



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102361937 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 22

(21) 申请号 201180001493. 5

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2011. 03. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 67/04 (2006. 01)

2010-078561 2010. 03. 30 JP

B29C 47/88 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08J 5/18 (2006. 01)

2011. 09. 20

C08K 5/523 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08L 23/26 (2006. 01)

PCT/JP2011/057321 2011. 03. 25

C08L 27/18 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C08L 101/16 (2006. 01)

W02011/122464 JA 2011. 10. 06

B29K 23/00 (2006. 01)

(71) 申请人 日东电工株式会社

B29K 27/18 (2006. 01)

地址 日本大阪府

B29L 7/00 (2006. 01)

(72) 发明人 石黑繁树 千田洋毅

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

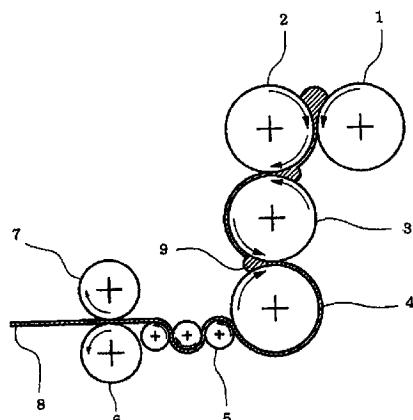
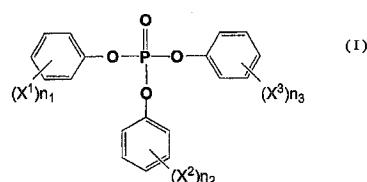
务所（普通合伙） 11277

(54) 发明名称

阻燃性聚乳酸系薄膜或薄片及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及薄膜或薄片以及通过熔融成膜法制造该薄膜或薄片的方法，该薄膜或薄片由树脂组合物形成，该树脂组合物含有：聚乳酸（A），包含酸性官能团、其酸值为 10 ~ 70mg KOH/g 且重均分子量为 10000 ~ 80000 的酸性官能团改性烯烃系聚合物（B），四氟乙烯系聚合物（C），以及包含下述通式（I）所示化合物的芳香族磷酸酯系阻燃剂（D），芳香族磷酸酯系阻燃剂（D）的含量相对于 100 重量份聚乳酸（A）为 15 ~ 55 重量份。式中的各符号如说明书中所述。



1. 一种薄膜或薄片，其由树脂组合物形成，该树脂组合物含有：

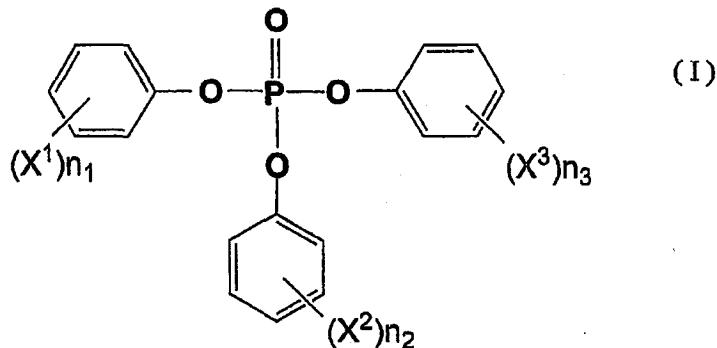
聚乳酸 (A)，

包含酸性官能团、其酸值为 $10 \sim 70 \text{mg KOH/g}$ 且重均分子量为 $10000 \sim 80000$ 的酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)，

四氟乙烯系聚合物 (C)，以及

包含下述通式 (I) 所示化合物的芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D)，

该芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 $15 \sim 55$ 重量份，
[化学式 1]



式中的 n_1 个 X^1 、 n_2 个 X^2 和 n_3 个 X^3 各自独立地表示碳数 $1 \sim 14$ 的烷基、碳数 $6 \sim 18$ 的芳基、碳数 $1 \sim 8$ 的氧烷基或碳数 $6 \sim 18$ 的氧芳基， n_1 、 n_2 和 n_3 各自独立地表示 $0 \sim 4$ 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的薄膜或薄片，其中，酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 所含有的酸性官能团为羧酸酐基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜或薄片，其中，四氟乙烯系聚合物 (C) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 $0.5 \sim 15.0$ 重量份。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的薄膜或薄片，其中，酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 $0.1 \sim 10.0$ 重量份。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的薄膜或薄片，其中，树脂组合物进一步含有结晶促进剂 (E)，

该结晶促进剂 (E) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 $0.1 \sim 5.0$ 重量份。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，根据 JISC3005 的加热变形试验方法，在 120°C 的温度气氛下施加 30 分钟的 10N 负荷时的变形率为 40% 以下，由下述式 (1) 求出的相对结晶率为 50% 以上，

$$\text{相对结晶率} (\%) = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100 \quad (1)$$

式中， ΔH_c 是成膜后的薄膜或薄片在升温过程中的伴随结晶化的放热峰的热量， ΔH_m 表示伴随熔解的热量。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，厚度为 $100 \mu\text{m}$ 时的阻燃性满足 UL94 VTM-0 标准。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，拉伸断裂伸长率为 100% 以上，10% 伸长时的应力残留率为 40% 以下。

9. 一种薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，该方法是包括通过熔融成膜法将树脂组

合物成膜的、权利要求 1～8 的任一项所述的薄膜或薄片的制造方法，

其中，熔融成膜时的树脂组合物的温度为：从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度 (Tm)-5℃之间的温度，或者，

熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)-25℃的温度到结晶温度 (Tc)+10℃之间的温度下的结晶促进工序之后被冷却固化。

10. 根据权利要求 9 所述的薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，

熔融成膜时的该树脂组合物的温度为：从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度 (Tm)-5℃之间的温度，而且，

熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)-25℃的温度到结晶温度 (Tc)+10℃之间的温度下的结晶促进工序之后被冷却固化。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的薄膜或薄片的制造方法，其中，熔融成膜法是使熔融状态的树脂组合物通过 2 根金属辊之间的空隙而成膜为所需厚度的方法。

12. 根据权利要求 9～11 的任一项所述的薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，结晶促进工序使用金属辊进行。

阻燃性聚乳酸系薄膜或薄片及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具备阻燃性、耐热性、辊滑动性，并且柔软性优异的阻燃性聚乳酸系薄膜或薄片。

背景技术

[0002] 聚乳酸树脂由于是生物质聚合物，因此，在石油枯竭问题、二氧化碳减排问题等的背景下，近年来受到关注。

[0003] 然而，聚乳酸由于其自身容易燃烧，因此难以用于电气和电子用途等需要阻燃性的部件。另外，聚乳酸由于结晶速度慢、用通常的成膜手段基本不结晶，因此，例如由含有聚乳酸的树脂组合物形成的薄膜具有在作为聚乳酸的玻璃化转变温度的约60℃以上的温度下发生热变形、无法保持薄膜形状这样的耐热性问题。

[0004] 另外，聚乳酸在家电产品的壳体部件、汽车的成型部件等中使用时，在这些用途中，有时要求阻燃性。而且，为了减少环境负荷，要求无卤素。

[0005] 作为赋予聚乳酸树脂以所需阻燃性和耐热性的方法，研究了以下的方法等。

[0006] 例如，提出了如下方法：通过在聚乳酸树脂与聚碳酸酯树脂等耐热性高分子的混合物中添加磷系、氮系的阻燃剂，从而赋予阻燃性和耐热性（专利文献1和2）。另外，提出了如下方法：通过在注射成型过程中或成型后在特定的温度下对在聚乳酸树脂与非结晶性树脂或低结晶性树脂的混合物中添加阻燃剂而得到的树脂组合物进行热处理，使得聚乳酸树脂高度结晶，从而赋予阻燃性和耐热性（专利文献3）。

[0007] 另外，作为对聚乳酸有效的阻燃剂，提出了如不会有助于聚乳酸水解的阻燃剂。例如，提出了如下方法：添加表面被疏水性无机氧化物被覆的、含磷和氮的阻燃剂（专利文献4）；将耐水解性良好的芳香族缩合磷酸酯作为阻燃剂添加（专利文献5）等。

[0008] 然而，所有方法在应用于薄膜或薄片时，均没有获得针对阻燃性和耐热性的问题而言充分的效果。尤其，迄今为止很少提出能够适合于厚度薄于200μm的聚乳酸系薄膜或薄片的阻燃方法，基本上没有提出关于提供在此基础上进一步赋予柔软性的薄膜、薄片的方法。

