



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101415775 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780012058. 6

(22) 申请日 2007. 03. 29

(30) 优先权数据

097917/2006 2006. 03. 31 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/065478 2007. 03. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02007/115081 EN 2007. 10. 11

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 樱井爱三

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006. 01)

C08L 33/08 (2006. 01)

C08L 33/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1159462 A, 1997. 09. 17, 说明书第 12 页
第 5 行至第 13 页第 6 行.

W0 2004087812 A1, 2004. 10. 14,

审查员 王富强

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

含聚乳酸的树脂组合物

(57) 摘要

一种含聚乳酸的树脂组合物, 包含 (a) 聚乳酸和 (b) (甲基) 丙烯酸共聚物, 所述 (甲基) 丙烯酸共聚物的分子量大于 30, 000, 并且是单体混合物的反应产物, 其中所述单体混合物包含 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和除所述 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 之外的 (甲基) 丙烯酸酯 (ii)。所述 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 用下列任意一种化学式表示: 化学式 (I) : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - \text{R}^2$ 、化学式 (II) : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{R}^3$ 或化学式 (III) : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{Ph}$ 。本发明还提供了一种制备所述 (甲基) 丙烯酸共聚物的方法, 以及由含聚乳酸的树脂组合物形成的制品。

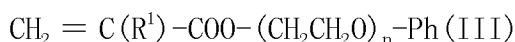
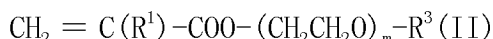
1. 一种含聚乳酸的树脂组合物, 包含:

聚乳酸; 和

分子量大于 30,000 的 (甲基) 丙烯酸共聚物, 其中所述聚乳酸和所述 (甲基) 丙烯酸共聚物的共混比率为 95 : 5 至 50 : 50 的聚乳酸与 (甲基) 丙烯酸共聚物的重量比, 其中所述 (甲基) 丙烯酸共聚物是如下单体的反应产物:

(甲基) 丙烯酸甲酯 (i); 和

至少一种 (甲基) 丙烯酸酯 (ii), 所述 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 由化学式 (I)、(II) 或 (III) 表示:



其中

R^1 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

R^2 是 C_2-C_{14} 烷基;

R^3 是 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

Ph 是 $-\text{C}_6\text{H}_5$; 和

m 和 n 各自独立地为大于或等于 1 的整数,

其中所述聚乳酸和所述 (甲基) 丙烯酸共聚物构成可混溶的单相体系共混物, 并且所述 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 是化学式 (II) 表示的化合物, 其中 m 为 3 或更大的整数; 或者

其中所述聚乳酸和所述 (甲基) 丙烯酸共聚物构成部分可混溶的相分离体系共混物, 并且所述 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 是化学式 (I)、(II) 或 (III) 表示的化合物, 其中 m 和 n 各自独立地为 1 至 3 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的含聚乳酸的树脂组合物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和所述 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 以 95 : 5 至 30 : 70 ((甲基) 丙烯酸甲酯 (i) : (甲基) 丙烯酸酯 (ii)) 的重量比共混在所述 (甲基) 丙烯酸共聚物中。

3. 一种含聚乳酸的树脂膜, 其通过将根据权利要求 1 所述的含聚乳酸的树脂组合物加工成片状而得到。

4. 一种含聚乳酸的树脂纤维, 其通过将根据权利要求 1 所述的含聚乳酸的树脂组合物加工成纤维状而得到。

5. 一种用于制备权利要求 1 所述的含聚乳酸的树脂组合物的方法, 其中所述 (甲基) 丙烯酸共聚物通过下列步骤制备:

组合下列物质:

a) 在通过置于透射能下发生聚合反应能够形成所述 (甲基) 丙烯酸共聚物的单体混合物, 其中所述单体混合物通过将 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i); 和至少一种 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 混合而制备; 和

b) 用于包装所述单体混合物的包装膜, 其中所述包装膜包含作为主要组分的聚乳酸, 其中所述包装膜对于透射能至少基本透明; 和

将所述单体混合物和包装膜的组合置于透射能下, 从而通过所述单体混合物的聚合反应形成所述 (甲基) 丙烯酸共聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中使所述单体混合物和所述包装膜组合通过以下方式进行:

用所述包装膜完全包围所述单体混合物,
用所述包装膜基本上包围所述单体混合物,
将所述单体混合物布置在所述包装膜的表面上,或者
将所述单体混合物放置在两片所述包装膜之间。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述包装膜为结晶聚乳酸的双轴取向膜,或包括结晶聚乳酸的双轴取向膜和施加在其一个表面或两个表面上的无定形聚乳酸膜的双层或三层膜。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,还包括在不移除所述包装膜的情况下将所述聚乳酸和所述(甲基)丙烯酸共聚物进行熔融捏合。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其中得到了含聚乳酸的透明树脂组合物。

含聚乳酸的树脂组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及含聚乳酸的树脂组合物、制备这类组合物的方法以及由这类组合物形成的树脂膜和纤维。

背景技术

[0002] 聚乳酸（本文称为“PLA”）正在成为一种重要的工业化学品，因为它是一种非衍生自石油的可生物降解塑料。PLA 是一种衍生自玉米、马铃薯和各种植物的可再生资源。由于 PLA 是由乳酸制成，并且在使用之后经过生物降解或焚烧可以分解为水和二氧化碳，故而称之为碳循环塑料。

[0003] PLA 是一种透明物质，在室温下的机械强度接近于聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），并且易于调控。由于这些特性，PLA 有望成为日常生活中普遍使用的通用型塑料材料。

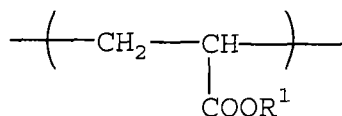
[0004] 然而，由于其耐热性、脆性和低柔韧性，PLA 也存在一些缺点。人们对如何增强 PLA 的柔韧性甚为关注，并且也提出了许多改善这种特性的方法。

[0005] 在一种改善柔韧性的方法中，通过共聚作用将其它脂肪族酯、醚或碳酸盐组分引入聚乳酸骨架，从而赋予其更强的柔韧性。由于所添加组分的性质和数量，该方法增加了所得产品的成本。

[0006] 另一种改善柔韧性的方法是将分子量较低的增塑剂（例如，聚乙二醇）添加到 PLA 中。然而，增塑剂的添加会使得该增塑剂从表面渗出（分离），从而导致表面发粘。

[0007] 还有一种方法是将玻璃化转变温度相对较低的丙烯酸酯树脂添加到 PLA 中（参见 J. L. Eguiburu et. al., *Polymer*, Vol. 39, No. 26, Page 589 (1998)（《聚合物》第 39 卷第 26 期第 589 (1998) 页）（伊奎布鲁（J. L. Eguiburu）等人））。同样，未经审查的日本专利公布（Kokai）No. 2003-286401（JP ‘401）中描述了含 PLA 的树脂组合物（包含聚乳酸）和主要包含基于不饱和烷基羧酸酯的单元（玻璃化转变温度为 10℃ 或更低）的第二聚合物。第二聚合物的重均分子量为 30,000 克 / 摩尔或更小。未经审查的日本专利公布（Kokai）No. 2004-10842（JP ‘842）描述了包含（a）PLA 和（b）基于丙烯酸酯的低聚物的 PLA 树脂组合物，该低聚物的结构单元可表示为：

[0008]



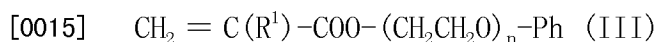
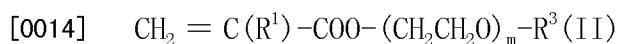
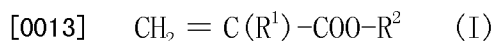
[0009] 其中 R¹ 表示碳原子数量为 1 至 3 的烷基。

[0010] 这些方法通常没有提供具有柔韧性和伸长特性的所需组合的 PLA 树脂。此外，在某些已知的组合物中，当在 PLA 中添加了第二聚合或低聚材料，并将该组合物在室温下保持数天时，第二聚合或低聚材料会与组合物分离，从而形成不可用的粘性结构。

[0011] 因此，仍然需要通过某种方法改善 PLA 组合物的至少一种特性。

发明内容

[0012] 本公开描述了一种含 PLA 的树脂组合物,该组合物包含 (a)PLA 和 (b) 分子量大于 30,000 克/摩尔的 (甲基)丙烯酸共聚物。该 (甲基)丙烯酸共聚物是单体混合物的聚合反应产物,该单体混合物包含 (甲基)丙烯酸甲酯 (i) 和 (甲基)丙烯酸甲酯 (i) 以外的至少一种 (甲基)丙烯酸酯 (ii)。(甲基)丙烯酸酯 (ii) 可以用化学式 (I)、(II) 或 (III) 表示:



[0016] 其中

[0017] R^1 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

[0018] R^2 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{14}$ 烷基;

