[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 67/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107680.7

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100381499C

[22] 申请日 2003.12.24
[21] 申请号 200380107680.7
[30] 优先权
[32] 2002.12.26 [33] JP [31] 376718/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2003/016642 2003.12.24
[87] 国际公布 WO2004/058893 日 2004.7.15
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.27
[73] 专利权人 三菱树脂株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 有竹利行
[56] 参考文献
JP 8073628A 1996.3.19
JP 9025345A 1997.1.28
审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于热成型的聚乳酸聚合物组合物，用于热成型的聚乳酸聚合物片材，和由其获得的热成型制品

[57] 摘要

根据本发明，为了提供待热成型的聚乳酸聚合物组合物和待热成型的聚乳酸聚合物片材、以及由聚乳酸聚合物片材获得的热成型制品，所达组合物和片材在热成型期间显示良好的可成型性同时保持耐冲击性和耐热性，使用包括基本上无定形聚乳酸聚合物和结晶聚乳酸聚合物的混合物的聚乳酸聚合物组合物，其中该基本上无定形聚乳酸聚合物以大于该结晶聚乳酸的 50％的比率存在。

1. 一种待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物，所述组合物包括基本上无定形聚乳酸聚合物和结晶聚乳酸聚合物的混合物，其中所述无定形聚乳酸聚合物的存在量为所述结晶聚乳酸聚合物的50%重量以上，所述基本上无定形聚乳酸聚合物包括L-乳酸(%)：D-乳酸(%)的含量比率为92：8到8：92的L-乳酸和D-乳酸，所述结晶聚乳酸聚合物包含L-乳酸(%)：D-乳酸(%)的含量比率为不小于94：6或不大于6：94的L-乳酸和D-乳酸。

2. 一种待进行热成型的聚乳酸聚合物片材，其由权利要求1所述的待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物形成，其中以100重量份所述无定形聚乳酸聚合物为基准，所述结晶聚乳酸聚合物的存在量为10到200重量份。

3. 根据权利要求2的待进行热成型的聚乳酸聚合物片材，所述片材在加热时具有熔化热ΔHm和由于加热过程中的结晶产生的冷结晶热ΔHc，其中(ΔHm -ΔHc)值是5到20 J/ g，和{ (ΔHm-ΔHc) /ΔHm}的值不小于0.85。

4. 根据权利要求2或3的待进行热成型的聚乳酸聚合物片材，其中所述待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物包含除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯，所述脂族聚酯的含量为0.1到10重量份，基于每100重量份所述基本上无定形聚乳酸聚合物和所述结晶聚乳酸聚合物。

5. 一种制品，其由权利要求2至4中任何一项所述的聚乳酸聚合物片材在满足下列条件(1)的成型温度下进行热成型而获得，

(1)当将待进行热成型的该聚乳酸聚合物片材加热时，成型温度满足0.005 <ΔHmf/ΔHm <0.5的关系，其中ΔHmf是从所述待进行热成型的聚乳酸聚合物片材的玻璃化转变温度到所述成型温度的温度范围内的熔化热。

用于热成型的聚乳酸聚合物组合物，用于热成型的聚乳酸聚合物片材，和由其获得的热成型制品

技术领域

本发明涉及一种用于热成型的可生物降解的树脂组合物，用于热成型的聚乳酸聚合物片材以及由其获得的热成型制品。

背景技术

广泛用于展现不同种类商品的透明塑料罩(blister pack)、由弯曲形成的盒式包装、壳式包装容器等通常是使树脂片材经过热成型如真空成型、气压成型或热弯曲形成的。用于食物如在方便店使用的日常菜(daily dish)、蔬菜、三明治和午餐的包装也是由同样的热成型形成的。

就上述的透明塑料罩、盒式包装、壳式包装容器和食物容器而言，尤其优选透明的以便可以通过它看到内容物。因此，许多透明塑料罩是由聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚苯乙烯的片材形成的。

这些原料存在一个问题，即因为它们化学和生物学的稳定性，在丢弃之后，它们实际上残留在自然环境里而不分解，并且在自然环境里累积或散布，因此污染生物环境。当把它们埋入地下时，因为它们不会分解因此它们缩短该埋藏场所的使用寿命。

如今，为了保护环境，正在有力地研究和发展可生物降解的原料。在它们之中，认为聚乳酸树脂是最有前途的可生物降解的原料之一。因为聚乳酸树脂是可生物降解的，因此它们自然地在土地或水中水解，然后由微生物分解成无害的物质。此外，因为聚乳酸具有低的热值(calorific value)，因此当燃烧时它们不会损坏炉子。因为它们源自于植物，所以它们可以帮助人类变得不依靠预计地下储备将要耗尽的石油。

使用上述的聚乳酸树脂的一个问题是它们低的耐热性。当聚乳酸树脂片材和由这些片材形成的制品在卡车或船中运输或者保存在贮藏库时，特别是夏天，由于卡车、船或贮藏库中的高温使得它们易于变形和/或彼此熔融。

使用聚乳酸树脂的另一个问题是它们易碎。由于它们的易碎，很难以片材的形式使用它们。

然而，众所周知，通过双向拉伸聚乳酸片材以使片材具有取向，可以获得具有优良的透明度、耐冲击性和耐热性的泡罩用片材(sheets for blister)和由上述片材形成的制品(专利出版物1)。

在专利出版物1中，描述了可以从全部范围中即从100/0至0/100的范围选择聚乳酸的DL比率(专利文献1的段落[0020])。但是为了使聚乳酸片材具有取向，必要的是使该聚乳酸结晶，而且本领域普通技术人员所熟知的是只有当它实际上仅仅由L-乳酸和D-乳酸之一构成时聚乳酸才显示结晶度。根据专利文献1任何实施例中所使用的聚乳酸的D/L比率在4-5/96-95的范围之内的事实，认为专利文献1中公开的聚乳酸全部结晶化。

