

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114192

※申請日期：92年05月23日

※IPC分類：B32B 27/36

壹、發明名稱：

(中) 多層拉伸製品

(英) Multilayer stretched product

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 吳羽股份有限公司

(英) KUREHA CORPORATION

代表人：(中) 1. 田中宏

(英) 1. TANAKA, HIROSHI

地址：(中) 日本國東京都中央區日本橋濱町三丁目三番二號

(英) 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 佐藤浩幸

(英)

地址：(中) 日本國福島縣磐城市錦町落合一六番地
有限公司 錦總合研究所內

吳羽化學工業股份有

(英)

2. 姓名：(中) 鈴木義紀

(英)

地址：(中) 日本國福島縣磐城市錦町落合一六番地
有限公司 錦總合研究所內

吳羽化學工業股份有

(英)

3. 姓名：(中) 三浦廣光

(英)

地址：(中) 日本國東京都中央區日本橋堀留町一丁目九番一一號 吳羽化學工
業株式會社內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/05/24 ; 2002-151077 有主張優先權
2. 日本 ; 2003/01/21 ; 2003-012616 有主張優先權

伍、中文發明摘要

發明之名稱：多層拉伸製品

將至少一層可生物降解且具有優良氣體障壁性質和機械強度的脂族聚酯樹脂與另一熱塑性樹脂層壓合以提供令人滿意的多層拉伸製品。該脂族共一聚酯 (A) 因為在加熱過程中結晶化而具有一結晶溫度 T_{cl} ，該結晶溫度 T_{cl} 高於另一熱塑性樹脂的玻璃轉變溫度 T_g 。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：MULTILAYER STRETCHED PRODUCT

At least one layer of an aliphatic polyester resin, which is biodegradable and is also excellent in gas-barrier property and mechanical strength, is laminated with another thermoplastic resin layer to provide a satisfactory multilayer stretched product. The aliphatic co-polyester (A) has a crystallization temperature T_{cl} due to crystallization in the course of heating, which is higher than the glass transition temperature T_g of another thermoplastic resin.

柒、(一)、本案指定之代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

98年2月24日修正替換頁

本發明係有關具有包括至少一層脂族共一聚酯的多層結構之形成產品，例如片、膜或吹塑產品。

【先前技術】

脂族聚酯樹脂，例如聚乙醇酸（PGA，包括聚乙交酯），聚乳酸（PLA），聚碳酸伸三甲酯（PTMC）和聚己內酯（PCL），都會因為彼等的分子鏈中所含脂族酯構造而被自然界中存在的微生物或酵素所分解，且因而被稱為生物可降解的聚合物材料，對於環境產生很少負荷者。於其中，聚乙醇酸具有優良的耐熱性，氣體障壁性質，機械強度等，且因而有提供彼等的新用途之開發（US-A-5853639，US-A-6245437，EP-A 0925915 及 US-A-6001439）。

不過，包括聚乙醇酸在內的脂族聚酯樹脂通常都會結晶，具有彼此相近的結晶溫度和熔化溫度且不一定具有足夠的熱穩定性，且彼等的熔融加工或拉伸都會遭遇到某些問題。

再者，脂族聚酯樹脂會因為彼等的酯鍵而富含親水性，且若由此等脂族聚酯樹脂構成的具有能夠接觸濕氣的表面層之成形產品會不安定而導致較低的強度。因此之故，於某些情況中，宜於將脂族聚酯與一更疏水性的熱塑性樹脂層壓提供一拉伸製品。於此等情況中，變成需要將熱塑

(2)

性樹脂的熱性質與脂族聚酯樹脂的熱性質調合一致。

【發明內容】

綜上所述，本發明的主要目的為提出一種具有包括至少一層脂族聚酯樹脂與另一熱塑性樹脂族的積層結構之令人滿意的多層拉伸製品。

根據本發明，提出一種多層拉伸製品，包括：拉伸層，包括一脂族共聚酯（A）層和一熱塑性樹脂（B）層；其中該脂族共-聚酯（A）具有至少約 96°C 的結晶溫度 T_{c1} ，該結晶溫度 T_{c1} 係經定義為利用差示掃描熱量計於用 10 °C / 分的升溫速率從非晶態加熱的過程中偵檢到因結晶所致放熱尖峯溫度；且該熱塑性樹脂（B）具有低於該 T_{c1} 的玻璃轉變溫度。

有關我們所作的具有達到本發明的上述目的之研究歷史要給予某些說明。

我們對於在作為脂族聚酯樹脂的代表之聚乙醇酸的成形中所碰到之問題因素有作過徹底的研究；該因素為結晶溫度與熔化溫度的接近性。其結果，我們獲知在實質高於熔化溫度的溫度（熱歷史溫度）下對聚乙醇酸進行熱處理（或提供熱歷史）會導致聚乙醇酸的熱成形所合意的重整效應（reforming effect），亦即在從非晶態加熱的過程中結晶溫度 T_{c1} 之增高及在從熔融狀態冷卻的過程中結晶溫度 T_{c2} 之減低；且根據此認知，我們曾提出一種改良的聚乙醇酸成形方法（日本專利申請 2002-007839）。本發明