[0009] 一般，薄膜或薄片的厚度越薄，越难以满足阻燃标准（例如UL-94VTM标准等）。因此，需要配混更大量的阻燃剂，但由于阻燃剂对于聚乳酸树脂来说是异物，因此具有阻燃剂会成为使聚乳酸树脂的机械特性降低的主要原因的问题。

[0010] 例如，聚磷酸铵、聚磷酸三聚氰胺等阻燃剂虽然具有高的聚乳酸阻燃效果，但其粒径即使小也有5μm左右，对薄膜物性产生很大影响。另一方面，作为阻燃剂的金属水合物虽然也有粒径1μm以下的物质，但为了赋予阻燃性需要大量地配混。另外，即使是表面处理过的金属水合物，也无法避免水分的吸附，因此，具有成为聚乳酸水解的主要原因的问题。

[0011] 进而，在使用金属辊将含有聚乳酸的树脂组合物熔融成膜为薄膜或薄片时，该树脂组合物的辊剥离性不良，因此还具有树脂组合物粘合在金属辊上而难以形成薄膜或薄片

的问题。

- [0012] 现有技术文献
- [0013] 专利文献
- [0014] 专利文献 1 :日本特开 2006-182994 号公报
- [0015] 专利文献 2 :日本特开 2008-303320 号公报
- [0016] 专利文献 3 :日本特开 2007-308660 号公报
- [0017] 专利文献 4 :日本特开 2007-231184 号公报
- [0018] 专利文献 5 :日本特开 2005-89546 号公报

发明内容

- [0019] 发明要解决的问题

[0020] 本发明所要解决的问题在于，提供通过维持高结晶性而具有优异的耐热性、且还具有柔软性的阻燃性聚乳酸系薄膜或薄片以及所述薄膜或薄片的制造方法。

- [0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人等针对上述问题进行了深入研究，结果发现，通过使用在熔融混炼聚乳酸的温度范围内熔融的特定的芳香族磷酸酯系阻燃剂，从而赋予了柔软性，通过进一步配混四氟乙烯系聚合物来提高聚乳酸的结晶性，可得到具有耐热性、阻燃性和柔软性的薄膜或薄片，从而完成了本发明。

- [0023] 即，本发明如下所述。

- [0024] [1] 一种薄膜或薄片，其由树脂组合物形成，该组合物含有：

- [0025] 聚乳酸 (A)，

[0026] 包含酸性官能团、其酸值为 10 ~ 70mg KOH/g 且重均分子量为 10000 ~ 80000 的酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)，

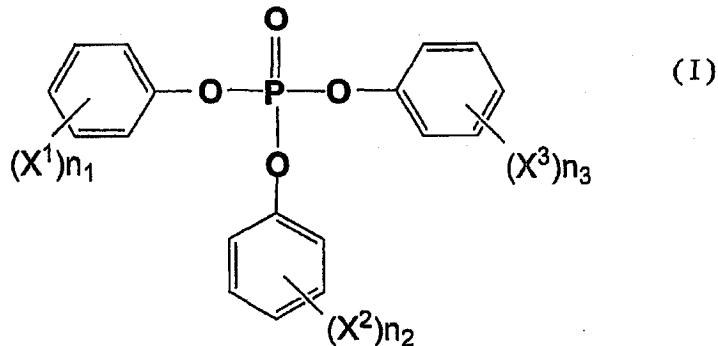
- [0027] 四氟乙烯系聚合物 (C)，以及

- [0028] 包含下述通式 (I) 所示的化合物的芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D)，

[0029] 该芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 15 ~ 55 重量份，

- [0030] [化学式 1]

- [0031]



[0032] 式中的 n_1 个 X^1 、 n_2 个 X^2 和 n_3 个 X^3 各自独立地表示碳数 1 ~ 14 的烷基、碳数 6 ~ 18 的芳基、碳数 1 ~ 8 的氧烷基或碳数 6 ~ 18 的氧芳基， n_1 、 n_2 和 n_3 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。

[0033] [2] 根据上述第 [1] 项所述的薄膜或薄片，其中，酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 所含有的酸性官能团为羧酸酐基。

[0034] [3] 根据上述第 [1] 或 [2] 项所述的薄膜或薄片，其中，四氟乙烯系聚合物 (C) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 0.5 ~ 15.0 重量份。

[0035] [4] 根据上述第 [1] ~ [3] 项的任一项所述的薄膜或薄片，其中，酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 0.1 ~ 10.0 重量份。

[0036] [5] 根据上述第 [1] ~ [4] 项的任一项所述的薄膜或薄片，其中，树脂组合物进一步含有结晶促进剂 (E)，

[0037] 该结晶促进剂 (E) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 为 0.1 ~ 5.0 重量份。

[0038] [6] 根据上述第 [1] ~ [5] 项的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，根据 JIS C3005 的加热变形试验方法，在 120°C 的温度气氛下施加 30 分钟的 10N 负荷时的变形率为 40% 以下，

[0039] 由下述式 (1) 求出的相对结晶率为 50% 以上，

[0040] 相对结晶率 (%) = $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$ (1)

[0041] 式中， ΔH_c 为成膜后的薄膜或薄片在升温过程中的伴随结晶化的放热峰的热量， ΔH_m 表示伴随熔解的热量。

[0042] [7] 根据上述第 [1] ~ [6] 项的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，厚度为 100 μm 时的阻燃性满足 UL94 VTM-0 标准。

[0043] [8] 根据上述第 [1] ~ [7] 项的任一项所述的薄膜或薄片，其特征在于，拉伸断裂伸长率为 100% 以上，10% 伸长时的应力残留率为 40% 以下。

[0044] [9] 一种薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，该方法是包括通过熔融成膜法将树脂组合物成膜的、上述第 [1] ~ [8] 项的任一项所述的薄膜或薄片的制造方法，

[0045] 其中，熔融成膜时的树脂组合物的温度为：从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (T_c) +15°C 的温度到升温过程中的熔解温度 (T_m) -5°C 之间的温度，或者，

[0046] 熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (T_c) -25°C 的温度到结晶温度 (T_c) +10°C 之间的温度下的结晶促进工序之后被冷却固化。

[0047] [10] 根据上述第 [9] 项所述的薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，

[0048] 熔融成膜时的该树脂组合物的温度为：从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (T_c) +15°C 的温度到升温过程中的熔解温度 (T_m) -5°C 之间的温度，而且，

[0049] 熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (T_c) -25°C 的温度到结晶温度 (T_c) +10°C 之间的温度下的结晶促进工序之后被冷却固化。

[0050] [11] 根据上述第 [9] 或 [10] 项所述的薄膜或薄片的制造方法，其中，熔融成膜法是使熔融状态的树脂组合物通过 2 根金属辊之间的空隙而成膜为所需厚度的方法。

[0051] [12] 根据上述第 [9] ~ [11] 项的任一项所述的薄膜或薄片的制造方法，其特征在于，结晶促进工序使用金属辊进行。

[0052] 发明的效果

[0053] 根据本发明，可以提供在具有辊滑动性且维持优异的阻燃性和耐热性的同时被赋予柔軟性的聚乳酸系薄膜或薄片。

附图说明

- [0054] 图 1 为压延成膜机的示意图。
- [0055] 图 2 为抛光 (polishing) 成膜机的示意图。
- [0056] 附图标记说明
- [0057] 1 第 1 辊
- [0058] 2 第 2 辊
- [0059] 3 第 3 辊
- [0060] 4 第 4 辊
- [0061] 5 导出辊 (take-off roll)
- [0062] 6 冷却辊
- [0063] 7 冷却辊
- [0064] 8 树脂组合物
- [0065] 9 堆积胶 (树脂存胶)
- [0066] 10 挤出机前端部

具体实施方式

[0067] 以下详细说明本发明。

[0068] 本发明的薄膜或薄片由含有聚乳酸 (A)、酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)、四氟乙烯系聚合物 (C) 和芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的树脂组合物形成。本发明的薄膜或薄片包括透明、半透明以及不透明的。

[0069] 对本发明的薄膜或薄片的厚度没有特别限制，通常为 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，优选为 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ ，更优选为 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

[聚乳酸 (A)]