此外，众所周知，由具有预定表面取向(ΔP)、熔化热(heat of melt)(ΔHm)和冷结晶热(heat of cold crystallization)(ΔHc)的聚乳酸有可能形成具有优良的耐冲击性和耐湿热性(专利文献2)的制品。因为这种聚乳酸具有ΔHm和ΔHc，因此它是结晶体。

(专利文献1:日本专利公开8-73628(参见例如权利要求1和段落[0077]);专利文献2: 日本专利公开9-25345(参见例如权利要求1和段落[0048]))

发明内容

为了使如在专利文献1或2中公开的聚乳酸形成的片材显示充分的耐冲击性和耐热性，该片材具有充分的厚度常常是必要的。但是当上述厚度的片材受到热成型时，在它保持良好的耐冲击性和耐热性的同时，在热成型期间所需的压力趋向很高因此可能损坏可成型性。

本发明的一个目的是提供一种待热成型的聚乳酸聚合物组合物、上述组合物形成的片材和由热成型上述片材获得的制品，其中在保持充分的耐冲击性和耐热性的同时，所述组合物在热成型期间显示良好的可成型性。

根据本发明，为了实现这个目的，提供一种待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物，该组合物包括基本上无定形聚乳酸聚合物和结晶聚乳酸聚合物的混合物，其中该无定形聚乳酸聚合物的存在量超过结晶聚乳酸聚合物的50%。

根据发明的另一个方面，提供一种待进行热成型的聚乳酸聚合物片材，

其中所述聚乳酸聚合物片材是由上述待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物形成的，其中基本上无定形聚乳酸聚合物包括L-乳酸和D-乳酸并且二者的比率(L-乳酸(%):D-乳酸(%)))是92：8到8：92，和结晶的聚乳酸聚合物包含L-乳酸和D-乳酸并且二者的比率(L-乳酸(%):D-乳酸(%)))是不小于94：6或不超过6：94，该结晶聚乳酸聚合物的存在量是10到200重量份，基于100重量份无定形聚乳酸聚合物。

通过使用基本上无定形聚乳酸聚合物和结晶聚乳酸聚合物的混合物，该组合物展现结晶聚乳酸聚合物固有的高耐冲击性和耐热性。该无定形聚乳酸聚合物赋予该组合物柔韧性，从而在热成型期间改善可成型性。

优选，在使该聚乳酸聚合物片材进行热成型而获得热成型制品的过程中，确定成型温度来满足下列条件(1)以便该热成型制品具有充分的可成型性和形状保持性(shape retainability)、耐冲击性以及耐热性。有利地，该制品可以用作透明塑料罩、食品包装容器、壳式包装容器等。

(1)当将待进行热成型的该聚乳酸聚合物片材加热时，成型温度满足$0.005 < \Delta Hmf/\Delta Hm < 0.5$的关系，其中$\Delta Hmf$是从该待进行热成型的聚乳酸聚合物片材的玻璃化转变温度到成型温度的温度范围内的熔化热。

附图的简要说明

图1是根据本发明的待进行热成型的聚乳酸聚合物片材的差示扫描量热法图表；

图2(a)是在实施例中制造的食物容器的平面图；图2(b)是图2(a)的侧视图；图2(c)是在实施例中制造的透明塑料罩的平面图；图2(d)是图2(c)的侧视图；图2(e)是在实施例中制造的壳式包装容器的平面图；图2(f)是图2(e)的侧视图。

发明具体化的最佳方式

现在更具体地描述发明。根据本发明，待进行热成型的聚乳酸聚合物组合物包括基本上无定形聚乳酸聚合物(以下称作“树脂A”)和结晶聚乳酸聚合物(以下称作“树脂B”)的混合物，其中树脂A的存在量超过树脂B的50%。形成树脂A和树脂B的聚乳酸聚合物可以是L-乳酸或D-乳酸结构单元的均聚物即聚(L-乳酸)或聚(D-乳酸)，或者可以是包括L-乳酸和D-乳酸二者结构单

元的共聚物即聚(DL-乳酸)，或者是它们的混合物。

聚乳酸聚合物可以通过缩聚、开环聚合或任何其它已知的方法聚合。在缩聚反应中，所需组成的聚乳酸树脂是通过直接使L-乳酸、D-乳酸或它们的混合物通过脱水/缩聚反应而获得的。

在开环聚合反应中，通过在催化剂的存在下同时任选添加聚合调节剂聚合丙交脂来获得聚乳酸聚合物，其中所述丙交脂是乳酸的环状二聚物。存在多种丙交脂(lactide)，即L-丙交脂、D-丙交脂和DL-丙交脂，其中所述L-丙交脂是L-乳酸的二聚物，所述D-丙交脂是D-乳酸的二聚物，所述DL-丙交脂包括L-丙交脂和D-丙交脂。具有所希望组成和结晶度的聚乳酸聚合物是通过混合和聚合那些必需的丙交脂获得的。

如果例如需要较高的耐热性，可以添加少量的共聚物组分。此外使用非脂肪族的二羧酸如对苯二甲酸、或非脂肪族二醇如双酚A的环氧乙烷加成物是可能的。

为了增长分子量，使用少量的增链剂如二异氰酯化合物、环氧化合物或酸酐也是可能的。

该聚乳酸聚合物也可以是乳酸和其它羟基羧酸单元如α-羟基羧酸的共聚物，或是乳酸和脂肪族的二醇类/脂肪族的二羧基酸类的共聚物。上述其它的羟基羧酸单元包括乳酸类的光学异构体(用于L-乳酸的D-乳酸，用于D-乳酸的L-乳酸)，羟基乙酸，3-羟丁酸，4-羟丁酸，2-羟基-正-丁酸，2-羟基-3,3-二甲基丁酸，2-羟基-3-甲基丁酸，2-甲基乳酸，双官能脂肪族的羟基羧酸类如2-羟基己酸，和内酯如己内酯、丁内酯和戊内酯。