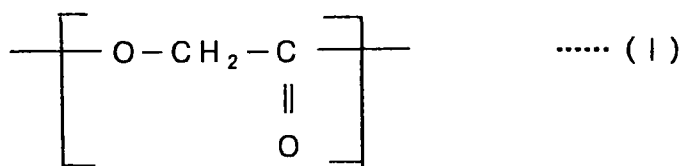
(3)

即為提出對上述成形方法的改變。更特定言之，我們發現，於此等脂族聚酯樹脂中，一種脂族共聚酯可以透過以相當低熱歷史溫度進行的熱處理獲得有效的 T_{cl} 增高而提供與要與其層壓的另一熱塑性樹脂所具 T_g 之較佳溫度關係，因而促成該積層體的順暢共拉伸，由是達成本發明。

【實施方式】

[較佳具體實例之說明]

該多層拉伸製品的一主要組成層包括一脂族共一聚酯 (A) 其較佳者可為具有下面式 (1) 所表乙醇酸單位作為重複單位之共聚物：



。上述 (聚) 乙醇酸可以透過乙醇酸；乙醇酸烷基酯或乙醇酸鹽的聚縮合而提供，不過可以更佳地經由乙交酯 (GL) — 亦即乙醇酸的環狀二酯 — 之開環聚合而提供。

除了乙醇酸單體，例如上述乙交酯之外，可以使用另一種共單體來提供本發明所用的脂族共聚酯。該共單體的例子可包括：環狀單體，包括草酸伸乙酯 (亦即，1,4-二氧雜環己烷-2,3-二酮)；乳交器；內酯類，例如 β -丙內酯， β -丁內酯；特戊內酯， γ -丁內酯， δ -戊內酯， β -甲基- δ -戊內酯，及 ϵ -己內酯；碳酸酯類，例如碳酸伸三甲酯；醚類，例如 1,3-二氧雜環己烷；醚-酯類，例如二氧雜環己烷酮；及醯胺類，例如 ϵ -

(4)

己內醯胺；羥基羧酸類，例如乳酸，3-羥基丙酸，3-羥基丁酸，4-羥基丁酸和羥基己酸，及彼等的烷基酯類；脂族二醇類，例如乙二醇和1,4-丁二醇，與脂族二羧酸，例如丁二酸和己二酸，和彼等的烷基酯和芳族酯，之實質等莫耳混合物；及兩種或更多種此等共單體的組合。因此，也可以使用三元或四元聚合物。也可以經由使用低聚物或聚合物取代對應共單體，如上面列舉者，透過轉酯化而促成共一聚合。

於上述之中，作為脂族共聚酯（A），較佳者為使用至少兩種可彼此共聚合且選自包括下列的群組中之單體的共聚物：乙交酯（GL），乳交酯（LA：包括L-乳交酯（LLA），D-乳交酯（DLA）和DL-乳交酯（DLLA）的光學異構物），碳酸伸三甲酯及己內酯（CL）。特別者為含99-70重量%，更佳者99-80重量%上述乙醇酸單位之共聚物，以提供合意的結晶溫度及較佳的性質，包括耐熱性，氣體障壁性質和機械強度。

脂族共聚酯（A）也可以為二或更多種各包括不同組成單體的共聚物之混合物或為二或更多種各包括相同組成單體但不同組成比例的共聚物之混合物。

該脂族共聚酯（A）也可以為一種共聚物與該共聚物所含任一組成單體的均聚物之混合物。

上述二或更多種共聚物的混合，或均聚物與共聚物的混合可用任何隨意比例完成。

例如，50重量份的PGA均聚物和PGA共聚物（

(5)

PGA/PLLA=90/10) 之混合可提供整體組成類似於 PGA 共聚物 (PGA/PLLA=95/5) 之混合物。也可以將二種各具相同或類似組成但具不同分子量的共聚物混合而提供整體組成類似於一共聚物 (如, PGA/PLLA=98/2) 之混合物。還可以將較大分子量的 PGA 均聚物與少量具有較小分子量的 PGA 共聚物混合, 或相反地, 將具有較大分子量的 PGA 共聚物與少量 PGA 均聚物混合。

前面的均聚物/共聚物混合物預期可提供比單一物種具有相同整體組成之共聚物更佳之抗濕性。後述各具不同分子量的兩種 PGA 共聚物的混合物, 或一 PGA 共聚物和一 PGA 均聚物的混合物, 預期可提供成形製品來自較高分子量 PGA (共) 聚合物的改良強度和耐濕性, 同時提供來自較少量較小分子量 PGA (共) 聚合物的可成形性與可加工性, 使得其任何一者可按照該成型製品的用法予以採用。例如, 經由以低於 50 重量%, 更佳者低於 20 重量%, 特別較佳者約 1 至 10 重量%的比例混合較小分子量的 (共) 聚合物, 可以改良成形製品的強度和耐濕性, 同時確保製品的可成形性與可加工性。