[0071] 作为聚乳酸的原料单体的乳酸由于具有不对称碳原子而存在光学异构体的 L 型和 D 型。本发明中使用的聚乳酸 (A) 是以 L 型的乳酸为主要成分的聚合物。制造时作为杂质混入的 D 型乳酸的含量越少，则形成越高结晶性且高熔点的聚合物，因此，优选尽可能使用 L 型纯度高的乳酸，更优选使用 L 型纯度为 95% 以上的乳酸。另外，本发明中使用的聚乳酸 (A) 可以含有除了乳酸以外的其他共聚成分。作为其他单体单元，可列举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、庚二醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、甘油、季戊四醇、双酚 A、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等二醇化合物；草酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、蔡二羧酸、双（对羧基苯基）甲烷、葱二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-四丁基𬭸等二羧酸；羟基乙酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基苯甲酸等羟基羧酸；己内酯、戊内酯、丙内酯、十一烷酸内酯、1,5-二氧杂环庚烷-2-酮（6-羟基-4-氧杂己酸 1,6-内酯）等内酯类。这种其他共聚成分相对于总单体成分优选为 $0 \sim 30$ 摩尔%，更优选为 $0 \sim 10$ 摩尔%。

[0072] 聚乳酸 (A) 的重均分子量例如为 1 万～40 万，优选为 5 万～30 万，进一步优选为 8 万～15 万。另外，聚乳酸 (A) 在 190°C 、负荷 21.2N 下的熔体流动速率 [JIS K-7210 (试验条件 4)] 例如为 $0.1 \sim 50\text{g}/10\text{分钟}$ ，优选为 $0.2 \sim 20\text{g}/10\text{分钟}$ ，进一步优选为 $0.5 \sim$

10g/10分钟,特别优选为1~7g/10分钟。上述熔体流动速率的值过高时,有可能成膜得到的薄膜或薄片的机械特性、耐热性较差。另外,上述熔体流动速率的值过低时,有可能成膜时的载荷变得过高。

[0073] 此外,在本发明中,“重均分子量”是指用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量(聚苯乙烯换算)。GPC的测定条件如下所述。

[0074] 柱:TSKgel SuperHZM-H/HZ2000/HZ1000

[0075] 柱尺寸:内径4.6mm×150mm

[0076] 洗脱液:氯仿

[0077] 流量:0.3ml/min

[0078] 检测器:RI

[0079] 柱温度:40°C

[0080] 注入量:10μl

[0081] 对聚乳酸的制造方法没有特别限制,作为代表性制造方法,可列举出丙交酯法、直接聚合法等。丙交酯法是如下方法:将乳酸加热脱水缩合而形成低分子量的聚乳酸,将其在减压下加热分解,从而得到作为乳酸的环状二聚体的丙交酯,在辛酸锡(II)等金属盐催化剂存在下对该丙交酯进行开环聚合,从而得到高分子量的聚乳酸。另外,直接聚合法是如下方法:将乳酸在二苯醚等溶剂中在减压下加热,在为了抑制水解而除去水分的同时使之聚合,从而直接得到聚乳酸。

[0082] 作为聚乳酸(A),可以使用市售产品。作为市售产品,可列举出商品名“レイシアH-400”、“レイシアH-100”(以上为三井化学公司制造)、商品名“テラマツクTP-4000”、“テラマツクTE-4000,”(以上为ユニチカ公司制造)等。当然,作为聚乳酸(A),可以使用通过公知或惯用的聚合方法(例如乳液聚合法、溶液聚合法等)制造的聚乳酸。

[0083] [酸性官能团改性烯烃系聚合物(B)]

[0084] 在本发明的薄膜或薄片的制造中,例如,需要通过压延成膜机等使含聚乳酸(A)的树脂组合物形成熔融状态,并使其通过金属辊之间的空隙来进行成膜,因此,所述树脂组合物必须能够容易地从金属辊表面剥离。本发明的薄膜或薄片所含有的酸性官能团改性烯烃系聚合物(B)具有作为赋予含聚乳酸(A)的树脂组合物以所需辊滑动性(即自辊的剥离性)的润滑剂的效果。

[0085] 作为酸性官能团改性烯烃系聚合物(B)的酸性官能团,例如可列举出羧基或其衍生物基团等。羧基的衍生物基团是指由羧基化学衍生而来的基团,例如可列举出羧酸的酸酐基、酯基、酰胺基、酰亚胺基、氰基等。优选为羧酸酐基。

[0086] 酸性官能团改性烯烃系聚合物(B)例如将上述含有“酸性官能团”的不饱和化合物(以下有时简称为含酸性官能团的不饱和化合物)在未改性聚烯烃系聚合物上接枝聚合而得到。

[0087] 作为未改性聚烯烃系聚合物,例如可列举出高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯与α-烯烃的共聚物、丙烯与α-烯烃的共聚物等聚烯烃类的聚合物或它们的低聚物类;乙丙橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、丁基橡胶、丁二烯橡胶、低结晶性乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物、乙烯-乙丙基酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-马来酸

酐共聚物、聚丙烯与乙丙橡胶的共混物等聚烯烃系弹性体类以及它们的两种以上的混合物等。优选为聚丙烯、丙烯与 α -烯烃的共聚物、低密度聚乙烯以及它们的低聚物类，特别优选为聚丙烯、丙烯与 α -烯烃的共聚物以及它们的低聚物类。作为上述“低聚物类”，可列举出通过基于热分解的分子量降低法 (molecular weight degradation) 由对应的聚合物得到的低聚物等。所述低聚物类也可以通过聚合法得到。

[0088] 作为含酸性官能团的不饱和化合物，例如可列举出含羧基的不饱和化合物、含羧基的衍生物基团的不饱和化合物等。作为含羧基的不饱和化合物，例如可列举出马来酸、衣康酸、氯代衣康酸、氯代马来酸、柠康酸、(甲基)丙烯酸等。另外，作为含羧基的衍生物基团的不饱和化合物，例如可列举出马来酸酐、衣康酸酐、氯代衣康酸酐、氯代马来酸酐、柠康酸酐等含羧酸酐基的不饱和化合物；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯等(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酰胺、马来酰亚胺、(甲基)丙烯腈等。优选为含羧基的不饱和化合物、含羧酸酐基的不饱和化合物，更优选为含羧酸酐基的不饱和化合物，进一步优选为马来酸酐。

[0089] 酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 的重均分子量为 10000 ~ 80000 是重要的，优选为 15000 ~ 70000，更优选为 20000 ~ 60000。所述重均分子量低于 10000 时，会成为薄膜或薄片成型后渗出的原因，超过 80000 时，在辊混炼中会与聚乳酸分离。在这里，渗出是指在薄膜或薄片成型后由于时间推移、低分子量成分出来至薄膜或薄片表面的现象。在本发明中，“重均分子量”是指用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的分子量。

[0090] 酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 中的酸性官能团可以键合于烯烃系聚合物的任意位置，对其改性比例没有特别限制，而酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 的酸值通常为 10 ~ 70mg KOH/g，优选为 20 ~ 60mg KOH/g。所述酸值低于 10mg KOH/g 时，无法获得辊滑动性的提高效果，超过 70mg KOH/g 时，会引起在辊上的析出结垢。在这里，在辊上的析出结垢是指：在使用金属辊将树脂组合物熔融成膜时，配混在树脂组合物中的成分或其氧化、分解、化合或劣化得到的产物等附着或堆积于金属辊的表面。此外，在本发明中，“酸值”是指根据 JIS K0070-1992 的中和滴定法测定的值。

[0091] 酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 通过在有机过氧化物的存在下使含酸性官能团的不饱和化合物与未改性聚烯烃系聚合物反应而得到。作为有机过氧化物，可以使用一般在自由基聚合中作为引发剂使用的物质。所述反应可以通过溶液法、熔融法中的任意一种方法来进行。

[0092] 在溶液法中，通过将未改性聚烯烃系聚合物和含酸性官能团的不饱和化合物的混合物与有机过氧化物一起溶解在有机溶剂中、加热，可以得到酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)。反应温度优选为 110 ~ 170℃ 左右。

[0093] 在熔融法中，将未改性聚烯烃系聚合物和含酸性官能团的不饱和化合物的混合物与有机过氧化物混合，进行熔融混合来使之反应，可以得到酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)。熔融混合可以用挤出机、布雷本登混合机 (Brabender mixer)、捏合机、班伯里密炼机等各种混合机进行，混炼温度通常为未改性聚烯烃系聚合物的熔点 ~ 300℃ 的温度范围。

[0094] 酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 优选为马来酸酐基改性聚丙烯。作为所述酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)，也可以使用市售产品，例如可列举出三洋化成工业株式会社制造的“ユーメツクス (注册商标) 1010”(马来酸酐基改性聚丙烯，酸值 : 52mg KOH/g，重

