醇與 1,6-己二異氰酸在 NCO/OHV 莫耳比為 0.5~0.99 的比例中反應 而製備而得者，其聚氨酯多元醇重複單元（或（共）聚合物）的聚 醚多元醇重複單元，例如聚(1,3-丙二醇)，係藉由氨基甲酸酯鍵彼 此鏈狀鍵結，並且作為軟鏈段，同時可作為硬鏈段聚合反應的啟始 劑。除此之外，聚乳酸樹脂之軟鏈段中，聚氨酯多元醇重複單元之 合適量為 5～20 wt%。此外，聚乳酸樹脂可由單體製備，該單體包

含來自生質源的有機碳，且有機碳含量約為 90 wt%或更多。

【0177】 除此之外，由於此一 90 wt%或更多的高有機碳含量，在製備每 1 kg 的樹脂 A~E 時，CO₂ 的產量約為 0.65 kg 至 0.67 kg，因此更具有對環境友善性。

【0178】 該聚乳酸樹脂中，聚氨酯多元醇重複單元（或（共）聚合物）具有一 OHV，由 3 至 20，故可作為聚乳酸重複單元的聚合反應之啟始劑。另外，最終聚乳酸樹脂 A~E 之重量平均分子量為 100,000 至 400,000，而分子量分佈為 1.80 至 2.15，其玻璃轉移溫度為 25 °C 至 55 °C，而其熔點為 160 °C 至 178 °C。根據上述熱參數，該樹脂可製備成晶粒狀或膜材狀，並在膜材成型溫度為 200 °C 或更高時，仍具有合適的融熔黏度。

【0179】 與之相較，樹脂 L 係為直接使用分子量為 8000 的聚乙二醇作為左旋乳交酯開環聚合反應的啟始劑，且無氨酯反應進行，所製備而得的聚乳酸樹脂。然而在此狀況中，該啟始劑的 OHV 係過高，而無法得到具有所欲得到的重量平均分子量的聚乳酸樹脂。除此之外，樹脂 L 的玻璃轉移溫度為 15 °C，並具有不良的聚合轉換率，且其有機碳含量係低於約 60 wt%，故在製備樹脂時會產生大量的二氧化碳。除此之外，在膜材成型溫度為 200°C 或更高時，該樹脂因融熔黏度過低而無法單獨用來製作膜材。

【0180】 樹脂 M 係為在無軟鏈段（聚氨酯多元醇重複單元）介入的情形下，利用少量的 1-十二醇作為啟始劑，而使用左旋乳交酯進行開環聚合反應製備而得的聚乳酸樹脂。該聚乳酸樹脂在膜材成

型溫度為 200°C 或更高時，可單獨用來製作膜材。然而其分子量分佈大於 2.30，即非常寬廣。

【0181】 樹脂 O 為利用由聚酯多元醇重複單元如 PBSA 形成的聚氨酯作為軟鏈段，而非利用聚醚多元醇重複單元，製備而得的聚乳酸樹脂。且係在開環聚合反應輔媒、酯交換輔媒、或與酯類與醯胺交換輔媒的存在下，共聚聚氨酯與乳交酯而得。聚氨酯係以小片段尺寸亂數分佈於該聚乳酸共聚物中，且在酯交換和/或酯類與醯胺交換反應中與聚乳酸重複單元共聚。樹脂 O 具有寬廣的分子量分佈，如 2.85，其玻璃轉移溫度與熔點皆低於本發明所提供之其他樹脂。另外，樹脂 O 的有機碳含量低於樹脂 A 至 E，故其二氧化碳產生量相對較大。

【0182】 最後，樹脂 P 與 Q 係為由利用聚醚多元醇重複單元與乳交酯進行額外聚合反應而形成預聚合物，並將該預聚合物分別與二異氰酸鹽化合物進行鏈延長（P）或與三官能基異氰酸酯反應（Q）進行鏈延長，所製備而得的聚乳酸共聚物（P）或支鏈共聚物（Q）。樹脂 P 與 Q 具有寬廣分子量分佈，約為 2.50 與 3.91，其玻璃轉移溫度與熔點皆低於本發明所提供之其他樹脂。另外，樹脂 P 與 Q 的有機碳含量低於樹脂 A 至 E，故其二氧化碳產生量相對較大。

