

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03826550.8

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379800C

[22] 申请日 2003.5.27 [21] 申请号 03826550.8

[86] 国际申请 PCT/JP2003/006582 2003.5.27

[87] 国际公布 WO2004/106417 日 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.28

[73] 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 板田光善 锄柄正幸

[56] 参考文献

CN1083077 A 1994.3.2

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

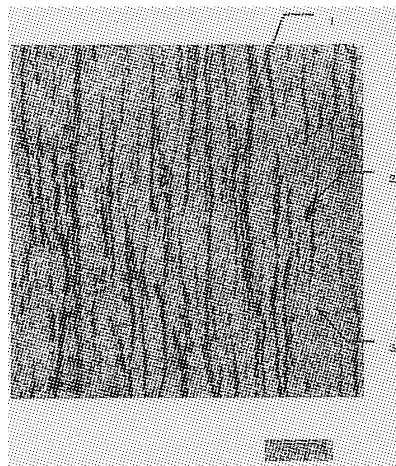
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 5 页

[54] 发明名称

可生物降解的树脂膜或片及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)优良的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片及其制造方法。该膜或片是以玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)和玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)的混合物为主体的膜或片,其特征在于,在由(A)构成的连续相中由(B)构成的畴在多数以层状或棒状为主体的形态相对于膜或片外表面大致平行存在。



1. 可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其以通过差示扫描量热法 JIS-K7121 测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂 A 和通过差示扫描量热法 JIS-K7121 测定的玻璃化转变温度 T_g 不超过 5°C 的可生物降解的树脂 B 的重量比例 A:B 为 90:10~60:40 的混合物为主体，其特征在于，在由 A 构成的连续相中，由 B 构成的相畴多数是以主体为层状或棒状片的形态，相对于膜或片外表面大致平行地存在，该层状或棒状片的厚度 D 是每 1 片小于 150nm。

2. 如权利要求 1 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其特征在于，A 和/或 B 是可生物降解的聚酯。

3. 如权利要求 1 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中，A 是以 L-乳酸和/或 D-乳酸为主要成分的聚乳酸聚合物。

4. 如权利要求 1 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中，A 和 B 的重量比例 A:B 为 90:10~75:25。

5. 如权利要求 3 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其特征在于，A 是由将光学纯度 OPA1 的结晶聚乳酸 A1 和光学纯度 OP A2 的非结晶聚乳酸 A2 混合而成的满足下述式(1)及(2)的组合物构成的，

$$(1) \quad 80\% \leq \text{OP A1} \leq 100\%, \quad 0\% \leq \text{OP A2} < 80\%$$

$$(2) \quad 20\% \leq [\text{A2}]/([\text{A1}]+[\text{A2}]) \leq 100\%$$

式中， $[\text{A1}]+[\text{A2}]=100\%$ ， $[\text{A1}]$ 表示结晶聚乳酸 A1 的重量百分比， $[\text{A2}]$ 表示非结晶聚乳酸 A2 的重量百分比。

6. 如权利要求 2 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片, 其中, B 是以至少一种脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族聚酯、或以至少一种脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族芳香族聚酯。

7. 如权利要求 6 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片, 其中, 脂肪族聚酯或脂肪族芳香族聚酯选自由聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸琥珀酸乙二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯组成的组。

8. 如权利要求 1 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片, 其中用浊度计 ASTM-D1003-95 测定的浊度低于 5%。

9. 复合膜或复合片, 其特征在于, 含有至少一层权利要求 1~8 任一项记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片。

10. 如权利要求 1 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法, 其特征在于, 将通过差示扫描量热法 JIS-K7121 测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 25°C 的不同的至少两种可生物降解的树脂的混合物熔融挤出, 至少在一个轴向上拉伸, 直到最终的膜或片的厚度相对于挤出模头间隙为 $1/200$ 倍~ $1/40$ 倍的范围的厚度或者最终的膜或片的面积相对于紧跟挤出模头出口之后的膜或片的面积为 40 倍~ 200 倍的范围的面积。

11. 如权利要求 10 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法, 其特征在于, 至少在一个轴向上在熔融状态下拉伸从该模头熔融挤出的至少两种可生物降解的树脂的混合物, 直到达到相对于挤出模头间隙为 $1/20$ 倍~ $1/2$ 倍的范围的厚度或者相对

于紧跟挤出模头出口之后的膜或片的面积为2倍~20倍的范围的面积，然后进行急冷而成为实质上的非结晶状态后，进一步在至少一个轴向上拉伸。

12. 如权利要求10或权利要求11记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法，其特征在于，至少两种可生物降解的树脂的混合物是至少以通过差示扫描量热法 JIS-K7121 测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂 A 和通过差示扫描量热法 JIS-K7121 测定的玻璃化转变温度 T_g 不超过 5°C 的可生物降解的树脂 B 为主体的混合物，A 和 B 的重量比例 A:B 为 90:10~60:40。

可生物降解的树脂膜或片及其制造方法

技术领域

本发明涉及透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)优良的可生物降解的树脂拉伸膜或片及其制造方法。更详细地说,涉及热收缩或非热收缩的可生物降解的拉伸膜或片,具体来讲,涉及对于在用于饭盒和预制食品容器等的重叠用收缩膜或成形片、用于带有夹具的包或带有透明窗的纸箱等的非收缩膜或片等的包装体有用的可生物降解的树脂拉伸膜或片及其制造方法。

背景技术

透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)优良的树脂材料,可以举出聚对苯二甲乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯等材料,其被广泛使用。但是,从与这些树脂材料的废弃有关的自然环境保护的观点考虑,希望燃烧热低、能在土壤中降解且安全的材料,对于使用聚乳酸聚合物等脂肪族聚酯等的可生物降解的树脂的制品,具体来讲,膜、片和瓶等容器和成形物、纤维、无纺布、发泡体、使用这些物质的复合材料等的研究一直都在活跃地进行着。

聚乳酸聚合物是指具有光学活性中心的乳酸的缩聚物,根据由构成聚合物的 L-乳酸和/或 D-乳酸单体单元的构成比率通过下式计算的光学纯度(OP:单位%),

$$OP = |[L] - [D]| \quad \text{其中, } [L] + [D] = 100$$

(在此, [L]表示构成聚合物的 L-乳酸的重量%, [D]表示构成聚合物的 D-乳酸的重量%, ||表示计算值的绝对值。)

光学纯度不低于 80%的聚乳酸聚合物具有结晶性质、光学纯度不足 80%的聚乳酸聚合物具有非结晶性质。与其它的可生物降解的树脂

相比，其浊度(依据 ASTM-D1003-95)小于约 4%及拉伸模量(根据 ASTM-D882-95a)为约 2~约 5GPa 因此具有优良的透明性和刚性，但是，玻璃化转变温度 T_g 为约 60°C ，远高于其它可生物降解的树脂，因此其在室温(23°C)具有脆性。另外，即使是结晶温度相当高为约 100°C 、光学纯度不低于 80%的结晶聚乳酸聚合物，也具有如下性质：当从熔融状态进行急冷时，则形成非结晶状态，因此，在从玻璃化转变温度附近到结晶温度的温度区域(约 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$)可以容易地进行成形加工，特别是将其拉伸或热处理加工而得到的膜、片状物，拉伸断裂强度(根据 ASTM-D882-95a)为约 $70\sim 300\text{MPa}$ ，机械强度高，在从卷状完整膜连续进行裁断加工等场合下所要求的机械适应性也优良，适用于作为要求透明性高的各种包装用膜和片。

但是，由于聚乳酸聚合物固有地具有脆性，故具有包装体输送时要求的耐冲击性低的缺点，因此，通过使耐冲击性优良的聚乳酸聚合物以外的玻璃化转变温度 T_g 低的(不高于 5°C 的)可生物降解的脂肪族聚酯混合，尝试进行耐冲击性的改善。在此所谓的聚乳酸聚合物以外的可生物降解的脂肪族聚酯，是指在不损害生物降解性的范围内还含有包括芳香族成分的脂肪族芳香族聚酯的脂肪族聚酯，有以脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分进行缩聚而成的脂肪族聚酯、使以芳香族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分进行缩聚而成的脂肪族芳香族聚酯环状内酯类开环聚合而成的脂肪族聚酯、合成脂肪族聚酯、在菌体内能够生物合成的脂肪族聚酯等结晶树脂，其结晶熔点在 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围内、玻璃化转变温度在室温(23°C)或其以下，在室温呈橡胶状态具有耐冲击性，但是，即使从熔融状态急冷也可以进行结晶，使得结晶粒度容易变大，具有透明性低的缺点。因此，关于由聚乳酸聚合物和聚乳酸聚合物以外的可生物降解的脂肪族聚酯的混合物形成的膜或片，还没有得到例如，即使在使用将制造时产生的碎屑再利用的再利用原料的情况下，也能满足耐冲击性得到改善和具有高度的透明性的再成膜性(再利用性)优良的聚乳酸膜及聚乳酸片及其制造方法。