均分子量 :32000, 改性比例 :10 重量%)、“ユーメツクス (注册商标)1001”(马来酸酐基改性聚丙烯, 酸值 :26mg KOH/g, 重均分子量 :49000, 改性比例 :5 重量%)、“ユーメツクス (注册商标)2000”(马来酸酐基改性聚乙烯, 酸值 :30mg KOH/g, 重均分子量 :20000, 改性比例 :5 重量%) 等。

[0095] 对酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B) 的含量没有特别限制, 相对于 100 重量份聚乳酸 (A), 通常为 0.1 ~ 10.0 重量份, 从不会在辊上析出结垢的辊滑动性效果的持续性和维持生物质度的观点考虑, 优选为 0.1 ~ 5.0 重量份, 特别优选为 0.3 ~ 3.0 重量份。所述含量低于 0.1 重量份时, 难以获得辊滑动性提高效果, 超过 10.0 重量份时, 无法获得与添加量相应的效果, 另外, 生物质度的降低会成为问题。在这里, 生物质度是指所使用的生物质的干燥重量相对于薄膜或薄片的干燥重量的比例。另外, 生物质是可再生的生物来源的有机性资源, 排除化石资源。

[0096] [四氟乙烯系聚合物 (C)]

[0097] 本发明的薄膜或薄片所含有的四氟乙烯系聚合物 (C) 使含聚乳酸 (A) 的树脂组合物的熔体张力提高, 使得可以在熔融成膜过程的流场中取向结晶, 从而能够促进聚乳酸 (A) 结晶。另外, 由于四氟乙烯系聚合物 (C) 具备作为聚乳酸 (A) 的结晶成核剂的效果, 因此, 通过将刚成膜后的树脂组合物的温度设定在结晶温度附近, 可以进一步促进聚乳酸 (A) 结晶。因此, 四氟乙烯系聚合物 (C) 通过促进聚乳酸 (A) 结晶, 可以赋予本发明的薄膜或薄片以耐热性。此外, 四氟乙烯系聚合物 (C) 在后述本发明的薄膜或薄片的阻燃性评价时的防滴中也是有效的。

[0098] 本发明中使用的四氟乙烯系聚合物 (C) 是四氟乙烯的均聚物或四氟乙烯与其他单体的共聚物, 例如可列举出聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷烃 (四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的共聚物)、全氟乙烯丙烯共聚物 (四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物)、乙烯 - 四氟乙烯共聚物 (四氟乙烯与乙烯的共聚物)、以及四氟乙烯与全氟间二氧杂环戊烯 (perfluorodioxole) 的共聚物等。优选为聚四氟乙烯。

[0099] 可认为四氟乙烯系聚合物 (C) 作为针对聚乳酸 (A) 的结晶成核剂的效果取决于四氟乙烯系聚合物 (C) 的晶体结构。进行广角 X 射线衍射, 结果聚乳酸 (A) 的晶格的面间距为 4.8 埃, 与此相对, 四氟乙烯系聚合物的面间距为 4.9 埃。由此可认为, 四氟乙烯系聚合物 (C) 由于具有外延性作用而能够作为聚乳酸 (A) 的结晶成核剂起作用。在这里, 外延性作用是指: 聚乳酸 (A) 在四氟乙烯系聚合物 (C) 的表面结晶生长, 聚乳酸 (A) 齐整地排列在四氟乙烯系聚合物 (C) 的晶体表面的晶面的生长方式。

[0100] 四氟乙烯系聚合物 (C) 的面间距即使在为四氟乙烯与其他单体的共聚物时也受四氟乙烯部分的晶体形态的支配, 因此面间距均相同。因此, 如果是能够维持聚四氟乙烯的晶体形态、物性没有很大变化的程度, 则对共聚物中的其他单体成分的量没有特别限定, 通常在四氟乙烯系聚合物 (C) 中的其他单体成分的比率为 5 重量% 以下是理想的。

[0101] 对四氟乙烯系聚合物 (C) 的聚合方法没有特别限定, 乳液聚合是特别优选的。可认为, 用乳液聚合得到的四氟乙烯系聚合物 (C) 由于容易纤维化, 因此容易在聚乳酸 (A) 中形成网状结构, 使含有聚乳酸 (A) 的树脂组合物的熔体张力提高, 有效地促进在熔融成膜过程的流场中的聚乳酸 (A) 的结晶。

[0102] 对四氟乙烯系聚合物 (C) 的重均分子量没有特别限制, 通常为 100 万 ~ 1000 万,

优选为 200 万~800 万。

[0103] 另外,为了在聚乳酸(A)中均匀分散,可以使用例如用(甲基)丙烯酸酯系聚合物这样的与聚乳酸(A)的亲和性良好的聚合物进行了改性的上述“四氟乙烯系聚合物(C)”的颗粒。作为这种四氟乙烯系聚合物(C),可列举出丙烯酸改性聚四氟乙烯。

[0104] 四氟乙烯系聚合物(C)可以使用市售产品,例如作为聚四氟乙烯的市售产品,可列举出旭硝子株式会社制造的“フルオン(注册商标)CD-014”、“フルオン(注册商标)CD-1”、“フルオン(注册商标)CD-145”等。作为丙烯酸改性聚四氟乙烯的市售产品,例如可列举出三菱レイヨン株式会社制造的メタブレン(注册商标)A系列(A-3000、A-3800等)。

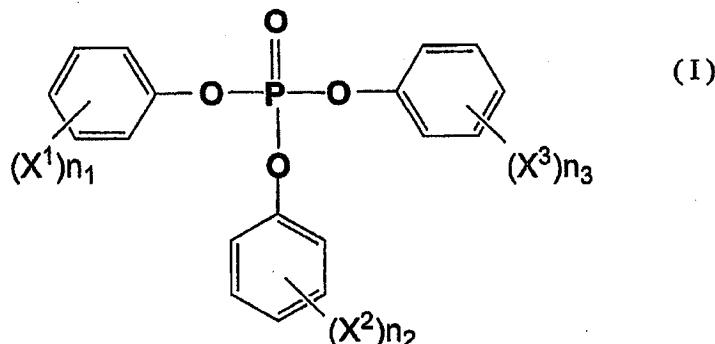
[0105] 四氟乙烯系聚合物(C)的含量相对于100重量份聚乳酸(A)通常为0.5~15.0重量份,从熔体张力提高效果和维持生物质度、以及获得良好的表面状态的观点考虑,优选为0.7~10.0重量份,特别优选为1.0~5.0重量份。所述含量低于0.5重量份时,难以获得熔体张力提高效果,超过15.0重量份时,无法获得与添加量相应的效果,另外,生物质度的降低会成为问题。

[0106] [芳香族磷酸酯系阻燃剂(D)]

[0107] 本发明的薄膜或薄片所含有的芳香族磷酸酯系阻燃剂(D)具有作为赋予含有聚乳酸(A)的树脂组合物以所需阻燃性的阻燃剂的效果。芳香族磷酸酯系阻燃剂(D)包含下述通式(I)所示化合物。

[0108] [化学式2]

[0109]



[0110] 式中的n₁个X¹、n₂个X²和n₃个X³各自独立地表示碳数1~14的烷基、碳数6~18的芳基、碳数1~8的烷氧基或碳数6~18的芳氧基,n₁、n₂和n₃各自独立地表示0~4的整数。

[0111] 用X¹、X²或X³表示的“碳数1~14的烷基”是指碳数1~14的直链或支链状的饱和烃基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、异己基、1,2,2-三甲基丙基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、异十一烷基、十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、异十四烷基等,优选为碳数1~4的烷基,更优选为甲基。

[0112] 用X¹、X²或X³表示的“碳数6~18的芳基”是指碳数6~18的芳香族烃基,例如可列举出苯基、萘基(例如1-萘基、2-萘基)等。

[0113] 用X¹、X²或X³表示的“碳数1~8的烷氧基”是指被上述“碳数1~14的烷基”中碳数1~8的烷基取代的羟基,例如,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、

异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、1,2-二甲基丙氧基、1-乙基丙氧基、己氧基、异己氧基、1,2,2-三甲基丙氧基、1,1-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、3,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、庚氧基、异庚氧基、辛氧基、异辛氧基等。

[0114] 用 X^1 、 X^2 或 X^3 表示的“碳数 6 ~ 18 的芳氧基”是指被上述“碳数 6 ~ 18 的芳基”取代的羟基，例如可列举出苯氧基、萘氧基（例如 1-萘氧基、2-萘氧基）等。