[0019] R^3 是 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

[0020] Ph 是 $-\text{C}_6\text{H}_5$;并且

[0021] m 和 n 各自独立地为大于或等于 1 的整数。

[0022] 本发明还公开了通过加工含 PLA 的树脂组合物而获得的含 PLA 的树脂膜和纤维。还公开了通过将含 PLA 的树脂组合物加工成三维制品而获得的含 PLA 的树脂制品。

[0023] 本公开描述了一种可用于含 PLA 的树脂组合物中的制备 (甲基)丙烯酸共聚物的方法。该方法涉及组合 (a) 单体混合物 (该单体混合物在通过接受透射能发生聚合反应能够形成 (甲基)丙烯酸共聚物) 和 (b) 用于包装该单体混合物的包装膜。该单体混合物包含 (甲基)丙烯酸甲酯 (i) 和 (甲基)丙烯酸酯 (ii)。该包装膜包含作为主要成份的 PLA,并且对于透射能是透明的。该方法还包括将单体混合物和包装膜的组合置于透射能辐射下,从而通过单体混合物的聚合反应形成 (甲基)丙烯酸共聚物。

具体实施方式

[0024] 本文所公开的含 PLA 的树脂组合物包含 (a)PLA 和 (b) (甲基)丙烯酸共聚物。在该树脂组合物中, (甲基)丙烯酸共聚物包含 (甲基)丙烯酸甲酯 (i) 和选自除 (甲基)丙烯酸甲酯 (i) 以外的 (甲基)丙烯酸酯的至少一种 (甲基)丙烯酸酯 (ii)。此外, (甲基)丙烯酸酯 (ii) 是以化学式 (I) 表示的 (甲基)丙烯酸酯、以化学式 (II) 表示的 (甲基)丙烯酸酯、以化学式 (III) 表示的 (甲基)丙烯酸酯、或它们的组合。

[0025] 聚乳酸 (PLA)

[0026] 可用于本文所公开的组合物的聚乳酸 (PLA) 组分可包括本领域的技术人员通常所知的 PLA。这类 PLA 组分可包括,但不限于,聚 (L-乳酸) (其组分单元仅包含 L-乳酸);聚 (D-乳酸) (其组分单元仅包含 D-乳酸);以及聚 (D/L-乳酸) (其中含有不同比率的 L-乳酸单元和 D-乳酸单元)。同样, L-乳酸或 D-乳酸与除乳酸之外的脂肪族羟基羧酸 (诸如乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸或 6-羟基己酸) 的共聚物也可用作 PLA。可以单独使用这些 PLA 中的任何一种,或者组合使用两个或更多个不同的 PLA。

[0027] 本文所公开的组合物中所用的 PLA 可以通过本领域的技术人员所知的方法进行制备。这些方法包括,但不限于,对 L-乳酸、D-乳酸或两者一起进行直接脱水缩聚。PLA 也可以通过丙交酯 (乳酸的环二聚体) 的开环聚合来制备。开环聚合 (如果采用) 可以在

存在具有羟基（诸如高级醇和羟基羧酸）的化合物的情况下进行。乳酸与其它脂肪族羟基羧酸的共聚物可通过乳酸与其它脂肪族羟基羧酸脱水缩聚的方式进行制备。乳酸与其它脂肪族羟基羧酸的共聚物也可通过丙交酯与其它脂肪族羟基羧酸的环状结构进行开环共聚来制备。此外，也可以采用诸如未经审查的日本专利公布（Kokai）No. 2003-286401 和 2004-10842 中所描述的方法。

[0028] 在一些实施例中，(a) 包含乳酸单元、脂肪族多价羧酸单元和脂肪族多元醇单元的脂肪族聚酯树脂、(b) 包含脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇的脂肪族聚酯树脂或 (c) 包含乳酸单元和多官能多糖的脂肪族聚酯树脂可以用作 PLA 的组分单元。

[0029] 脂肪族多价羧酸的具体例子包括，但不限于，草酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一二酸、十二二酸、它们的酐以及它们的混合物。这些脂肪族多价羧酸可用作酸酐或与该酸酐的混合物。脂肪族多元醇的具体例子包括，但不限于，乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、双丙甘醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、四亚甲基乙二醇、1,4-环己烷二甲醇以及它们的混合物。

[0030] 通过使脂肪族多价羧酸（如上所述）和脂肪族多元醇（如上所述）与聚乳酸、乳酸和另一种羟基羧酸的共聚物，或类似物发生反应，可以制备包含乳酸单元、脂肪族多价羧酸单元和脂肪族多元醇单元的脂肪族聚酯树脂。作为另外一种选择，可以通过使脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇与乳酸反应来制备脂肪族聚酯树脂。脂肪族聚酯树脂也可以通过使脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇与丙交酯或上述羟基羧酸的环酯发生反应进行制备。

[0031] 可通过使脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇反应来制备包含脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇的脂肪族聚酯树脂。

[0032] 用于制备含乳酸单元和多官能多糖的脂肪族聚酯树脂的多官能多糖的例子包括，但不限于，纤维素、硝酸纤维素、乙酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、硝化纤维、再生纤维素（诸如Cellophane[®]、粘胶纤维和铜氨纤维）、半纤维素、淀粉、支链淀粉、糊精、葡聚糖、糖原、果胶、甲壳质、脱乙酰壳多糖、它们的衍生物、以及它们的混合物。在一个实施例中，乙酸纤维素或乙基纤维素可用作多官能多糖。

[0033] 通过使该多官能多糖与（例如）乳酸、聚乳酸或乳酸和另一种羟基羧酸的共聚物发生反应，可以制备包含乳酸单元和多官能多糖的脂肪族聚酯树脂。作为另外一种选择，可以通过使多官能多糖与（例如）丙交酯或羟基羧酸的环酯发生反应来制备脂肪族聚酯树脂。

[0034] 一些含 PLA 的树脂组合物包含脂肪族聚酯树脂，该脂肪族聚酯树脂包含乳酸组分（诸如乳酸的均聚物、不同乳酸的共聚物（不同乳酸的共聚物包括 L-乳酸和 D-乳酸的共聚物，以及乳酸均聚物和乳酸共聚物的共聚物），以及乳酸和除乳酸之外的脂肪族羟基羧酸的共聚物）。如果期望具有光学透明性，乳酸组分通常至少应占共聚物的 50 重量%。

[0035] 可以使用包含脂肪族聚酯树脂（包含乳酸、脂肪族多价羧酸和脂肪族多元醇）的其它含 PLA 的树脂组合物。如果期望具有光学透明性，乳酸组分通常至少应占脂肪族聚酯树脂的 50 重量%。

[0036] PLA 的分子量可被选择以使得由含 PLA 的树脂组合物形成的产物具有所期望的物理特性。因此，只要由树脂组合物形成的制品（例如，容器、膜、片或板）具有令人满意的物

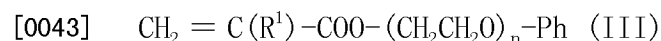
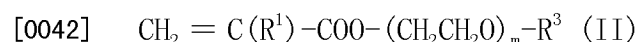
理特性, PLA 的分子量就可以变化。一般来讲, 当 PLA 的分子量减小时, 由组合物形成的产品的强度会降低, 分解率会增高。当 PLA 的分子量增大时, 该组合物的可加工性降低, 由树脂组合物形成 (如, 塑型成) 制品会变得更加困难。

[0037] 在制品的伸长特性较为重要的一个实施例中, PLA 的重均分子量为约 10,000 克 / 摩尔或更大。在制品的伸长特性较为重要的另一个实施例中, PLA 的重均分子量为约 50,000 克 / 摩尔或更大。重均分子量的上限对于形成膜或片的能力没有可测量的影响, 但其通常为约 2,000,000 克 / 摩尔或更小。因此, 在一个要制备膜或片制品的实施例中, PLA 的重均分子量通常为约 10,000 至 2,000,000 克 / 摩尔。

[0038] 在一个实施例中, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的 PLA 的重均分子量为约 10,000 至 5,000,000 克 / 摩尔。在另一个实施例中, 通过 GPC 法测得的 PLA 的重均分子量通常为约 50,000 至 2,000,000 克 / 摩尔。在又一个实施例中, 通过 GPC 法测得的 PLA 的重均分子量为约 70,000 至 1,000,000 克 / 摩尔。在又一个实施例中, 通过 GPC 法测得的 PLA 的重均分子量为约 90,000 至 500,000 克 / 摩尔。

[0039] (甲基)丙烯酸共聚物

[0040] 正如上面所讨论的, 含 PLA 的树脂组合物还包括作为第二聚合物组分的 (甲基) 丙烯酸共聚物。(甲基) 丙烯酸共聚物包含 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 与选自除 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 以外的 (甲基) 丙烯酸酯的至少一种 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的聚合反应产物。(甲基) 丙烯酸酯 (ii) 选自以化学式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯、以化学式 (II) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯、以化学式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯、或它们的组合:



[0044] 其中

[0045] R^1 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

[0046] R^2 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{14}$ 烷基;

[0047] R^3 是 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

[0048] Ph 是 $-\text{C}_6\text{H}_5$; 并且

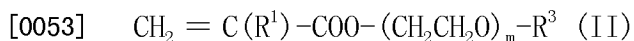
[0049] m 和 n 各自独立地为大于或等于 1 的整数。

[0050] 含 PLA 的树脂组合物的特性 (如, 可混和性) 可以 (至少部分地) 根据其中所含 (甲基) 丙烯酸共聚物的特性进行描述。在一些实施例中, 该组合物可以是可混溶的 (即, 相容的) 体系共混物, 其中 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 是可混溶的 (该 (甲基) 丙烯酸共聚物在下文中有时称为“(甲基) 丙烯酸共聚物 (B1)”) ; 或者是部分可混溶的 (即, 部分相容的) 体系共混物, 其中 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 是部分可混溶的 (该共聚物在下文中有时称为“(甲基) 丙烯酸共聚物 (B2)”)。然而, 该组合物是相容体系还是部分相容的体系并不一定完全取决于所用 (甲基) 丙烯酸共聚物, 并且还会随所用的 PLA 而变化。具体地讲, 该组合物可能会部分地受到晶体的类型或晶体的差异的影响, 例如, 由于 PLA 中 L 型或 D 型乳酸数量所产生的影响。

[0051] 可混溶的单相体系 - (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1)

[0052] (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 可以是 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和至少一种以化学式

(II) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的聚合反应产物,



[0054] 其中

[0055] R^1 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$

[0056] m 为 3 或更大的整数, 并且

[0057] R^3 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0058] 所得的含 PLA 的树脂组合物基本上是相容的。也就是说, 该组合物是可混溶的共混物, 并且是单相体系 (即, 该组合物没有被分为两个或更多个相)。

[0059] 在一个实施例中, 可以使用一种以化学式 II 表示的化合物, 而在另一个实施例中, 则可以组合使用两个或更多个以化学式 II 表示的不同化合物。

[0060] 在 m 为 3、PLA 为非晶态的实施例中, 体系是可混溶的, 并且以单相形式存在。但相反的是, 在 m 为 3、PLA 为晶体的实施例中, 该体系是部分可混溶的和相分离的 (即, 该组合物不是单相的)。

[0061] 在一个实施例中, m 为 3 或更大的整数, 并且有多种以化学式 (II) 表示的化合物可用作 (甲基) 丙烯酸酯 (ii)。在另一个实施例中, m 为 3 至 23 的整数。以化学式 (II) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的适用例子包括, 但不限于, 甲氧基三甘醇丙烯酸酯、甲氧基九乙二醇丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0062] 可利用本领域的技术人员已知的任何方法将 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 和 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 进行共聚合以制备 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1)。在一个实施例中, 可以使用自由基共聚法。根据所期望的组合物或共聚物特性, (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 与 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的重量比可以在较大范围内变化。一般来讲, (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 与 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的重量比在 95:5 至 30:70 之间。例如, (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 与 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的重量比可以在 95:5 至 50:50 的范围内。如果 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的含量低于 5 重量份, 则含 PLA 的树脂组合物的柔韧性就会不足。如果 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的含量大于 70 重量份, 则 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 中所存在的二丙烯酸酯杂质会使 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 发生凝胶。然而, 如果除去 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 中所存在的二丙烯酸酯杂质, 则 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的含量可以大于 70 重量份。可选地, 如果需要, 可以在 (甲基) 丙烯酸共聚物中共聚合其它乙烯基单体。用于共聚合的乙烯基单体的适用例子包括, 但不限于, (甲基) 丙烯酸酯、2-羟基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、缩水甘油 (甲基) 丙烯酸酯、N, N-二甲基氨基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0063] (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 的分子量可以 (至少部分地) 根据所用的具体 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 或根据 (甲基) 丙烯酸甲酯 (i) 与 (甲基) 丙烯酸酯 (ii) 的具体重量比而进行变化。在一个实施例中, 通过 GPC 法测得的 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 的重均分子量大于约 30,000 克/摩尔。例如, 通过 GPC 法测得的 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 的重均分子量可以为约 50,000 至 2,000,000 克/摩尔。如果 (甲基) 丙烯酸共聚物的重均分子量小于约 30,000 克/摩尔, (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 会析出, 从而使组合物老化并形成难于使用的粘性结构。如果 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 的分子量大于 2,000,000 克/摩尔, 则 (甲基) 丙烯酸共聚物 (B1) 的粘度增大, 并且很难将其与 PLA 相混合。

[0064] 部分可混溶的相分离体系共混物 - (甲基) 丙烯酸共聚物 (B2)

[0065] (甲基)丙烯酸共聚物(B2)可以是甲基丙烯酸酯(i)和以化学式(I)、(II)或(III)表示的(甲基)丙烯酸酯(ii)的聚合反应产物,

[0066] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - \text{R}^2$ (I)

[0067] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{R}^3$ (II)

[0068] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{COO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{Ph}$ (III)

[0069] 其中

[0070] R^1 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

[0071] R^2 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{14}$ 烷基 ;

[0072] R^3 是 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

[0073] m 为 1 至 3 的整数 ;

[0074] n 为 1 或更大的整数 ;并且

[0075] Ph 为 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。

[0076] 所得的含 PLA 的树脂组合物主要是部分可混溶的共混物和相分离体系(该组合物具有一个以上的相)。

[0077] 在一个实施例中,可以单独使用一种以化学式(I)、(II)或(III)表示的化合物,而在另一个实施例中,则可以组合使用两种或更多种以化学式(I)、(II)或(III)表示的不同化合物(包括以同一化学式表示的两种组合物)。

[0078] 在一个实施例中,可以使用以化学式(I)表示的化合物。在另一个实施例中,可以使用以化学式(I)(其中 R^2 是 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ 烷基)表示的化合物。以化学式(I)表示的(甲基)丙烯酸酯(ii)的适用例子包括,但不限于,丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、以及它们的组合。

[0079] 在另一个实施例中,以化学式(II)表示的多种化合物可被用作(甲基)丙烯酸酯(ii)。以化学式(II)表示的(甲基)丙烯酸酯(ii)的适用例子包括,但不限于,甲氧基乙基丙烯酸酯。在 PLA 为非晶态的一些实施例中,即使在上述条件下也可以形成完全可混溶的单相体系,而不是部分可混溶的相分离体系。

[0080] 在又一个实施例中,以化学式(III)表示的多种化合物可被用作(甲基)丙烯酸酯(ii)。在一个实施例中,使用了以化学式(III)表示的化合物,其中 n 为 1 至 3 的整数。选自以化学式(III)表示的(甲基)丙烯酸酯(ii)的适用例子包括,但不限于,苯氧基乙基丙烯酸酯、苯氧基四甘醇丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0081] 可利用本领域的技术人员已知的任何方法将(甲基)丙烯酸甲酯(i)和(甲基)丙烯酸酯(ii)进行共聚合以制备(甲基)丙烯酸共聚物(B2)。在一个实施例中,可以使用自由基共聚法。

[0082] 根据所期望的组合物、(甲基)丙烯酸共聚物的特性或者其中会使用组合物的含 PLA 的树脂的特性,(甲基)丙烯酸甲酯(i)与(甲基)丙烯酸酯(ii)的重量比可以在较大范围内变化。一般来讲,(甲基)丙烯酸甲酯(i)与(甲基)丙烯酸酯(ii)的重量比在 95:5 至 30:70 之间。例如,(甲基)丙烯酸甲酯(i)与(甲基)丙烯酸酯(ii)的重量比可以在 95:5 至 50:50 的范围内。如果(甲基)丙烯酸甲酯(i)的含量大于 95 重量份,则(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的玻璃化转变温度通常不会足够低,并且含 PLA 的树脂组合物的柔韧性会不足。如果(甲基)丙烯酸甲酯(i)的含量小于 30 重量份,则两种组分之间的可混溶性就会降低,PLA 和(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的相分离结构可能会失能。可选地,

如果需要,可以将其它乙烯基单体与(甲基)丙烯酸甲酯(i)和(甲基)丙烯酸酯(ii)共聚合。用于共聚的乙烯基单体的适用例子包括,但不限于,(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、缩水甘油(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0083] (甲基)丙烯酸共聚物(B2)的分子量可以(至少部分地)根据所用的具体(甲基)丙烯酸酯(ii)或(甲基)丙烯酸甲酯(i)与(甲基)丙烯酸酯(ii)的具体重量比而进行变化。在一个实施例中,通过GPC法测得的(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的重均分子量大于约30,000克/摩尔。例如,通过GPC法测得的(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的重均分子量可以为约50,000至2,000,000克/摩尔。如果(甲基)丙烯酸共聚物的重均分子量小于约30,000克/摩尔,(甲基)丙烯酸共聚物会从树脂中析出,从而使组合物老化并形成难于使用的粘性结构。如果(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的分子量大于2,000,000克/摩尔,则(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的粘度增大,并且很难将其与PLA相混合。

