



(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 201326300 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：101142926

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(51) Int. Cl. : C08L67/02 (2006.01)

(30) 優先權：2011/11/18 南韓 10-2011-0120864

(71) 申請人：S K 化學股份有限公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)  
南韓

(72) 發明人：朴奎泰 PARK, KYU-TAE (KR)；金鐘亮 KIM, JONG RYANG (KR)；辛鐘昱 SHIN, JONG-WOOK (KR)；姜珉龜 KANG, MIN-GOO (KR)

(74) 代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物及使用該混合物的物件 (二)

BLEND OF POLYLACTIC ACID RESIN AND COPOLYESTER RESIN AND ARTICLES USING THE SAME (2)

(57) 摘要

本發明揭示一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物以及一種使用該混合物製造的模製物件，該混合物具有極佳耐衝擊性及耐熱性。聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物包含：聚乳酸樹脂；及共聚酯，該共聚酯包含二羧酸殘基及二元醇成分，該二羧酸殘基含有對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之異山梨醇殘基，其中聚乳酸樹脂之含量及共聚酯中所含異山梨醇殘基之含量的總和相對於混合物之總含量為 20 重量%至 60 重量%。



(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 201326300 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：101142926

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(51) Int. Cl. : C08L67/02 (2006.01)

(30) 優先權：2011/11/18 南韓 10-2011-0120864

(71) 申請人：S K 化學股份有限公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)  
南韓

(72) 發明人：朴奎泰 PARK, KYU-TAE (KR)；金鐘亮 KIM, JONG RYANG (KR)；辛鐘昱 SHIN, JONG-WOOK (KR)；姜珉龜 KANG, MIN-GOO (KR)

(74) 代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物及使用該混合物的物件 (二)

BLEND OF POLYLACTIC ACID RESIN AND COPOLYESTER RESIN AND ARTICLES USING THE SAME (2)

(57) 摘要

本發明揭示一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物以及一種使用該混合物製造的模製物件，該混合物具有極佳耐衝擊性及耐熱性。聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物包含：聚乳酸樹脂；及共聚酯，該共聚酯包含二羧酸殘基及二元醇成分，該二羧酸殘基含有對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之異山梨醇殘基，其中聚乳酸樹脂之含量及共聚酯中所含異山梨醇殘基之含量的總和相對於混合物之總含量為 20 重量%至 60 重量%。

## 發明摘要

※ 申請案號：101142926

※ 申請日：2012年11月16日

※IPC 分類：C08L67/62 (2006.01)

### 【發明名稱】（中文/英文）

聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物及使用該混合物的物件（二）

BLEND OF POLYLACTIC ACID RESIN AND COPOLYESTER RESIN  
AND ARTICLES USING THE SAME (2)

### 【中文】

本發明揭示一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物以及一種使用該混合物製造的模製物件，該混合物具有極佳耐衝擊性及耐熱性。聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物包含：聚乳酸樹脂；及共聚酯，該共聚酯包含二羧酸殘基及二元醇成分，該二羧酸殘基含有對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之異山梨醇殘基，其中聚乳酸樹脂之含量及共聚酯中所含異山梨醇殘基之含量的總和相對於混合物之總含量為 20 重量%至 60 重量%。

### 【英文】

A blend of polylactic acid resin and copolyester resin, which has excellent impact resistance and heat resistance, and a molded article manufactured using the same are disclosed. The blend of polylactic acid resin and copolyester resin, comprises a polylactic acid resin; and a

copolyester comprising a dicarboxylic acid residue which contains a terephthalic acid residue and a diol component which contains 3 to 99 mol% of a cyclohexanedimethanol residue and 1 to 60 mol% of an isosorbide residue, wherein the sum of content of polylactic acid resin and the content of the isosorbide residue contained in the copolyester is 20 to 60 wt% with respect to total content of the blend.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【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】**：

無

copolyester comprising a dicarboxylic acid residue which contains a terephthalic acid residue and a diol component which contains 3 to 99 mol% of a cyclohexanedimethanol residue and 1 to 60 mol% of an isosorbide residue, wherein the sum of content of polylactic acid resin and the content of the isosorbide residue contained in the copolyester is 20 to 60 wt% with respect to total content of the blend.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【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】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物及使用該混合物的物件 (二)

BLEND OF POLYLACTIC ACID RESIN AND COPOLYESTER RESIN  
AND ARTICLES USING THE SAME (2)

【0001】 本申請案主張 2011 年 11 月 18 日申請之韓國專利申請案第 10-2011-0120864 號的優先權利。該韓國專利申請案之所有揭示內容以引用之方式併入本文中。

## 【技術領域】

【0002】 本發明係關於一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物，且更詳細而言係關於一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物以及一種使用該混合物製造的模製物件，該混合物具有極佳耐衝擊性及耐熱性。

## 【先前技術】

【0003】 聚乳酸 (PLA) 樹脂為自植物 (諸如玉米) 獲得的植物來源樹脂，且聚乳酸 (PLA) 樹脂為生物可降解的。與習知基於石油之樹脂 (諸如聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯 (PVC) 樹脂或聚乙烯樹脂) 不同，聚乳酸 (PLA) 樹脂並非來源於石油且放出較少二氧化碳氣體並抑制基於石油之資源之消耗，且因此與基於石油之塑膠產品不同，聚乳酸 (PLA) 樹脂產生較