【0183】 表格 2

	範例						對照範例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
樹脂 1 (wt%)	A 100	B 100	C 100	D 100	E 100	E 50	M 100	L 40	PDO 10	PBS A 10	O 100	P 100	Q 100

樹脂 2 (wt%)						M 50		M 60	M 90	M 90			
成型溫度 (°C)	220	230	240	200	200	240	240	200	200	200	200	200	240
融熔粘度 (Pa•s)	1100	1600	2100	580	1000	1400	2000	250	1200	1400	1400	1200	1800
成型狀態	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	X	◎	○	◎	X	X
拉伸溫度 (°C)	81	80	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80
拉伸時間 (sec)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20
拉伸率	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4	3×4
膜層厚度 (um)	20	20	20	21	20	20	20	20	20	20	20	20	20
初始拉伸 強度 (kgf/mm ²) MD	10	15	18	10	12	17	20	2.5	15	9	7	6	14
初始拉伸 強度 (kgf/mm ²) TD	13	20	25	14	14	22	26	3.1	18	10	8	7	17
拉伸強度 和 (kgf/mm ²)	23	35	43	24	26	39	46	5.6	33	19	15	13	31
延伸率(%) MD	117	140	120	144	160	137	124	152	145	135	212	210	85

延伸率(%)	70	70	75	78	98	89	86	89	66	98	105	98	65
TD													
F5(kgf/mm ²)	5.3	8	10	5	4.8	9.4	9.8	1.5	8.7	7.9	5	6	11
MD													
F5(kgf/mm ²)	8.1	10	11	7.7	7.8	12	12	2.1	11	9.8	6.5	6.8	13
TD													
F100													
(kgf/mm ²)	8.1	15	16	6.7	12	17	17	1.8	5.6	6.1	4.2	4.5	8.8
MD													
楊氏模數													
(kgf/mm ²)	236	230	330	212	180	242	386	179	338	327	150	160	302
MD													
楊氏模數													
(kgf/mm ²)	295	280	418	319	235	300	460	241	419	412	165	175	355
TD													
楊氏模數													
和	531	510	748	531	415	542	846	420	757	739	315	335	657
(kgf/mm ²)													
波形	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	○	○	◎	X	X
針孔	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	◎	○	X	X	X
100℃時													
重量耗損	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	6	5.1	5.5	7.2	3.8	4.7
率(%)													
滲出	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	X	○	○	○
霧度(%)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.7	0.7	10	14	2.1	1.1	1.8
透明度(%)	94	94	94	94	93	94	94	87	89	81	84	84	85
抗黏著度	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	X	○	○	X	X	X

【0184】 如表格 2 所示，範例 1 至 5 係為由本發明所提供之包含軟鏈段（聚氨酯多元醇重複單元）的聚乳酸樹脂所製備的膜材，其中該軟鏈段之含量為 5 wt% 至 20 wt%，且其重量平均分子量為 100,000~400,000、分子量分佈為 1.80~2.15、玻璃轉移溫度為 25 °C 至 55 °C、而熔點為 160 °C 至 178 °C。範例 6 之膜材則為由本發明之樹脂 E 與一般樹脂 M 所製備的聚乳酸樹脂形成的膜材。

【0185】 範例 1 至 6 之所有膜材在機械方向與橫向方向上的初始拉伸強度皆為 10 kgf/mm² 或更高，此特徵表示其具有優良的機械性質。另外，該等膜材在機械方向與橫向方向的總楊氏模數最高為 750 kgf/mm²，此特徵反應了膜材具有優良的韌性。且此最佳化範圍的總楊氏模數可協助維持剛性。另外該等膜材在熱風爐與溫度為 100°C 中 1 小時之後，其重量耗損率為 3 wt% 或更低、霧度為 5% 或更低、且透光率為 90% 或更高，即表示該等膜材的物理性質，包含透明度、霧度、抗黏著度與抗熱性都極佳。與之相較，對照範例 1 所包含的，由一般聚乳酸樹脂 M 所形成的膜材，其在機械方向與橫向方向上的總楊氏模數超過 750 kgf/mm²，表示該膜材的韌性不夠而無法作為包裝膜材。另外，對照範例 1 之由樹脂 M 與樹脂 L 形成的膜材，因其兩種樹脂之間的融熔黏度差異過大，故其成型態不良。最終膜材也可發現波形。除此之外，由於可發現針孔的形成，故表示該膜材的外觀粗劣，且樹脂 L 的低玻璃移轉溫度也可能導致抗黏著性的問題。此外其初始拉伸強度與透光度皆為不佳。