[0115] 作为 X^1 、 X^2 或 X^3 ，优选为碳数 1 ~ 14 的烷基，更优选为碳数 1 ~ 4 的烷基，进一步优选为甲基。

[0116] X^1 、 X^2 和 X^3 存在 2 个以上时，各个 X^1 、 X^2 和 X^3 可以是相同的，也可以是不同的，优选为相同的。

[0117] 另外， X^1 、 X^2 和 X^3 各自可以是相同的，也可以是不同的，优选为全部相同的。

[0118] 作为通式 (I) 所示的化合物，例如可列举出磷酸三苯酯 (TPP)、磷酸三(甲苯)酯 (TCP)、磷酸三(二甲苯)酯 (TXP)、磷酸甲苯二苯酯、磷酸(二甲苯基)二苯酯、磷酸二(甲苯基)苯酯、磷酸双-(叔丁基苯基)苯酯、磷酸三-(叔丁基苯基)酯、磷酸异丙基苯基二苯酯、磷酸三-(异丙基苯基)酯、磷酸甲苯基 2,6-二甲苯酯、磷酸叔丁基苯基二苯酯等。特别是从与聚乳酸的相容性、阻燃性和柔软性赋予效果的观点考虑，磷酸三苯酯、磷酸三(甲苯)酯、磷酸三(二甲苯)酯是优选的。这些化合物可以通过公知的方法来制造，或者可以使用市售产品。作为市售产品，例如可列举出大八化学工业株式会社制造的“TPP”、“TCP”、“TXP”等。

[0119] 芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 含有 15 ~ 55 重量份至少一种通式 (I) 所示的化合物，更优选为 20 重量份 ~ 50 重量份，进一步优选含有 25 ~ 45 重量份。所述含量低于 15 重量份时，阻燃效果不充分，另外几乎无法获得柔软性赋予效果。芳香族单磷酸酯系阻燃剂添加越多，阻燃性、柔软性效果越高，但超过 55 重量份时，会导致成膜时发生渗出、剥离性降低，另外，还会成为机械物性（断裂强度、撕裂强度等）降低的原因。

[0120] 通常，从与聚乳酸的相容性的观点考虑，增塑效果高的磷酸酯系阻燃剂是优选的。然而，低分子量的脂肪族磷酸酯系阻燃剂虽然增塑效果高，但分解温度低，具有在 150 ~ 180℃ 下进行的聚乳酸组合物的加工中容易挥发的缺点。另一方面，在缩合系的磷酸酯中，虽然基本上没有挥发等问题，但分子量大、结构庞大，因而难以获得增塑效果。与此相对，本发明中使用的通式 (I) 所示的芳香族磷酸酯即使在磷酸酯系阻燃剂中也是低分子量的，且分解温度高，挥发性也低。而且，由于磷酸酯被芳香族环覆盖，因此不容易受到水分的影响，耐水解性也是良好的。另外，与缩合系相比，磷含量高，因此，具有用较少添加量获得高阻燃效果的优异特征。

[0121] 此外，本发明中使用的芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 与聚乳酸的相容性良好。因此，虽然也有可能阻碍聚乳酸的晶体形成，但在赋予阻燃性所必需的本发明范围内所包含的添加量范围内，可以几乎不影响结晶形成地维持耐热性。

[0122] [结晶促进剂 (E)]

[0123] 本发明的树脂组合物除了含有四氟乙烯系聚合物 (C) 以外，还可以含有其他结晶促进剂 (E)。结晶促进剂 (E) 只要被判定具有结晶促进效果就没有特别限定，理想的是，选择具有拥有与聚乳酸 (A) 的晶格的面间距接近的面间距的晶体结构的物质。这是因为，物

质的晶格的面间距与聚乳酸 (A) 的晶格的面间距越接近，则其作为聚乳酸 (A) 的结晶成核剂的效果越高。作为这种结晶促进剂 (E)，例如可列举出作为有机系物质的聚磷酸三聚氰胺、氰脲酸三聚氰胺、苯基膦酸锌、苯基膦酸钙、苯基膦酸镁，作为无机系物质的滑石、粘土等。其中，面间距与聚乳酸 (A) 的面间距最类似、可获得良好的结晶促进效果的苯基膦酸锌是优选的。

[0124] 结晶促进剂 (E) 可以使用市售产品。例如，作为苯基膦酸锌的市售产品，可列举出日产化学工业株式会社制造的“エコプロモート”等。

[0125] 结晶促进剂 (E) 的含量相对于 100 重量份聚乳酸 (A) 通常为 0.1 ~ 5 重量份，从更好的结晶促进效果和维持生物质度的观点考虑，优选为 0.3 ~ 3 重量份。所述含量低于 0.1 重量份时，难以获得结晶促进效果，超过 5 重量份时，无法获得与添加量相应的效果，另外，生物质度的降低会成为问题。

[0126] 含聚乳酸 (A) 的树脂组合物可以在不损害本发明的目的的范围内根据需要而含有各种添加剂。作为这种添加剂，可列举出公知的抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、稳定剂、脱模剂、抗静电剂、着色剂、防滴剂等。

[0127] [阻燃性]

[0128] 本发明的薄膜或薄片的阻燃性的评价通过根据 UL94 的 VTM 试验（薄材料垂直燃烧性试验）方法进行燃烧性试验并分类成 VTM-0、VTM-1、VTM-2、NOTVM 的类别来进行。分类成类别的基准参照“安全标准 UL94 设备的部件用塑料材料的燃烧性试验第 5 版”(Underwriters Laboratories Inc.)。

[0129] 本发明的薄膜或薄片在上述试验中分类为 VTM-0、即满足 UL94VTM-0 标准是优选的。

[0130] [机械特性]

[0131] 作为本发明的薄膜或薄片的柔柔软性的指标，测定拉伸断裂伸长率和应力残留率。

[0132] 在本发明的薄膜或薄片中，根据 JISK7161 中记载的“塑料 - 拉伸特性”的试验方法而测定的拉伸断裂伸长率优选为 100% 以上。另外，根据上述试验方法测定的 10% 位移时的应力残留率优选为 40% 以下。拉伸断裂伸长率和应力残留率在上述范围内时，可以得到柔软且拉伸时应力松弛的薄膜或薄片。

[0133] 阻燃性满足 UL94VTM-0 标准且柔柔软性和应力残留率在上述范围内的本发明的薄膜或薄片可以通过使聚乳酸 (A)、酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)、四氟乙烯系聚合物 (C) 和芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量分别在本发明规定的范围内来实现。尤其重要的是，使芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量在本发明规定的范围内。

[0134] 本发明的薄膜或薄片的加热变形率根据 JISC3005 中记载的加热变形试验方法来测定。

[0135] 本发明的薄膜或薄片在 120℃ 的温度气氛下施加 30 分钟的 10N 负荷时的变形率优选为 40% 以下。

[0136] 本发明的薄膜或薄片的相对结晶率使用以下的式 (1) 由通过 DSC 测定的、成膜后的薄膜或薄片样品在升温过程中的伴随结晶化的放热峰的热量 ΔH_c 和此后的伴随熔解的热量 ΔH_m 来算出。

[0137] 相对结晶率 (%) = $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$ (1)

[0138] 本发明的薄膜或薄片的相对结晶率优选为 50% 以上。

[0139] 更优选的是, 本发明的薄膜或薄片根据 JISC3005 的加热试验方法在 120℃的温度气氛下施加 30 分钟的 10N 负荷时的变形率为 40% 以下, 由上述式 (1) 求出的相对结晶率为 50% 以上。

[0140] 为了得到所述变形率为 40% 以下、且相对结晶率为 50% 以上的本发明的薄膜或薄片, 重要的是, 使聚乳酸 (A)、酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)、四氟乙烯系聚合物 (C) 和芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量分别在本发明所规定的范围内, 尤其是使四氟乙烯系聚合物 (C) 的含量和芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D) 的含量在本发明所规定的范围内。另外, 作为本发明的薄膜或薄片的制造方法使用特征如下的制造方法 (下述), 对于实现变形率 40% 以下、且相对结晶率为 50% 以上的本发明的薄膜或薄片来说也是重要的: 所述方法包括通过熔融成膜法将含聚乳酸 (A) 的树脂组合物成膜, 其中, 熔融成膜时的该树脂组合物的温度为: 从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度 (Tm)-5℃之间的温度, 和 / 或, 熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)-25℃的温度到结晶温度 (Tc)+10℃之间的温度 [优选结晶温度 (Tc) ± 10℃] 下的结晶促进工序之后被冷却固化。