少環境污染。由於廢塑膠等引起的環境污染已引起社會問題，已儘力將聚乳酸之應用擴展至已應用普通塑膠（基於石油之樹脂）的各種領域，包括食品包裝材料及容器、用於電子產品之盒等。然而，與習知基於石油之樹脂相比，聚乳酸具有不良耐衝擊性及耐熱性，且因此聚乳酸在有限之應用中得到使用。

**【0004】** 爲了克服聚乳酸樹脂之此問題，已報告混合聚乳酸樹脂與選自習知基於石油之塑性樹脂的彼等樹脂的方法。舉例而言，韓國專利公開申請案第 10-2005-0056021 號揭示一種藉由混合聚乳酸與聚碳酸酯樹脂來改良聚乳酸之耐衝擊性的方法。然而，在此情形下，若增加聚碳酸酯樹脂（基於石油之塑性樹脂）之含量以改良聚乳酸之耐衝擊性及耐熱性，則混合物中之危險性雙酚 A 之含量將增加。因此，將不能達成使用聚乳酸樹脂之目的。因此，在與聚乳酸樹脂混合時，需要能夠藉由將生物材料之含量維持於 20 重量%至 60 重量%來改良耐熱性及衝擊強度同時環境友好之樹脂。

#### **【發明內容】**

**【0005】** 因此，本發明之目的在於提供一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物及一種使用該混合物製造之模製物件，該混合物對環境友好同時具有極佳耐熱性及耐衝擊性。

**【0006】** 爲了達成此等目的，本發明提供一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物，該混合物包含：聚乳酸樹脂；及共聚酯，該共聚酯包含二羧酸殘基及二元醇成分，該二羧酸殘基

含有對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之異山梨醇殘基。其中，聚乳酸樹脂之含量與共聚酯中所含之異山梨醇殘基之含量的總和相對於混合物之總含量為 20 重量%至 60 重量%。

【0007】 另外，本發明提供藉由模製聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物製造之模製物件。

【0008】 如上文描述，藉由混合聚乳酸、含有異山梨醇（生物單體（bio-monomer））殘基之共聚酯樹脂來製備根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物，且即使在混合物中之共聚酯樹脂之含量增加時，亦將生物材料（聚乳酸樹脂及異山梨醇）之含量維持於特定位準（20 重量%至 60 重量%），此情況表明本發明之混合物為環境友好的。另外，本發明之混合物改良聚乳酸樹脂之低耐衝擊性及耐熱性，且因此該混合物具有改良之耐衝擊性及耐熱性。此外，與基於石油之樹脂之其他混合物不同，本發明之混合物不含有危險性物質（諸如雙酚 A）且在熱模製時不產生氣泡，此情況表明在由混合物製造模製物件之製程中不需單獨的乾燥製程。此外，本發明之混合物可在相對低之溫度下模製，且因此該混合物在時間及成本方面具有優勢。此外，根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物可用作製造環境友好型模製物件（片料、包裝材料、容器、電子產品之內部材料與外部材料、汽車之內部材料與外部材料、建築物之內部材料與外部材料等）之材料，尤其可用作飲料及食品容器、醫學容器等之材料。



**【圖式簡單說明】**

無

**【實施方式】**

**【0009】** 根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物包含聚乳酸 (PLA) 樹脂及含有作為二元醇成分之異山梨醇 (生物單體) 之共聚酯樹脂。生物材料 (聚乳酸樹脂及異山梨醇) 之含量維持於 20 重量%至 60 重量%，此情況表明本發明之混合物為環境友好的。根據本發明之混合物具有 80 J/m 或以上之良好缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23°C 下根據 ASTM D256 所量測，且該混合物具有 80°C 或以上之良好熱變形溫度，如在 0.455 MPa 下根據 ASTM D648 所量測。

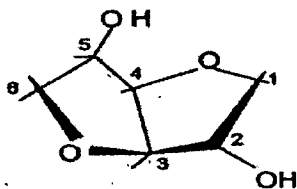
**【0010】** 不特定限制本發明中所用之聚乳酸且該聚乳酸可為可商購之聚乳酸樹脂。聚乳酸樹脂大體上由來源於 L 乳酸及/或 D 乳酸之單體製備，且除 L 乳酸及 D 乳酸之外，該聚乳酸樹脂亦可含有不削弱本發明之效應之量的單體。可藉由各種方法製備聚乳酸樹脂，但通常藉由開環聚合由乳酸製備之乳酸交酯來製備聚乳酸樹脂。此外，亦可藉由直接縮聚乳酸來製備聚乳酸樹脂。由來源於 L 乳酸及 D 乳酸中之每一者的單體製備的聚乳酸樹脂為結晶體且具有高熔點。然而，當聚乳酸樹脂由來源於 L 乳酸與 D 乳酸的 L 乳酸交酯、D 乳酸交酯及內消旋乳酸交酯製備時，聚乳酸之結晶性及熔點可根據 L 乳酸交酯、D 乳酸交酯及內消旋乳酸交酯之含量來容易地控