关于由以聚乳酸聚合物和玻璃化转变温度 T_g 不高于 30°C 的可生物降解的脂肪族聚酯的混合物为主体的聚乳酸树脂形成的聚乳酸拉伸膜及片, 例如有: 特开平 9-111107 号公报公开了通过用铸造辊将聚乳酸树脂单轴拉伸使得其厚度为熔融树脂排出品即模头(模唇)间隙的 $1/3$ 倍而制造的片、特开 2000-273207 号公报公开了通过利用 8.89×2.25 倍(基于模唇开口以面积倍率计为 20 倍)膨胀法将聚乳酸树脂双轴拉伸使得其厚度为模唇间隙的 $1/20$ 倍而制造的片、特开 2001-130183 号公报公开了通过铸造辊及拉幅机拉伸 2.4×3.1 倍(基于模头开口以面积倍率计为 7.4 倍)的膜或片, 但这些文献制造的膜或片都是当可生物降解的脂肪族聚酯在聚乳酸聚合物和可生物降解的脂肪族聚酯的混合物中所占比例不低于 10% 时, 浊度(Haze)不小于 5%, 不能说达到了实用水平的透明性, 存在透明性差的问题。

另外, 在特开 2001-151906 号公报中公开了通过将聚乳酸聚合物和玻璃化转变温度 T_g 不高于 0°C 的可生物降解的脂肪族聚酯的熔融粘度存在一定关系的聚乳酸树脂利用铸造辊及拉幅机拉伸 1.02×5.0 倍(基于模头开口以面积倍率计为 5.1 倍)而制造的膜或片表现出改善的透明性。但是, 浊度(Haze)为 6%~10%, 透明性的水平还是不充分, 而且, 在将由聚乳酸树脂形成膜或片时产生的碎屑进行挤出颗粒化作为再利用原料时, 由于再利用的聚乳酸树脂发生分子量下降, 熔融粘度的关系偏离一定范围, 因此, 根据再利用次数及再利用混入比例, 浊度(Haze)超过 10% 左右, 透明性恶化, 存在再成膜性(再利用性)低劣的问题。

本发明的目的在于, 提供透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)优良的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片及其制造方法, 而且提供由其得到的包装体、复合材料。

发明内容

- 1) 可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片, 其以

通过差示扫描量热法（JIS-K7121）测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂（A）和通过差示扫描量热法（JIS-K7121）测定的玻璃化转变温度 T_g 不超过 5°C 的可生物降解的树脂（B）的重量比例(A):(B)为 90:10~60:40 的混合物为主体，其特征在于，在由（A）构成的连续相中，由（B）构成的相畴多数是以主体为层状或棒状片的形态，相对于膜或片外表面大致平行地存在，该层状或棒状片的厚度（D）是每 1 片小于 150nm。

2) 如 1)记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其特征在于，(A)和/或(B)是可生物降解的聚酯。

3) 如 1)记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中，(A)是以 L-乳酸和/或 D-乳酸为主要成分的聚乳酸聚合物。

4) 如 1)记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中，(A)和(B)的重量比例(A):(B)为 90:10~75:25。

5) 如 3)记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其特征在于，(A)是由将光学纯度 OP(A1)的结晶聚乳酸(A1)和光学纯度 OP(A2)的非结晶聚乳酸(A2)混合而成的满足下述式(1)及(2)的组合物构成的，

$$(1) 80\% \leq \text{OP}(A1) \leq 100\%, 0\% \leq \text{OP}(A2) < 80\%$$

$$(2) 20\% \leq [A2]/([A1]+[A2]) \leq 100\%$$

式中， $[A1]+[A2]=100\%$ ， $[A1]$ 表示结晶聚乳酸(A1)的重量比率(单位%)， $[A2]$ 表示非结晶聚乳酸(A2)的重量比率(单位%)。

6) 如 2)记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中，(B)是选自由聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸琥珀酸乙二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯组成的组中的以至少一种脂肪族二羧酸和脂肪族二醇、或以至少一种脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族聚酯。

7) 如 1)~6)任一项记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片，其中用浊度计（ASTM-D1003-95）测定的浊度(Haze)

低于 5%。

8) 复合膜或复合片, 其特征在于, 含有至少一层权利要求 1~7 任一项记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片。

9) 可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法, 其特征在于, 将通过差示扫描量热法 (JIS-K7121) 测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 25°C 的不同的至少两种可生物降解的树脂的混合物熔融挤出, 至少在一个轴向上拉伸, 直到最终的膜或片的厚度相对于挤出模头 (模唇) 间隙为 $1/200$ 倍~ $1/40$ 倍的范围的厚度 (或者最终的膜或片的面积相对于紧跟挤出模头 (模唇) 出口之后的膜或片的面积为 40 倍~ 200 倍的范围的面积)。

10) 如 9) 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法, 其特征在于, 至少在一个轴向上在熔融状态下拉伸从该模头熔融挤出的至少两种可生物降解的树脂的混合物, 直到达到相对于挤出模头 (模唇) 间隙为 $1/20$ 倍~ $1/2$ 倍的范围的厚度 (或者相对于紧跟挤出模头 (模唇) 出口之后的膜或片的面积为 2 倍~ 20 倍的范围的面积), 然后进行急冷而成为实质上的非结晶状态后, 进一步在至少一个轴向上拉伸。

11) 如 9) 或 10) 记载的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的制造方法, 其特征在于, 至少两种可生物降解的树脂的混合物是至少以通过差示扫描量热法 (JIS-K7121) 测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂 (A) 和通过差示扫描量热法 (JIS-K7121) 测定的玻璃化转变温度 T_g 不超过 5°C 的可生物降解的树脂 (B) 为主体的混合物, (A) 和 (B) 的重量比例 (A):(B) 为 $90:10$ ~ $60:40$ 。

附图说明

图 1 表示用实施例 1No.2 的再利用前的原料制成的膜在长度方向 (MD) 的厚度方向切断面的电子显微镜照片 (倍率 4 万倍) 的一例。图中, 符号 1 表示层状或棒状片, 2 表示凝胶状相, 3 表示微相。

图 2 表示用实施例 1No.2 的再利用前的原料制成的膜在长度方向

(MD)的厚度方向切断面的电子显微镜照片(倍率 2 万倍)的一例。图中, 符号 1 表示层状或棒状片, 2 表示凝胶状相。

图 3 表示用实施例 1No.2 的再利用前的原料制成的膜在宽度方向(TD)的厚度方向切断面的电子显微镜照片(倍率 4 万倍)的一例。图中, 符号 1 表示层状或棒状片, 3 表示微相。

图 4 表示用实施例 1No.2 的再利用前的原料制成的膜在宽度方向(TD)的厚度方向切断面的电子显微镜照片(倍率 2 万倍)的一例。图中, 符号 1 表示层状或棒状片。

图 5 表示用实施例 2No.2 的再利用原料制成的膜在长度方向(MD)的厚度方向切断面的电子显微镜照片(倍率 4 万倍)的一例。图中, 符号 1 表示层状或棒状片, 3 表示微相。

具体实施方式

本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片, 是指由最终通过微生物分解的可生物降解的树脂制成的拉伸膜或拉伸片。

本发明所说的可生物降解的树脂, 例如有: 作为微生物产品的聚羟基丁酸酯及其它聚羟基脂肪酸酯等; 作为化学合成产品的脂肪族聚酯、脂肪族芳香族聚酯、聚乙烯醇等; 作为天然产品的酯化淀粉、醋酸纤维素、脱乙酰壳多糖及淀粉和化学合成的可生物降解的树脂的混合物等。

本发明的可生物降解的树脂(A) 是指: 可生物降解的树脂内用差示扫描量热法(JIS-K7121)测定的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的树脂, 例如有: 聚乳酸、改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚羟基乙酸、聚乙烯醇、醋酸纤维素等。

其中特别是聚乳酸树脂, 其是一种树脂组合物, 包括选自 L-乳酸单元或 D-乳酸单元的均聚物、L-乳酸单元及 D-乳酸单元的共聚物、

含有 L-乳酸和/或 D-乳酸、DL-乳酸单元为主要成分(80~100%)和选自羟基羧酸、内酯类、二羧酸类、多元醇组成的组中的单体的共聚物中的至少一种。

该单体的羟基羧酸，例如有：羟基乙酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、6-羟基己酸；作为内酯类，例如有：乙交酯、丙交酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯及在这些内酯上用甲基等各种基取代的内酯类等；作为二羧酸类，例如有：琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸；作为多元醇，例如有：双酚/环氧乙烷加成反应物等的芳香族多元醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、甘油、脱水山梨糖醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇等脂肪族多元醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醚二醇等。

优选的聚乳酸聚合物，从透明性考虑，例如可以举出：具有作为分子间相互作用力标准的分子凝集能量密度(CED)的平方根即 SP 值(溶解度系数)接近的相容成分组成，并具有其中特定量的光学纯度高的致密的结晶部分和光学纯度低的混乱的非结晶部分具有海岛状结构的分子结构的组合物。更优选例如由光学纯度为 100~80%的高结晶性聚乳酸(A1)和光学纯度为 80~0%的低结晶性聚乳酸(A2)的混合树脂(混合比 A1:A2=0:100~100:0)组成的组合物，从透明性的观点考虑，进一步优选例如聚乳酸聚合物中的(A2)的混合比例不低于 20%的组合物。