兩種 (共) 聚合物的混合可以在成形或加工時實施, 或可以在造粒時實施以使用所得丸粒進行成形或加工。

提供脂族共聚酯 (A) 所用的共聚合較佳者可在觸媒存在中以溶液聚合或大塊聚合來實施; 觸媒的例子可包括: 錫化合物, 包括鹵化錫 (如二氯化錫和四氯化錫), 和有機錫羧酸鹽, 例如辛酸錫; 鈦化合物, 例如烷氧基鈦酸

(6)

鹽；鋁化合物，例如烷氧基鋁；及銻化合物，例如鹵化銻和氧化銻。特別者，該大塊聚合可經由熔融聚合，固態聚合或此等的組合來完成。更佳者為先進行熔融狀態的聚合後以固態實施聚合，視情況接著施以熔融態聚合，以增加或調整聚合度，或控制共聚物結構。

聚合溫度可根據目的來調整到 30 至 300 °C，較佳者 60 至 250 °C，更佳者 100 至 220 °C，特別較佳者 150 至 180 °C 的範圍內。太低的聚合溫度會需要較長的聚合時間，而太高的聚合溫度易於導致產品共聚物的著色或具有較低的熱穩定性或分子量。

根據本發明，於前述此等脂族共聚酯之中，係使用具有至少約 96 °C 的結晶溫度 T_{c1} 者作為脂族共聚酯 (A)；其中該結晶溫度 T_{c1} 係經定義為利用差示掃描熱量計在以 10 °C / 分的升溫速率從非晶態加熱的過程中偵檢到固結晶化所致放熱峯的溫度。脂族共聚酯 (A) 的 T_{c1} 較佳者係在約 100 至 135 °C 的範圍內。如從前面說明所了解者，結晶溫度 T_{c1} 係決定於脂族共聚酯的組成以及施加到脂族共聚酯的熱歷史，特別是最高溫度（熱史溫度）之貢獻。為了促成對組成與至此所施加過的歷史的貢獻進行標準化評估，用於本發明中的脂族共聚酯所具結晶溫度 T_{c1} 較佳者可根據下面的程序來測定：

將一樣品聚酯以 10 °C / 分的升溫速率從 50 °C 加熱到約 260 °C 的標準熱史溫度，並保持在該溫度 2 分鐘，接著用液態氮迅速驟冷（以約 100 °C / 分的速率）使其轉換

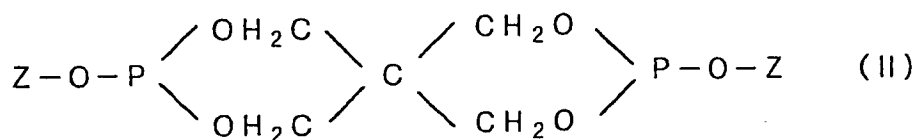
(7)

爲非晶態。然後，在氮圍下對所得非晶態樣品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的升溫速率從 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再加熱，並使用差示掃描熱量計 (DSC) 測量在再加熱過程中所偵檢到的因結晶所致放熱峯溫度作爲該結晶溫度 T_{c1} 。結晶能量 (ΔH_c) 可從尖峯面積定出。另一方面，爲了在依上述方式利用 DSC 以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升溫速率在氮氣下從 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加熱樣品聚酯時，補充脂族共聚酯的其他熱性質，乃將熱容量曲線上因晶體熔化所出現的吸熱峯溫度定爲熔點 T_m 。再者，將利用 DSC 在氮氣圍中從熔融狀態的標準熱史溫度 (約 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速率冷卻之過程中所出現的因結晶所致放熱峯溫度定爲結晶溫度 T_{c2} 。從結晶峯面積，可得熔化焓 (ΔH)。該脂族共聚酯 (A) 較佳者爲了其熔融成形目的可具有最高約 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之結晶溫度 T_{c2} 。另一方面，在能量上較佳者，該脂族共聚酯 (A) 的 T_m 係在 130 至 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的範圍之內。

另外，爲了提供脂族共聚酯至少約 $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，較佳者至少約 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 T_{c1} (及最高約 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 T_{c2} 或沒有可偵檢的 T_{c2})，較佳者爲給予將該共聚物保持在約 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 範圍內 2 至 30 分鐘之熱史。該熱史通常較佳地可在該脂族共聚酯的聚合之後及積層膜形成之前賦與，一般是在造粒之中或在造粒之前或之後的一步驟中。於在造粒中賦與熱史的情況中，可賦與上述溫度作爲在擠壓機個別部份處的設定溫度，且擠壓機出口的樹脂溫度可稍微較高些並對應於約 250 至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(8)

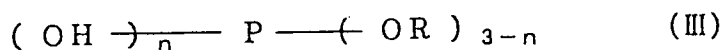
在給予熱能史之前或之後；可在 100 重量份脂族共聚酯 (A) 之中加入 0.003 至 3 重量份，較佳者 0.005 至 1 重量份的熱安定劑。熱安定劑可選自作為聚合物的抗氧化劑之化合物中，且其較佳例子包括：磷酸酯包括季戊四醇骨架且由下面式 (II) 所表者；具有至少一個羥基和至少一個長鏈烷基酯基且由下面式 (III) 所表的磷化合物，及金屬碳酸鹽。此等化合物可分別單獨地使用或以其二或多種的組合使用。