制，且該等乳酸交酯中之每一乳酸交酯之含量亦可根據聚乳酸樹脂之預期用途來控制。

【0011】 聚乳酸樹脂之數均分子量為 10,000 至 500,000，且較佳地為 30,000 至 300,000。若聚乳酸樹脂之數均分子量小於 10,000，則所得混合物將缺乏機械性質，諸如耐衝擊性；且若該數均分子量大於 500,000，則將難以製備（聚合）聚乳酸樹脂，且該聚乳酸樹脂之處理由於該聚乳酸樹脂之過高分子量而變得困難。

【0012】 用於本發明中之共聚酯樹脂用以改良聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物之耐衝擊性及耐熱性且用以將混合物之生物材料含量維持在特定位準（60 重量%）或更高。藉由將二羧酸成分與二元醇成分共聚合來製備共聚酯樹脂，該二羧酸成分含有對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之異山梨醇殘基，該異山梨醇殘基由下式 1 表示。此外，該共聚酯樹脂具有以下結構：在該結構中，重複來源於二羧酸成分之酸部分及來源於二元醇成分之二元醇部分。

[式 1]



【0013】 如本文中所用，術語「共聚酯樹脂」意指藉由縮聚一或多種雙官能羧酸與一或多種雙官能羥基化合物製備的合成聚合物。大體上，雙官能羧酸為二羧酸，且雙官能羥基化

合物為二價醇，例如乙二醇或二元醇。如本文中所使用，術語「殘基」意指包含於特定化合物之化學反應之產物中且來源於該特定化合物之部分或單元。舉例而言，「二羧酸殘基」及「二元醇（乙二醇）殘基」中之每一者意指來源於由酯化或共聚合形成之聚酯之二羧酸成分的部分或來源於該聚酯之二元醇成分的部分。確切而言，術語「殘基」意指在自包含二羧酸及二元醇（乙二醇）成分之普通聚酯移除氫、羥基或烷氧基後剩餘的殘基。因此，二羧酸殘基可來源於二羧酸單體或二羧酸單體之酸鹵化物、酯（例如，具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基酯（ $C_{1-4}$  低碳烷基酯），諸如一甲基酯、一乙基酯、二甲基酯、二乙基酯或二丁基酯）、鹽、酸酐或以上各者之混合物。因此，如本文中所使用，術語「二羧酸」、「對苯二甲酸」等意在包括二羧酸及二羧酸之任何衍生物（包括二羧酸之相關聯酸鹵化物、酯、半酯（half-ester）、鹽、半鹽（half-salt）、酸酐、混合酸酐及以上各者之混合物），該二羧酸及該等二羧酸之衍生物可用於與二元醇反應以製得聚酯。

**【0014】** 共聚酯樹脂之二羧酸成分包含對苯二甲酸殘基，該對苯二甲酸殘基之量基於二羧酸成分之總莫耳數為 50 莫耳% 至 100 莫耳%（例如，60 莫耳%至 99.9 莫耳%、確切而言 90 莫耳%至 99.9 莫耳%），且為了改良聚酯樹脂之物理性質，該二羧酸成分可包含 0 莫耳%至 50 莫耳%（例如，0.1 莫耳%至 40 莫耳%、確切而言 0.1 莫耳%至 10 莫耳%）之二羧酸殘基，包括  $C_{8-14}$  芳族二羧酸殘基（除對苯二甲酸殘基之外）、 $C_{4-12}$  脂族酸殘基或以上各者之混合物。能夠形成芳族二羧酸殘基

之芳族二羧酸之實例包括大體上用於製備聚酯樹脂之芳族二羧酸，例如，間苯二甲酸（除對苯二甲酸之外）、萘二甲酸（諸如 2,6-萘二甲酸）、二苯二甲酸等。能夠形成脂族二羧酸殘基之脂族二羧酸之實例包括通常用於生產聚酯樹脂之直鏈、支鏈或環狀脂族二羧酸成分，例如，環己烷二甲酸（諸如 1,4-環己烷二甲酸及 1,3-環己烷二甲酸）、鄰苯二甲酸、癸二酸、丁二酸、異癸丁二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、己二酸、戊二酸、壬二酸等。在共聚酯樹脂含有除對苯二甲酸殘基之外之二羧酸殘基（共聚單體）之情形下，若二羧酸殘基之含量過低或過高，則改良混合物之物理性質之效果將不足，或聚酯樹脂之物理性質可能降低而不是提高。

**【0015】** 共聚酯樹脂之二元醇成分包括：相對於二元醇成分 (i) 3 莫耳%至 99 莫耳%、較佳地 5 莫耳%至 91 莫耳%之環己烷二甲醇（1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇等）殘基，及 (ii) 1 莫耳%至 60 莫耳%、較佳地 4 莫耳%至 40 莫耳%之異山梨醇殘基，其中環己烷二甲醇殘基之含量與異山梨醇殘基之含量在符合以下等式 1 之範圍內：

[等式 1]

$$0.0012(\text{CHDM 莫耳}\%)^2 - 0.2401(\text{CHDM 莫耳}\%) + 11.136 \\ \leq \text{ISB 莫耳}\% \leq -0.0122(\text{CHDM 莫耳}\%)^2 + 0.0243(\text{CHDM 莫耳}\%) + 79.846$$