可以共聚成聚乳酸聚合物的脂肪族二醇类包括乙二醇、1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇。

脂肪族二羧酸类包括琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸和十二烷二酸。

优选，用于本发明的聚乳酸聚合物具有60000到700000、更优选60000到400000、尤其优选60000到300000的重均分子量。如果重均分子量小于60000，实际的物理性能如机械物理性能和耐热性几乎没有显示。如果大于700000，熔体粘度可能很高以致劣化可成型性。

在树脂A即基本上无定形聚乳酸聚合物中L-乳酸和D-乳酸的比率(%)优选是从92：8到8：92、更优选从91：9到9：91。超出此优选范围，该聚乳酸聚合物易于显出结晶度，从而使待进行热成型的聚乳酸聚合物片材难以热

成型成所希望的形状，所述聚乳酸聚合物片材包括由此获得的待热成型的组合物。

在树脂B即结晶聚乳酸聚合物中的L-乳酸和D-乳酸的比率(%)优选不小于94：6或不超过6：94、更优选不小于94.5：5.5或不超过5.5: 94.5。在该范围之外，该聚乳酸聚合物趋向于无定形。从而其难以赋予获得的聚乳酸聚合物组合物充分的耐冲击性和耐热性。

优选在树脂A和B的混合物中树脂B的存在量为10到200重量份、更优选20到100重量份，基于100重量份树脂A。如果小于10重量份，很难赋予获得的聚乳酸聚合物充分的耐冲击性和耐热性。如果超过200重量份，有时使待进行热成型的聚乳酸聚合物片材难以热成型成所希望的形状，所述聚乳酸聚合物片材包括由此获得的待热成型的聚乳酸聚合物组合物。

除树脂A和B之外，除聚乳酸聚合物之外的脂肪族聚酯可以添加到该聚乳酸聚合物组合物中。优选地，上述除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯的存在量优选为0.1到10重量份、更优选0.5到7重量份，基于100重量份树脂A和B总量。在此范围之内，有可能更进一步的改善该组合物的耐冲击性而不显著地劣化它的透明度和可成型性。如果上述除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯的量小于0.1重量份，不能足够地改善耐冲击性。如果以超过10重量份的量存在，透明度趋向于不足，如果透明度是所必要的。

优选，上述除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯具有不超过0摄氏度的玻璃化转变温度(Tg)和不小于60摄氏度的熔点(Tm)。

如果该Tg值高于0摄氏度，由待热成型的聚乳酸聚合物组合物获得的片材的耐冲击性不会得到足够的改善。此外，因为脂族聚酯形成球粒所以它的透明度可能降低。如果Tm值低于60摄氏度，耐热性可能不足。

除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯可以是通过缩合脂肪族二醇和脂族二羧酸获得的脂族聚酯、通过使环内酯进行开环聚合获得的脂族聚酯、合成的脂族聚酯或在微生物中合成的脂族聚酯。

通过缩合脂肪族二醇和脂族二羧酸获得的脂族聚酯是通过缩合作为脂肪族二醇或多种二醇的以下的一种或多种：乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇等和作为脂族二羧酸或多种二羧酸的以下的一种或多种：琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等获得的。然后通过任选地用例如异氰酸酯化合物增长链获得所希望的聚合物。

通过使环内酯进行开环聚合获得的脂族聚酯典型地是通过聚合作为环状单体或多种单体的ε-己内酯、δ-戊内酯、β-甲基-δ戊内酯等中的一种或多种获得的。

合成的脂族聚酯包括环酐类和环氧乙烷类的共聚物，如琥珀酸酐和环氧乙烷或环氧丙烷的共聚物。

其中在微生物中合成的已知的脂族聚酯是在微生物中合成的脂族聚酯，例如如在乙酰辅酶A的作用下合成的Alcaligenes eutrophus。当此脂族聚酯主要包括聚-β-羟丁酸(聚3HB)时，在工业上有利地是用它与戊酸单元(HV)共聚成聚(3HB-共-3HV)的共聚物，从而改善作为塑料的实用性。HV的共聚比通常是0到40％。也可以将具有较长链的羟基链烷酸酯共聚合。

除聚乳酸聚合物之外的具体的脂族聚酯可以为不小于一种选自下面化合物的物质：聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯(polybutylene succinate adipate)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(polybutylene adipate terephthalate)、聚己酸内酯、聚羟基乙酸、聚酯碳酸酯、聚羟基丁酸酯和聚羟基戊酸酯的共聚物、以及聚羟基丁酸酯和聚羟基己酸酯的共聚物。

根据本发明，可以通过共混或挤出/造粒来制造聚乳酸聚合物组合物。

如果通过共混制造，充分地干燥形成聚乳酸聚合物组合物的树脂A和B、任选的作为耐冲击改性剂的除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯和无机粒子，然后在掺混机中共混以便形成作为本发明组合物的丸粒。

如果通过挤出/造粒制造组合物，充分地干燥形成待热成形的聚乳酸聚合物组合物的树脂A和B、任选的作为耐冲击改性剂的除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯和无机粒子，然后供给挤出机。应该考虑到待热成型的聚乳酸聚合物组合物的熔点随L-乳酸和D-乳酸的比率、和除聚乳酸聚合物之外的脂族聚酯的混合比率和熔点变化的事实来决定熔融挤出温度。事实上，熔融挤出温度优选是100到250摄氏度。然后，该混合物以线料的形式挤出，并通过线料切粒机切成丸粒。由此获得所希望的待热成型的聚乳酸聚合物组合物。