Z: 烷基或芳基

O

||



R: 烷基

根據本發明，係將一層上述脂族共聚酯 (A) 與一層具有比該脂族共聚酯 (A) 的 T_{c1} 較低的玻璃轉變溫度 T_g 之熱塑性樹脂 (B) 層壓。除非 $T_g < T_{c1}$ 的關係有滿足，否則層 (A) 與層 (B) 積層體的共拉伸會變得極端困難。較佳者要滿足 $T_{c1} - T_g \geq 25^\circ\text{C}$ ，更佳者 $T_{c1} - T_g \geq 30^\circ\text{C}$ 之條件。該熱塑性樹脂 (B) 的 T_g 較佳者係在約 64 至 120 $^\circ\text{C}$ 的範圍內。該熱塑性樹脂 (B) 的 T_g (以及該脂族共聚酯 (A) 的 T_g) 係經測定為在以 10 $^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升溫速率從 -50 $^\circ\text{C}$ 加熱的過程中在 DSC 曲線上的二次轉變溫度 (起始溫度)。為了透過共拉伸提供成形製品合意的性質，

(9)

該脂族共聚酯 (A) 一般可設定到具有比熱塑性樹脂 (B) 較小的層厚度。此外也為較佳者，該脂族共聚酯 (A) 層佔有總層的最高 30 重量%，更佳者最高 12 重量%。

只要上述 T_g 條件獲得滿足，則能夠以擠壓層壓，乾式層壓或濕式層壓，塗覆，或共一擠壓等方式與脂族共聚酯 (A) 層壓的隨意熱塑性樹脂都可以用為熱塑性樹脂 (B)。

更特定言之，較佳熱塑性樹脂 (B) 的例子可包括：聚酯樹脂例如聚對苯二甲酸乙二酯和聚萘二甲酸乙二酯，丙烯酸或甲基丙烯酸樹脂，耐綸 (nylon) 樹脂，硫醚樹脂例如聚仲苯基硫醚，及碳酸酯樹脂。於此等之中，為了提供可滿足透光性和氣體障壁性質到預期用途所合意的水平之多層拉伸製品，較佳者係使用聚酯樹脂，特別是用二醇成分和二羧酸成分，其中至少有一者，較佳者為二羧酸成分，係芳族者，所形成之芳族聚酯樹脂。

本發明包括脂族共聚酯 (A) 層和熱塑性樹脂 (B) 層的多層拉伸製品可採取多種製品形式，包括膜，片，纖維，另一擠壓製品，射出成型製品，和吹塑製品。脂族共聚酯 (A)，特別是 PGA 共聚物，具有相當低的耐濕性，因此通常較佳者為不以其形成一外表面層的包括其所形成的層之積層體結構。該膜較佳者可提供成拉伸膜或熱收縮膜形式。該片材可成形為容器，例如經由片材成形，如真空成形或加壓成形製成托盤和杯子。該吹塑製品可包括吹製容器及拉伸一吹製容器。於此等成形過程之中，成形製

(10)

品即被拉伸。該拉伸可為單軸向或雙軸向者。較佳的拉伸程度係依拉伸製品的用途而變異，不過較佳者，就增加強度，增強氣體障壁性質，和改良耐濕性等觀點而言，以面積比例（或在纖維製品的情況中，截面積減低倍數）計算，至少為 4 倍，更佳者 6 至 25 倍，特別較佳者 9 至 25 倍。

拉伸膜可透過下述程序製成：將脂族共聚酯（A）與熱塑性樹脂（B）分別熔化及共擠壓成片，然後於冷卻中，或在冷卻後與視情況下再加熱之中予以拉伸，接著視需要施以熱變定。該熱變定較佳者可在低於共聚物熔點 40 至 210 °C 級次的溫度，更佳者在該熔點減 10 至減 70 °C 的範圍內實施。於共聚物所含少量成分的較高比例下，熱變定溫度可降低。熱變定溫度不僅可恰當地應用於膜材，而且可應用於其他多層拉伸製品，例如瓶子，容器等。膜形成可經由利用扁平模頭，例如 T-模以熔融擠壓成為片材，接著利用如滾筒，伸幅器（tenter）或此等的組合將該片材單軸向拉伸，階段式雙軸向拉伸或同時雙軸向拉伸而實施。另外，也可以採用包括共擠壓通過同心環形模頭及吹氣雙軸向拉伸之程序。

另外，為了製造積層體拉伸膜，也可以在共擠壓之外應用積層體加工或塗覆操作。

積層體加工可包括：濕式積層、乾式積層、擠壓積層、熱熔融積層及無溶劑積層。

於以共擠壓進行積層的情況中，較佳者為將脂族共聚

(11)

