

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 27/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480020730.2

[43] 公开日 2006年8月30日

[11] 公开号 CN 1826225A

[22] 申请日 2004.7.16

[21] 申请号 200480020730.2

[30] 优先权

[32] 2003.7.18 [33] JP [31] 199296/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010198 2004.7.16

[87] 国际公布 WO2005/007403 日 2005.1.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.18

[71] 申请人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 有竹利行 寺田滋宪

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

脂族聚酯膜和包装材料

[57] 摘要

目的是提供脂族聚酯膜，通过沉积于该脂族聚酯膜上形成无机气体阻隔膜以改进该脂族聚酯的气体阻隔性能，其中已经改进了该脂族聚酯膜与沉积的气体阻隔膜间的粘附性。该脂族聚酯膜是双轴拉伸的并包括至少两层(层 A 和 B)。每个层 A 和 B 包括预定比率的无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂。

1.双轴拉伸脂族聚酯膜，其包括至少两层：

所述两层之一（层A）包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) \geq (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ ；

所述两层的另一层（层B）包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) < (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ 。

2.双轴拉伸脂族聚酯膜，其包括至少两层：

所述两层之一（层A）包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) \geq (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ ；

所述两层的另一层（层B）包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) < (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ ；

所述包括在所述两层任一层中的无定形聚乳酸树脂包括D-乳酸和L-乳酸，且重量比率为 $10/90 \leq (\text{D-乳酸/L-乳酸}) \leq 90/10$ 。

所述包括在所述两层任一层中的结晶聚乳酸树脂包括D-乳酸和L-乳酸，且重量比率为 $0.5/99.5 \leq (\text{D-乳酸/L-乳酸}) \leq 6/94$ 或 $99.5/0.5 \leq (\text{D-乳酸/L-乳酸}) \leq 94/6$ 。

3.权利要求1或2的脂族聚酯膜，其用作于其上形成无机沉积膜的脂族聚酯膜的基材。

4.脂族聚酯膜，其包括无机沉积层并通过以下方法形成：共挤出形成层A和B之一的每一层树脂、在表面上提供粘固涂层以及形成该无机沉积层；

所述层A包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) \geq (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ ；

所述层B包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式： $(\text{无定形聚乳酸树脂的质量百分率}) < (\text{结晶聚乳酸树脂的质量百分率})$ 。

5.权利要求4的脂族聚酯膜，其中在共挤出之后，拉伸该膜，然后提供粘固涂层。

6.权利要求4的包括无机沉积膜的脂族聚酯膜，其中所述无机沉积膜包括以下物质至少之一作为主组分：铝、主要是铝的合金、氧化硅、氧化铝和氧化铝和硅的复合材料。

7.权利要求6的包括无机沉积膜的脂族聚酯膜，其中所述无机沉积膜包括90到99.8mol%铝和0.2到10.0mol%的以下物质至少之一：镁、硅、钽、钛、硼、钙、钡、碳和锰。

8.包装材料，该包装材料由权利要求4到7中任一项的包括无机沉积膜的脂族聚酯膜形成的。

脂族聚酯膜和包装材料

技术领域

本发明涉及双轴拉伸和取向的聚酯膜，其改进了对气体阻隔膜的粘附性以赋予该聚酯膜氧气阻隔性能，以及包括此类具有氧气阻隔性的聚酯膜的包装材料。

背景技术

许多常规塑料制品，尤其塑料包装材料在使用不久后就被丢弃。因此，怎样来处理它们正成为现今所关注的问题。典型的包装塑料包括聚乙烯、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。这些塑料当燃烧时倾向于释放出大量的热量，因此当在焚烧炉中燃烧时会损坏焚烧炉。仍然被广泛使用的聚氯乙烯由于本身的自熄性而不能燃烧。现今，许多塑料制品(包括不能燃烧的塑料)被埋藏。但是由于它们的化学和生物稳定性，它们在土壤中几乎不分解，因此缩短了埋葬场所的使用寿命。因此，迫切希望开发出安全、燃烧时放热少和在土壤中容易分解的材料。为此，许多研究员现在正在进行积极地研究。

此类材料之一为聚乳酸。即，聚乳酸的燃烧放热率不及聚乙烯的一半。它在泥土中或在水中自然地水解，然后通过微生物作用分解成无害物质。现在正在研究通过聚乳酸形成各种产品，如膜片和瓶子。