聚乳酸聚合物的聚合方法，可以采用缩聚法(溶液法：特开平 7-2987 号公报中记载的方法等)、开环聚合法(交酯法：特开平 9-31171 号公报中记载的方法等)等公知的方法，通过使来自 L-乳酸、D-乳酸的单体比率(L/D 比)发生变化，可以自由地调整其结晶性和熔点。例如：在缩聚法(溶液法)中，将 L-乳酸或 D-乳酸或其混合物直接脱水缩聚，可以得到具有任意组成的聚乳酸。另外，在开环聚合法(交酯法)中，通过使用选择的催化剂，并且根据需要使使用聚合调整剂等，将乳

酸的环状 2 聚体丙交酯开环聚合可以得到聚乳酸。另外,也可以采用使用多异氰酸酯、多环氧化合物、酸酐、多官能团酰氯等结合剂使分子量增大的聚合方法。聚乳酸树脂的重均分子量优选为 5 万~100 万的范围,进一步优选重均分子量为 10 万~50 万的范围。如果分子量小于 5 万,则不能得到充分的机械强度和耐热性等实用物性,如果分子量超过 100 万,则存在成形加工性低劣的问题。

本发明的可生物降解的树脂(B),是指可生物降解的树脂内用差示扫描量热法(JIS-K7121)测定的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的树脂,是在不损害可生物降解的的范围内含有包括芳香族成分的脂肪族芳香族聚酯的脂肪族聚酯、聚酯碳酸酯等,选自以脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分(50~100 重量%)缩聚得到的脂肪族聚酯、将环状内酯类开环聚合得到的脂肪族聚酯、合成脂肪族聚酯、在菌体内生物合成的脂肪族聚酯、脂肪族芳香族聚酯及脂肪族聚酯碳酸酯等中的至少一种,是用差示扫描量热法(JIS-K7121)测定的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 、优选不高于 0°C 、更优选不高于 -20°C 的可生物降解的树脂,与可生物降解的树脂(A)实质上没有相容性。如果可生物降解的树脂(B)的 T_g 超过 5°C ,则多数场合不显现耐冲击性改善的效果。

以脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族聚酯,例如有:选自琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族羧酸中的至少一种和选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己基二甲醇等脂肪族二醇中的至少一种的缩聚物。使环状内酯类开环聚合形成的脂肪族聚酯,例如有:选自 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 β -甲基- δ -戊内酯等环状单体中的至少一种的开环聚合物。合成脂肪族聚酯,例如有:琥珀酸酐和环氧乙烷的共聚物、环氧丙烷等的环状酸酐和环氧乙烷类的共聚物。脂肪族芳香族聚酯,例如有:选自间苯二甲酸、对苯二甲酸等芳香族二羧酸中的至少一种和选自琥珀酸、戊二酸、己二酸等脂肪族二羧酸中的至少一种和选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己基二甲醇等脂肪族二醇中的至

少一种形成的缩聚物。另外，作为在菌体内生物合成的脂肪族聚酯，例如聚(羟基链烷酸)类，具体例如有：聚(3-羟基丁酸)、聚(3-羟基丙酸)、聚(3-羟基戊酸)、聚(3-羟基丁酸-3-羟基戊酸)共聚物、聚(3-羟基丁酸-3-羟基己酸)共聚物、聚(3-羟基丁酸-3-羟基丙酸)共聚物、聚(3-羟基丁酸-4-羟基丁酸)共聚物、聚(3-羟基丁酸-3-羟基辛酸)共聚物、聚(3-羟基丁酸-3-羟基癸酸)共聚物等。另外，脂肪族聚酯碳酸酯，例如有：聚(琥珀酸/碳酸丁二醇酯)、聚(琥珀酸/碳酸乙二醇酯)、聚(琥珀酸/碳酸丙二醇酯)、聚(己二酸/碳酸乙二醇酯)、聚(己二酸/碳酸丙二醇酯)、聚(己二酸/碳酸丁二醇酯)等。

作为本发明的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)特别优选使用的，是在上述中透明性比较优良的以脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族聚酯、以脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的脂肪族芳香族聚酯，具体例如有：聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸琥珀酸乙二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯等。

脂肪族聚酯的聚合方法，可以采用直接法、间接法等公知的方法。直接法是例如选择上述二羧酸化合物其酸酐或衍生物作为脂肪族二羧酸成分、选择上述二醇化合物或其衍生物作为脂肪族二醇成分进行缩聚的方法，缩聚时在除去产生的水分的同时可以得到高分子量物质。间接法是在用直接法缩聚形成的低聚物中添加少量的增链剂，例如：1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物，可以得到高分子量化的物质。脂肪族聚酯的重均分子量优选为 2 万~50 万的范围，进一步优选重均分子量为 15 万~25 万的范围。如果分子量小于 2 万，则机械强度和耐热性等实用物性不能充分得到，如果分子量超过 50 万，则存在成形加工性低劣的问题。

本发明的玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)和玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)的混合物的重量比例(合计 100%)(A):(B)为 90:10~60:40 的范围。如果可生物降解的树脂(B)小于 10%，则耐冲击性的改善不充分，如果超过 40%，则有时存在因熔融张力下降和模具膨胀现象等引起的成膜性困难的问题，而且，可生物降解的树脂(B)的层状片的厚度也变大，透明性也恶化。优选的重量比例(A):(B)为 90:10~75:25。

本发明的可生物降解的树脂(A)，除上述的纯净原料以外，可以将在该树脂成膜时产生的碎屑等再利用原料单独使用，或混入纯净原料中使用。

另外，本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或片中的可生物降解的树脂(A)和可生物降解的树脂(B)的混合状态，是在膜或片中，在连续相(A)中分散存在的(B)相畴的主体形态是层状或棒状片，例如，除去不到一成大的球状(椭圆状)的凝胶状相(异物)和不到 4 成的小于 5nm 的球状(椭圆状)的微相以外的主要(不低于 5 成)的形态是作为层状或棒状片，相对于膜或片外表面(表面及背面)大致平行分散存在。由于(A)相中(B)相畴的主体形态不是球状(椭圆状)而是层状或棒状片，因此相对于膜或片的厚度方向，夹在(B)相间的耐冲击性弱的(A)相的宽(厚度)相对变小，而且，相对于从膜或片外表面(表面及背面)的垂直方向给予的冲击力，耐冲击性强的(B)相的冲击吸收面积增加，可以高度显现其耐冲击性。

而且，本发明的膜或片中，由可生物降解的树脂(B)构成的层状或棒状片的厚度(D)每 1 片都低于 150nm(例如，5nm 至不足 150nm)，相对于膜表面大致平行，分离成微相而存在。如果层状或棒状片的厚度(D)不小于 150nm，则例如作为阻碍可见光的透过性的主要原因的脂肪族聚酯的结晶尺寸比可见光波长(约 400~800nm)大，存在透明性劣

化的问题，优选不超过 125nm(例如，5nm~125nm)，更优选不超过 100nm(例如，5nm~100nm)，进一步优选不超过 75nm(例如，5nm~75nm)。另外，本发明的膜或片中，与由可生物降解的树脂(B)构成的层状或棒状片的厚度垂直方向的长度(L)，如果都与层状或棒状片的厚度同等程度，则相对于从膜或片外表面(表面及背面)的垂直方向给予的冲击力，耐冲击性强的(B)相的冲击吸收面积不足，存在耐冲击性劣化的问题。本发明的膜或片中由可生物降解的树脂(B)构成的层状或棒状片的长度(L)及间隔(l)，没有特别限定，但优选该长度(L)不小于 1 μ m(例如，1 μ m~15 μ m)、该间隔(l)不小于 5nm(例如，5nm~15 μ m)，更优选该长度(L)不小于 5 μ m(例如，5 μ m~15 μ m)、该间隔(l)不小于 25nm(例如，25nm~15 μ m)。

一般地，在实质上相互非相容的树脂组合物(聚合物共混物)中，相分离的稳定的形态是：聚合物分离为大小为数 μ m~数十 μ m 的宏观相，另外，其分布广，形状是不规则的，相互配置关系是随机的(「ポリマーブレンド」第 173 页，秋山三郎等著，株式会社 CMC 编)。其意味着，在熔融时用同方向双螺杆挤出机等充分进行机械混练，在挤出机出口即使接近于微相分离的状态，使用圆管等从挤出机输送，在由 T 形模头和圆形模头等模头(模唇)以膜/片状排出或以环状排出并挤出成形期间，作为分散状态成为稳定的宏观相分离状态，并且，即使是接近具有特定的熔融粘度的关系的微相分离状态的树脂混合物的组成，在数次用挤出机进行反复再生加工的再利用原料的状态下，粘度关系在范围之外，作为分散状态形成稳定的宏观相分离状态。

但是，本发明者发现：本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片中，玻璃化转变温度 T_g 不低于 30℃的可生物降解的树脂(A)中分散存在的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5℃的可生物降解的树脂(B)的相分离状态，通过基于模唇间隙调整拉伸倍率(面积倍率)在特定的范围内，即使分散状态在模头出口是宏观相分离，在膜或片的厚度方向上也呈现数 nm~数百 nm 的畴大小的微相分离状态，而

且该微相分离状态是不损害可生物降解的树脂(A)的透明性,可以改善耐冲击性的状态。

本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片中,分散存在于玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)中的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)的相分离状态,因成形加工条件引起变化,因此在表示可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的性能的意义,其有用性大,通过使用如下所述的市售的装置(透射电镜)的简便筛选法,可以适当选择树脂组成及拉伸和/或热处理加工条件,使得上述的(A)相中的(B)相的层状或棒状片的尺寸在上述的特定的范围内。