酯 (A) 層配置成中間層並將其他樹脂包括熱塑性樹脂 (B) 層配置成內層和內層。層結構的一較佳例子可為包括至少三層者：一外熱塑性樹脂 (B) 層 / 一中間脂族共聚酯 (A) 層 / 一內熱塑性樹脂 (B) 層，於個別層之間視情況插置一黏著劑層。於該層結構中，根據本發明的 $T_{cl}(A) > T_g(B)$ 之溫度關係最適合用來在共擠壓之後進行拉伸。另外，作為外層或內層者，可以配置一層機能上優異的樹脂，例如可封性樹脂，耐衝擊性或耐濫用性樹脂及具有優良耐熱性的樹脂（例如耐煮性和耐甑餾性樹脂）。視需要，可以將該外層，中間層和內層以多層形成配置。

包括積層體加工的積層結構之例子可包括下面所示者。

- 1) 外層 / 中間層 / 內層，
- 2) 外層 / 中間層 / 耐濕性塗層，
- 3) 外層 / 中間塗層 / 耐濕性塗層 / 內層，
- 4) 耐濕性塗層 / 外層 / 中間層 / 內層，
- 5) 耐濕性塗層 / 外層 / 中間層 / 耐濕性塗層，
- 6) 耐濕性塗層 / 外層 / 中間層 / 耐濕性塗層 / 內層。

外層，中間層和內層可分別採用單層結構或多層結構。於上述諸結構中，作為外層和內層中至少一層的熱塑性樹脂 (B) 層及作為（至少一）中間層的脂族共聚酯 (A) 層係經由共擠壓或積層加工彼此層壓在一起，拉伸，再積層其他層，或與其他層一起整體拉伸，形成本發明多層拉伸製品。在個別層之間，可視需要配置一黏著劑層。另

(12)

外，可以視需要加添地配置金屬或金屬氧化物的蒸氣澱積層，例如鋁蒸氣澱積層作為外層或中間層。

於本發明多層拉伸製品中，可以透過拉伸得到具有相當小厚度（最多約 250 微米，慣當地）作為具有改良強度的膜。

經由對拉伸膜施加無熱一變定或在溫和條件下對拉伸膜施以熱變定可以得到熱收縮膜。此等熱收縮膜可以適當地用為包裝膜及作為線繩材料例如分裂紗線（split yarn）。

膜形式製品可以作為膜材用以包裝食物，雜貨，衛生製品，醫療材料，工業零件，電子零件及精密儀器，或作為農業用途的膜材。包裝膜也可以形成為袋或包。平膜或經由將寬充氣膜割裂和展開所得膜可以經由中央縫合形成管，再形成袋。再者，也可以將膜施加到自動包裝程序，於其中該膜會形成袋同時填充內容物質。

於多層拉伸製品中，可以使用具有相當大厚度（慣當地，至少約 250 微米）的片材作為具有相當大厚度的各種包裝材料。片材可以形成為具有相當淺抽拉比的托盤，或容器，例如杯子，具有相當深抽拉比者。本發明多層拉伸製品所需的拉伸效應可於此等二次成形步驟中提供。

可經由將脂族共聚酯（A）和熱塑性樹脂（B）疊層，並從個別的射出成形機射出，進入共同模子內而製成一射出成形製品。通常，較佳者為將一層脂族共聚酯（A）用一層熱塑性樹脂（B）予以覆蓋之形式。射出成形製品

的例子可包括：每天雜用品材料（例如餐具，箱盒，空心瓶子，廚房用具和植物栽培盒），固定的電化材料（例如各種殼子），電器用容器及杯子。

纖維製品可包括例如：複合紗，例如釣魚線，具有脂族共聚酯（A）芯層及熱塑性樹脂（B）鞘層。

空心成形製品可包括：空心容器，例如各種容器（以包括瓶子的意義而言），較佳者為拉伸－吹塑容器，及托盤。有關製造拉伸－吹塑容器的方法，可以使用例如在 JP-A 10-337771 中揭示的方法。此外，於此例子中，較佳者為提供具有至少二層：外層/中間層/內層的多層拉伸製品形式，其中的中間層係由脂族共聚酯（A）形成的而外層和內層係由熱塑性樹脂（B）形成的。類似於上述拉伸膜中者，可以視需要施加熱變定。另外，也可以在個別層之間插置黏著劑層，雖則本發明多層拉伸製品也可以不用到此等中間黏著劑層而透過共拉伸而形成。

此等空心成形製品可用為例如：飲料用容器，如用於碳酸飲料，提神飲料，果汁飲料及礦水；食物用容器；調味品用容器，例如用於醬油，渥斯特夏醬（Worcestershire sauce），番茄醬，蛋黃醬，食用油及此等的混合物；酒精飲料用容器，例如用於啤酒，日本清酒，威士忌和葡萄酒；去垢劑和清潔劑用容器；化粧品用容器；農業化學品容器；汽油容器及甲醇容器。

更特定言之，經由將脂族共聚酯（A）層配置成為中間層並在其兩側面上視需要透過一黏著劑層配置包括高密

(14)