其中 ISB 莫耳%表示異山梨醇殘基之含量，且 CHDM 莫耳%表示環己烷二甲醇殘基之含量。

**【0016】** 此外，共聚酯樹脂之二元醇成分包括 0 莫耳%至 94

莫耳%、較佳地 0.1 莫耳%至 88 莫耳%、更佳地 0.1 莫耳%至 80 莫耳%之  $C_{2-20}$  脂族二元醇殘基、較佳地  $C_{2-12}$  脂族二元醇殘基（除環己烷二甲醇殘基及異山梨醇殘基之外）。能夠形成脂族二元醇殘基之二元醇之實例包括直鏈、支鏈環狀脂族二元醇，包括乙二醇、二伸乙甘醇、三伸甘醇、丙二醇（1,2-丙二醇、1,3-丙二醇等）、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇（1,6-己二醇等）、新戊二醇（2,2-二甲基-1,3-丙二醇）、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇及四甲基環己二醇，較佳地包括乙二醇。

【0017】 若基於二元醇成分之總重量，環己烷二甲醇殘基在共聚酯樹脂之二元醇成分中之含量小於 3 莫耳%，則共聚酯樹脂之耐衝擊性將不足；且若該含量大於 99 莫耳%，則共聚酯樹脂之耐熱性將不足，因為異山梨醇殘基之含量小於 1 莫耳%。若基於二元醇成分之總量，異山梨醇殘基之含量小於 1 莫耳%，則所得共聚酯樹脂之耐熱性將不足；且若該含量大於 60 莫耳%，則可能發生共聚酯樹脂之黃化。此外，若基於二元醇成分之總量，二元醇殘基（除環己烷二甲醇殘基及異山梨醇殘基之外）之含量大於 94 莫耳%，則共聚酯樹脂之物理性質將不良。

【0018】 由共聚酯樹脂製備的 3.2-mm 厚之試樣較佳地展示 50 J/m 或以上之缺口伊佐德氏衝擊強度（notched Izod impact strength），如在 23°C 下根據 ASTM D256 方法所量測。另一方面，藉由僅共聚合乙二醇與異山梨醇而獲得之聚酯樹脂大體上展示 50 J/m 或以下之缺口伊佐德氏衝擊強度。當在 300°C 下退火共聚酯樹脂歷時 5 分鐘且冷卻該共聚酯樹脂至室溫、

接著在 10°C/min 之加熱速率下掃描時，共聚酯樹脂較佳地具有 90°C 或更高之玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>)。此外，共聚酯樹脂具有 0.35 dl/g 或更高、較佳地 0.40 dl/g 或更高、更佳地 0.45 dl/g 或更高之固有黏度，如在 35°C 下於鄰氯苯酚 (OCP) 中 1.2 g/dl 之濃度下量測。共聚酯樹脂為環境友好的且具有極佳耐熱性及耐衝擊性。因此，當共聚酯樹脂與上文聚乳酸樹脂混合時，該共聚酯樹脂可改良聚乳酸樹脂之耐衝擊性及耐熱性。

**【0019】** 共聚酯樹脂之重均分子量 (M<sub>w</sub>) 為 (例如) 10,000 至 200,000 (g/mol)，較佳地為 20,000 至 100,000 (g/mol)。若共聚酯樹脂之重均分子量 (M<sub>w</sub>) 超出以上範圍，則可降低混合物之可加工性或物理性質。

**【0020】** 可根據習知方法製備共聚酯樹脂。舉例而言，可藉由包含以下步驟之方法製備共聚酯樹脂：(1) 用二元醇化合物酯化二羧酸；及 (2) 使酯化產物經受縮聚。確切而言，用二元醇化合物酯化二羧酸之步驟可藉由在 0 kg/cm<sup>2</sup> 至 10.0 kg/cm<sup>2</sup> 之壓力下且在 150°C 至 300°C 之溫度下用二元醇化合物酯化或反酯化 (transesterify) 二羧酸歷時 1 小時至 24 小時來實施。可根據所得共聚酯之特定性質、二羧酸成分與二元醇 (乙二醇) 成分之間的莫耳比率、製程條件等來適當控制酯化反應之條件。確切而言，較佳地在以下條件下實施酯化反應：壓力為 0 kg/cm<sup>2</sup> 至 5.0 kg/cm<sup>2</sup>、更佳地為 0.1 kg/cm<sup>2</sup> 至 3.0 kg/cm<sup>2</sup>，溫度為 200°C 至 270°C、更佳地為 240°C 至 260°C，且反應時間為 1 小時至 15 小時、更佳地為 2 小時至 8 小時。參加酯化反應之二羧酸成分與二元醇成分之間的莫耳比率可為