[0084] 在一个实施例中,含PLA的树脂组合物是部分可混溶的相分离体系共混物,在该实施例中可以组合使用基于(甲基)丙烯酸的接枝共聚物或基于(甲基)丙烯酸的嵌段共聚物,以便稳定相分离结构。

[0085] 基于(甲基)丙烯酸的接枝共聚物的适用例子可包括,但不限于,PLA和(甲基)丙烯酸聚合物的各种共聚物。这样的例子包括,但不限于,一种基于(甲基)丙烯酸的接枝共聚物,该共聚物中分子量约2,000克/摩尔或更大的PLA作为接枝链(支链)以树枝状连接到主要包含(甲基)丙烯酸酯的聚合反应产物的分子主链上。PLA可以是与上述相同的PLA,或者如果需要也可以使用另一种PLA。当PLA的分子量为2,000克/摩尔或更大时往往具有高表面活性,因此可以有效引出(甲基)丙烯酸共聚物(B2)的初始功能。同样,含PLA的接枝链能够最大限度地减少PLA和(甲基)丙烯酸共聚物形成的相分离结构的分解。主链的(甲基)丙烯酸酯的例子可包括,但不限于,(甲基)丙烯酸的聚合反应产物、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、缩水甘油(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、以化学式(I)、(II)或(III)的其中之一表示的(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0086] 适用的基于(甲基)丙烯酸的嵌段共聚物可包括,但不限于,PLA和(甲基)丙烯酸聚合物的各种嵌段共聚物。PLA可以是与上述相同的PLA,或者如果需要也可以使用另一种PLA。(甲基)丙烯酸聚合物是衍生自(甲基)丙烯酸酯或其它丙烯酸单体的可选聚合物。(甲基)丙烯酸酯和其它丙烯酸单体的例子包括,但不限于,(甲基)丙烯酸、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、缩水甘油(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、以化学式(I)、(II)或(III)的其中之一表示的(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合。在一些实施例中,基于(甲基)丙烯酸的嵌段共聚物可以用作相容剂。

[0087] (甲基)丙烯酸共聚物的形成

[0088] 在一个实施例中,(甲基)丙烯酸共聚物可以通过本领域的技术人员已知的溶液聚合法进行制备。在另一个实施例中,(甲基)丙烯酸共聚物可以使用非溶剂聚合法进行制备。相比基于溶剂的方法,这种方法被认为更加环保,同时也不会对由该组合物制成的制品的光学特性产生显著的负面影响。

[0089] 制备(甲基)丙烯酸共聚物的方法可包括组合(a)单体混合物(该单体混合物在

通过暴露于透射能中发生聚合反应能够形成(甲基)丙烯酸共聚物)和(b)用于包装该单体混合物的包装膜。单体混合物通常包含(甲基)丙烯酸甲酯(i)和至少一种(甲基)丙烯酸酯(ii)。包装膜包含作为主组分的PLA,并且对于透射能至少部分透明。该方法还包括将单体混合物和包装膜的组合置于透射能辐射下,从而通过单体混合物的聚合反应形成(甲基)丙烯酸共聚物。

[0090] 该方法所用单体混合物包括(甲基)丙烯酸甲酯(i)和至少一种(甲基)丙烯酸酯(ii),并且还可以可选地包括PLA或与(甲基)丙烯酸甲酯(i)和(甲基)丙烯酸酯(ii)相容的其它树脂。在引入PLA或相容的其它树脂之后,有可能会增强该单体混合物的粘度。混合物粘度的增强可以改善单体混合物的处理特性。

[0091] 在一个实施例中,单体混合物还包含适合这种聚合工艺的光引发剂。本发明可以使用本领域的技术人员普遍所知的光引发剂。可用的光引发剂的例子包括,但不限于,取代的苯乙酮(诸如苄基二甲基缩酮和1-羟基环己基苯基甲酮);取代的 α -酮(诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮);安息香醚(诸如安息香甲醚和安息香异丙醚);取代的安息香醚(诸如二甲氧基安息香甲醚);芳族磺酰氯;光化脒;以及其它。在一个实施例中,以单体混合物的总量为100重量份计算,可以使用含量为约0.001至5.0重量份的光引发剂。在另一个实施例中,以单体混合物的总量为100重量份计算,可以使用含量为约0.01至5.0重量份的光引发剂。在又一个实施例中,以单体混合物的总量为100重量份计算,可以使用含量为约0.1至0.5重量份的光引发剂。

[0092] 如本文所用的单体混合物通常具有适合与包装膜相混合的粘度。在一个实施例中,单体混合物在25℃的粘度通常小于约50,000cps。在另一个实施例中,单体混合物在25℃的粘度通常小于约5,000cps。

[0093] 在一个实施例中,包装膜可以是本领域的技术人员应该知道的片或膜。在另一个实施例中,包装膜为结晶PLA双轴取向膜或多层膜(诸如双层或三层膜),该多层膜包含结晶PLA双轴取向膜和施加在该结晶PLA双轴取向膜的一个或两个表面上的无定形PLA膜。在使用结晶PLA双轴取向膜的实施例中,可以最大限度减少结晶PLA向丙烯酸类聚合物的洗脱或PLA膜随温度升高(在将单体混合物置于透射能的辐射之下时)而发生的熔融。

[0094] 将单体混合物与包装膜组合的步骤可以通过本领域的技术人员所知的任何方法进行。在一个实施例中,通过用包装膜将单体混合物完全包围、用包装膜将单体混合物基本包围、在包装膜的表面上放置单体混合物或将单体混合物放置在两片包装膜之间,从而可以将单体混合物和包装膜相组合。在用包装膜将单体混合物基本或完全包围的实施例中,或者在将单体混合物布置在包装膜的表面上的实施例中,液态(甲基)丙烯酸单体和所得的(甲基)丙烯酸共聚物(该共聚物在聚合后通常会发粘)更加易于处理。

[0095] 在另一个实施例中,单体混合物和包装膜是在分立的步骤中制备的。本文所用包装膜可以是能够填充单体混合物的矩形或圆柱形小袋。在一个实施例中,包装膜通常为厚度约0.01至0.25mm的膜。在一个实施例中,基于单体混合物和包装膜的总量,包装膜通常为约0.5至20重量%。例如,基于单体混合物和包装膜的总量,包装膜可以为约1至15重量%。如果需要,包装膜可包含可选的添加剂,这些添加剂基本上不会对透射能通过膜的透射或者对组合物或所得膜或制品的其它期望特性产生负面影响。

[0096] 包装膜的小袋填充了单体混合物,该单体混合物可以通过(例如)料斗添加。单

体混合物的填充量会随着包装膜的含量和大小而变化,但通常在约 0.1 至 500 克的范围内。

[0097] 单体混合物和包装膜组合之后,用透射能照射组合物,以引发单体混合物的聚合反应。在一个实施例中,透射能为紫外光 (UV) 辐射。辐射类型和辐射条件通常并无限制,并且是已阅读本说明书的本领域内的技术人员应当知道的。例如,可通过将单体混合物置于放射光谱波长为约 280 至 400nm,平均强度为约 0.1 至 25mW/cm² 的紫外线辐射 (例如,紫外光) 之下,将该单体混合物转化为相应的 (甲基) 丙烯酸共聚物。在一个实施例中,可以控制聚合反应过程中的温度。通过 (例如) 在包含单体混合物的包装膜周围喷冷空气,或者将包含单体混合物的包装膜浸入水浴或传热介质中,可以实现对温度的控制。例如,可以将包装膜浸入液体温度为约 5 至 90℃ 的水浴中,以防止在不期望的高温条件下发生反应。

[0098] 当使用小袋时,可以用 (例如) 紫外线辐射从小袋外部照射填充了混合物的小袋。这种辐射通常适用于单体混合物的聚合反应。紫外线辐射的波长、强度和其它条件为 (例如) 上述情况。单体混合物被聚合以形成 (甲基) 丙烯酸共聚物。采用小袋形式的包装膜既可以在共聚物与 PLA 混合之前从 (甲基) 丙烯酸共聚物上移除,也可以与 PLA 组合在一起。例如,在小袋内仍有内容物 (即, (甲基) 丙烯酸共聚物) 的情况下,可以将所得的小袋添加到料斗中并压碎。然后通过加热使这两种材料熔融。可以将 (甲基) 丙烯酸共聚物的熔融产物与 PLA 进行熔融捏合,其捏合产物被形成 (如,塑型成) 任何期望的构造。例如,可以将颗粒在 T 型模具内形成片状产品。