度聚乙烯的熱塑性樹脂（B）層所形成的容器也可以用為可攜式汽油桶。對於需要耐熱性和透明性的用途，可以提供經由在脂族共聚酯（A）中間層兩側上配置聚丙烯樹脂層，例如丙烯同元聚物或共聚物層所形成的容器。另外，具有包括至少三層：芳族聚酯樹脂（B）/脂族共聚酯（A）/芳族聚酯樹脂（B）且視情況結合另一熱塑性樹脂層及/或黏著劑層一起的結構之容器，具有優良的氣體障壁性質和透明性，使其適合用飲料，包括碳酸飲料如啤酒，和含有例如很多維生素C的飲料之瓶子。諸中間層中的一層可以包含聚酯樹脂（B）和脂族共聚酯（A）的摻合物，並配置成額外的添加層。除非導致對預期用途的性質之特定缺點，否則基於資源的經濟利用和環境上考量，理想者係將作為中間層，表面層或黏著劑層的此等脂族共聚酯（A）及與其共擠壓或共射出的另一熱塑性樹脂之摻合物再循環使用。

於上述各種成形製品中，也可以摻入乾燥劑或吸濕劑。另外，可以在多層製品中摻入含抗氧化劑層。對於視情況包括在多層製品中的黏著劑層，可以使用各種黏著劑，包括環氧化聚烯烴，如在例如 EP-A 0925915 中所揭示者。

〔實施例〕

於下文中，要根據實施例和比較例更特定地說明本發明。

(15)

4524

(DSC 測量)

熱性質 (T_{c1} , T_{c2} , T_m , T_g , ΔH_c , ΔH) 係使用差示掃描熱量計 ("TC10A" , Mettler Instrumente AG 所製) 測量的。該測量係在以 50 毫升/分的速率流入無水氮氣的氮氣圍中實施的。將約 10 毫克量的樣品置於鋁盤上以前文所述方式測量。

<實施例 1>

(脂族共聚酯 (A) 之製備)

將 90 重量份的乙交酯 , 10 重量份的 L- 乳交酯 (LLA) 和 0.003 重量份作為觸媒的二氯化錫給入作為聚合起始物質並在 170 °C 下施以大塊聚合 24 小時 , 接著冷卻超過 2 小時以回收所得共聚物。

將所得共聚物粉碎到 5 毫米或更小的平均粒度並在真空乾燥機中於 120 °C 減壓下處理 2 小時以移除低分子量揮發性物質。然後 , 於 100 重量份如此所得脂族共聚酯中 , 加入 0.03 重量份的亞磷酸酯型抗氧化劑 (前述式 (II) 所表者 , "ADEKASTAP PEP8" , 為 Asahi Denka Kogyo K. K. 所製) , 並將所得混合物用雙螺桿型擠壓機 ("LABO PLASTMILL" (Toyo Seiki Seisakusho K. K. 所製) , 裝有 5 毫米直徑的股線模頭) , 保持在 220 - 240 °C 的溫度下 (從供料部份開始 : $C_1=220$ °C , $C_2=230$ °C , $C_3=240$ °C , 模頭 = 230 °C) , 以約 5 分鐘的滯留時間熔化 , 並將擠

(16)

壓股條空氣冷卻且切成直徑約 5 毫米，長約 10 毫米的粒子。

所得 PLA/PLLA (=90/10) 共聚物丸粒展現出的 DSC 測量結果包括： $T_m=211\text{ }^\circ\text{C}$ ， $T_{c1}=134\text{ }^\circ\text{C}$ （結晶能量 $\Delta H_c=53\text{J/g}$ ）， $T_{c2}=122\text{ }^\circ\text{C}$ （熔化焓 $\Delta H=5\text{J/g}$ ），及 $T_g=37\text{ }^\circ\text{C}$ 。（根據冷型坯法（cold parison method）拉伸吹塑）。

U 形型坯模塑：使用包括兩射出成形機且裝有字母 U 形模子的多層射出成形裝備（"FSD80S12ASE"，Nissei Jushi Kogyo K.K.所製）來提供拉伸吹塑瓶的雛型（preform），其用來同時透過一射出成形機射出聚對苯二甲酸乙二酯（"TR-8550"，Teijin K.K.所製； T_g =約 $79\text{ }^\circ\text{C}$ ）以提供內層和外層，且透過另一射出成形機射出上面所得 PGA/PLLA 共聚物以提供芯層，到該 U 形模子內（處於 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 冷卻水溫度之下）而形成 U 形型坯。該 U 形型坯展現出 3.6 毫米的最大厚度及約 22 克的重量。PGA 共聚物佔有該 U 形型坯總重量的 11 重量%，且所得型坯為透明者。

吹塑：將上面所製 U 形型坯利用拉伸吹塑機（Frontier K.K.所製）模塑成瓶子，其中係在緊接於吹塑前的 2 區將 U 形型坯各以 60 秒的加熱時間加熱到約 $95-105\text{ }^\circ\text{C}$ 的表面溫度，由是令人滿意地實施吹塑。

<實施例 2 和 3>

(17)