亦即,本发明与现有技术的最大的不同点在于,玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)作为特定的层状或棒状片分散存在于玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)中的可生物降解的树脂拉伸膜或片,可以不损害良好的透明性而改善其耐冲击性,并且,具有在将成膜时产生的碎屑粒化后作为再利用原料时伴随的分子量下降造成的耐冲击性下降、以及由熔融粘度差而造成的相分离尺寸扩大而造成的透明性的劣化在实用上没有问题的再成膜性(再利用性)。

在此,所谓的良好透明性是指:例如,相当于在透过膜或片看包装体的内容物时,可以清楚地看到内容物的外观(轮廓)的包装膜等所要求的实用水平,表示用浊度计(ASTM-D1003-95)测定的浊度(Haze)不足 5%。优选:内容物的颜色看起来没有模糊的有透明感的水平的小于 4%的浊度,更优选:连内容物的表面印刷的小的文字的轮廓也能清楚地看到的小于 3%的浊度。所谓耐冲击性的改善是指:与玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)的单体膜或片相比,依照 ASTM-D1709-91(A 法)的落镖冲击强度可以改善至少 2 倍。另外,所谓良好的再成膜性(再利用性)是指:将可生物降解的树脂(A)

和(B)的混合物熔融挤出及拉伸得到的膜或片进行粉碎加工,使得到的原料反复再次进行同样干燥熔融挤出及拉伸后进行粉碎加工的工序 3 次,使用得到的再利用原料进行成膜,得到的膜或片显示出如上所述的良好透明性及耐冲击性的改善。

下面,对本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或片的制造方法进行阐述。

玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)及玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)等的混合方法和混合装置没有特别限定,例如有:在同一个单螺杆或双螺杆挤出混练机中,供给各种原料进行熔融混合,直接从模头(模唇)挤出直接加工成膜或片的方法;或者,在以股线形状挤出制作颗粒后再次挤出加工成膜或片的方法等。熔融挤出温度,考虑玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)的熔点及混合比率,进行适当选择,通常优选为 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。

作为膜或片的拉伸和/或热处理加工的方法,可以利用吹胀法和拉幅机等现有公知的拉伸方法,通过一轴拉伸或者同时或连续二轴拉伸得到。详细地说,通过如下方法得到:(1) 熔融拉伸法,将挤出的管状或片状的树脂,从熔融状态通过吹胀法或铸造法得到拉伸的非收缩性膜或片;(2) 冷拉伸法,在将挤出的管状或片状的树脂从熔融状态进行急冷,在接近于非结晶状态的状态固化后,继续将其管状或片状的树脂再加热至玻璃化转变温度~熔点,用吹胀法或辊·拉幅机法进行拉伸,或者,通过在其后为了抑制膜或片的热收缩性,在把持膜或片的状态等下进行热处理,得到收缩性或非收缩性膜或片。

在此所说的熔融拉伸法,是在玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)及玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)共同熔融的状态(完全非结晶状态)下,在不低于(A)的熔点的

温度进行拉伸的制法，由于拉伸取向弱因此耐冲击性水平弱。另一方面，冷拉伸法，是将熔融状态的(A)和(B)的混合物在(A)的玻璃化转变温度 T_g 或其以下急冷，使(A)成为非晶质状态，然后再加热至(A)的玻璃化转变温度~熔点进行拉伸的制法，由于拉伸取向强因此其耐冲击性水平强。

膜或片的拉伸倍率与拉伸方法无关，相对于挤出模头(模唇)间隙，使最终的膜或片的厚度达到 $1/200$ 倍~ $1/40$ 倍的范围，亦即，至少沿 1 轴方向拉伸，使得相对于挤出模头(模唇)出口之后的膜或片的面积，最终的膜或片的面积达到 40 倍~200 倍的范围。(下面，将挤出模头(模唇)出口之后的膜或片的面积/最终的拉伸膜或片的面积之比称为“基于模唇间隙的面积倍率”。)

当基于模唇间隙的面积倍率小于 40 倍时，分散于玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)中的玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)的层状或棒状片的厚度变厚，达到不小于 150nm 的厚度，其透明性和耐冲击性存在劣化的倾向。另一方面，当基于模唇间隙的面积倍率超过 200 倍时，拉伸稳定性极端下降，存在不能稳定成膜的倾向。

特别地，在冷拉伸法中，将从熔融状态急冷在接近于非结晶状态固化的物质(本发明中称为型坯)再加热后进行冷拉伸时，使玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)在熔融状态下，至少沿 1 轴方向熔融拉伸，使得相对于挤出模头(模唇)间隙，型坯的厚度为 $1/20$ 倍~ $1/2$ 倍的范围，面积倍率为 2 倍~20 倍，然后，相对于型坯的尺寸分别在 MD 方向(挤出方向或称长度方向)及 TD 方向(和 MD 垂直的方向或称宽度方向)进行 1.5~6 倍的冷拉伸，最后至少沿 1 轴方向进行拉伸到基于模唇间隙的面积倍率为 40 倍~200 倍的范围，使得相对于模唇的间隙，拉伸膜或片的厚度为 $1/200$ 倍~ $1/40$ 倍的范围。

优选的型坯作成时的熔融拉伸的范围，从透明性和拉伸稳定性的范围考虑，是相对于模唇间隙型坯厚度为 $1/18$ 倍~ $1/3$ 倍的范围，基于模唇间隙的面积倍率为 3 倍~18 倍。另外，从型坯冷拉伸为膜或片时，冷拉伸的范围从由拉伸稳定性和刚性等引起的机械适应性的观点考虑，相对于型坯的尺寸，在 MD 方向及 TD 方向分别为 1.5~6 倍，更优选为 2~5 倍。

拉伸倍率大的冷拉伸从可以得到膜或片的强度及厚度精度的观点考虑是优选的，但是相对于型坯的尺寸的拉伸倍率在 MD 方向、TD 方向两方都超过 6 倍的冷拉伸，有时其拉伸稳定性极端下降，存在不能稳定成膜的问题。

另外，本发明的膜或片的热处理加工，在得到非收缩膜或片时，热处理温度为约 100°C ~ 160°C 之间，热处理时间至少在 0.5~10 秒的范围。如果低于这样的范围，则得到的膜的热收缩率高不能成为非收缩膜，如果高于这样的范围，则在热处理中有时会发生膜熔融断裂。

拉伸后的本发明的膜或片的厚度优选为 $5\sim 500\mu\text{m}$ ，更优选为 $7\sim 250\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ ，但在本发明中并不特别限定。

在本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片中，在不损害本发明的要件和特性的范围内，根据需要可以添加在该技术领域通常使用的添加剂，例如：增塑剂、填充剂、抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、防静电剂、阻燃剂、成核剂、交联剂、着色剂等。增塑剂可以从该行业一般使用的物质中选择使用，优选即使在树脂组合物中添加 10 重量%左右也不会发生浸出的物质。例如包括脂肪族多元羧酸酯、脂肪族多元醇酯、羟基酸酯、环氧类增塑剂等。具体例如有：甘油三乙酸酯(TA)、甘油三丁酸酯(TB)、丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯(BPBG)、乙酰基柠檬酸三丁酯(ATBC)、癸二酸二辛酯(DBS)、三乙二醇二乙酸酯、甘油酯类、油酸丁酯(BO)、

己二酸醚·酯、环氧化大豆油(ESO)等。

填充剂是在一般合成树脂领域中为了改善强度和耐久性等诸性质而添加的物质。填充剂的种类可以根据目的膜适当选择使用无机填充剂和有机填充剂。无机填充剂包括：镁、钙、钡、锌、锆、钼、硅、锑、钛等的金属的氧化物、其水合物(氢氧化物)、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等的化合物、它们的复盐以及它们的混合物。具体例如有：氧化铝(矾土)、其水合物、氢氧化钙、氧化镁(菱苦土)、氢氧化镁、氧化锌(锌白)、铅丹及铅白等的铅氧化物、碳酸镁、碳酸钙、碱式碳酸镁、白炭、云母、滑石、玻璃纤维、玻璃粉末、玻璃珠、粘土、硅藻土、硅石、硅灰石、氧化铁、氧化锑、氧化钛(二氧化钛)、锌钡白、轻石粉、硫酸铝(石膏等)、硅酸锆、碳酸钡、白云石、二硫化钼及铁砂。另一方面，有机填充剂例如有：纤维素类、淀粉类(也包括增塑淀粉)等。作为抗氧化剂，例如有：对叔丁基羟基甲苯、对叔丁基羟基茴香醚等受阻酚类抗氧化剂；作为热稳定剂，例如有：磷酸三苯酯、磷酸三月桂酯、三聚苯醚苯基亚磷酸酯等；作为紫外线吸收剂，例如有：对叔丁基苯基水杨酸酯、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2,4,5-三羟基丁酰苯等；作为润滑剂，例如有：硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、棕榈酸钠、硬脂酰胺、芥酸酰胺等；作为防静电剂，例如有：N,N-双(羟乙基)烷基胺、烷基胺、烷基烯丙基磺酸盐、烷基磺酸盐等；作为阻燃剂，例如有：六溴环十二烷、三(2,3-二氯丙基)磷酸酯、五溴苯基烯丙基醚等；作为成核剂，例如有：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚反式环己烷二甲醇对苯二甲酸酯、棕榈酰胺等。