[0099] 当含 PLA 的树脂组合物是由受到透射能照射时发生聚合反应能够形成 (甲基) 丙烯酸树脂组合物的 (甲基) 丙烯酸单体和用于包装该 (甲基) 丙烯酸单体的包装膜 (对透射能至少基本上透明) 的组合物制备而成时,可以采用这种共聚物制备方法。值得指出的是,当使 (甲基) 丙烯酸单体发生聚合反应,然后再将 PLA 和包装在包装膜内的 (甲基) 丙烯酸树脂组合物进行熔融捏合,从而制成膜状制品时,所得的成型制品的光学性质基本上不会受到负面影响。

[0100] 上述 (甲基) 丙烯酸共聚物的制备方法并不仅限于制备含 PLA 的树脂组合物,也可用于制备其它 (甲基) 丙烯酸树脂组合物。

[0101] 制备 (甲基) 丙烯酸共聚物的示例性方法可见于 W097/33945 的公开中。

[0102] 含 PLA 的树脂组合物

[0103] PLA 和 (甲基) 丙烯酸共聚物可以完全或几乎完全可混溶,这也被称为二者可以彼此相容或构成可混溶的单相体系共混物。PLA 和 (甲基) 丙烯酸共聚物也可以构成部分可混溶的相分离体系共混物,其中这两种组分是以一种以上的相态存在,并且部分可混溶 (也称为部分相容)。通过测定组合物的玻璃化转变温度,可以确定该组合物是可混溶的单相体系共混物,还是部分可混溶的相分离体系共混物。更具体地讲,如果使用差示扫描量热仪 (以下称为“DSC”) 测量玻璃化转变温度时观察到一个玻璃化转变温度,则该组合物是可混溶的,并且存在单相体系。另一方面,如果使用 DSC 测定玻璃化转变温度时观察到两个玻璃化转变温度,则该组合物是部分可混溶的,并且存在相分离体系。

[0104] 部分可混溶的相分离体系共混物具有可视为“共连续结构”的相分离状态。“共连续结构”是指这样的体系:在该体系下部分可混溶的相分离体系共混物有时具有由 PLA 和 (甲基) 丙烯酸共聚物共同形成的连续结构。作为另外一种选择,部分可混溶的相分离体系共混物具有可视为“海岛结构”的相分离状态。“海岛结构”是指这样的结构:在该结构内,

细小的粒状（甲基）丙烯酸共聚物（岛）几乎均匀地分散在 PLA 基质（海）中；或与之相反，细小的粒状 PLA（岛）几乎均匀地分散在（甲基）丙烯酸共聚物基质（海）中。如果组分至少部分地可混溶，则可混溶部分将有助于制备与共混物的剩余部分相容的共混物的不混溶部分。在一个实施例中，通过进一步添加基于（甲基）丙烯酸的接枝共聚物或基于（甲基）丙烯酸的嵌段共聚物，可以稳定部分可混溶或不混溶的组分的相分离状态。

[0105] 在部分可混溶的相分离系统共混物中，富含 PLA 的相的玻璃化转变温度和 / 或富含（甲基）丙烯酸共聚物的相的玻璃化转变温度均与纯组分的玻璃化转变温度有所偏差。这表明（甲基）丙烯酸共聚物与富含 PLA 的相部分可混溶，PLA 与富含（甲基）丙烯酸共聚物的相部分可混溶，或者两种情况皆有可能。在一个实施例中，玻璃化转变温度的偏差通常为约 3℃。在另一个实施例中，玻璃化转变温度的偏差通常为约 3.5℃。在又一个实施例中，玻璃化转变温度的偏差为约 4℃。因此，在树脂组合物处于“部分可混溶”状态的实施例中，存在两个玻璃化转变温度值，一个来自 PLA，一个来自（甲基）丙烯酸共聚物，并且至少其中一个玻璃化转变温度值与另一个玻璃化转变温度值存在偏差。

[0106] 在本文所述的含 PLA 的树脂组合物中，PLA 和（甲基）丙烯酸共聚物可以多种共混比率相混合。PLA 和（甲基）丙烯酸共聚物的共混比率通常为 95:5 至 50:50（PLA 与（甲基）丙烯酸共聚物的重量比）。在由组合物所形成的制品的伸长特性被认为较为重要的一个实施例中，可以采用 95:5 至 70:30（PLA 与（甲基）丙烯酸共聚物的重量比）的共混比率。在另一个实施例中，可以采用 95:5 至 60:40（PLA 与（甲基）丙烯酸共聚物的重量比）的共混比率。如果 PLA 的含量超过 95%，成型制品将会较硬或易碎。相反，如果（甲基）丙烯酸共聚物的含量超过 50%，PLA 就不再是主要组分，这在一定程度上违背了利用“基于植物”的可再生资源的宗旨。

[0107] 本文所公开的含 PLA 的树脂组合物也可以可选地包含除 PLA 和（甲基）丙烯酸共聚物之外的一种或多种添加剂。可以添加到含 PLA 的树脂组合物中的添加剂的例子包括，但不限于，填充剂、颜料、成核剂、抗氧化剂、热稳定剂、抗光剂、抗静电剂、发泡剂、和阻燃剂。已阅读本说明书的本领域的技术人员应当知道具体的添加剂及其含量。这些添加剂的具体的非限制性实例包括填充剂，诸如碳酸钙、粘土、炭黑、和抗冲核 / 壳型颗粒；以及颜料，诸如氧化钛、金属颜料和珠光颜料。这类添加剂所添加的数量不应对其形成的组合物或制品的期望特性产生负面影响。

[0108] 本文所公开的含 PLA 的树脂组合物包含 PLA、（甲基）丙烯酸共聚物和可选添加剂的混合物。通常通过已知方法将这些组分进行混合来制备组合物。可通过考虑待混合组分的（例如）数量和特性，来选择合适的混合方法。这样的例子包括，但不限于，通过使用溶剂混合组分的方法和通过使用热熔融法混合组分的方法。

[0109] 利用已知的形成制品的方法，可以将本文所公开的含 PLA 的树脂组合物形成具有多种形状的制品。例如，首先将 PLA 和（甲基）丙烯酸共聚物与任何可选的添加剂混合在一起（将它们溶解在溶剂中或熔融捏合在一起），以制备含 PLA 的树脂组合物。利用本领域的技术人员已知的任何方法（包括，但不限于，注塑成型、挤压吹塑、挤压拉伸吹模、注坯吹塑、注射拉伸吹模、膨胀吹塑、T 型模具吹塑等）可以将该树脂组合物制备成制品，例如，膜、片、板、或三维制品。在一个实施例中，制品成形后可以制备后处理，示例性的制备后处理方法包括，但不限于双轴拉伸、热成型、压缩模塑法等。作为另外一种选择，也可以利用本

领域的技术人员已知的方法将含 PLA 的树脂组合物加工成纤维,从而制备含 PLA 的纤维。

[0110] 按照本文所公开的方法制备的成型制品可以有利地以膜或片形式存在。在此所用的膜和片为同等术语,通常是指薄的矩形制品。在一个实施例中,膜的厚度为约 $5\mu\text{m}$ (微米) 至约 3mm (毫米)。在成型制品是由本文所公开的组合物而形成的一个实施例中,也可以通过拉伸得到比 $5\mu\text{m}$ 更薄的膜。树脂膜也可以具有单层结构或具有两层或更多层的多层结构。

[0111] 在一个实施例中,可通过首先将 PLA 和 (甲基) 丙烯酸共聚物 (以及任何可选的添加剂) 熔融捏合,然后再利用本领域的技术人员已知的任何方法使所得的熔融捏合产物成型,从而制备树脂膜。可以使用常用的捏合方法。例如,可以使用双螺杆捏合机、亨舍尔 (Henschel) 混合机、螺带式掺混机等混合固体原材料。熔融捏合阶段的温度可以在较大范围内变化,但通常为约 160°C 或以上。随后,可以将所得的熔融捏合产物塑型成膜。将树脂塑型成膜的方法可以是本领域的技术人员已知的任何方法,包括,但不限于, T 型模具吹塑法、吹模法和膨胀吹塑法。

[0112] 在另一个实施例中,也可以用溶液浇注法代替上述熔融捏合法来制备本文所公开的树脂膜。溶液浇注法可以按照下列步骤进行:将 PLA 和 (甲基) 丙烯酸共聚物与任何可选的添加剂溶解在合适的溶剂中,再将所得树脂溶液浇注到合适的基底上,然后使其干燥。

[0113] 由含 PLA 的树脂制成的制品通常是透明的,并具有较高的机械强度 (即,具有较高拉伸强度、柔韧性和良好的伸长特性)。可以由含 PLA 的树脂组合物赋予的有利特性使该材料可以在期望具有三维流动性的应用环境中使用。例如,当用作基底时,含 PLA 的树脂膜可以作为墙面材料、装饰膜等。或者更具体地讲,通过在基底的一个表面上形成压敏粘合剂层,并且根据需要在另一个表面上形成任意层 (如印刷层和表涂层),以实现上述用途。