【0186】 而對照範例 3 與 4 所提供之膜材係為由化合脂肪族聚酯多元醇(compounding aliphatic polyester polyols)作為塑化成分而形

成的材料，而非使用軟鏈段聚氨酯多元醇重複單元，而形成的膜材。且樹脂 M 中的脂肪族聚酯多元醇係藉由聚(1,3-丙二醇)或 1,4-丁二醇，與丁二酸和己二酸縮化所得，該聚(1,3-丙二醇)之數目平均分子量為 2400，而 1,4-丁二醇之數目平均分子量為 11,000。對照範例 3 與 4 的膜材中，塑化成分的懸浮不良，而導致霧度的增加。更甚者，該塑化成分會由該等膜層滲出。

【0187】 另外，對照範例 5 之膜材係為有聚酯多元醇介入之共聚物形成的膜材，且因其玻璃移轉溫度過低，而不具有本發明所要求的各類性質。由於提供韌性的聚氨酯成分係以小片段尺寸亂數注入膜材中，故該膜材具有相對較好的韌性。然而，因為聚乳酸重複單元亦以小片段尺寸注入，該材料具有較低的玻璃移轉溫度與熔點，而具有不良的抗熱性與黏著問題，故難以形成膜材。另外，因為同時具有提供韌性的聚酯多元醇與聚乳酸，而聚酯多元醇與聚乳酸之間不相容，故該膜材具有高霧度與低透光度。因為在製備過程發生酯和/或酯類與醯胺交換反應，而導致該樹脂具有寬廣的分子量分佈，並衍生出不平均的熔解性質，同時劣化膜材成型態與機械性質。

【0188】 對照範例 6 與 7 之膜材係為由利用聚醚多元醇與乳交酯進行額外聚合形成預聚合物，並將該預聚合物與二異氰酸鹽或三官能基或高官能基化合物進行氨酯反應製備的樹脂所形成的膜材。該等樹脂因其玻璃移轉溫度過低，而不具有本發明所要求的各類性質。而該等膜材具有不平均的融熔黏度與不良的機械性質。由於樹脂中硬鏈段與軟鏈段的嵌段特性被劣化，故該樹脂具有低熔點與低玻璃轉移溫度，該樹脂更具有低抗熱性，故因其黏著問題而難以形成膜材。

【0189】 除此之外，對照範例 5 至 7 之膜材因在膜材製備過程中加入過多的觸媒，故在製備與使用過程中會降解。因此在高溫時，會產生針孔與明顯的重量耗損，故其穩定性不良。

【0190】 以上所述僅為本發明之較佳實施例，凡依本發明申請專利範圍所做之均等變化與修飾，皆應屬本發明之涵蓋範圍。

【符號說明】

【0191】 無

申請專利範圍

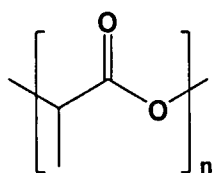
1. 一種聚乳酸樹脂，包含有：

一硬鏈段，包含一具有下列化學式 1 之聚乳酸重複單元；以及

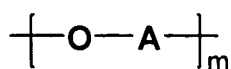
一軟鏈段，包含一聚氨酯多元醇重複單元，其中具有下列化學式 2 之聚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結，

其中該聚乳酸樹脂具有一由下列等式 1 所定義之來自生質源之有機碳含量(%C_{bio})，且該有機碳含量為 60 重量百分比 (wt%) 或更多：

[化學式 1]



[化學式 2]



[等式 1]

%C_{bio} = (聚乳酸樹脂中所有碳原子之 ¹⁴C 同位素與 ¹²C 同位素之重量比) / (該生質源中一標準材料之所有碳原子之 ¹⁴C 同位素與 ¹²C 同位素之重量比)