另外，本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片可以是单一材料，也可以是不同种类或相同种类的材料层压的复合材料。而且，本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或片比聚烯烃类树脂制品更具亲水性，在用于印刷、涂层、层压等目的时，通过将可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的表面进行电晕处理等，也可以进一步赋予亲水化。作为此时的表面张力，优选为

40dyn/cm~60dyn/cm 的范围。

下面，对测定方法、实施例进行详细说明。

在实施例及比较例中，作为玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)使用的是表 1 所示的聚乳酸聚合物(A1)、(A2)，作为玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)使用的是表 1 所示的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)。另外，使用的可生物降解的树脂及得到的拉伸膜或片的构成组成的测定方法如下。

(1) 聚乳酸聚合物(A1)、(A2)光学纯度 OP

构成聚乳酸的主体树脂即聚乳酸聚合物的光学纯度(OP:单位%)可以从如前所述构成聚乳酸聚合物的 L-乳酸和/或 D-乳酸单体单元的构成比率通过下式计算。

$$\text{OP} = |[\text{L}] - [\text{D}]| \quad \text{其中, } [\text{L}] + [\text{D}] = 100$$

构成聚乳酸聚合物(A1)、(A2)的 L-乳酸和/或 D-乳酸单体单元的构成比率的测定方法如下：在以下的测定条件下，将试样用 1N-NaOH 进行碱分解后，用 1N-HCl 中和，用蒸馏水进行浓度调整，然后，对于水解试样(液)在装有光学异构体分离柱的岛津制作所制的高效液体色谱(HPLC:LC-10A-VP)上，根据紫外线 UV254nm 的 L-乳酸和 D-乳酸的检出峰面积比(通过垂线法测定面积)，求出构成聚乳酸聚合物(A1)、(A2)的 L-乳酸的重量比率[L](单位%)、构成聚乳酸聚合物(A1)、(A2)的 D-乳酸的重量比率[D](单位%)，每 1 聚合物取 3 点的算术平均(四舍五入)作为测定值。

柱：东ソ一制 TSKgel-Enantio-L1 [4.6mm 直径×25cm 长]

流动相：1mM-CuSO₄ 水溶液

试样溶液浓度：25pg/μL [作为聚乳酸聚合物的浓度]

试样溶液注入量：10μL

溶剂流速：0.5~0.8ml/分

柱温: 40℃

(2) 聚乳酸聚合物(A1)、(A2)及可生物降解的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)的重均分子量 M_w

使用东ソー制凝胶渗透色谱装置(GPC: データ処理部 GPC-8020, 検出器 RI-8020), 在以下的测定条件下, 用标准聚苯乙烯, 除去用聚苯乙烯换算分子量不超过 500 的物质, 求出重均分子量 M_w 作为高分子物质分散的重量平均值, 每 1 试样取 3 点的算术平均(有效数字 2 位)作为测定值。

柱: 昭和电工制 Shodex K-805 和 K-801 的连结柱[7.8mm 直径×60cm 长]

洗脱液: 氯仿

试样溶液浓度: 0.2wt/vol%

试样溶液注入量: 200 μ L

溶剂流速: 1ml/分

柱温、检出器温度: 40℃

(3) 聚乳酸聚合物(A1)、(A2)及可生物降解的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)的熔点 T_m 、玻璃化转变温度 T_g

依照 JIS-K7121 测定树脂的熔点 T_m 、玻璃化转变温度 T_g 。亦即, 从在标准状态(23℃65%RH)进行状态调节(23℃放置 1 周)的试样中, 在长度方向(MD)及宽度方向(TD)各 2 点(2 个部位)切下约 10mg 作为试片后, 用パーキンエルマー(Perkin-Elmer)社制的差示扫描量热计(热流速型 DSC)、DSC-7 型, 在氮气流量 25ml/分、以 10℃/分从室温(23℃)升温至 200℃(1 次升温), 在 200℃保持 10 分钟使之完全熔融后, 以 30℃/分使之降温至-100℃, 在-100℃保持 2 分钟, 进一步在上述升温条件进行第 2 次升温(2 次升温), 在上述过程中描绘的 DSC 曲线中, 测定 1 次升温时的熔融(吸热)峰顶点作为 T_m (℃), 测定 2 次升温时的阶梯式变化部分曲线和从各基线延长线沿纵轴方向等距离的直线的交点(中间点玻璃化转变温度)作为 T_g (单位℃), 每 1 试样取 4 点的

算术平均(小数点以下四舍五入)作为测定值。

(4) 得到的拉伸膜中的可生物降解的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)的层状或棒状片的厚度(D)的测定

从在标准状态(23℃,65%RH)进行状态调节(23℃放置 1 周)后得到的聚乳酸类拉伸膜或片上,在沿宽度方向(TD)等间隔的 3 个部位切下 30μm 厚×10mm 见方的膜作为试片后,进行四氧化锇及四氧化钨的双重染色,包埋于环氧类树脂中后,用超薄切片机 LKB2088 沿该膜的长度方向(MD)或宽度方向(TD),相对于该膜平面垂直的方向上(即厚度方向)切下 0.1~1μm 的超薄切片,做成检测试样。对于该检测试样,用日立制作所制的透射电镜(TEM)H7100 型(MD 及 TD 方向的膜厚度方向的切断面为观察面),从 4 万倍的倍率的测定照片上,在从染过色的可生物降解的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)的畴中除去不足一成的球状(椭圆状)的凝胶状异物和不足 4 成的小于 5nm 的球状(椭圆状)的微相得到主要(不低于 5 成)形态的层状或棒状片中,选择层状或棒状片的间隔不小于 5nm 的染色界面比较明确分散存在于检测试样切片厚度方向(超薄切片厚 0.1~1μm 方向)的层状或棒状片没有重叠的部分 3 点,每 1 检测试样取 18 点中,以厚度方向(测定照片的短边的左右方向)的层状或棒状片的染色的宽度的最大值作为每 1 片层状或棒状片的厚度(D)。需要说明的是,测定时将测定照片的层状或棒状片的染色的宽度,用 1mm 刻度的标尺,每 1mm 测定宽度读取为 25nm 进行测定。还有,关于层状或棒状片的看上去厚的部分,如果将其部分的层状或棒状片沿测定照片的上下方向(膜的 MD 或 TD 方向)试着检查,则可知是厚度薄的层状或棒状片集合的部分。这是由于层状或棒状片的间隔为不足 5nm 或不足 5nm 的微小球状(椭圆状)相介于之间,染色界面不明确的原因,由于层状或棒状片以微相分离存在,因此进行如上所述的测定。

聚乳酸类拉伸膜或聚乳酸类拉伸片的性能评价方法如下所述。

<透明性>

从在标准状态(23℃65%RH)下进行了状态调节(23℃放置 1 周)的聚乳酸类拉伸膜或片中, 切下 50μm 厚×50mm 见方的正方形膜作为试片后, 依照 ASTM-D1003-95, 用日本电色工业制的浊度计(ヘーダースター)NDH-1001DP 型在标准状态下测定浊度(Haze:单位%), 每一种膜或片取 6 点的算术平均值(有效数字 2 位)作为测定值。透明性从用膜或片作为包装体时的被包装物的目视性的观点进行如下评价。

评价标准:

评价记号	浊度	标准
◎	不足 3.0	透明性优良, 内容物的文字色调及轮廓清楚
○	3.0~不足 4.0	透明性良好, 内容物的外观色调及轮廓清楚
△	4.0~不足 5.0	内容物的颜色能看到稍微发白, 但足够实用
×	大于等于 5.0	透明性差, 稍能模糊地看到内容物的外观

<耐冲击性>

从在标准状态(23℃65%RH)进行了状态调节(23℃放置 1 周)的聚乳酸类拉伸膜或聚乳酸类拉伸片上, 按每种膜或片切下 30 枚 50μm 厚×225mm×250mm 的矩形状膜作为试片后, 依照 ASTM-D1709-91(A 法), 用东洋精机制的 Dart 冲击试验装置, 在标准状态下测定 50%破坏能量(Dart 强度:单位 mJ)(有效数字 2 位)。耐冲击性的膜或片的 Dart 强度通过对用同样制法得到的参考例的聚乳酸聚合物(A1)、(A2)单一膜或片的 Dart 强度改善效果(Dart 强度比), 进行如下评价。

评价标准:

评价记号	Dart 强度比	标准
○	大于等于 2 倍	比较聚乳酸聚合物看出充分的改善效果
×	不足 2 倍	比较聚乳酸聚合物没有看出充分的改善效果

<再成膜性(再利用性)>

将以聚乳酸聚合物(A1)、(A2)和可生物降解的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)的混合物为主体的聚乳酸树脂原料分别进行干燥后,用同方向双螺杆挤出机进行熔融混练挤出,如后述的实施例、比较例及参考例那样拉伸加工成膜或片,将其粉碎得到粉碎原料,将该粉碎原料在单轴挤出机上进行造粒得到再生原料。将该再生原料同样进行干燥熔融挤出及拉伸后,将进行粉碎加工的工序进一步反复进行2次制成再利用原料。使用该再利用原料同样进行成膜,评价上述的透明性及耐冲击性。