对于上述两个方法，为了均匀地混合组分后者是优选的，但是必须小心操作以便不使分子量由于分解而减少。

为了改善各种各样的物理性能，可以向待热成型的聚乳酸聚合物组合物中加入热稳定剂、光稳定剂、吸光剂、增塑剂、无机填料、着色剂、颜

料等。

待热成型的聚乳酸聚合物片材可以由聚乳酸聚合物组合物通过任何普通方法如挤出或流延产生。但是为了较高的生产效率，挤出是优选的。任选地，该聚乳酸聚合物组合物可以用作层压物的外层或中间层，其中层压物中的其它层是由其它可生物降解的树脂组合物形成的以便使该层压物具有适印性或热封性能(heat sealability)。

由其它的可生物降解的树脂组合物形成的层的厚度总和应该在不劣化所获得的层压物的可成型性的范围之内。具体地说，该厚度优选不超过该层压物厚度的30%、更优选不超过该层压物厚度的20%。如果这个值大于30%，该层压物的热成型性可能劣化。

现在具体地说明如何由待热成型的聚乳酸聚合物组合物通过挤出来生产待热成型的聚乳酸聚合物片材。

将待热成型的聚乳酸聚合物组合物充分干燥以除去水份，在挤出机中融化，然后自模头中挤出。熔融挤出温度应该考虑到待热成型的聚乳酸聚合物的熔点随L-乳酸和D-乳酸的比率、和脂族聚酯的熔点和混合比率而变化的事实来决定。具体地说，熔融挤出温度优选是100到250摄氏度。

如果为了改善适印性和热封性能而将该组合物层压在其它的可生物降解的树脂组合物层上，可以使用两个或更多的多料道(multimanifolds)或供料头层压和从缝口模头中以两个或更多层熔融片材的形式挤出。相应层的厚度可以通过使用固定量的进料装置如齿轮泵调整聚合物的流速来调节。

然后，将从模头中挤出的单层或多层熔融片材在转筒式冷却机(rotary cooling drum)上迅速冷却到低于它的玻璃化转变温度的温度以便获得基本上无定形的、无取向的待热成型的聚乳酸聚合物片材。为了改善待热成型的聚乳酸聚合物片材的平滑和厚度的均匀性，优选使聚合物片材通过例如静电施加法(electrostatic application method)或液体涂覆法使它与转筒式冷却机尽可能接近地紧密接触。

然而由此获得的聚乳酸聚合物片材仍然没有充分的耐冲击性和耐热性。当将该片材热成型成热成型制品时，有可能通过使在待热成型的聚乳酸聚合物片材中的树脂B结晶来将耐冲击性和耐热性增加到足够程度。但是通过以下方法在热成型片材以前提高耐冲击性和耐热性也是可能的，即通过例如加热然后逐渐地冷却该片材从而使聚乳酸聚合物片材中的树脂B结

晶，或者单轴地或双轴地拉伸该片材以使片材中的树脂B结晶。在这种情况下，该片材保持高的耐冲击性和耐热性，即使在已经热成型变成热成型制品之后也是如此。

表面取向(ΔP)可以用作双轴取向的待热成型的聚乳酸聚合物片材的取向指数。该ΔP值优选是$3.0x10^{-3}$到$30x10^{-3}$、更优选$3.0x10^{-3}$到$15x10^{-3}$。如果这个值小于$3.0x10^{-3}$，耐热性和耐冲击性倾向于不足。如果大于$30x10^{-3}$，取向的连续性可能失去或者取向倾向于很大以至劣化热成型性。

为了使ΔP值在上述优选的范围之内，该片材优选在50到100摄氏度以100到10000 %/分钟的速度至少在一个方向上拉伸1.5到5倍。

由此拉伸的待热成型的聚乳酸聚合物片材在将它定型(fix)的同时进行热处理以获得热定型的、拉伸/取向的片材。通过热定型该片材，可预防该片材的熔垂(sagging)。也能改善该片材的耐热性。

确定热定型的温度和时间以使在熔化热ΔHm和冷结晶热ΔHc之间的差异即(ΔHm-ΔHc)优选为5到20J/g、更优选是7到20J/g，和{(ΔHm-ΔHc)/ΔHm}值优选不小于为0.85、更优选不小于为0.90。

如果(ΔHm-ΔHc)值小于5J/g，很难使聚乳酸聚合物片材具有足够的耐热性。如果大于20J/g，可能达不到足够的热成型性。

如果该聚乳酸聚合物片材的{(ΔHm-ΔHc)/ΔHm}值小于0.85，很难使该片材具有足够的耐热性。该值的理论上限是1.0。

热定型温度优选不小于该聚乳酸聚合物组合物的玻璃化转变温度(Tg)和不超过它的熔化温度(Tm)、更优选不小于Tg+20摄氏度和不超过Tm减10摄氏度、更进一步优选不小于Tg+40摄氏度和不超过Tm减20摄氏度。

如果热定型温度低于Tg，该片材不会充分地结晶以致它的耐热性倾向于很差。如果这个温度比Tm高，该片材可能在热定型期间破裂。

当将它放置在90摄氏度的环境中30分钟时，用上述方法制造的双轴拉伸的聚乳酸聚合物片材的收缩率在纵向和横向上都优选不超过10％、更优选不超过5％。如果该收缩率超过10％，该片材倾向于在热成型期间进行热收缩。

用上述方法获得的聚乳酸聚合物片材的厚度没有特别的限制，条件是该片材可用于常规热成型。具体地，它的厚度优选是在0.03到2.0mm的范围之内。在这个范围之外，有时可能很难热成型。

用这个方法获得的聚乳酸聚合物片材具有合适的热成型性，而且可以用通用成型机进行热成型。通过用例如红外线加热器、电热板加热器或通过热空气预热片材到热成型温度，然后将它热成型，该片材可以形成透明塑料罩、容器等。

具体的热成型方法包括真空成型法、助压模塞(plug-assisted)成型法、气压成型法、使用阳模和阴模的方法、和其中使片材沿着阳模变形然后将阳模展开(expand)的方法。该片材可以根据最终产品的预定用途形成任何希望的形状和大小。