按實施例 1 的相同方式，但改變聚對苯二甲酸乙二酯與 PGL/PLLA 共聚物之間的供料比例而製備分別有 27 重量%和 41 重量%PGA/PLLA 共聚物含量的 U-形型坯並施以吹塑。

於實施例 1 類似者，所得 U-形型坯為透明者且可以令人滿意地吹塑。

<比較例 1 和 2>

(聚乙醇酸之製備)

以實施例 1 中的相同方式實施聚合，不同處在於使用 100 重量份的乙交酯取代 90 重量份的乙交酯和 10 重量份的乳交酯，且將所得聚合物造粒而提供顯示出下列性質的聚乙醇酸 (PGA) 粒子： $T_{c1}=95^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_c=6\text{J/g}$)， $T_{c2}=173^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H=83\text{J/g}$)， $T_m=221^{\circ}\text{C}$ 且 $T_g=35^{\circ}\text{C}$ 。

(吹塑)

按實施例 1 的相同方式但使用上面製成的聚乙醇酸 (PGA) 取代 PGA/PLLA 共聚物並改變 PGA 與聚對苯二甲酸乙二酯之間的供料比例而製備分別具有 14 重量%和 45 重量%PGA 含量的 U-形型坯並施以吹塑。

於兩種情況中，所得 U-形型坯都略呈渾濁，且因吹塑的結果，具有 14 重量%PGA 含量的型坯 (比較例 1) 製成一瓶子，不過其展現出可由手觸摸覺察出的不規則厚度。具有 45 重量%PGA 含量的型坯 (比較例) 則在吹塑中

(18)

失敗。

(實施例 4)

按實施例 1 的相同方式聚合製備 PGA/PLLA (=98/2) 共聚物丸子，但於此例中使用 98 重量份的乙交酯和 2 重量份的 L-乳交酯作為聚合起始物。所得共聚物展現出下列熱性質： $T_m=217^\circ\text{C}$ ， $T_{c1}=103^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=58\text{J/g}$)， $T_{c2}=130^\circ\text{C}$ ($\Delta H=63\text{J/g}$)，且 $T_g=36^\circ\text{C}$ 。

按實施例 1 的相同方式但使用上面製備的 PGA/PLLA (=98/2) 共聚物粒取代 PGA/PLLA (=90/10) 共聚物粒製備具有 11 重量%比例的核心共聚物層與聚對苯二甲酸乙二酯內層和外層一起的積層體 U-形型坯並施以吹塑。

如此所得 U-形型坯為透明者且可令人滿意地吹塑。

<實施例 5>

按實施例 1 的相同方式但使用 80 重量份的乙交酯和 20 重量份的 L-乳交酯作為聚合起始物聚合製備 PGA/PLLA (=80/20) 共聚物粒子。所得共聚物展現出下列熱性質： $T_m=199^\circ\text{C}$ ， $T_{c1}=134^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=8\text{J/g}$)， T_{c2} =未偵檢到，且 $T_g=37^\circ\text{C}$ 。

按實施例 1 的相同方式但使用上面製備的 PGA/PLLA (=80/20) 共聚物粒取代 PGA/PLLA (=90/10) 共聚物粒子製備具有 27 重量%比例核心共聚物層加上聚對苯二甲酸乙二酯內層和外層的積層體 U-形型坯。

(19)

824

如此所得 U-形型坯為透明者且可以令人滿意地吹塑。

<實施例 6>

按實施例 1 的相同方式但使用 90 重量份的乙交酯和 10 重量份的碳酸伸三甲酯 (TMC) 作為聚合起始物聚合製備 PGA/PTMC (=90/10) 共聚物粒子。所得共聚物展現出下列熱性質： $T_m=216^\circ\text{C}$ ， $T_{c1}=103^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=58\text{J/g}$)， $T_{c2}=118^\circ\text{C}$ ($\Delta H=34\text{J/g}$) 且 $T_g=26^\circ\text{C}$ 。

按實施例 1 的相同方式但使用上面製備的 PGA/PTMC (=90/10) 共聚物粒取代 PGA/PLLA (=90/10) 共聚物粒子製備具有 11 重量%比例的核心共聚物層加上聚對苯二甲酸乙二酯內層和外層的積層體 U-形型坯。

如此所得 U-形型坯為透明者且可以令人滿意地吹塑。

<實施例 7>

按實施例 1 的相同方式但使用由 50 重量%實施例 1 所得 PGA/PLLA (=90/10) 共聚物丸粒和 50 重量%比較例 1 所製聚乙醇酸 (PGA) 丸粒摻合形成的混合物丸粒製備積層體 U-形型坯並施以吹塑。上述混合物丸粒展現出下列熱性質： $T_m=219^\circ\text{C}$ ， $T_{c1}=98^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=10\text{J/g}$)， $T_{c2}=165^\circ\text{C}$ ($\Delta H=75\text{J/g}$) 且 $T_g=36^\circ\text{C}$ 。

如此所得 U-形型坯係透明者且可以令人滿意地吹塑。

(20)

<實施例 8>

(根據熱型坯法拉伸吹塑)