1:1.05 至 1:3.0。舉例而言，可添加二羧酸成分與二元醇成分，以使得基於以重量計為 100 份的二羧酸成分，環己烷二甲醇之含量以重量計為 10 份至 90 份、較佳地以重量計為 20 份至 80 份。二元醇成分與二羧酸成分之莫耳比率小於 1.05，未反應之二羧酸將在聚合後殘存且降低樹脂之透明度；且若該莫耳比率大於 3.0，則將降低聚合速率或將降低樹脂之生產率。爲了提高酯化反應之速率及樹脂之生產率，可視情況使用催化劑。此外，可分批或連續地實施酯化反應，且可單獨地添加原材料，但較佳地以漿料形式添加原材料，該漿料藉由將二羧酸成分添加至二元醇成分而獲得。此外，對於第二聚酯，可藉由在室溫下將二元醇成分（諸如固體異山梨醇）溶解於水或乙二醇中及將溶液與二羧酸成分（諸如對苯二甲酸）混合製得漿料。另外，可額外添加水至由二羧酸成分、二元醇成分（諸如異山梨醇）及乙二醇之混合物組成之漿料以提高異山梨醇之溶解度。此外，亦可在 60°C 或更高之溫度下製備漿料以提供含有溶於其中的異山梨醇的漿料。

**【0021】** 同時，使酯化產物經受縮聚之步驟可藉由使二羧酸成分與二元醇成分之酯化產物在 150°C 至 300°C 之溫度下於 400 mmHg 至 0.01 mmHg 之減壓下經受縮聚歷時 1 小時至 24 小時來實施。較佳地，可在 200°C 至 290°C、更佳地 260°C 至 280°C 之溫度下於 100 mmHg 至 0.05 mmHg、更佳地 10 mmHg 至 0.1 mmHg 之減壓下實施此縮聚反應。當在減壓下實施縮聚反應時，可移除乙二醇（縮聚反應之副產物），但若在超出 400 mmHg 至 0.01 mmHg 之範圍之壓力下實施縮聚反應，則副產

物之移除可能不充分。此外，若在超出 150°C 至 300°C 之範圍之溫度下實施縮聚反應，則所得聚酯之物理性質可能退化。可實施縮聚反應歷時一充足時間（例如，1 小時至 24 小時之平均滯留時間）直至最終反應產物之固有黏度達到適合之位準。較佳地，可實施縮聚反應直至達到小於 2.0 mmHg 之真空位準，且可在惰性氣體之氣氛中實施酯化反應及縮聚反應。

**【0022】** 在聚酯之製備中，可使用添加劑，諸如縮聚催化劑、穩定劑或著色劑。此等添加劑（諸如縮聚催化劑或穩定劑）可在縮聚反應開始之前添加至酯化或反酯化產物。或者，此等添加劑可在酯化反應之前或酯化反應期間添加至包含二羧酸及二元醇化合物之漿料。

**【0023】** 可用於本發明中之縮聚催化劑可選自鈦基化合物、鍺基化合物、銻基化合物、鋁基化合物、錫基化合物及以上各者之混合物。鈦基化合物之實例包括鈦酸四乙酯、乙醯鈦酸三丙酯、鈦酸四丙酯、鈦酸四丁酯、聚鈦酸丁酯、2-乙基己基鈦酸酯、鈦酸辛二醇酯、鈦酸乳酸酯、三乙醇胺鈦酸酯、乙醯丙酮鈦酸酯、鈦酸乙基乙醯乙酸酯、異硬脂鈦酸酯、二氧化鈦、二氧化鈦/二氧化矽共沉物、二氧化鈦/二氧化鋯共沉物等。鍺基化合物之實例包括二氧化鍺 ( $\text{GeO}_2$ )、四氯化鍺 ( $\text{GeCl}_4$ )、鍺伸乙基格利科氧化物 (germanium ethyleneglycoxide)、乙酸鍺、以上各者之共沉物及以上各者之混合物。

**【0024】** 可用於本發明中之穩定劑可為磷基化合物，諸如磷酸、磷酸三甲酯或磷酸三乙酯且可以相對於所得聚合物（共



聚酯樹脂)之重量為 10 ppm 至 100 ppm (基於元素磷)的量添加。若添加之穩定劑之量小於 10 ppm,則穩定效果將不足且可引起最終產物之黃化。另一方面,若添加之穩定劑之量大於 100 ppm,則不能獲得高度聚合之聚合物。

**【0025】** 添加可用於本發明中之著色劑以便改良聚合物之顏色,且該著色劑可為習知著色劑,諸如乙酸鈷或丙酸鈷。若需要,則亦可使用基於有機化合物之著色劑。可基於最終聚合物(共聚酯樹脂)之重量以 0 ppm 至 100 ppm 之量添加著色劑。

**【0026】** 基於以重量計為 100 份的混合物,(若需要)根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物可以(例如)以重量計為 1 份至 30 份、較佳地 3 份至 20 份之量含有一或多種其他樹脂成分(例如,聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯等)及添加劑成分。

**【0027】** 可添加至混合物之添加劑之實例包括具有在處理、儲存及使用期間維持混合物之物理性質的能力的穩定劑,例如,氧化穩定劑、熱穩定劑、光穩定劑或 UV 穩定劑。此外,成核劑、擴鏈劑、潤滑劑、抗衝擊改質劑、著色劑、蠟、脫模劑、芳香劑、發泡劑、塑化劑、水解抑制劑、非反應性材料及反應性材料可用於混合物之處理、儲存及使用。用於本發明中之增容劑含有至少一個反應性官能基團,該至少一個反應性官能基團選自由以下各者組成之群:環氧丙基、順丁烯二酸酐、環氧基、異氰酸酯、胺基、羧酸及噁唑啉基團及以上各者之混合物,例如 6 重量%至 8 重量%之乙烯基反應性