[0114] 实例

[0115] 本文将结合下列实例对本公开进行进一步的描述,但本公开当然不仅限于这些实例。

[0116] 除非本文另外指明,所有化学药品均购自日本和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 并且所用即所得。

[0117] 测试工序

[0118] 下列每种聚合物的重均分子量通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 根据标准聚苯乙烯测得。

[0119] 下列每种聚合物的玻璃化转变温度是使用差示扫描量热仪 (EXSTAR6000, 精工电子有限公司 (Seiko Instruments & Electronics Ltd.)) 通过 DSC 法在氮气流中测得的。具体地讲,将温度降低到足以低于样本的玻璃化转变温度 (-40 至 -80°C) 的温度,并在该温度下保持 10 分钟。随后,将温度以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升高至 250°C , 并确定玻璃化转变温度。

[0120] 确定树脂膜的机械性能。使用拉伸试验机 (Tensilon, RTC-1325A 型, 星之辉有限责任公司 (ORIENTEC Co., Ltd.)) 测定树脂膜的杨氏模量 (抗拉模量)、上屈服应力和断裂时的伸长率。使用尺寸为 30mm (长度) $\times$ 5mm (宽度), 厚度为约 $100\mu\text{m}$ 的条带测量树脂膜的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。测量是在室温 (25°C) 下以 $10\text{mm}/\text{min}$ 的拉伸速率进行的, 并且夹盘之间的距离为 20mm 。每个样本测量三次, 然后确定三次的平均值并记录下来。

[0121] 为了评估是否有(甲基)丙烯酸共聚物从由含 PLA 的树脂组合物制成的膜中析出,进行了粘性测试。将膜在室温下存放一周,然后用指尖掐。通过是否发粘判断丙烯酸共聚物是否析出。如果不发粘,则说明丙烯酸共聚物(B)没有析出到膜表面上。

[0122] 制备乙酸乙酯中约 0.2g/dl 的测试样本以测量特性粘度(IV)。溶液的粘度(与溶液通过毛细管所花的时间成比例)在控制在 30℃ 的恒温浴内测定。下表 5 所示的特性粘度(IV)按下列公式进行计算:

[0123]

$$\text{特性粘度(IV)} = \ln \left[\frac{\text{溶液的通过时间(秒)}}{\text{乙酸乙酯的通过时间(秒)}} \right] * \text{溶液的浓度(g/dL)}$$

[0124] 使用雾度计(日本电色工业株式会社(Nippon Denshoku Kogyo))测量了雾度值(%)。

[0125] 材料

[0126] 聚合物(a)-结晶聚乳酸(PLA):使用前将 LACEA[®] H-100(三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.))在 60℃ 的真空干燥箱内干燥 24 小时或以上。重均分子量为 140,000,并且玻璃化转变温度为 55.5℃。聚合物(b)-无定形聚乳酸:使用前将 LACEA[®] H-280(三井化学公司)在 60℃ 的真空干燥箱内干燥 24 小时或以上。重均分子量为 210,000,并且玻璃化转变温度为 54.5℃。

[0127] 聚合物(c)-丙烯酸共聚物:将 70 重量份的甲基丙烯酸酯和 30 重量份的丙烯酸乙酯在乙酸乙酯和甲苯(50:50 的重量比)的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后,移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 280,000 克/摩尔,并且玻璃化转变温度为 -2.5℃。

[0128] 聚合物(d)-丙烯酸共聚物:将 50 重量份的甲基丙烯酸酯和 50 重量份的丙烯酸乙酯在乙酸乙酯和甲苯(50:50 的重量比)的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后,移除溶剂以形成聚合物。重均分子量为 280,000 克/摩尔,并且玻璃化转变温度为 -7.0℃。

[0129] 聚合物(e)-丙烯酸共聚物:将 80 重量份的甲基丙烯酸酯和 20 重量份的丙烯酸正丁酯在乙酸乙酯和甲苯(50:50 的重量比)的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后,移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 290,000 克/摩尔,并且玻璃化转变温度为 -4.5℃。

[0130] 聚合物(f)-丙烯酸共聚物:将 70 重量份的甲基丙烯酸酯和 30 重量份的甲氧基乙基丙烯酸酯在乙酸乙酯和甲苯(57.1:42.9 的重量比)的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后,移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 270,000 克/摩尔,并且玻璃化转变温度为 -9.0℃。

[0131] 聚合物(g)-丙烯酸共聚物:将 70 重量份的甲基丙烯酸酯和 30 重量份的甲氧基三甘醇丙烯酸酯(Biscoat-MTG,大阪有机化学工业株式会社(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.))在乙酸乙酯和 2-丁酮(50:50 的重量比)的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后,移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 530,000 克/摩尔,并且玻璃化转变温度为 -20.0℃。

[0132] 聚合物(h)-丙烯酸共聚物:将 70 重量份的甲基丙烯酸酯和 30 重量份的甲氧

基九乙二醇丙烯酸酯 (NK 酯 AM-90G (NK Ester AM-90G), 日本新中村化学工业株式会社 (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)) 在乙酸乙酯和 2-丁酮 (44:56 的重量比) 的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后, 移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 100,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -34.0°C 。

[0133] 聚合物 (i)-丙烯酸共聚物: 将 50 重量份的甲基丙烯酸酯和 50 重量份的甲氧基三甘醇丙烯酸酯 (Biscoat-MTG, 大阪有机化学工业株式会社) 在乙酸乙酯和 2-丁酮 (50:50 的重量比) 的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后, 移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 490,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -34.0°C 。

[0134] 聚合物 (j)-丙烯酸共聚物: 将 70 重量份的甲基丙烯酸酯和 30 重量份的苯氧基乙基丙烯酸酯在乙酸乙酯和甲苯 (50:50 的重量比) 的混合溶剂中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后, 移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 250,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -9.5°C 。

[0135] 聚合物 (k)-丙烯酸共聚物: 将 80 重量份的甲基丙烯酸酯和 20 重量份的苯氧基四甘醇丙烯酸酯 (ARONIX M-102, 东亚合成株式会社 (Toagosei Co., Ltd.)) 在甲基乙基酮中进行自由基共聚反应。将反应产物涂布成片形式后, 移除溶剂以形成共聚物。重均分子量为 360,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -5.0°C 。

[0136] 聚合物 (l)-聚 MA (聚甲基丙烯酸酯): 将甲基丙烯酸酯在乙酸乙酯中进行自由基聚合反应, 再将反应产物涂布成片形式。然后移除溶剂以形成聚合物。重均分子量为 250,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 12.0°C 。

[0137] 聚合物 (m)-聚 nBA (聚丙烯酸正丁酯): 将丙烯酸正丁酯在乙酸乙酯中进行自由基聚合反应, 再将反应产物涂布成片形式。然后移除溶剂以形成聚合物。重均分子量为 400,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -54.0°C 。

[0138] 聚合物 (n)-MA 低聚物 (甲基丙烯酸酯低聚物): 使用与采购时相同的 UMM-1001 (日本综研化学株式会社 (Soken Chemical&Engineering Co., Ltd.))。按照日本综研化学株式会社提供的数据, 重均分子量为约 1,000 克 / 摩尔。

[0139] 聚合物 (o)-聚 EA (聚丙烯酸乙酯): 将丙烯酸乙酯在乙酸乙酯和甲苯 (50:50 的重量比) 的混合溶剂中进行自由基聚合反应。再将反应产物涂布成片形式。然后移除溶剂以形成聚合物。重均分子量为 310,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -18.0°C 。

[0140] 聚合物 (p)-聚 MEA (聚甲氧基乙基丙烯酸酯): 将甲氧基乙基丙烯酸酯在乙酸乙酯中进行自由基聚合反应。再将反应产物涂布成片形式。然后移除溶剂以形成聚合物。重均分子量为 480,000 克 / 摩尔, 并且玻璃化转变温度为 -40.5°C 。

[0141] 膜 A 是厚度为 $40\ \mu\text{m}$ 的可热密封的聚乙烯膜 (Seisan Nipponsha 株式会社 (Seisan Nipponsha, Ltd.))。

[0142] 膜 B 是厚度为 $63.5\ \mu\text{m}$ 的可热密封的乙烯-醋酸乙烯膜 (统一热塑性材料公司 (Consolidated Thermoplastics Co.))。

[0143] 膜 C 是厚度为 $35\ \mu\text{m}$ 的可热密封的双轴取向聚乳酸膜 (Palgreen, 托色罗公司 (Thocello Co.))。

[0144] 膜 D 是厚度为 $75\ \mu\text{m}$ 的可热密封的双层层合聚乳酸膜。该膜通过将厚度为 $35\ \mu\text{m}$ 的双轴取向聚乳酸膜 (Palgreen, 托色罗公司) 与厚度为 $40\ \mu\text{m}$ 的无定形聚乳酸膜的挤出的