使用包括兩部射出成形機且裝備一 U-形雛型模子和一拉伸吹塑瓶子模子的多層射出成形裝備 ("ASB70DPHT", 為 Nissei ASB KiKai K.K.所製) 同時透過一射出成形機射出聚對苯二甲酸乙二酯 ("BK-2170", 為 Mitsubishi Kagaku K.K.所製; T_g =約 70 °C) 以提供內層和外層, 及透過另一射出成形機射出實施例 1 所製 PGA/PLLA (=90/10) 共聚物以提供芯層, 到保持在 270 °C 熱流道溫度的 U-形雛型模 (處於 15 °C 冷卻水溫度之下) 之內以形成積層體 U-形型坯。該 U-形型坯展現出 5.0 毫米的最大厚度及約 185 克的重量。該 PGA 共聚物佔有該 U-形型坯的 10 重量%且該 U-形型坯為透明者。

(射出步驟)

接著, 根據熱型坯法對該 U-形型坯實以拉伸-吹塑, 其中包括將該型坯置於 200-250 °C 預加熱容器內保持數秒鐘之均勻加熱步驟, 在 16 °C 模子內的拉伸吹塑步驟, 及一排放步驟, 藉此確定令人滿意的吹塑之可能性。

<比較例 3>

(根據熱型坯法的拉伸吹塑)

(21)

按實施例 8 的相同方式實施根據熱型坯法的拉伸吹塑，不同處在於使用比較例 1 中所得聚乙醇酸取代 PGA/PLLA 共聚物。

其結果，在射出步驟後所得 U-形型坯有著色且在隨後的均勻加熱步驟中變得不透明（結晶化），因而不能吹塑。

另外，在省略均勻加熱步驟之下，嘗試上述之吹塑，同樣地亦無法吹塑之。

〔工業應用性〕

如上所述，根據本發明，提出一種令人滿意的具有疊層結構之多層拉伸製品，其包括至少一層脂族聚酯樹脂，該樹脂為生物可降解者且也具有優良的氣體障壁性質和機械強度；與另一熱塑性樹脂層壓著。

98年2月24日修正本

拾、申請專利範圍

附件： 第 92114192 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 2 月 24 日修正

1. 一種多層拉伸製品，包含有：包括一脂族共聚酯（A）層和一熱塑性樹脂（B）層之共拉伸層；其中該脂族共聚酯（A）具有至少約 96°C 的結晶溫度 T_{c1} ，該結晶溫度 T_{c1} 係經定義為利用差示掃描熱量計在以 10°C / 分的升溫速率從非晶態加熱的過程中偵檢到之因結晶所致放熱峯溫度；且該熱塑性樹脂（B）具有低於該 T_{c1} 的玻璃轉變溫度 T_g ，

其中該脂族共聚酯（A）為乙交酯與一可與其共聚合的單體之共聚物，以及

該熱塑性樹脂（B）為選自聚酯樹脂、丙烯酸或甲基丙烯酸樹脂、耐綸樹脂、硫醚樹脂、及碳酸酯樹脂之樹脂。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）的 T_{c1} 為至少約 100°C。

3. 如申請專利範圍第 1 項之多層拉伸製品，其中該熱塑性樹脂（B）的 T_g 為約 64 至 120 °C。

4. 如申請專利範圍第 3 項之多層拉伸製品，其中該熱塑性樹脂（B）含有一聚酯樹脂。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）的結晶溫度 T_{c1} 為約 100

至 135 °C 。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）顯示最高約 170 °C 的結晶溫度 T_{c2}，該 T_{c2} 係經定義為利用差示掃描熱量計以 10 °C / 分的降溫速率從熔融狀態冷卻的過程中偵檢到的因結晶所致放熱峯溫度。

7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）為至少兩種可彼此共聚合之選自下列群組中單體之共聚物：乙交酯（GL）、乳交酯（LA）、碳酸伸三甲酯（TMC）和己內酯（CL）。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）層係經配置為中間層。

9. 如申請專利範圍第 8 項之多層拉伸製品，其中該脂族共聚酯（A）層係經配置成為在一對（a pair）熱塑性樹脂（B）層之間的中間層。

10. 如申請專利範圍第 9 項之多層拉伸製品，其中該熱塑性樹脂（B）含有一聚酯樹脂。

11. 如申請專利範圍第 4 項之多層拉伸製品，其中該熱塑性樹脂（B）含有一芳族聚酯樹脂。

12. 如申請專利範圍第 10 項之多層拉伸製品，其中該熱塑性樹脂（B）含有一芳族聚酯樹脂。

13. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其係呈中空容器的形式。

14. 如申請專利範圍第 13 項之多層拉伸製品，其中

該中空容器係經由吹塑成形。

15. 如申請專利範圍第 14 項之多層拉伸製品，其中該中空容器係根據冷型坯法經由吹塑成形。

16. 如申請專利範圍第 14 項之多層拉伸製品，其中該中空容器係根據熱型坯法經由吹塑成形。

17. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其係為拉伸疊層膜。

18. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之多層拉伸製品，其係呈（深）拉引（drawn）容器形式。