共聚物或三元共聚物。增容劑可與聚乳酸樹脂及共聚酯樹脂之末端（亦即，羧酸（-COOH）及羥基（-OH））反應，以提高聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之間的相容性。此外，根據與官能基鍵結之分子結構或主鏈之結構，該增容劑可增強混合物之耐衝擊性。可無限制地使用任何化合物作為增容劑，只要該化合物含有上述反應性官能基。增容劑之實例包括（但不限於）己二酸、己二胺、環氧基化合物、PPDI（對苯二異氰酸酯）、HDI（1,6-伸己基二異氰酸酯）、TDI（二異氰酸甲苯酯）、NDI（1,5-萘二異氰酸酯）、IPDI（異佛爾酮二異氰酸酯（isoporon diisocyanate））、MDI（4,4-二苯甲烷二異氰酸酯）、H12MDI（環己基二異氰酸酯）、伸乙基-甲基丙烯酸環氧丙酯、伸乙基-丙烯酸環氧丙基酯、伸乙基-丙烯酸酯-丙烯酸縮水甘油酯、伸乙基-丙烯酸酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯、反應性聚苯乙烯、噁唑啉類高反應性聚合物（epocros）及以上各者之混合物。以上添加劑可視混合物之預期用途而選擇且不限於上文提及之彼等實例。

**【0028】** 根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物可藉由任何習知混合製程來製備，且該混合物可藉由模製製程（諸如射出、擠出或複合）來模製。確切而言，可在混合後立即擠出模製或射出模製混合物。或者，可複合、擠出、冷卻及粒化混合物，接著結晶，且獲得的顆粒型混合物碎片可用於擠出模製用途或射出模製用途。

**【0029】** 在根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物中，相對於混合物之總含量，生物材料之含量（聚乳酸樹脂

之含量與共聚酯樹脂中之異山梨醇殘基之含量的總和) 為 20 重量%至 60 重量%、較佳地 20 重量%至 45 重量%、更佳地 21 重量%至 38 重量%、最佳地 21 重量%至 35 重量%。可在生物材料之上文提及的含量內調整聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之含量。舉例而言，聚乳酸樹脂之含量為 3 重量%至 60 重量%、較佳地 4 重量%至 40 重量%、更佳地 5 重量%至 30 重量%、最佳地 6 重量%至 20 重量%，且共聚酯樹脂之含量為 40 重量%至 97 重量%、較佳地 60 重量%至 96 重量%、更佳地 70 重量%至 95 重量%、最佳地 80 重量%至 94 重量%。此外，相對於 100 重量份之全部混合物，添加劑之含量為 1 重量份至 30 重量份。若生物材料之含量（聚乳酸樹脂之含量及共聚酯樹脂中所含之異山梨醇殘基之含量）小於 20 重量%，則並不能展現生物可降解性，該生物可降解性為聚乳酸樹脂之優點。若生物材料之含量（聚乳酸樹脂之含量及共聚酯樹脂中所含之異山梨醇殘基之含量）大於 60 重量%，則耐熱性可能降低至參考點之下，此情況表明混合物不能用於製造各種模製物件。

**【0030】** 根據本發明之由聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物製備的 3.0-mm 厚的試樣展示 80 J/m 或以上、較佳地 85 J/m 或以上、更佳地 90 J/m 或以上、最佳地 110 J/m 或以上之缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23℃ 下根據 ASTM D256 方法所量測。

**【0031】** 根據本發明之由聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物製備的 127 mm × 13 mm × 3 mm 至 13 mm 試樣展示 80℃ 或以

上、較佳地 82°C 或以上、更佳地 90°C 或以上、最佳地 100°C 或以上之熱變形溫度，如在 0.455 MPa 下根據 ASTM D648 方法所量測。據知，本發明之混合物具有良好衝擊強度及良好耐熱性（高熱變形溫度）之原因在於，在混合步驟中，聚乳酸樹脂與共聚酯之相容性良好，且在不降低共聚酯樹脂之含量之情形下，高含量之共聚酯樹脂體現耐熱性及耐衝擊性。

**【0032】** 根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物可藉由本技術中已知之習知模製製程（例如，射出、擠出、擠出吹氣、射出吹氣或剖面射出）及後處理（諸如熱模製製程）來模製，且（若需要）該混合物可製備成適合的模製物件，例如，纖維、射出模製物件、片料或薄膜。

**【0033】** 在下文中，將參照比較實例及比較實例進一步詳細描述本發明。然而，應理解，此等實例僅用於說明目的而不意欲限制本發明之範疇。在以下實例及比較實例中，以以下方式評估聚合物（混合物）之效能。

（1）耐熱性（熱變形溫度（HDT））：使用以上混合物製備具有 127 mm × 13 mm × 3 至 13 mm 之大小的試樣，且在 0.455 MPa 之壓力下根據 ASTM D648 方法量測試樣之熱變形溫度或熱撓曲溫度（HDT）。