<综合评价>

关于上述的透明性、耐冲击性,对于不使用再利用原料的基本特性及使用再利用原料的再成膜性的综合结果指标如下所示。

评价记号	标准
◎	在没有×、△, ◎为大于等于2个时, 目的以更高水平实现。
○	在没有×、△或有◎时, 目的以高水平实现。
△	在没有×有△时, 目的以实用水平实现。
×	在有×时, 目的不能实现。

在下面的实施例及比较例中,对于作为聚乳酸类拉伸膜或聚乳酸类拉伸片的一种形态的由熔融拉伸法和冷拉伸法得到的膜进行评价。在该实施例及比较例中,玻璃化转变温度 T_g 不低于 30°C 的可生物降解的树脂(A)使用的是通过公知的缩聚法(溶液法)和开环聚合法(交酯法)得到的表1所示的聚乳酸聚合物(A1)、(A2),玻璃化转变温度 T_g 不高于 5°C 的可生物降解的树脂(B)使用的是表1所示的脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)。不用说,市售的聚乳酸聚合物也可以用同样的方法得到,可以和表1所示的脂肪族聚酯同样从市场上容易得到。

但是,本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片的树脂组成及形态并不限于此。

(实施例 1)、(比较例 1)及(参考例 1)

表 2 所示的实施例 1、比较例 1 及参考例 1 是对采用表 1 的聚乳酸聚合物(A1)、(A2)和脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)构成的表 2 的树脂组成(重量份表示, 其中(A)+(B)=100 份)聚乳酸树脂的冷拉伸法的聚乳酸类拉伸膜进行评价的。

对膜的拉伸加工, 是将表 1 的树脂原料分别进行干燥后用同方向双螺杆挤出机进行熔融混练而成为表 2 所述的树脂组成, 用表 2 中的各种模唇间隔的 T 形模, 将树脂温度 200℃的树脂挤出成板状, 使最终基于模唇间隙的面积倍率(模唇间隔/拉伸膜厚度的尺寸比)为表 2 中的拉伸倍率, 将在 35℃的铸造辊上进行急冷得到的 600 μ 厚的实质上非晶片在加热到 75℃后沿长度方向(MD)3 倍辊拉伸, 然后用拉幅机在拉伸温度 80℃沿宽度方向(TD)进行 4 倍拉伸, 然后将拉伸状态的膜冷却至室温附近, 得到表 2 中的厚度的拉伸膜。另外, 对于前述的再利用原料也同样作成拉伸膜。

图 1~图 4 是采用实施例 1No.2 的再利用前的原料得到的聚乳酸类拉伸膜的长度方向(MD 方向)及宽度方向(TD 方向)的厚度方向切断面 4 万倍及 2 万倍的倍率的测定照片(照片的长边是 MD 或 TD 方向, 短边是膜厚度方向)的一例。根据这些图可知, (A)相中(B)相的畴(所看到的测定照片的黑色着色的部分)是以层状或棒状片为主体的形态, 相对于膜或片外表面大致平行地微相分离存在, 在部分层状片重叠、层状或棒状片的表观厚度(D)不小于 150nm 的部分中也存在层状片的界面, 层状或棒状片独立地分散存在。而且, 可知每 1 片层状或棒状片的厚度(D)最大为约 75nm, 其长度(L)不小于约 1 μ m 是主体。

如表 2 的评价结果所示, 在冷拉伸法中, 层状或棒状片的厚度(D)不超过 125nm、重量比(A)/(B)为 90/10~60/40、而且、基于模唇间隙的面积倍率(模唇间隔/拉伸膜厚度的尺寸比)相当于 40~200 倍范围的实

施例 1, 其透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)全部在实用水平以上, 重量比(A)/(B)为 90/10~75/25 的实施例(实施例 1No.1~3)透明性良好。特别是脂肪族聚酯(B)是以脂肪族二羧酸和脂肪族二醇为主要成分缩聚形成的(B1)(B2)、并且聚乳酸聚合物(A)含有不小于 20%的光学纯度低的非结晶聚乳酸的实施例(实施例 No.5 及 No.6), 其透明性非常优良。层状或棒状片的厚度(D)不小于 150nm 现有水平的比较例 1No.2, 其透明性及耐冲击性的改善效果低, 特别是使用再利用原料时, 其透明性的劣化严重, 再成膜性(再利用性)低劣。需要说明的是, 参考例 1 的再利用前的 Dart 强度为 600mJ, 表 2 中的冷拉伸法的 Dart 强度比的基数为 1。

(实施例 2)、(比较例 2)及(参考例 2)

表 2 所示的实施例 2、比较例 2 及参考例 2 是对由表 1 的聚乳酸聚合物(A1)、(A2)和脂肪族聚酯(B1)、(B2)、(B3)构成的表 2 的树脂组成(重量份表示, 其中(A)+(B)=100 份)聚乳酸树脂的熔融拉伸法得到的聚乳酸类拉伸膜进行的评价。

对膜的拉伸加工, 是将表 1 的树脂原料分别进行干燥后用同方向双螺杆挤出机进行熔融混练而成为表 2 的树脂组成, 用表 2 中的各种模唇间隔的圆型模, 将树脂温度 200℃的树脂挤出成环状, 使得最终基于模唇间隙的面积倍率(模唇间隔/拉伸膜厚度的尺寸比)为表 2 中的拉伸倍率, 边用空气冷却环冷却边从熔融状态以吹胀比(宽度方向)为 2.5 倍, 沿长度(MD)方向 8~16 倍进行拉伸, 然后在拉伸的状态下, 将膜冷却至室温附近, 由此得到表 2 中的厚度的拉伸膜。另外, 对于前述的再利用原料也同样作成拉伸膜。

图 5 是采用实施例 2No.2 的再利用原料的聚乳酸类拉伸膜的长度方向(MD 方向)的厚度方向切断面 4 万倍的测定照片的一例。和图 1~图 4 同样, 可以看出, (A)相中(B)相的畴(所看到的测定照片的黑色着色的部分)是以层状或棒状片为主体形态, 相对于膜或片外表面大致平

行地微相分离存在，以部分层状片重叠、层状或棒状片的表观厚度(D)不小于 150nm 的部分上也存在层状片的界面，层状或棒状片独立地分散存在。而且，每 1 片层状或棒状片的厚度(D)最大为约 125nm，其长度(L)不小于约 1 μ m 是主体。

如表 2 的评价结果所示，在熔融拉伸法中，层状或棒状片的厚度(D)不超过 125nm、重量比(A)/(B)为 90/10~60/40、而且、基于模唇间隙的面积倍率(模唇间隔/拉伸膜厚度的尺寸比)不小于 40 倍的实施例 2，其透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)全部良好，重量比(A)/(B)为 90/10~75/25 的实施例(实施例 2No.1~3)透明性优良。层状或棒状片的厚度(D)不小于 150nm 现有水平的比较例 2，其透明性及耐冲击性的改善效果低，特别是使用再利用原料时，其透明性的劣化严重，再成膜性(再利用性)低劣。需要说明的是，参考例 2 的再利用前的 Dart 强度为 80mJ，表 2 中的熔融拉伸法的 Dart 强度比的基数为 1。

表 1

名称	树脂的种类	Mw	Tm	Tg	备注
聚乳酸聚合物(A1)	L/D 比=96/4 的结晶聚乳酸(OP _(A) =92%)	28 万	158℃	58℃	
聚乳酸聚合物(A2)	L/D 比=87/13 的非结晶聚乳酸(OP _(B) =74%)	31 万	-	57℃	
脂肪族聚酯(B1)	聚琥珀酸/己二酸丁二醇酯共聚物	19 万	95℃	-45℃	昭和高分子制ビオノーレ
脂肪族聚酯(B2)	聚琥珀酸丁二醇酯	16 万	114℃	-28℃	昭和高分子制ビオノーレ
脂肪族聚酯(B3)	聚己内酯	7 万	60℃	-60℃	ダイセル化学制セルゲリールン

工业实用性

本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片在自然环境中具有可生物降解性，且透明性、耐冲击性、再成膜性(再利用性)优良。另外，本发明的可生物降解的树脂拉伸膜或可生物降解的树脂拉伸片是热收缩性或热非收缩性的拉伸膜或片状物，作为采用它进行包装的包装体以及使用它的复合材料，具体来讲，作为饭盒和预制食品容器重叠用等的收缩性膜和片状物或带有夹具的包用等的非收缩性膜和片是非常有用的。