该聚乳酸聚合物片材的热成型温度优选在满足下述要求(1)的范围之内。

(1)当将所述的待进行热成型的该聚乳酸聚合物片材加热时，成型温度满足0.005 <ΔHmf/ΔHm <0.5的关系，其中ΔHmf是从该待进行热成型的聚乳酸聚合物片材的玻璃化转变温度到成型温度的温度范围内的熔化热。

ΔHmf值是在图1的图表中指示ΔHm的峰部分的熔化热，其是当该聚乳酸聚合物片材受热时通过差示扫描量热法获得的。更具体地说，该ΔHmf值是从玻璃化转变温度到成型温度的温度范围内的上述的峰值部分(图1中阴影线部分)的熔化热。

如上所述，ΔHmf/ΔHm值优选在0.005到0.5、更优选0.01到0.3的范围内。在这个范围之内，该片材可以容易地热成型成希望的形状，通过热成型获得的制品具有高的耐热性和耐冲击性。如果ΔHmf /ΔHm值小于0.005，该片材倾向于在热成型期间受到巨大的张力，因此劣化该热成型制品的耐热性。如果ΔHmfΔHm值大于0.5，片材中一半以上的取向结晶部分开始熔化。因此，在改善可成型性的同时，该片材的取向倾向于失去，因而劣化了耐冲击性。

因为ΔHm值是熔化来自树脂B的取向晶体所需的熔化热，所以当该片材进行热成型以使ΔHmf值满足上述条件时，树脂A大概以基本上熔化状态存在于树脂B的基质之中，其中适量的树脂B保持结晶。

因此，如果使用具有与聚乳酸聚合物片材D-乳酸平均量相同的单一结晶的聚乳酸聚合物，它自己的熔点可能下降从而导致不充足的热成型性。

现在说明如何将聚乳酸聚合物片材进行气压成型作为热成型。

通过具有爪的链子夹住它的两端，将聚乳酸聚合物片材引入远红外加热炉来加热该片材，并使该片材保持夹紧，将该片材引入上下模具之间。

然后，闭合模具以模压片材。将通过模压该片材形成的制品从模具中取出，然后松开夹盘。因为在使用夹盘给它施加张力的同时将该聚乳酸聚合物片材进行热成型，因此不仅可以抑制聚乳酸聚合物片材在宽度方向上的收缩而且可以抑制聚乳酸聚合物片材在流向上的收缩以使收缩不对片材产生实质的影响。

因为聚乳酸聚合物片材包括含有聚乳酸聚合物的层，所以它对人类是安全的，可以将它用作如与食物直接接触的容器。

在上述任意步骤中产生的任何多余材料可以作为聚乳酸聚合物组合物的部分进行再循环。

根据本发明，该热成型制品可用作如广泛用来展现各种各样商品种类的透明塑料罩、通过弯曲形成的盒式包装、壳式包装容器等。它还可以用作用于上述的食物例如在便利商店中使用的如日常菜、蔬菜、三明治和午餐的包装。

实施例

现在描述发明的实施例和比较实施例。应该明白本发明不局限于这些实施例。评价实施例的下列项目。

[评价项目]

(1)重均分子量

使用由Tosoh公司制造的凝胶渗透色谱仪HLC－8120GPC，在下列条件下建立标准聚苯乙烯的校准曲线来测量重均分子量。

使用的柱：由Shimadzu公司制造的Shim-Pack系列(GPC-801C，GPC-04C，GPC-806C，GPC-8025C和GPC-800CP)

溶剂:氯仿

样品溶液的浓度：0.2 wt/vol%

注射样品溶液的数量：200微升

溶剂的流量：1.0毫升/分钟

泵、柱和检测器的温度：40摄氏度

(2)片材的厚度

就片材的厚度而言，计算使用由Teclock制造的直读式厚度计SM-1201在片材的十点处测量的厚度的平均值，以微米计。

(3)耐热性

将通过热成型该片材获得的制品放入保持在60摄氏度的热风炉中30分钟，然后计算体积减小率(%)。

体积减小率(%) = {1-(经过热处理后的成型制品体积/在热处理以前成型制品的体积)} x 100

表2中使用的符号具有下列含义。

○:体积减少率小于3%。

△:体积减少率不超过6%且不少于3%。

×:体积减小率超过6%。

(4)片材的耐冲击性

使用由Toyo Seiki Seisaku-Sho Ltd.制造的hydroshot冲击试验机(型号HTM-1)，23℃时，在形状上与枪的撞针相似并且具有半英寸直径的部件以3米/秒的速度与片材碰撞以计算破坏片材所必需的能量。在表2中使用的符号具有下列含义:

○:破坏片材所必需的冲击值不小于20 kg·mm。

△:破坏片材所必需的冲击值不小于10 kg·mm且小于20 kg·mm

×:破坏片材所必需的冲击值小于10kg·mm

(5)成型制品的耐冲击性

通过热成型片材获得的制品用水充满，在封闭它的敞口之后，将它从1米的高度下落到混凝土楼板上。然后检验制品的损伤。

(6)测量片材的玻璃化转变温度(Tg)和熔点(Tm)

根据JIS-K-7121，在10摄氏度/分钟的加热率加热该片材时，通过差示扫描量热法(DSC)测量该片材的玻璃化转变温度(Tg)和熔点(Tm)。

(7)结晶度的测量

根据JIS-K-7121，在以10摄氏度/分钟的加热速率加热该片材时，测量都来源于片材中的聚乳酸酸性树脂的熔化热(ΔHm)和冷结晶热(ΔHc)。根据这些值，如下所示计算聚乳酸聚合物的结晶度:

相对结晶度(%)= (ΔHm - ΔHc) / ΔHm x 100

ΔHm值也是在该片材在120摄氏度进行4小时热处理之后测量的。

(8)ΔHmf(成型温度(forming temperature))的计算

根据通过差示扫描量热法(DSC)获得的随温度而变的吸热和放热图表，

通过将ΔHm值和ΔHmf值转化为预定的成型温度(即从ΔHm和ΔHmf/ΔHm值计算)计算出成型温度。

(9)雾度(haze)的测量

根据JIS K 7105测量雾度。在表2中的符号具有下列含义:

○:雾度不大于10%。

△:雾度为10%以上并且不大于20%。

╳:雾度为20%以上。

(10)成型性

气压成型(气压: 4 kg/cm^2)是通过使用直径100毫米、深30毫米和具有0.3拉伸比的模具(模具温度: 60摄氏度)进行的。观察由此形成的制品的形状,以三级方式评价。

○:良好

△:实际上可用的

╳:不好的

对于加热,使用INFRASTEIN加热器。在成型之后,使用远红外温度计立即测量各个片材的温度。

(11)综合评价

各实施例的片材形成如图2(a)和2(b)所示的食物容器、如图2(c)和2(d)所示的透明塑料罩、和如图2(e)和2(f)所示的盒式包装容器。

在表2中使用的符号具有下列含义:

○:实际上可使用的

△:勉强实际上可用的

╳:实际上不可使用的

【聚乳酸聚合物的生产】

(制备实施例1)

将由Purac Japan (商品名: PURASORB L)制造的100 kgL-丙交脂和添加的15 ppm辛酸锡装入具有搅拌器和加热器的500公升间歇式聚合槽中。在聚合槽中,经过氮置换之后,在100rpm速度搅拌的同时,在185℃聚合L-丙交脂60分钟。将由此获得的熔融产物提供给具有40毫米直径并且在三段中包括真空通风孔的平行双螺旋挤出机(由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)

中，然后在4托通风孔压力下排气的同时，在200℃下以线料的形状挤出该产物。然后将线料造粒。

由此获得的聚乳酸聚合物(以下称作"B1")具有200000的重均分子量，而且它的L-乳酸含量是99.5%。通过DSC法测量的熔点是171℃。

(制备实施例2和3)

将94 kgL-丙交脂(商品名：PURASORB L)和6kg的DL-丙交脂(商品名:Purasorb DL)，两者都是由Purac Japan制造的，与添加的15 ppm辛酸锡装入具有搅拌器和加热器的500公升间歇式聚合槽中。在聚合槽中，经过氮置换后，在100 rpm速度搅拌的同时，在185℃下聚合该混合物60分钟。将由此获得的熔融产物提供给具有40 mm直径并且在三段中包括真空通风孔的平行双螺旋挤出机(由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)中，然后在4托通风孔压力下排气的同时，在200℃下以线料的形状挤出该产物。然后将线料造粒。

由此获得的聚乳酸聚合物(以下称作"B2")具有200000的重均分子量，而且它的L-乳酸含量是97.0%。通过DSC法测量的熔点是168℃。

除了改变L-丙交脂和DL-丙交脂的用量外，用与B2同样的方法制备具有200000重均分子量和94.8%L-乳酸含量的聚乳酸聚合物(以下称为"B3")。通过DSC法测量，它的熔点是165℃。

(制备实施例4和5)

将80 kgL-丙交脂(商品名：PURASORB L)和20kgDL-丙交脂(商品名：PURASORB DL)，两者都是由Purac Japan制造，与添加的15 ppm辛酸锡装入具有搅拌器和加热器的500公升间歇式聚合槽中。在聚合槽中，经过氮置换后，在100 rpm速度搅拌的同时，在185℃下聚合该混合物60分钟。将由此获得的熔融产物提供给具有40 mm直径并且在三段中包括真空通风孔的平行双螺旋挤出机(由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)中，然后在4托通风孔压力下排气的同时，在200℃下以线料的形状挤出该产物。然后将线料造粒。

由此获得的聚乳酸聚合物(以下称作"A1")具有200000的重均分子量，而且它的L-乳酸含量是89.7%。

除了改变L-丙交脂和DL-丙交脂的用量外，用与A1同样的方法制备具有200000重均分子量和79.6%L-乳酸含量的聚乳酸聚合物(以下称为"A2")。通

过DSC法测量，A1不具有结晶熔点，A2也不具有结晶熔点，这是指它们两个都是无定形的。

(制备实施例6)

将85 kgL-丙交脂(商品名：PURASORB L)和15kgDL-丙交脂(商品名：PURASORB DL)，两者都是由Purac Japan制造，与添加的15 ppm辛酸锡装入具有搅拌器和加热器的500公升间歇式聚合槽中。在聚合槽中，经过氮置换后，在100 rpm速度搅拌的同时，在185℃下聚合该混合物60分钟。将由此获得的熔融产物提供给具有40 mm直径并且在三段中包括真空通风孔的平行双螺旋挤出机(由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)中，然后在4托通风孔压力下排气的同时，在200℃下以线料的形状挤出该产物。然后将线料造粒。

由此获得的聚乳酸聚合物(以下称作"C")具有200000的重均分子量，而且它的L-乳酸含量是92.6%。通过DSC法测量，该晶体熔点是131℃。

在表1中示出在相应的制备实施例中制造的聚乳酸聚合物的数据。

表 1

聚乳酸聚合物		D-乳酸的比率(%)	L-乳酸的比率(%)	重均分子量	玻璃化转变温度	熔点(℃)	结晶度	ΔHm (*1) (J/g)
树脂A	A1	10.3	89.7	200,000	53	-	无定形	0
	A2	20.4	79.6	200,000	52	-	无定形	0
树脂B	B1	0.5	99.5	200,000	56	178	高结晶度	50
	B2	2.0	98.0	200,000	56	162	高结晶度	42
	B3	5.2	94.8	200,000	56	145	中结晶度	35
其它	C	7.4	92.6	200,000	53	131	低结晶度	13