未取向膜 (H280, 三井化学株式会社) 进行层合而制成。

[0145] 膜 E 是厚度为 37 μm 的可热密封的聚乳酸膜。该膜通过将厚度 2 μm 的热密封剂, 即聚乳酸树脂 (Biotech Color HS PL-1, 大日精化工业株式会社 (Dainichi Seika Kogyo)), 涂布在厚度为 35 μm 的双轴取向聚乳酸膜 (Palgreen, 托色罗公司) 而制成。

[0146] 膜 F 是厚度为 40 μm 的三层共挤出双轴取向聚乳酸膜 (**EVLON**[®] EV-HS1, Bi-Ax 国际公司 (International Co.)), 其包括一层结晶聚乳酸膜核心层和两侧的热密封聚乳酸表面层。

[0147] 膜 G 是厚度为 40 μm 的无定形聚乳酸膜的挤出未取向膜 (H280, 三井化学株式会社)。

[0148] 膜 H 是厚度为 40 μm 的挤出未取向结晶聚乳酸膜 (H400, 三井化学株式会社)。

[0149] 膜 I 是厚度为 40 μm 的三层共挤出双轴取向聚乳酸膜, 其包括一层结晶聚乳酸膜 (H400, 三井化学株式会社) 核心层和两侧的无定形聚乳酸膜 (H280, 三井化学株式会社) 表面层。

[0150] 将 69.8 重量份的甲基丙烯酸酯、30 重量份的甲氧基九乙二醇丙烯酸酯 (NK 酯 AM-90G, 日本新中村化学工业株式会社)、0.2 重量份的缩水甘油甲基丙烯酸酯 (Blenmer G, 日本油脂株式会社 (NipponYushi))、0.3 重量份的 2-乙基己基硫基乙酸酯 (作为链转移剂) 和 0.05 重量份作为 UV 自由基引发剂的 Irgacure651 (汽巴精化有限公司 (CibaSpecialty Chemicals)) 混合在一起, 以制成 (甲基) 丙烯酸酯单体溶液, 即单体混合物 1。使用前将所得的单体溶液用氮气发泡 10 分钟。

[0151] 将 69.8 重量份的甲基丙烯酸酯、30 重量份的甲氧基九乙二醇丙烯酸酯 (NK 酯 AM-90G, 日本新中村化学工业株式会社)、0.2 重量份的缩水甘油甲基丙烯酸酯 (Blenmer G, 日本油脂株式会社)、0.23 重量份的 2-乙基己基硫基乙酸酯 (作为链转移剂) 和 0.1 重量份作为 UV 自由基引发剂的 Irgacure651 (汽巴精化有限公司) 混合在一起, 以制成单体混合物 2。

[0152] 比较例 1 (C1)

[0153] 使用 MINI MAX MOLDER 捏合机 (常用科学仪器公司 (CustomScientific Instrument Inc.)) 将聚合物 (a) 在 220°C 下熔融捏合 5 分钟。将捏合产物在 200°C 下热压, 得到厚度约 100 μm 的树脂膜。其配方如表 1 所示。

[0154] 用该树脂膜制备样本, 并按照上述方法测量样本的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。测量结果如表 2 和表 4 所示。同时按照上述方法对树脂膜进行粘性测试, 结果如表 2 和表 4 所示。

[0155] 比较例 2 至 10 (C2-C10)

[0156] 重复比较例 1 的步骤, 所不同的是使用了不同数量的聚合物 (a)、(l)、(m) 和 (n)。配方如表 1 所示。

[0157] 按照上述方法测量样本的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。同时还要对所有样本进行测试。测试结果如下面的表 2 所示。

[0158] 实例 1 至 8

[0159] 重复比较例 1 的步骤, 所不同的是使用了不同数量的聚合物 (a)、(b)、(g)、(h) 和 (i)。配方如表 1 所示。

[0160] 按照上述方法测量样本的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。同时还要对所有样本进行测试。测试结果如下面的表 2 所示。

[0161] 在表 1 中,实例号是指以上给定的配方;聚合物是指上面“材料”部分列出的聚合物,聚合物的量以重量份计。

[0162] 表 1

[0163]

实例号	聚乳酸(A)		(甲基)丙烯酸共聚物(B)			其它聚合物或低聚物		
	聚合物(a)	聚合物(b)	聚合物(g)	聚合物(h)	聚合物(i)	聚合物(l)	聚合物(m)	低聚物(n)
C1	100							
1	75		25					
2	70		30					
3		60	40					
4	70			30				
5		70		30				
6		70			30			
7		70	30					
8		50	50					
C2	75					25		
C3	70					30		
C4	60					40		
C5	50					50		
C6	40					60		
C7	30					70		
C8	75						25	
C9	80							20
C10	70							30

[0164] 表 2

[0165]

实例号	玻璃化转变温度, Tg(°C)	杨氏模量, E(Pa)	上屈服点 (MPa)	断裂时的伸长率 (%)	粘性测试
C1(聚合物(a))	55.5	1.7×10^9	47.0	20	无

聚合物 (b)	54.5	-	-	-	无
聚合物 (g)	-20.0	-	-	-	粘性
聚合物 (h)	-34.0	-	-	-	粘性
聚合物 (i)	-36.5	-	-	-	粘性
聚合物 (l)	12.0	-	-	-	粘性
聚合物 (m)	-54.0	-	-	-	粘性
1	15.0	0.81×10^9	41.4	47	无
2	11.5	0.68×10^9	26.0	163	无
3	12.5	0.22×10^9	11.7	358	无
4	15.0	0.45×10^9	22.9	222	无
5	14.5	0.42×10^9	19.6	401	无
6	10.5	0.32×10^9	16.9	352	无
7	17.0	0.62×10^9	29.3	262	无
8	1.0	0.13×10^9	7.9	393	无
C2	40.5	-	-	-	无
C3	37.0	1.12×10^9	45.2	9	无
C4	31.0	1.03×10^9	40.4	10	无
C5	29.5	0.75×10^9	39.1	12	无
C6	18.0	0.55×10^9	29.4	71	无
C7	17.5	0.15×10^9	5.6	32	无
C8	55.5/-49.0*	-	-	-	粘性
C9	53.4/32.4*	1.17×10^9	49.8	35	微粘性
C10	51.0/29.5*	0.21×10^9	12.1	223	强粘性

[0166] * 来自 (甲基)丙烯酸共聚物

[0167] 将通过共混聚合物 (g)、(h)、(i) 和 (l) 和聚合物 (a) (实例 1 至 8 与比较例 3 至 7 和 10) 而制成的含 PLA 的树脂组合物与含 100% 聚合物 (a) 的组合物 (比较例 1) 进行比较。(甲基)丙烯酸共聚物作为可赋予柔韧性的聚合物增塑剂。相反,通过共混聚合物 (m) 和聚合物 (a) (比较例 8) 而制成的含 PLA 的树脂组合物具有两个玻璃化转变温度。这两个玻璃化转变温度既不是降低的聚合物 (a) 的玻璃化转变温度,也不是升高的聚合物 (m) 的玻璃化转变温度。这表示该树脂组合物被完全相分离为两种组分。此外,该树脂组合物也没有稳定的相分离结构,这一点可从析出到表面上的聚合物 (m) 看出。

[0168] 通过比较由聚合物 (g)、(h) 或 (i) 与聚合物 (a) 共混而成的含 PLA 的树脂组合物和含 100% 聚合物 (a) 的组合物,可以看出,共混组合物在断裂时的伸长率有所增加。

[0169] 由聚合物 (l) 与聚合物 (a) 共混而成的含 PLA 的树脂组合物 (比较例 3 至 7) 在伸长特性方面并未表现出任何改善,除了重量比为 40:60 (聚合物 (a) 比聚合物 (l)) 时比含 100% 聚合物 (a) 的组合物较优之外。

[0170] 由低聚物 (n) 与聚合物 (a) 共混而成的含 PLA 的树脂组合物 (比较例 9 和 10) 并未立即显示出粘性,但当膜老化时在室温下出现了相分离。因此,相分离导致发粘。

[0171] 比较例 11 和 12 (C11 和 C12)

[0172] 重复比较例 1 的步骤,所不同的是使用了不同数量的聚合物 (a)、(o)、和 (p)。配方如表 3 所示。

[0173] 按照上述方法测量样本的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。同时还要对所有样本进行测试。测试结果如下面的表 4 所示。

[0174] 实例 9 至 17

[0175] 重复比较例 1 的步骤,所不同的是使用了不同数量的聚合物 (a)、(c)、(d)、(e)、

(f)、(j) 和 (k)。配方如表 3 所示。

[0176] 按照上述方法测量样本的杨氏模量、上屈服应力和断裂时的伸长率。同时还要对所有样本进行测试。测试结果如下面的表 4 所示。

[0177] 在表 3 中,实例号是指以上给定的配方;聚合物是指上面“材料”部分列出的聚合物,聚合物的量以重量份计。

[0178] 表 3

[0179]