[0141] 本发明的薄膜或薄片可以用于与一般使用的薄膜或薄片同样的用途, 尤其可以适宜地作为粘合薄膜或薄片的基材使用。

[0142] 对本发明的薄膜或薄片的制造方法没有特别限制, 通过熔融成膜法将含聚乳酸 (A) 的树脂组合物成膜的方法是优选的。例如, 本发明的薄膜或薄片可以如下制造: 通过利用双螺杆挤出机等的连续熔融混炼机、或通过加压捏合机、班伯里密炼机、辊式混炼机等间歇式熔融混炼机, 制作使各成分均匀分散而成的含聚乳酸 (A) 的树脂组合物, 并将其通过 T 型模头法、吹胀法等挤出法或压延法、抛光 (polishing) 法等成膜, 冷却固化, 由此制造。作为所述熔融成膜法, 优选的是, 通过使熔融状态的树脂组合物通过 2 根金属辊之间的空隙而成膜为所需厚度的方法, 特别优选压延法、抛光法。

[0143] 本发明的薄膜或薄片的厚度可根据其用途而适当调整, 通常为 10 ~ 500 μ m, 优选为 20 ~ 400 μ m, 特别优选为 30 ~ 300 μ m。

[0144] 在通过熔融成膜法将含聚乳酸 (A) 的树脂组合物成膜时, 对熔融成膜时的该树脂组合物的温度 (以下称为熔融成膜时的树脂温度) 没有特别限制, 优选为从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度 (Tm)-5℃之间的温度。通过设定为所述温度, 可促进聚乳酸 (A) 的结晶, 本发明的薄膜或薄片变得容易获得耐热性。

[0145] 例如, 在通过压延法将该树脂组合物熔融成膜时, 将压延辊压延时的该树脂组合物的温度 (相当于熔融成膜时的树脂温度) 设定为从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (Tc)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度 (Tm)-5℃之间的温度。这样, 通过在熔点以下的温度下进行压延, 可促进取向结晶。这种取向结晶促进效果通过该树脂组合物含有四氟乙烯系聚合物 (C) 而更显著地提高。可认为, 四氟乙烯系聚合物 (C) 是通过其在该树脂组合物中的纤丝化、网络化以及与其作为结晶成核剂的效果的协同效果来促进取向结晶的。因此, 通过在上述温度范围内压延, 本发明的薄膜或薄片可以获得平滑的表面状态, 并且通过取向结晶促进效果, 可以实现良好的耐热性 (即, 抑制相对结晶率降低和抑制加热

变形率增大)。

[0146] 本发明的聚乳酸系薄膜或薄片的制造方法为了使由四氟乙烯系聚合物(C)带来的结晶促进效果更为有效,可以进一步包括控制熔融成膜后的温度条件的工序。具体而言,可以经过通过将熔融成膜的该树脂组合物暂时保持在从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度(T_c)-25℃的温度到结晶温度(T_c)+10℃之间的温度[优选结晶温度(T_c)±10℃]下来促进结晶的工序(以下有时简称为“结晶促进工序”),然后再使其冷却固化。即,结晶促进工序是使熔融成膜的该树脂组合物处于被温度控制在从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度(T_c)-25℃的温度到结晶温度(T_c)+10℃之间的温度[优选结晶温度(T_c)±10℃]的状态的工序,是在保持熔融成膜后的平滑表面状态下能促进该树脂组合物结晶的工序。对这种温度控制方法没有特别限制,例如可列举出使熔融成膜的该树脂组合物直接与可加热至规定温度的辊、带等接触的方法。

[0147] 尤其,从总是控制在规定温度的观点考虑,理想的是,使熔融成膜的该树脂组合物与规定表面温度的金属辊接触。因此,在该工序中,理想的是,使含聚乳酸(A)的树脂组合物为能够简单地从金属辊上剥离的组成,从该观点考虑,也需要添加上述酸性官能团改性烯烃系聚合物(B)。

[0148] 此外,结晶促进工序的时间优选尽可能长,由于最终取决于该树脂组合物的结晶程度而无法一概地指定,通常为2~10秒钟,优选为3~8秒钟。

[0149] 在上述结晶促进工序中,即使由于其他结晶成核剂的添加等使得树脂组合物在降温过程中的结晶温度(T_c)变化,也可以通过预先用示差扫描热分析装置(DSC)测定、把握降温过程中的伴随结晶化的放热峰的最高点温度,从而总是获得最适的结晶促进工序的温度条件。此时,通过在该温度下的加热而得到的薄膜或薄片的形状变化基本没有必要考虑,优选为使所得薄膜或薄片的加热变形率为40%以下的温度。

[0150] 作为本发明的聚乳酸系薄膜或薄片的制造方法,优选的是,其特征在于,该方法包括通过熔融成膜法将含聚乳酸(A)的树脂组合物成膜,其中,熔融成膜时的该树脂组合物的温度(熔融成膜时的树脂温度)为:从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度(T_c)+15℃的温度到升温过程中的熔解温度(T_m)-5℃之间的温度,和/或,熔融成膜的该树脂组合物经过从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度(T_c)-25℃的温度到结晶温度(T_c)+10℃之间的温度[优选结晶温度(T_c)±10℃]下的结晶促进工序之后被冷却固化。

[0151] 在包括上述结晶促进工序的本发明的聚乳酸系薄膜或薄片的制造方法中,由于在结晶促进工序中推进该树脂组合物的结晶之后进行冷却固化,因此不容易残留内部应力,在所得薄膜或薄片的使用时不会引起极端的热收缩。因此,用上述制造方法成膜的本发明的高度结晶薄膜或薄片在聚乳酸的熔点附近可保持形状,在迄今未能应用的需要耐热性的用途中也足可使用。此外,由于不需要在一度冷却固化后再次加热这样的效率差的工序,因此上述制造方法在经济性、生产率方面也称得上是非常有用的方法。

[0152] 作为包括上述结晶促进工序的本发明的聚乳酸系薄膜或薄片的制造方法,从熔融成膜工序连续进行至结晶促进工序、冷却固化工序的方式由于处理时间缩短,因此从生产率的观点考虑是理想的。作为这种方法,可列举出使用压延成膜机、抛光成膜机等的方法。

[0153] 图1示出在所述制造方法中使用的一个实施方式的压延成膜机的示意图。

[0154] 以下详细说明图1。

[0155] 在第 1 辊 (1)、第 2 辊 (2)、第 3 辊 (3)、第 4 辊 (4) 这 4 根压延辊之间压延熔融状态的树脂组合物，使其逐渐变薄，最终在通过第 3 辊 (3) 与第 4 辊 (4) 之间时制备成所需厚度。在压延成膜时，第 1 辊～第 4 辊 (1)～(4) 处的树脂组合物的成膜相当于“熔融成膜工序”。另外，设定为从该树脂组合物的降温过程中的结晶温度 (T_c) -25°C 的温度到结晶温度 (T_c) $+10^{\circ}\text{C}$ 之间的温度 [优选结晶温度 (T_c) $\pm 10^{\circ}\text{C}$] 的导出辊 (5) 表示熔融成膜的该树脂组合物 (8) 最初接触的辊组，由 1 个或 2 个以上（图 1 中为 3 根）的辊组构成，发挥将熔融状态的该树脂组合物 (8) 从第 4 辊 (4) 上剥离的作用。这样，导出辊 (5) 由多个辊构成，在可分别进行各个辊的温度调节的情况下，各个辊的温度优选相同，但只要在所需温度范围内，也可以不同。导出辊 (5) 的根数多时，等温结晶时间变长，对于促进结晶是有利的。在压延成膜时，在导出辊 (5) 处，熔融成膜的该树脂组合物 (8) 的结晶被促进，因此该树脂组合物 (8) 通过导出辊 (5) 的工序相当于“结晶促进工序”。

[0156] 两根冷却辊 (6) 和 (7) 发挥如下作用：通过使该树脂组合物 (8) 从它们之间通过而将该树脂组合物 (8) 冷却、固化，并且将其表面成型为所需形状。因此，通常，一个辊（例如冷却辊 (6)）是金属辊，且辊表面为了形成该树脂组合物 (8) 的表面形状而制作有图案，作为另一个辊（例如冷却辊 (7)），使用橡胶辊。其中，图中的箭头表示辊的旋转方向。