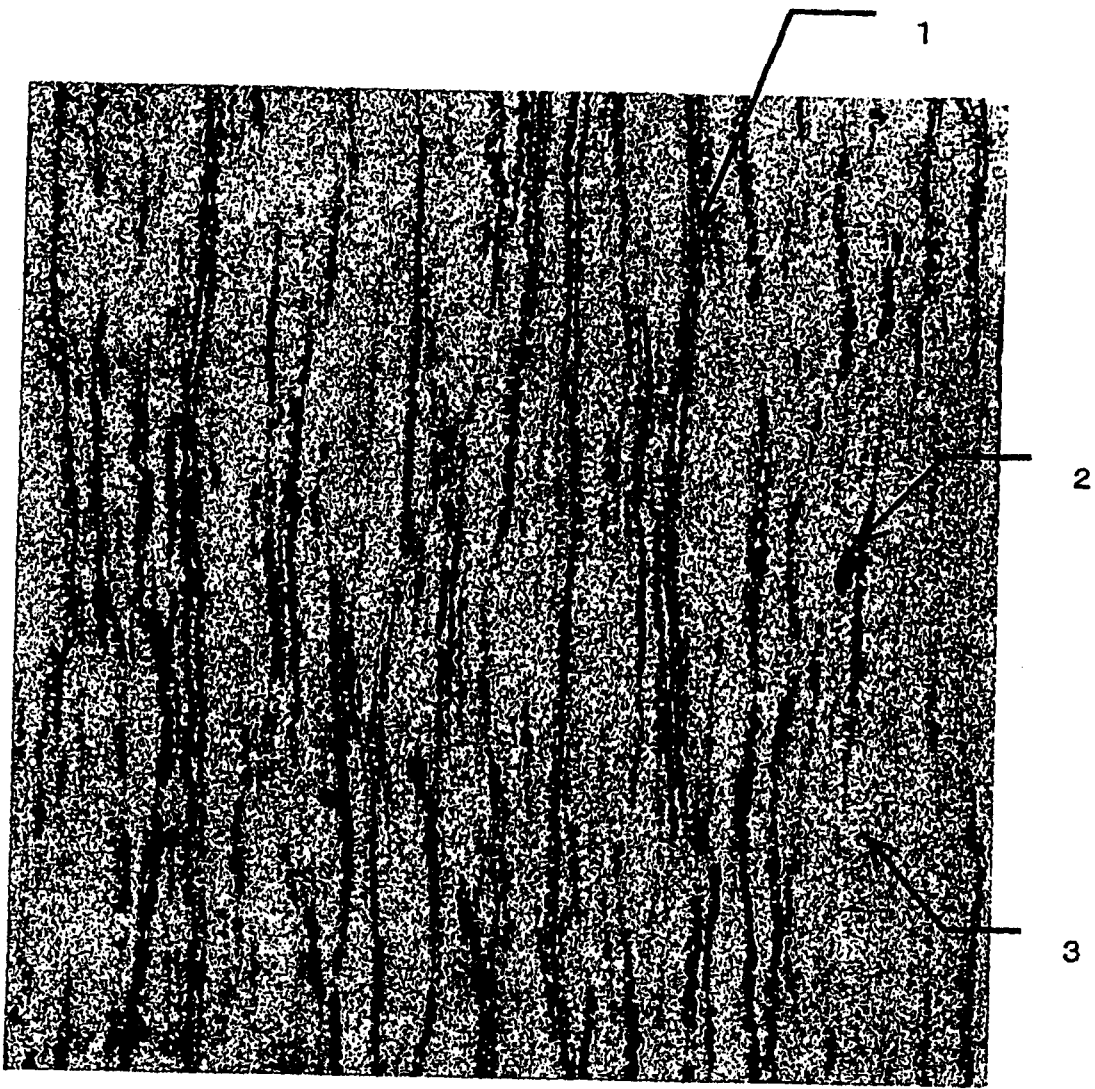


图1



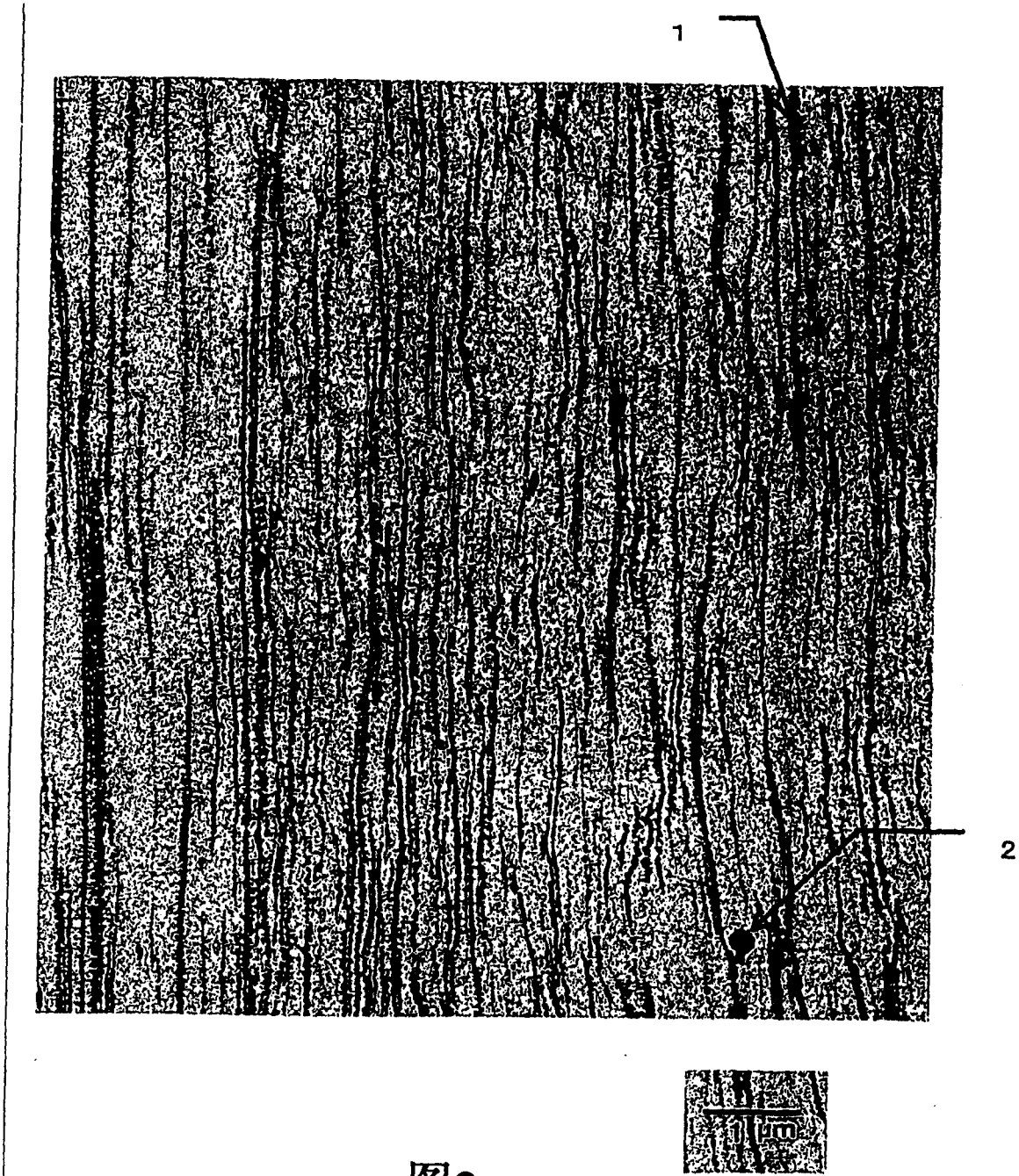


图2

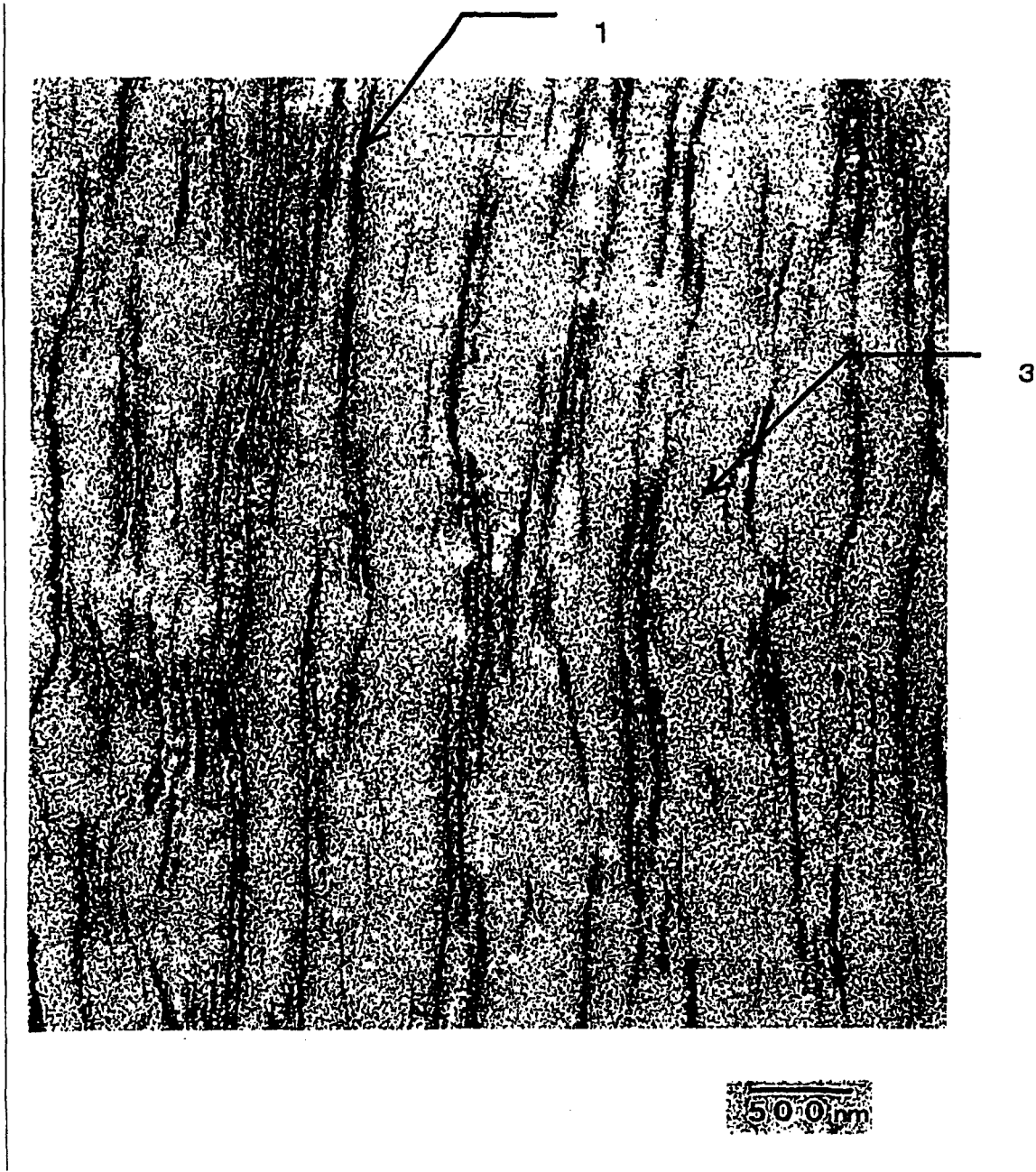