实例号	PLA (A)	(甲基)丙烯酸共聚物(B)						其它聚合物	
	聚合物 (a)	聚合物(c)	聚合物(d)	聚合物(e)	聚合物(f)	聚合物(j)	聚合物(k)	聚合物(o)	聚合物(p)
C1	100								
9	75	25							
10	70	30							
11	60	40							
12	50	50							
13	75		25						
14	75			25					
15	75				25				
16	70					30			
17	70						30		
C11	75							25	
C12	75								25

[0180] 表 4

[0181]

实例号	玻璃化转变温度, T _g (°C)	杨氏模量, E(Pa)	上屈服点(MPa)	断裂时的伸长率(%)	粘性测试
C1	55.5	1.7×10 ⁹	47.0	20	无
聚合物(a)					
聚合物(c)	-2.5	-	-	-	粘性
聚合物(d)	-7.0	-	-	-	粘性
聚合物(e)	-4.5	-	-	-	粘性
聚合物(f)	-9.0	-	-	-	粘性
聚合物(j)	9.5	-	-	-	粘性
聚合物(k)	-5.0	-	-	-	粘性
聚合物(o)	-18.0	-	-	-	粘性
聚合物(p)	-40.5	-	-	-	粘性
9	49.0/4.0*	0.88×10 ⁹	47.4	36	无

10	40.0/2.5*	0.84×10^9	38.8	187	无
11	36.5/2.5*	0.40×10^9	23.4	249	无
12	37.0/3.0	0.21×10^9	—	393	无
13	42.5/-3.5*	0.70×10^9	32.3	49	无
14	51.0/1.0*	0.61×10^9	24.1	93	无
15	45.0/4.0*	0.69×10^9	28.3	52	无
16	53.5/12.5	0.86×10^9	37.7	155	无
17	47.5/9.0*	0.73×10^9	35.0	52	无
C11	53.0/-21.5*	0.74×10^9	25.9	18	粘性
C12	52.5/-40.5*	0.79×10^9	31.1	24	粘性

[0182] * 来自 (甲基)丙烯酸共聚物 (B)。

[0183] 通过比较含 PLA 的树脂组合物 (包含聚合物 (c)、(d)、(e)、(f)、(j) 或 (k) 与聚合物 (a)) (实例 9 至 17) 和含 100% 聚合物 (a) 的树脂组合物的杨氏模量、上屈服应力、断裂时的伸长率, 可以看出柔韧性有所增加。

[0184] 相反, 包含聚合物 (o) 或 (p) 与聚合物 (a) 的含 PLA 的树脂组合物 (比较例 11 和 12) 的玻璃化转变温度降低, 这表明这些树脂组合物被完全相分离成两种组分。此外, 该组合物的相分离状态不稳定, 这使得 (甲基)丙烯酸共聚物析出到表面上。比较例 11 和 12 还显示出, 与含 100% 聚合物 (a) 的组合物相比, 断裂时的伸长率并未有所改善。

[0185] 实例 18 至 26

[0186] 将膜 A 至 I 制成长 5cm、宽 10cm 的矩形块, 以制备小袋。将每个包装膜对折, 使膜的热密封侧朝内 (如果该膜具有热密封层)。在脉冲加热器内将膜的侧边和底端热密封, 以得到矩形的小容器 (长 5cmx 宽 5cm)。然后, 在每个容器内添加 10g 上述制备的单体混合物 1。然后将容器的上端热密封, 以制成包含单体混合物 1 的小袋。膜 A、B、G、H 和 I 的热密封温度为 90℃, 膜 C、D、E 和 F 的热密封温度为 110℃。

[0187] 将上面制备的小袋分别浸入温度保持在约 10 至 15℃ 的水浴底部, 并用强度约 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线辐射将每个小袋照射 10 分钟。紫外线辐射是从商购获得的紫外光灯发出, 该紫外光灯发出的约 90% 的辐射的波长为 300 至 400nm, 其峰值为 351nm。

[0188] 按照上述方法确定所得的聚合产物的特性粘度 (IV), 以明确是否制备出聚合物。结果示于下面的表 5 中。

[0189] 表 5

[0190]

实例号	用于包装单体混合物的膜	特性粘度 (dl/g)
18	膜 A	0.69
19	膜 B	0.61
20	膜 C	0.70
21	膜 D	0.71
22	膜 E	0.73
23	膜 F	0.73
24	膜 G	单体的渗漏和膜的溶胀
25	膜 H	单体的渗漏和膜的溶胀
26	膜 I	0.61

[0191] 膜 A 至 F 和膜 I 是可热密封的, 所得的聚合物产品显示出在 0.61 至 0.73dl/g 范围内的稳定特性粘度。相反, 膜 G 和 H 表现出 (甲基)丙烯酸酯单体的渗漏。

[0192] 实例 27

[0193] 将膜 F 制成长 4.5cm、宽 26.6cm 的矩形,以制备小袋。将膜对折,使膜的热密封侧朝内。将膜的侧边和底端热密封,以得到矩形的小容器(长 4.5cmx 宽 13.3cm)。然后,在每个容器内添加 24g 单体混合物 2,接着将容器的上端热密封,以制成小袋。

[0194] 将小袋浸入温度保持在约 10 至 15℃的水浴底部,并用强度约 4.55mW/cm² 的紫外线辐射将每个小袋照射 13 分钟。紫外线辐射是从商购获得的紫外光灯发出,该紫外光灯发出的约 90% 的辐射的波长为 300 至 400nm,其峰值为 351nm。将聚合产物从小袋中分离,并按照上述方法确定该产物的特性粘度。特性粘度为 0.74dl/g。

[0195] 实例 28 至 32

[0196] 按照实例 26 的方法用单体混合物 1 制备(甲基)丙烯酸共聚物。本实例的包装膜为膜 A,将该膜从所得的(甲基)丙烯酸共聚物上剥离和移除。然后将(甲基)丙烯酸共聚物(不带包装膜)与不同数量的独立制备的结晶聚乳酸(LACEA[®] H-280,三井化学株式会社)树脂和不同数量的各种包装膜混合在一起(所有组分的数量和类型可见于表 6)。

[0197] 将组分在 220℃的 MINI MAX MOLDER 捏合机(常用科学仪器公司)内熔融捏合 10 分钟。然后,将捏合产物夹在两片厚度为 25 μm 的聚酰亚胺膜(宇部兴产株式会社(UBE INDUSTRIES, Ltd.))之间,并在 200℃下进行热压。可以得到不同厚度的膜(见表 6)。按照上述方法测量雾度值,结果记录在表 6 中。

[0198] 实例 33

[0199] 按照实例 27 所述的方法用单体混合物 2 制备(甲基)丙烯酸共聚物。将 70 重量份的独立制备的聚乳酸树脂(4032-D,奈琪沃克公司(Nature Works))添加到直径为 25mm 的双轴挤出机(沃纳菲德公司(Werner & Pfleiderer))内,同时还添加包括包装膜(膜 F)在内的上述(甲基)丙烯酸共聚物。将上述材料在 230℃的双螺杆挤出机内捏合 6 分钟。然后,将所得的产品制成颗粒。将所得的颗粒夹在两片 25 μm 的聚酰亚胺膜(宇部兴产株式会社)之间,并在 200℃下进行热压。得到厚度为约 100 μm 的含 PLA 的树脂膜。按照上述方法确定树脂膜的雾度值(%),并将结果记录在表 6 中。

[0200] PLA(H280)、(甲基)丙烯酸共聚物和包装膜的量以重量份计。包装膜的类型可见于上面“材料”部分。

[0201] 表 6

[0202]

实例号	PLA (H280)	(甲基)丙烯酸 共聚物(B)	包装膜		膜厚度 (μm)	雾度值 (%)
			类型	数量		
28	70	30	膜 C	5	165	1.5
29	70	30	膜 D	5	290	2.8
30	70	30	膜 E	5	300	3.0
31	70	30	膜 F	5	275	3.1
32	70	30	膜 I	5	280	3.0
33	70	30	膜 F	1	100	1.9
C13	100	-	-	-	110	2.6
C14	70	30	-	-	170	2.0
C15	70	30	膜 B	5	145	74.3
C16	70	30	膜 B	1	170	36.0

[0203] 实例 28 至 33 的含 PLA 的树脂膜均具有与移除了包装膜的含 PLA 的树脂膜（比较例 13 和 14）相当的雾度值。

[0204] 相反，通过熔融捏合烯属的包装膜来代替基于 PLA 的包装膜（比较例 15 和 16）而制备的含 PLA 的树脂膜具有较低的透明度（雾度值明显增大）。这是因为包装膜和（甲基）丙烯酸共聚物之间形成了不相容的体系，因而产生了所谓的“海岛”结构，在该结构中烯属树脂形成的岛可以分散在含 PLA 的树脂形成的基质内，从而使得可见光被散射。