*1: 此处，ΔHm 是在由各自制备实施例中获得的丸粒在 120℃进行热处理 4 小时之后的值。

(本发明的实施例 1-5 和比较实施例 1- 4)

如表 2 所示将树脂 A 和 B 充分地干燥，然后以表 2 所示的比例混合在一起。以 100 重量份的树脂 A 和 B 的总量为基准加入 0.1 重量份的具有 1.4 微米平均粒子直径的干燥的粒状二氧化硅(商品名: Silysia 100，由 Fuji Silysia Chemical, Ltd.制造的)，然后用具有 25mm 直径的平行双螺旋挤出机以线料的形状挤出该混合物。然后水冷却该线料并用造粒机把它切成 2 毫米长的聚乳酸聚合物组合物丸粒。由此获得的丸粒在 120℃下进行 4 小时的老化。然后，通过 DSC 法测量各实施例的熔化晶体所必需的熔化热 ΔHm。结果如表 2 所示。

充分地干燥获得的丸粒，然后在 210℃用具有 75 mm 直径的平行挤出机通过衣架式口模以片材的形状挤出。将由此共挤出的片材用保持在约 43℃的定型辊(casting roll)迅速地冷却以便获得未拉伸的片材。使用由 Mitsubishi Heavy Industries， Ltd.制造的薄膜张布架(film tenter)，在与热水循环辊保持接触的同时，用红外线加热器将这个片材加热到 75℃，然后在以不同圆周速度旋转的辊之间纵向拉伸 2.0 倍。然后在用夹子固定的同时将该片材导入张布架，将它在与该片材送料方向的横向的方向上于 75℃拉伸 2.8 倍。然后在施加张力的同时，该由此拉伸的片材在 135℃进行热处理 30 秒。如此获得具有 300 微米厚度的片材。当将它放入 90℃的烘箱中 30 分钟时，由此获得的片材在纵向和横向上的收缩率都不超过 5 %。因此该片材显示良好的高温尺寸稳定性。获得的片材的 ΔHm、ΔHc、Tg 和 Tm 值用 DSC 法测量。

将获得的片材预热到 145℃，然后在测量直径为 100 mm、深 30 毫米和具有 0.3 拉伸比的模具(模具温度: 60℃)中进行气压成型(气压: 4 kg / cm^2)。

在上述各个步骤期间测量和评价各个参数。结果如表 2 所示。

表 2

			本发明的实施例					比较实施例			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
聚乳酸聚合物	树脂A		A1	A1	A1	A1	A2	A1	A1	A1	A1
		(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	0	0
		D%	10.3	10.3	10.3	10.3	20.4	10.3	10.3	10.3	10.3
	树脂B		B1	B1	B1	B3	B3	B1	B1	B3	
		(重量份)	100	50	30	20	200	200	10	100	
		D%	0.5	0.5	0.5	5.2	5.2	0.5	0.5	5.2	
	其它树脂										C
		(重量份)									100
		D%									7.4
组合物	平均 D%		5.4	7.0	8.0	9.5	10.3	3.8	9.4	5.2	7.4
	Tg (℃)		56	56	55	53	53	56	53	56	53
	Tm (℃)		177	176	176	144	145	178	176	145	131
	ΔHm(*1) (J/g)		25	17	12	6	23	33	5	35	13
片材	拉伸热定型温度(℃)		135	135	120	120	135	135	90	135	120
	厚度 (mm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	雾度		○	○	○	○	○	○	○		○
	耐冲击性		○	○	○	△	△	○	×	○	△
	Tg (℃)		56	56	55	53	53	56	53	56	53
	Tm (℃)		177	177	177	145	145	178	177	145	131
	ΔHm	(J/g)	23	15	11	5	22	11	4	45	13
	ΔHc	(J/g)	2.5	1.0	0.5	0.2	1.0	2.0	0.8	2.0	1.4
	ΔHm-ΔHc		20	14	10	5	20	29	3	43	12
	ΔHm-ΔHc/ΔHm		0.9	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.8	0.95	0.9
	成型过程中片材的温度 (℃)		145	145	145	120	120	145	120	130	110
	ΔHmf/ΔHm		0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3

热成型制品	应用的空气压力 (kg/cm^2)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
	可成型性		△	△	○	○	△	×	×	×	○
	透明性		○	○	○	○	○	-	○	-	○
	耐冲击性		○	○	○	△	○	-	×	-	△
	耐热性		○	○	△	△	○	-	×	-	×
	综合评价	透明塑料罩	○	○	○	△	△	×	×	×	×
		食物容器	△	○	○	△	△	×	×	×	×
		壳式包装容器	△	○	○	△	△	×	×	×	×

*1：此处，ΔHm 是在 120℃经过热处理 4 小时后的值。

工业应用

因为根据本发明的待热成型的聚乳酸聚合物组合物包括基本上无定形聚乳酸聚合物和结晶聚乳酸聚合物的混合物，因此它展现结晶聚乳酸聚合物固有的耐冲击性和耐热性。同时，该组合物具有可归因于无定形聚乳酸聚合物的柔韧性。