（2）缺口伊佐德氏衝擊強度：使用以上混合物製備 3.0 mm 厚的試樣，且在 23°C 下根據 ASTM D256 量測試樣之缺口伊佐德氏衝擊強度。

（3）檢查混合物是否含有有害物質：藉由核磁共振（NMR）檢查混合物中之危險物質（雙酚 A 等）之存在及含量。

### 製備實例 1：共聚酯樹脂之製備

【0034】 使作為二羧酸成分之 6 莫耳之對苯二甲酸及基於 6 莫耳之對苯二甲酸作為二元醇成分的 138 g 之 1,4-環己烷甲醇、313 g 之乙二醇及 105 g 之異山梨醇在 3-L 反應器中於緩慢加熱至 255°C 的同時相互混合以使得該等物質經受酯化，該反應器裝配有攪拌器及回流冷凝器。自系統排出生成之水，且在完成水之生成及排出後，將反應產物轉移至縮聚反應器中，該縮聚反應器裝配有攪拌器、冷卻冷凝器及真空系統。將適量之催化劑、穩定劑及著色劑添加至酯化產物，此後，將反應器之內部溫度升高至 240°C 至 275°C，同時將反應器之內部壓力自大氣壓力降低至 50 mmHg 歷時 40 分鐘以排出乙二醇，且隨後將該內部壓力緩慢降低至 0.1 mmHg 之高真空位準。在彼溫度及壓力下，使酯化產物經受縮聚直至該酯化產物達到所要固有黏度，藉此製備共聚酯樹脂。所製備之樹脂具有 63,000 (g/mol) 之重均分子量 (Mw) 及 0.76 (dl/g) 之固有黏度。

### 製備實例 2：共聚酯樹脂之製備

【0035】 除以下條件之外，利用與實例 1 相同之方式製備共聚酯樹脂：使用 6 莫耳之對苯二甲酸作為酸成分及基於 6 莫耳之對苯二甲酸作為二元醇成分的 565 g 之 1,4-環己烷甲醇、96 g 之乙二醇及 789 g 之異山梨醇。所製備之共聚酯樹脂具有 37,000 (g/mol) 之重均分子量 (Mw) 及 0.65 (dl/g) 之固有

黏度。

**實例 1：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估**

**【0036】** 將 3 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及於製備實例 2 中所製備的 97 重量%之共聚酯樹脂碎片置放於哈克 (Haake) 複合機中，且在 220℃ 之汽缸溫度及 210℃ 之模溫度下及以 200 rpm 之螺桿轉速相互混合，藉此製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物。使用上述方法，量測混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

**實例 2：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估**

**【0037】** 除以下條件之外，利用與實例 1 相同之方式製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物：使用 17 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 75 重量%之於製備實例 2 中所製備的共聚酯樹脂碎片以及 8 重量%之在主鏈中含有約 8%環氧丙基反應性基團的乙烯基反應性三元共聚物。量測所製備混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

**實例 3：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估**

**【0038】** 除以下條件之外，利用與實例 1 相同之方式製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物：使用 25 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 65 重量%之於

製備實例 2 中所製備的共聚酯樹脂碎片以及 10 重量%之在主鏈中含有約 6%環氧丙基反應性基團的乙烯基反應性三元共聚物。量測所製備混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

#### 實例 4：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估

**【0039】** 除以下條件之外，以與實例 1 相同之方式製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物：使用 35 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 52 重量%之於製備實例 1 中所製備的共聚酯樹脂碎片以及 13 重量%之在主鏈中含有約 6%環氧丙基反應性基團的乙烯基反應性三元共聚物。量測所製備混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

#### 實例 5：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估

**【0040】** 除以下條件之外，以與實例 1 相同之方式製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物：使用 43 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 42 重量%之於製備實例 2 中所製備的共聚酯樹脂碎片以及 15 重量%之在主鏈中含有約 8%環氧丙基反應性基團的乙烯基反應性三元共聚物。量測所製備混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

#### 實例 6：聚乳酸樹脂/共聚酯樹脂混合物之製備及評估

【0041】 除以下條件之外，利用與實例 1 相同之方式製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物：使用 55 重量%之具有 100,000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 30 重量%之於製備實例 1 中所製備的共聚酯樹脂碎片以及 15 重量%之在主鏈中含有約 8%環氧丙基反應性基團的乙烯基反應性三元共聚物。量測所製備混合物之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

#### 比較實例 1：顆粒型聚乳酸樹脂之製備及評估

【0042】 除不使用共聚酯樹脂之外，以與實例 1 相同之方式製備顆粒型聚乳酸樹脂。量測所製備樹脂之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

#### 比較實例 2：顆粒型聚乳酸樹脂之製備及評估

【0043】 將 30 重量%之具有 100000 之數均分子量的聚乳酸樹脂碎片及 70 重量%之共聚酯樹脂碎片置放於哈克複合機中，且在 260℃之汽缸溫度及 255℃之模溫度下及以 50 rpm 之螺桿轉速相互混合，藉此製備聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之顆粒型混合物。量測所製備樹脂之熱變形溫度、缺口伊佐德氏衝擊強度及是否存在有害物質，且在下表 1 中展示量測之結果。

[表 1]



	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	比較實例 1	比較實例 2
伊佐德氏衝擊強度 (J/m)	400	600	110	90	85	80	35	110
熱變形溫度 (在 455 kPa 下之°C)	110	105	100	90	82	80	55	100
是否存在有害物質	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	存在
生物材料之含量 (重量%)	20.5	30.5	36.7	41.2	50.6	58.6	100	30