在該化學式 1 與化學式 2 中，A 係為一具有 2 至 5 個碳原子的直鏈或支鏈亞烷基，m 係為一 10 至 100 之整數，而 n 則為一 700

至 5000 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，其中根據該聚乳酸樹脂中碳原子之總含量，該 ^{14}C 同位素之含量為 $0.7 \times 10^{-10} \text{ wt\%}$ 至 $1.2 \times 10^{-10} \text{ wt\%}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，其中由該等式 1 定義之來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 70 wt%或更多。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，其中該聚乳酸樹脂係由 ISO 14000 compliant 生命週期評估(life cycle assessment, LCA)標準方法評估，製備每 1 kg 的聚乳酸樹脂時，CO₂ 的產生量為 1.0 kg 或更低。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，

其中該氨基甲酸酯鍵係由該聚醚多元醇重複單元之一末端羥基與一二異氰酸鹽化合物反應形成；以及

該聚醚多元醇重複單元係藉由該氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結，以形成該聚氨基酯多元醇重複單元。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚乳酸樹脂，更包含一嵌段共聚物，且該嵌段共聚物內之該硬鏈段與該軟鏈段係彼此共聚合。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之聚乳酸樹脂，其中該嵌段共聚物包含一單酯鍵，於該聚乳酸重複單元之一末端羧基與該聚氨基酯多元醇重複單元之一末端羥基之間形成鍵結。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之聚乳酸樹脂，更包含該嵌段共聚物與該聚乳酸重複單元，且該聚乳酸重複單元與該聚氨基酯多元醇重複單元未鍵結。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，更包含一玻璃移轉溫度(T_g)，為 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，與一熔點(T_m)，為 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，更包含一數目平均分子量(M_n)，為 50,000 至 200,000，與一重量平均分子量(M_w)，為 100,000 至 400,000。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，更包含一分子量分佈(M_w/M_n)，為 1.60 至 2.20。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，其中根據該聚乳酸樹脂之總重量，該硬鏈段之一含量為 65 wt% 至 95 wt%，而該軟鏈段之一含量為 5 wt% 至 35 wt%。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚乳酸樹脂，其中該聚醚多元醇重複單元具有一數目平均分子量，為 400 至 9000。

14. 一種包含如申請專利範圍第 1 項所提供之聚乳酸樹脂之包裝膜材。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之包裝膜材，更包含一厚度，為 5 微米(μm)至 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。

16. 如申請專利範圍第 14 項所述之包裝膜材，更包含一機械方向與橫向方向之總楊氏模數為 350 kgf/mm^2 至 750 kgf/mm^2 、一初始拉伸強度為 10 kgf/mm^2 或更高、在熱風爐與溫度為 100°C 的環境 1 小時後，一重量耗損率為 $0.01 \text{ wt\%}$ 至 $3.0 \text{ wt\%}$ 、一霧度為 3% 或更低、與一透光度為 85% 或更高。

發明摘要

※ 申請案號：102119371

※ 申請日：102.5.31 ※IPC 分類：

【發明名稱】 聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND PACKAGING FILM
COMPRISING THE SAME

【中文】

一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於包含極佳的耐熱性與韌性而可作為包裝材料。

該聚乳酸樹脂包含一硬鏈段與一軟鏈段，該硬鏈端包含一聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨酯多元醇重複單元，且其中多個聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 重量百分比(wt%)或更多。

【英文】

The present invention relates to a polylactic acid resin which is environment-friendly and is useful as a packaging material due to its properties including excellent heat resistance and flexibility, and a packaging film comprising the same.

The polylactic acid resin comprises a hard segment comprising a polylactic acid repeating unit; and a soft segment comprising a polyurethane polyol repeating unit in which polyether polyol repeating units are linearly linked via a urethane bond, wherein the polylactic acid resin has an organic carbon content(%C_{bio}) from the biomass source of 60 wt% or more.

發明摘要

※ 申請案號：102119371

※ 申請日：102.5.31 ※IPC 分類：

【發明名稱】 聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND PACKAGING FILM
COMPRISING THE SAME

【中文】

一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於包含極佳的耐熱性與韌性而可作為包裝材料。

該聚乳酸樹脂包含一硬鏈段與一軟鏈段，該硬鏈端包含一聚乳酸重複單元，該軟鏈段包含一聚氨酯多元醇重複單元，且其中多個聚醚多元醇重複單元係藉由一氨基甲酸酯鍵鏈狀鍵結。其中該聚乳酸樹脂中來自生質源的有機碳含量(%C_{bio})為 60 重量百分比(wt%)或更多。

【英文】

The present invention relates to a polylactic acid resin which is environment-friendly and is useful as a packaging material due to its properties including excellent heat resistance and flexibility, and a packaging film comprising the same.