[0157] 图 2 示出在所述制造方法中使用的一个实施方式的抛光成膜机的示意图。以下详细说明图 2。

[0158] 将挤出机（未图示）的挤出机前端部 (10) 配置在加热了的第 2 辊 (2) 和第 3 辊 (3) 之间，在预先设定的挤出速度下，在第 2 辊 (2) 和第 3 辊 (3) 之间连续地挤出熔融状态的树脂组合物 (8)。所挤出的树脂组合物 (8) 在第 2 辊 (2) 和第 3 辊 (3) 之间被压延而变薄，最终在通过第 3 辊 (3) 和第 4 辊 (4) 之间时被制备成所需厚度。在抛光成膜时，第 2 辊～第 4 辊 (2)～(4) 处的树脂组合物 (8) 的成膜相当于“熔融成膜工序”。此后，通过设定为从该树脂组合物 (8) 的降温过程中的结晶温度 (T_c) -25°C 的温度到结晶温度 (T_c) $+10^{\circ}\text{C}$ 之间的温度 [优选结晶温度 (T_c) $\pm 10^{\circ}\text{C}$] 的三根导出辊 (5)，最后通过冷却辊 (6) 和 (7)，由此制作固化的薄膜或薄片。在抛光成膜时，通过导出辊 (5) 的工序相当于“结晶促进工序”。

[0159] 实施例

[0160] 以下举出实施例和比较例来进一步具体说明本发明。本发明不受这些例子的任何限定。

[0161] 以下示出后述表 1 中使用的材料名的简写符号。

[0162] [聚乳酸 (A)]

[0163] A1：レイシア（注册商标）H-400（三井化学株式会社制造）

[0164] [酸性官能团改性烯烃系聚合物 (B)]

[0165] B1：马来酸酐改性聚丙烯（重均分子量=49000，酸值=26mg KOH/g）：ユーメツクス（注册商标）1001（三洋化成工业株式会社制造）

[0166] B2：马来酸酐改性聚丙烯（重均分子量=32000，酸值:52mg KOH/g）：ユーメツクス（注册商标）1010（三洋化成工业株式会社制造）

[0167] 为了与 (B1) 成分和 (B2) 成分比较，研究以下的 (B') 成分。

[0168] B'：未改性的低分子量聚丙烯（重均分子量=23000，酸值=0mg KOH/g）：ビスコール（注册商标）440P（三洋化成工业株式会社制造）

- [0169] [四氟乙烯系聚合物 (C)]
- [0170] C1 :聚四氟乙烯 :フルオーン (注册商标) CD-014 (旭硝子株式会社制造)
- [0171] C2 :丙烯酸改性聚四氟乙烯 :メタブレン (注册商标) A-3000 (三菱レイヨン株式会社制造)
- [0172] [芳香族磷酸酯系阻燃剂 (D)]
- [0173] D1 :磷酸三苯酯 :(TPP, 大八化学工业株式会社制造) 分子量 326
- [0174] D2 :磷酸三 (甲苯) 酯 :(TCP, 大八化学工业株式会社制造) 分子量 368
- [0175] D3 :磷酸三 (二甲苯) 酯 (TXP, 大八化学工业株式会社制造) 分子量 410
- [0176] 为了与 (D1)、(D2) 和 (D3) 成分比较, 使用以下的脂肪族磷酸酯系阻燃剂 (D') 进行对比研究。
- [0177] D' :磷酸三 (2-乙基己基) 酯 (TOP, 大八化学工业株式会社制造) 分子量 435
- [0178] [结晶促进剂 (E)]
- [0179] E1 :苯基膦酸锌 :エコプロモート (日产化学工业株式会社制造)
- [0180] 实施例 1
- [0181] 制备上述原材料按表 1 所示的配混比例配混而成的树脂组合物, 用班伯里密炼机进行熔融混炼, 然后用倒 L 型 4 辊压延机进行压延成膜, 使得厚度为 $100 \mu\text{m}$ 。接着, 如图 1 所示, 在熔融成膜工序之后, 紧接着配置 3 根可加热至任意温度的辊 (导出辊), 使得熔融成膜的树脂组合物能够上下交互地通过, 由此进行结晶促进工序。此后, 从冷却辊通过, 从而将树脂组合物固化, 制作薄膜。熔融成膜时的树脂组合物的温度 (熔融成膜时的树脂温度) 视为与图 1 中的第 4 辊 (4) 相当的辊的表面温度, 结晶促进工序中的树脂组合物的温度视为与图 1 的三根导出辊 (5) 的表面温度大致相同, 以该温度为结晶促进温度。成膜速度设定为 $5\text{m}/\text{min}$, 实质的结晶促进工序的时间 (通过导出辊的时间) 为约 5 秒钟。
- [0182] 实施例 2 ~ 4
- [0183] 按下述表 1 所示的配混比例制备树脂组合物, 通过与实施例 1 同样的操作分别制作实施例 2 ~ 4 的薄膜。
- [0184] 比较例 1 ~ 5
- [0185] 按下述表 1 所示的配混比例制备树脂组合物, 通过与实施例 1 同样的操作分别制作比较例 1 ~ 5 的薄膜。
- [0186] 实施例和比较例中制作的试样的评价按下述方式进行。
- [0187] < 熔解温度 >
- [0188] 以通过 DSC 测定的、成膜后的树脂组合物在再升温过程中的伴随熔解的吸热峰的顶点时的温度为熔解温度 (T_m ; 也称为晶体熔解峰温度)。
- [0189] < 结晶温度 >
- [0190] 以通过 DSC 测定的、成膜后的树脂组合物在自 200°C 起的降温过程中的伴随结晶化的放热峰的峰顶时的温度为结晶温度 (T_c ; 也称为结晶峰温度)。
- [0191] < 成膜性评价 >
- [0192] (1) 剥离性 :通过熔融成膜的树脂组合物从图 1 的第 4 辊 (4) 上的剥离性进行评价, 将可以用导出辊 (5) 牵引的状态判定为 “○”, 将无法用导出辊 (5) 牵引的状态判定为 “×”。

[0193] (2) 耐挥发性 : 目视观察成膜时的树脂组合物, 将确认没有挥发(白烟)的状态判定为“○”(无), 将确认到挥发的状态判定为“×”(有)。

[0194] (3) 在辊上的析出结垢 : 通过目视评价辊表面的污垢, 将辊表面无污垢的状态判定为“○”, 将辊表面有污垢的状态判定为“×”。

[0195] 其中, 关于比较例 3, 由于未剥离, 因此未进行辊上的析出结垢的评价。

[0196] <相对结晶率>

[0197] 相对结晶率使用以下的式(1)由通过 DSC(示差扫描热分析装置)测定的、成膜后的薄膜样品在升温过程中的伴随结晶化的放热峰的热量 ΔH_c 和此后的伴随熔解的热量 ΔH_m 来算出。其中, 关于比较例 3, 由于未剥离, 因此未进行测定。

[0198] 相对结晶率 (%) = $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$ (1)

[0199] 合格与否判定 : 将相对结晶率 50% 以上判定为合格。

[0200] 在熔解温度 (T_m)、结晶温度 (T_c) 和相对结晶率的测定中使用的 DSC 和测定条件如下所述。

[0201] 装置 : エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社制造 DSC6220

[0202] 条件 : 测定温度区 $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$

[0203] (即, 首先进行从 20°C 到 200°C 的升温过程中的测定, 接着进行从 200°C 到 0°C 的降温过程中的测定, 最后进行从 0°C 到 200°C 的再升温过程中的测定。)

[0204] 升温 / 降温速度 : $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$

[0205] 测定气氛 : 氮气气氛下 (200ml/min)

[0206] 此外, 在再升温过程中, 由于没有伴随结晶化的放热峰, 因此判断在 $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的降温速度下可结晶区域 100% 结晶, 确认了相对结晶率的计算式的妥当性。

[0207] <加热变形率>

[0208] 根据 JISC3005 的加热变形试验方法进行测定。所使用的测定装置和测定条件如下所述。

[0209] 装置 : テスター産業株式会社制造 加热变形试验机

[0210] 条件 : 试样尺寸 : 厚度 1mm × 宽度 25mm × 长度 40mm (薄膜重叠至总厚度 1mm)

[0211] 测定温度 : 120°C

[0212] 负荷 : 10N

[0213] 测定时间 : 30 分钟 (考虑到再结晶, 未熟化就开始试验)

[0214] 加热变形率计算方法 : 测定试验前的厚度 T_1 和试验后的厚度 T_2 , 使用以下的式(2) 算出。其中, 关于比较例 2, 由于未剥离, 因此未进行测定。