根据本发明，由聚乳酸聚合物组合物获得的待热成型的片材和通过热成型该片材所获得的制品在耐冲击性、耐热性和透明度上优异。

根据本发明，该热成型制品可以用作不同的终端产品如透明塑料罩、食物容器和壳式包装容器。

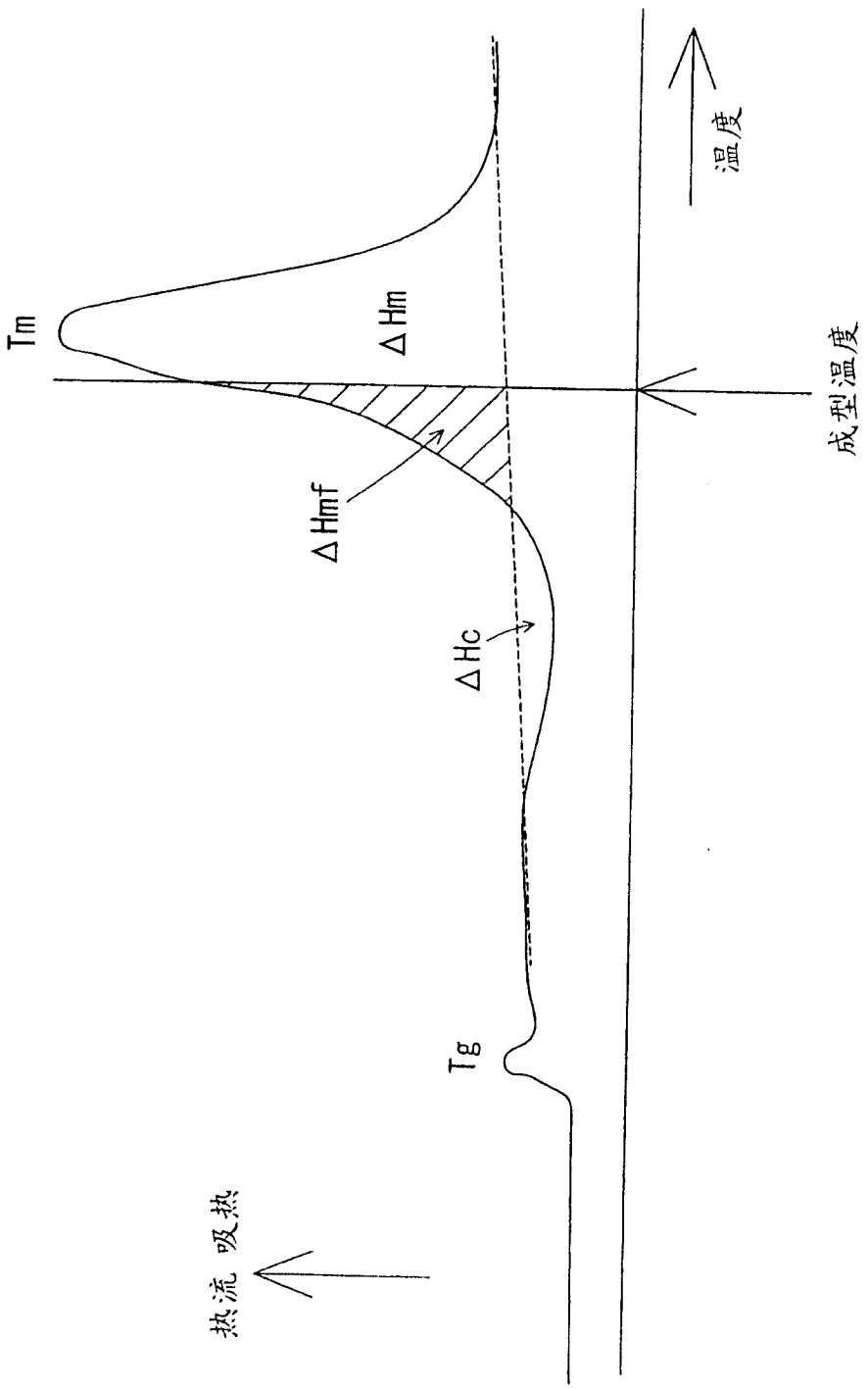
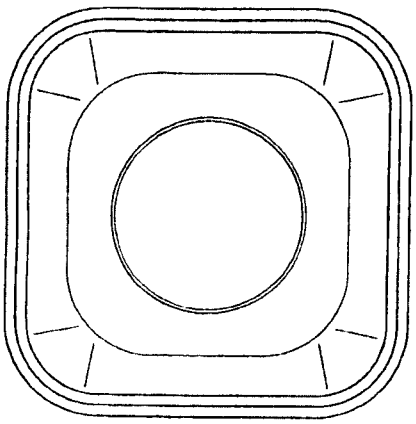
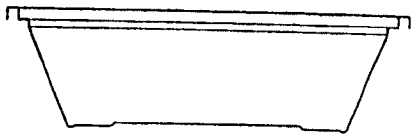


图 1

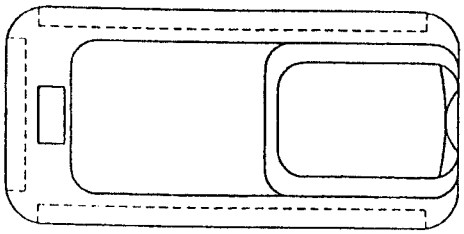
2（a）



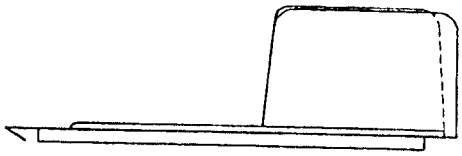
2（b）



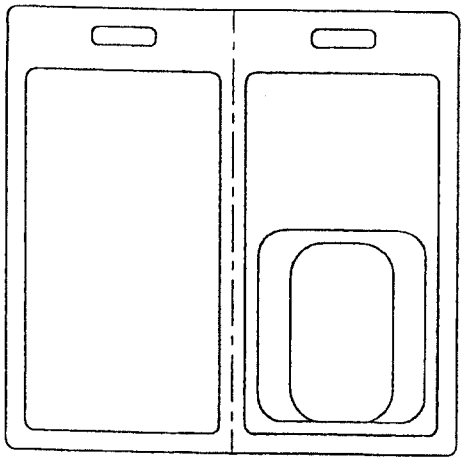
2（c）



2（d）



2（e）



2（f）

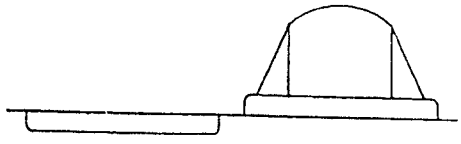


图 2