【0044】 如上表 1 中可見，根據本發明之聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物展示 80°C 至 110°C 之高熱變形溫度及 80 J/m 至 600 J/m 之高缺口伊佐德氏衝擊強度。此外，本發明之混合物不含危險物質（雙酚 A 等），但該混合物含有 20 重量%至 60 重量%之生物材料（聚乳酸樹脂及共聚酯樹脂中之異山梨醇殘基），此情況表明該混合物為環境友好的。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

1. 一種聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的混合物，該混合物包含：

一聚乳酸樹脂；以及

一共聚酯，該共聚酯包含一二羧酸殘基及一二元醇成分，該二羧酸殘基含有一對苯二甲酸殘基，該二元醇成分含有 3 莫耳%至 99 莫耳%之一環己烷二甲醇殘基及 1 莫耳%至 60 莫耳%之一異山梨醇殘基，

其中，聚乳酸樹脂之含量與該共聚酯中所含之該異山梨醇殘基之含量的總和相對於該混合物之總含量為 20 重量%至 60 重量%。

2. 如請求項 1 所述之混合物，其中聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之該混合物具有 80 J/m 或以上之一缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23°C 下根據 ASTM D256 所量測，且該混合物具有 80°C 或以上之熱變形溫度，如在 0.455 Mpa 下根據 ASTM D648 所量測。

3. 如請求項 1 所述之混合物，其中聚乳酸樹脂之含量與該共聚酯中所含之該異山梨醇殘基之該含量的該總和相對於該混合物之總含量為 20 重量%至 45 重量%，聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之該混合物具有 85 J/m 或以上之一缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23°C 下根據 ASTM D256 所量測，且該混合物具有 82°C 或以上之熱變形溫度，如在 0.455 MPa 下根據 ASTM D648

所量測。

4. 如請求項 1 所述之混合物，其中聚乳酸樹脂之含量與該共聚酯中所含之該異山梨醇殘基之該含量的該總和相對於該混合物之總含量為 21 重量%至 38 重量%，聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之該混合物具有 90 J/m 或以上之一缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23°C 下根據 ASTM D256 所量測，且該混合物具有 90°C 或以上之熱變形溫度，如在 0.455 MPa 下根據 ASTM D648 所量測。

5. 如請求項 1 所述之混合物，其中聚乳酸樹脂之含量與該共聚酯中所含之該異山梨醇殘基之該含量的該總和相對於該混合物之總含量為 21 重量%至 35 重量%，聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂之該混合物具有 110 J/m 或以上之一缺口伊佐德氏衝擊強度，如在 23°C 下根據 ASTM D256 所量測，且該混合物具有 100°C 或以上之熱變形溫度，如在 0.455 MPa 下根據 ASTM D648 所量測。

6. 如請求項 1 所述之混合物，其中該聚乳酸樹脂具有 10,000 至 500,000 之一數均分子量。

7. 如請求項 1 所述之混合物，其中該二羧酸成分進一步含有 0 莫耳%至 50 莫耳%之至少一種二羧酸殘基，該至少一種二羧酸殘基選自由以下各者組成之群：C<sub>8-14</sub> 芳族二羧酸殘基、C<sub>4-12</sub>

脂族二羧酸殘基及以上各者之混合物。

8. 如請求項 1 所述之混合物，其中該環己烷二甲醇殘基選自由以下各者組成之群：1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇及以上各者之混合物。

9. 如請求項 1 所述之混合物，其中該異山梨醇殘基之該含量（ISB 莫耳%）及該環己烷二甲醇殘基之該含量（CHDM 莫耳%）在符合以下等式 1 之範圍內：

[等式 1]

$$0.0012(\text{CHDM 莫耳}\%)^2 - 0.2401(\text{CHDM 莫耳}\%) + 11.136 \\ \leq \text{ISB 莫耳}\% \leq -0.0122(\text{CHDM 莫耳}\%)^2 + 0.0243(\text{CHDM 莫耳}\%) + 79.846。$$

10. 如請求項 1 所述之混合物，其中該二元醇成分含有 8 莫耳%至 91 莫耳%之該環己烷二甲醇殘基及 4 莫耳%至 40 莫耳%之該異山梨醇殘基。

11. 如請求項 1 所述之混合物，其中該二元醇成分進一步含有 0 莫耳%至 94 莫耳%之一或多種 C<sub>2-20</sub> 脂族二元醇殘基（除該環己烷二甲醇殘基及該異山梨醇殘基之外）。

12. 如請求項 11 所述之混合物，其中該脂族二元醇殘基選自由以下各者組成之群：乙二醇、二伸乙甘醇、三伸甘醇、丙二

醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、四甲基環丁二醇及以上各者之混合物。

13. 如請求項 1 之混合物，其中基於以重量計為 100 份的該二羧酸成分，該環己烷二甲醇殘基之該含量以重量計為 10 份至 90 份。

14. 一種模製物件，該模製物件藉由模製根據請求項 1 至 13 之任一項的聚乳酸樹脂與共聚酯樹脂的一混合物所製造。