图3

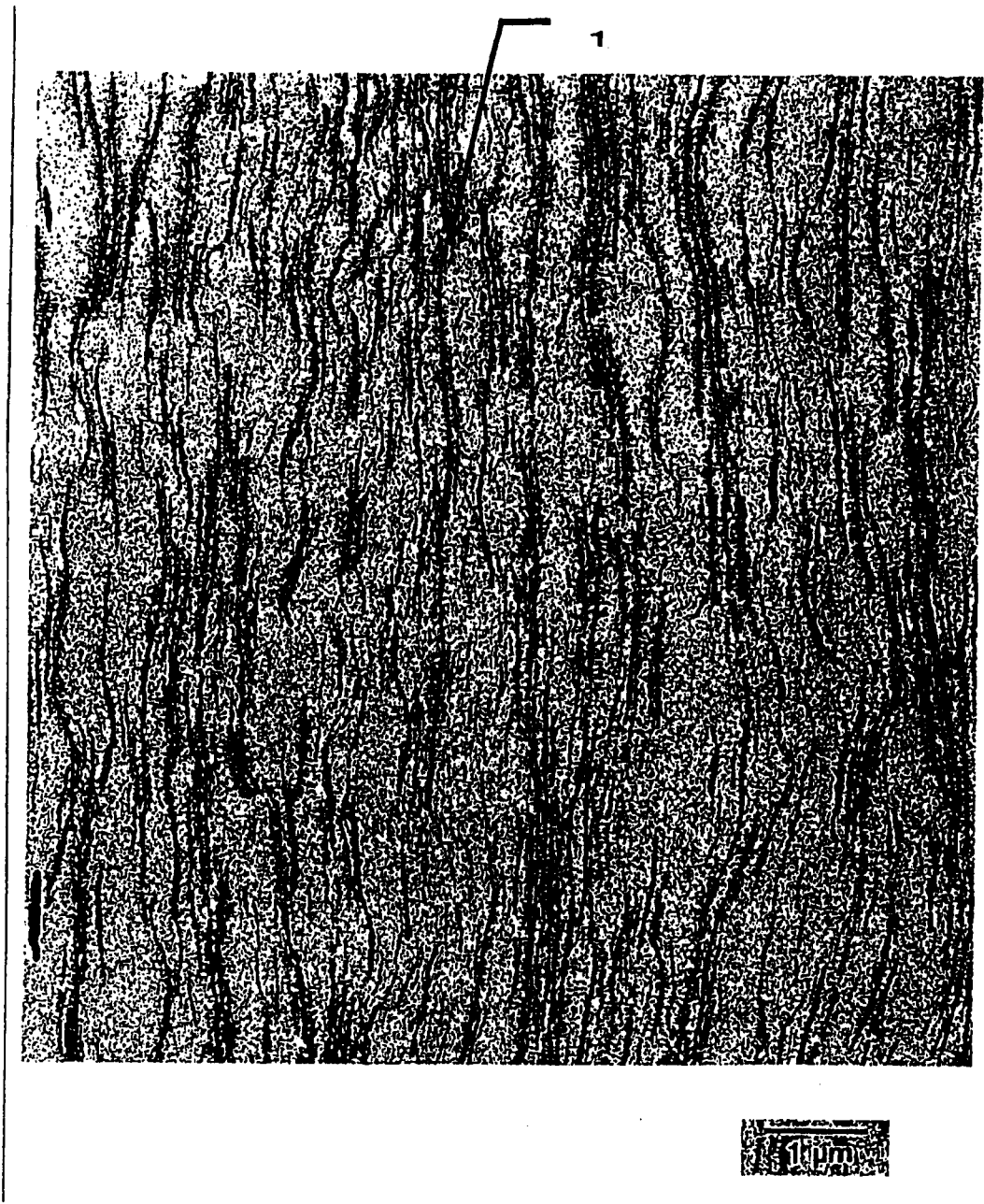


图4

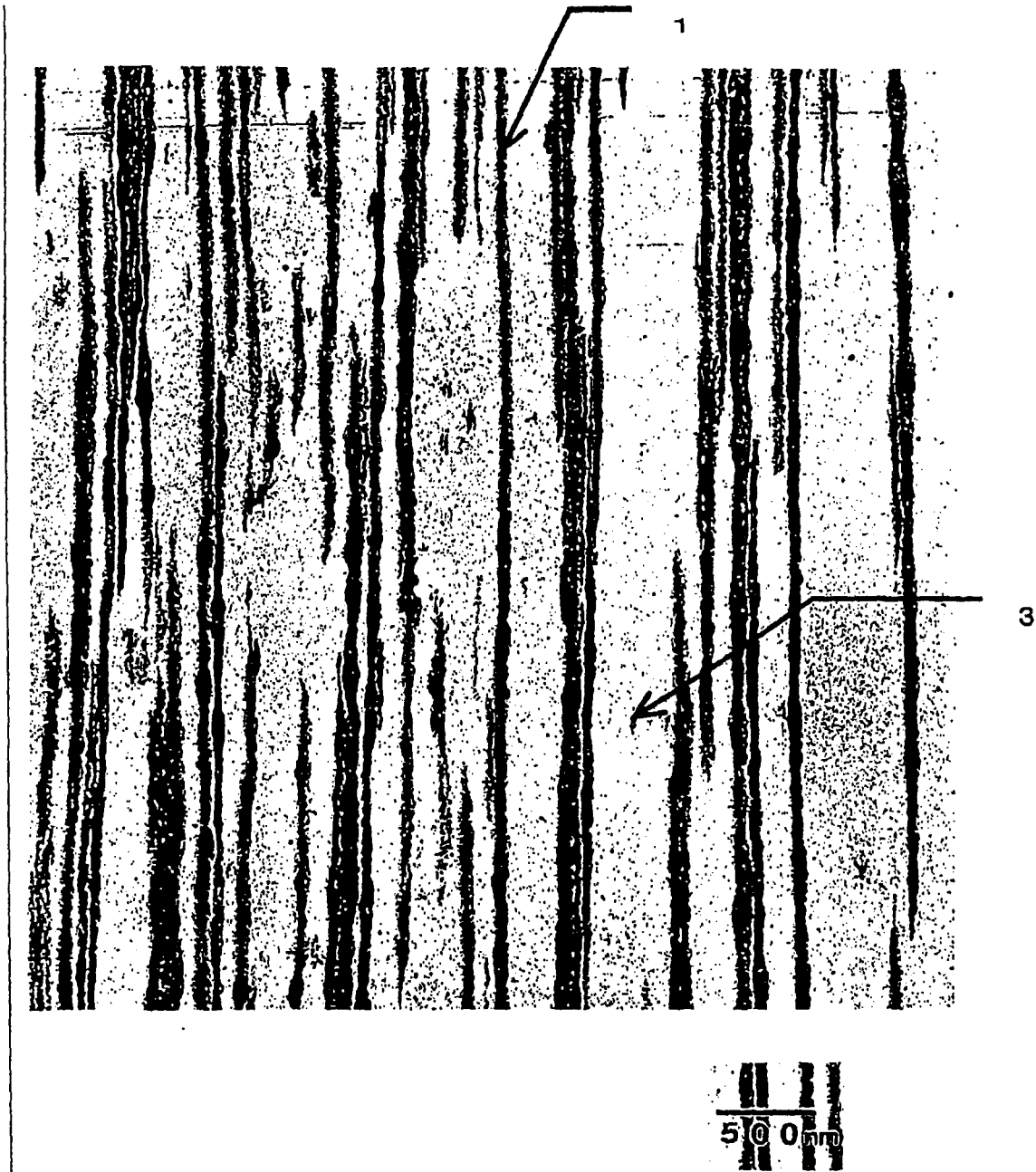


图5