但是由聚乳酸简单形成的包装膜通常气体阻隔性能太低而不能使用于如储备食物。在专利文献1到4中，建议在聚乳酸膜上通过例如汽相淀积提供薄无机膜来赋予聚乳酸膜气体阻隔性能。

专利文献1-4中任一文献建议在聚乳酸膜上通过汽相淀积来提供薄无机膜以改进聚乳酸膜的气体阻隔性能。具体地说，专利文献1和2建议通过粘固层将薄无机沉积膜粘附到聚乳酸膜上。形成粘固层的粘固剂为脂族聚酯，其包括L-乳酸残基和D-乳酸残基(比率为1-9)。

在专利文献3中，氧化膜淀积在包括羟基羧酸作为其主组分的树脂层上，其中该羟基羧酸在它的重复单元中包括乳酸。在专利文献4中，于聚乳酸族或聚酯族的可生物降解树脂膜上形成粘固层(如聚酯树脂)，然后在

粘固层上淀积金属层。

专利文献 1: JP 专利公开 2003-62933A

专利文献 2: JP 专利公开 2003-64303A

专利文献 3: JP 专利公开 11-42752A

专利文献 4: JP 专利公开 2003-145677A

发明内容

本发明所要解决的问题

以上所述的专利文献都没有涉及作为基材的聚乳酸膜的可结晶性。如果聚乳酸膜可结晶性太高,则聚乳酸膜和薄无机沉积膜间的粘附易于降低,因此使得难以将薄无机沉积膜粘附到聚乳酸膜上。即使在沉积该无机膜之前施涂了粘固剂(不管该粘固剂是普通粘固剂还是包括聚酯树脂的粘固剂),如果该聚乳酸膜可结晶性较高,则该聚乳酸膜和该粘固剂间的粘附会不充分,以致无机沉积膜和聚乳酸膜间的粘附会不充分。

另一方面,如果聚乳酸膜的可结晶性较低,虽然聚乳酸膜和无机沉积膜间的粘附得到改进,但是膜本身的强度会不充分,以致膜的抗冲击性和抗破坏性会降低。

本发明的目的是提供脂族聚酯膜,其具有充分的强度,并能在其上形成无机沉积膜以改进该聚酯膜的气体阻隔性能,同时保持该聚酯膜和无机沉积膜间的高粘附性。

解决问题的手段

根据本发明,提供了双轴拉伸脂族聚酯膜,其包括至少两个层,该两层之一(层 A)包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂并满足关系式:(无定形聚乳酸树脂的质量百分率) \geq (结晶聚乳酸树脂的质量百分率);该两层的另一层(层 B)包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂并满足关系式:(无定形聚乳酸树脂的质量百分率) $<$ (结晶聚乳酸树脂的质量百分率)。

本发明的优点

根据本发明的脂族聚酯包括多个树脂层,每个树脂层包括特定重量比率的结晶聚乳酸树脂和无定形聚乳酸树脂。它具有充分的强度,如果在其上形成薄无机沉积膜,则会显示出气体阻隔性能。该聚酯膜和该无机沉积膜间的粘附性足够地高。如果通过粘固层将此类无机沉积膜形成于该聚酯膜上,则

当该聚酯膜用作包装材料时该粘固层将会阻止该无机沉积膜的剥落。这会保持该聚酯膜的气体阻隔性能，因此使得该聚酯膜适合用于食品包装。

实施本发明的最佳方式

进一步详细描述本发明

根据本发明的脂族聚酯膜是包括至少两个层的双轴拉伸膜。根据本发明的脂族聚酯膜可有利地用于淀积。

形成本发明脂族聚酯膜的脂族聚酯是包括聚乳酸树脂作为其主组分的树脂。该聚乳酸树脂是指包括 L-、D-或 DL-乳酸单元作为其主组分的聚合物。此类聚合物可以仅是乳酸聚合物，或 L-、D-或 DL-乳酸与羟基羧酸类、脂族二羧酸类和/或脂族二醇类的共聚物。（应该理解的是，本说明书中“脂族”包括“脂环族”。）此类聚合物应该包括至少 50%，优选至少 70%，更优选至少 90%的聚乳酸组分。如果该聚乳酸组分的含量小于 50%，则聚酯膜作为包装材料的弹性模量倾向于不充分，或该聚酯膜与粘固层间的粘附会不充分。它的耐热性也会较差。