[0215] 加热变形率 (%) = $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$ (2)

[0216] 合格与否判定 : 将 40% 以下判定为合格。

[0217] <拉伸断裂伸长率>

[0218] 根据 JISK7161 的塑料 - 拉伸特性的试验方法测定。

[0219] 所使用的测定装置和测定条件如下所述。

[0220] 装置 : 拉伸试验机 (オートグラフ AG-20kNG, (株) 岛津制作所制造)

[0221] 试样尺寸 : 厚度 0.1mm × 宽 10mm × 长度 100mm

[0222] 其中, 以与长度方向平行的方向为薄膜成膜时的流动方向 (MD) 的方式切割。

[0223] 测定条件 : 夹盘间距 50mm

[0224] 拉伸速度 300mm/min

[0225] 合格与否判定 : 在上述的条件下测定各试样, 测定薄膜断裂时的伸长率值, 得到拉伸断裂伸长率。将拉伸断裂伸长率为 100% 以上者判定为合格。

[0226] < 应力残留率 >

[0227] 关于作为应力松弛性的指标的应力残留率, 根据 JISK7161 的塑料 - 拉伸特性的试验方法来测定。

[0228] 所使用的测定装置和测定条件如下所述。

[0229] 装置 : 拉伸试验机 (オートグラフ AG-20kNG, (株) 岛津制作所制造)

[0230] 条件 : 试样尺寸 : 厚度 0.1mm × 宽 10mm × 长度 100mm

[0231] 其中, 以与长度方向平行的方向为薄膜成膜时的流动方向 (MD) 的方式切割。

[0232] 夹盘间距 50mm

[0233] 拉伸速度 300mm/min

[0234] 测定 : 位移达到 10% 时停止位移, 保持在该位置。以此时的应力为 100%, 读取 60 秒后的应力值的残留量, 求出 “ 应力残留率 ” 。

[0235] 合格与否判定 : 将应力残留率为 40% 以下者判定为合格。

[0236] < 阻燃性试验 (UL-94VTM) >

[0237] 根据 UL94 的 VTM 试验方法 (薄材料的垂直燃烧试验) 进行测定。将用于评价的薄膜试验片设置为 100 μm 。其中, 关于比较例 3, 由于未剥离, 因此未进行测定。

[0238] 合格与否判定 : 将满足 VTM-0 标准者判定为合格。

[0239] 表 2 中示出了根据表 1 的组成表制作的实施例 1 ~ 4 和比较例 1 ~ 5 的各试验片的评价结果。

[0240] 从表 2 所示的评价结果可以看出, 本发明的实施例 1 ~ 4 的薄膜的阻燃性均优异, 另外, 拉伸断裂伸长率均为 100% 以上, 应力残留率均为 40% 以下, 因此确保了柔软性。此外还确认到, 由于相对结晶率高, 加热变形率被抑制, 从而维持了耐热性。而且, 剥离性和耐挥发性均是良好的, 在辊上没有发生析出结垢。

[0241] 另一方面, 使用脂肪族磷酸酯系阻燃剂代替芳香族磷酸酯系阻燃剂的比较例 1 的薄膜被确认从成膜时的树脂组合物中挥发阻燃剂成分等 (白烟) 。另外, 不含酸性官能团改性烯烃系聚合物的比较例 3 的薄膜发生了未从辊上剥离的问题。在含有过量芳香族磷酸酯系阻燃剂的比较例 2 中, 加热变形率大, 耐热性不充分。在芳香族磷酸酯系阻燃剂的含量不足的比较例 4 和 5 中, 阻燃性和柔软性均是不充分的。即, 在不含本发明的成分或非本发明的配混比例的比较例 1 ~ 5 中, 无法得到全部满足所需阻燃性、柔软性、耐热性的薄膜。

[0242] [表 1]

[0243]

材料 名	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B1	2.0		4.0			2.0			
B2		1.0		1.0	1.0			0.5	2.0
B'							1.0		
C1	4.0		7.0		2.0				5.0
C2		3.0		4.0		6.0	3.0	2.0	
D1	20			40		60			
D2		30					30	10	
D3			50						5
D'					30				
E1		1.0	4.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	

[0244] 单位 :重量份

[0245] [表 2]

[0246]

评价		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
薄膜厚度 (μm)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂组合物的 DSC数据(℃)	熔解温度 T _m	162	161	160	167	160	150	162	160	165
	结晶温度 T _c	117	120	118	123	121	110	122	118	117
设定温度 (℃)	熔融成膜时的树脂温度	150	150	145	155	150	140	150	150	155
	结晶促进温度	115	120	120	125	120	110	120	120	115
成膜性结果	剥离性	○	○	○	○	○	×	×	○	○
	耐挥发性	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	在辊上的析出结垢	○	○	○	○	○	×	—*1	○	○
相对结晶率 (%)		74	62	52	57	65	33	—*1	81	87
加热变形率 (%)		26	30	37	33	28	68	—*1	19	15
拉伸断裂伸长率 (%)		110	190	280	230	180	310	—*1	20	15
应力残留率 (%)		32	18	9	13	22	7	—*1	62	67
UL-94VTM	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	—*1	VTM-2	NG	

[0247] *1 :由于剥离不良,不可成膜

[0248] 产业上的可利用性

[0249] 本发明的薄膜或薄片可以广泛地用于与通常使用的薄膜或薄片同样的用途,尤其能够作为粘合薄膜或薄片的基材适宜地使用。

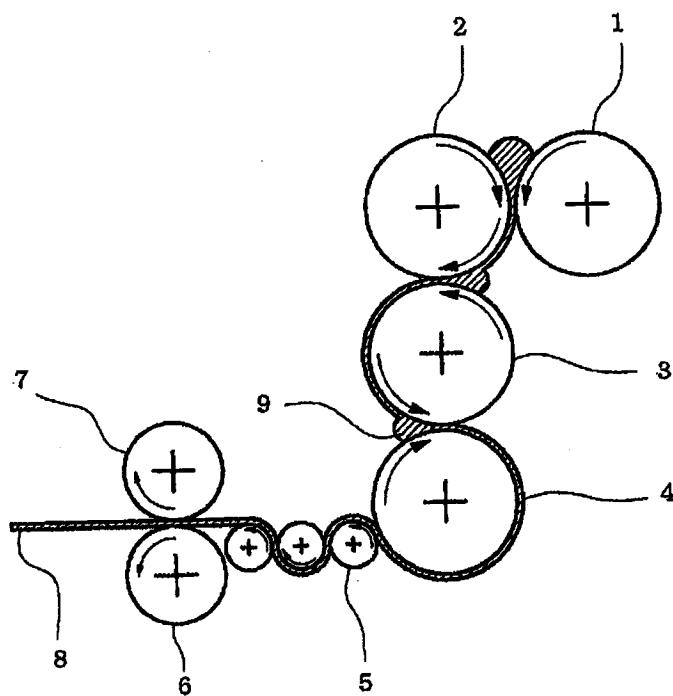


图 1

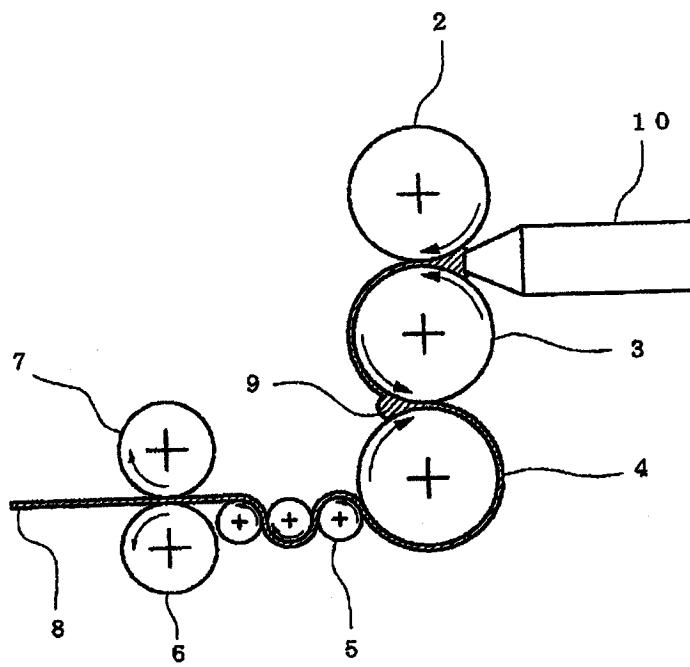


图 2