The polylactic acid resin comprises a hard segment comprising a polylactic acid repeating unit; and a soft segment comprising a polyurethane polyol repeating unit in which polyether polyol repeating units are linearly linked via a urethane bond, wherein the polylactic acid resin has an organic carbon content(%C_{bio}) from the biomass source of 60 wt% or more.

【代表圖】

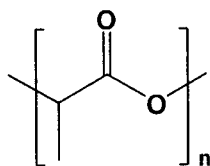
【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

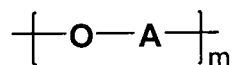
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化學式 1]



[化學式 2]



發明專利說明書

【發明名稱】聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材

POLYLACTIC ACID RESIN AND PACKAGING FILM
COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種聚乳酸樹脂與包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，尤指一種對環境友善之聚乳酸樹脂及包含該聚乳酸樹脂之包裝膜材，由於其優良的性質，包含耐熱性與韌性，而可作為包裝材料。

【先前技術】

【0002】 大部分衍生自石油資源之習知聚合物，例如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)、尼龍(nylon)、聚烯烴(polyolefin)與聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)樹脂等，皆已作為多種用途使用之材料，例如包裝材料。然而，該等聚合物對生物降解(biodegradation)具有抵抗性，且其廢棄物處理過程中產生的二氧化碳氣體係與全球暖化等環境議題相關。另外，隨著石油資源的消耗，關於生質樹脂包含聚乳酸的使用已有眾多研究。生質樹脂，例如聚乳酸，已知具有生物可降解與對環境友善等特點。

【0003】 然而，來自植物的聚乳酸的抗熱性與機械性皆低於石油製造的樹脂，因此在塑膠應用(plastic application)的範疇中係受到限制。尤其是將聚乳酸樹脂作為包裝材料例如包裝膜材的嘗試，更是因為聚乳酸樹脂不良的韌性而屢屢失敗。

【0004】 為了克服聚乳酸樹脂的缺點，已有於聚乳酸樹脂中加入低

分子量(low-molecular weight)增韌劑(flexibilizer)或塑化劑(plasticizer)等方法，或於聚乳酸樹脂中加入由聚醚基(polyether-based)或脂肪族聚酯基多元醇(aliphatic polyester-based polyol)經過額外聚合反應產生的塑化劑。

【0005】 然而，根據上述方法所獲得之聚乳酸樹脂製作之包裝膜材的韌性僅有些微的改善。除此之外，由於塑化劑隨著時間滲出，該包裝膜材的穩定性也隨之降低，且隨著透明度降低更伴隨著有霧度增加等缺點。在上述的習知方法中，韌性的改善係伴隨著機械性質(mechanical properties)、可使用性、尺寸穩定性與抗黏著特性的降低，因此並不適合用於包裝膜材。是以，目前仍然需要一種具有最佳化韌性且可用於包裝膜材的聚乳酸樹脂。除此之外，聚乳酸樹脂另一缺點係為其低抗熱性。暴露於高溫中的聚乳酸樹脂或膜材將因解聚作用(depolymerization)而開始降解，並展現其低抗熱性。

【0006】 另外，根據習知方法，在製作包含聚乳酸樹脂的包裝膜材中使用塑化劑時，需要加入相當大量的塑化劑，方能改善韌性。由於如此大量塑化劑的存在，該包裝膜材的生物降解速率並不有效，因此即使包含了聚乳酸樹脂，該包裝膜材仍然不具對環境友善等特性。

【0007】 因此，目前仍然需要一種可用於包裝的聚乳酸樹脂膜材，其具有優良的性質如韌性、機械性質、透明度、抗熱性、抗黏著性、可使用性、以及抗滲出性(anti-bleed-out)等，以及包含聚乳酸樹脂的特有的性質如有效生物降解性(biodegradability)與對環境友善等特性。