该聚乳酸树脂可以通过任何已知的方法来聚合，如缩聚或开环聚合。如果使用缩聚，则可以通过使 D-乳酸、L-乳酸或此类乳酸的混合物与上述其它单体或单体类经受脱水缩聚制备具有希望组成的聚乳酸树脂。

在开环聚合（交酯方法）中，使用经选择的催化剂同时任选地添加聚合调节剂并任选地混合上述其它单体或单体类，通过聚合丙交酯（即乳酸的环状二聚物）来获得聚乳酸树脂。

用于本发明的聚乳酸树脂的重均分子量优选为 60000 到 700000，更优选 60000 到 400000，尤其优选 100000 到 300000。如果该分子量小于 60000，则几乎不会改进该聚乳酸膜实际的物理性能，如机械强度和耐热性。如果该分子量高于 700000，则熔体粘度将达到损害该聚酯树脂可成形性和可加工性的程度。

如果乳酸为旋光异构体之一，则上述可与聚乳酸共聚的其它单体或单体类，例如其他羟基羧酸、脂族二羧酸、和/或脂族二醇，可以是该旋光异构体的另一种（例如，如果乳酸是 D-乳酸，则另一种单体可以是 L-乳酸；如果前者是 L-乳酸，后者可以是 D-乳酸）。还有，作为另一种单体或单体类的羟基羧酸类包括：双官能脂族羟基羧酸，如羟基乙酸、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-甲基乳酸和 2-羟基己酸；内酯，如己内酯、丁内酯和戊内酯。

作为另一种单体或单体类的脂族二羧酸类包括：琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸，和它们的酸酐和衍生物。作为另一种单体或单体类的脂族二醇类包括：乙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、环戊二醇、环己二醇、环己二甲醇和它们的衍生物。它们中的任一种优选包括双官能化合物作为其主组分，该双官能的化合物具有 2 到 10 个碳原子的亚烷基或环亚烷基。当然，可以使用两种或更多种羧酸组分或醇组分。

该脂族聚酯还可以包括少量：

(a) 多于双官能的羧酸单元、醇单元或羟基羧酸单元；或

(b) 非脂肪族二羧酸单元和/或非脂族二醇单元。它还可以包括少量扩链剂残基。

(a) 中的单元用于在聚合物中提供分支，从而改进熔体粘度。具体的此类单元包括：苹果酸、酒石酸、柠檬酸、偏苯三酸、苯均四酸和多官能组分，如季戊四醇和三羟甲基丙烷。如果大量使用这些组分，所获得的聚合物易于交联，因此会损失它的热塑性，或者即使它维持了热塑性，但会产生高交联的微凝胶，这将反过来又会导致在膜中形成鱼眼。因此，此类多官能组分在聚合物中的含量必须限制到较低水平，在该水平下，它们不会显著地影响聚合物的化学及物理性能。

在 (b) 项中提到的具体的非脂族二羧酸包括对苯二甲酸。(b) 项中具体的非脂族二醇包括双酚 A 的环氧乙烷加成物。

根据本发明的脂族聚酯，除了作为其主组分的聚乳酸树脂之外，还包括其它树脂组分。就膜的透明性而言，此类其它树脂组分的含量优选不超过 30wt%，更优选不超过 20wt%，进一步优选不超过 10wt%。具体地说，此类其它树脂组分包括不同于聚乳酸树脂的脂族聚酯。不同于聚乳酸树脂的脂族聚酯包括不同于乳酸的羟基羧酸的聚合物，和包括二羧酸和/或脂族二醇的聚酯。在这里使用的羟基羧酸、脂族二羧酸和脂族二醇与上面描述的那些相同。

该不同于聚乳酸树脂的脂族聚酯可包括少量如上所述的共聚物单元，还可以包括少量扩链剂残基（如乳酸残基和/或异氰酸酯残基）。

该包括脂族二羧酸和脂族二醇的聚酯可通过已知的方法（如直接或间接方法）进行调节。在直接方法中，直接地聚合脂族二羧酸和脂族二醇，同时

除去包含在其中的水或在聚合期间产生的水以获得高分子量的产品。在间接方法中，在聚合脂族二羧酸和脂族二醇形成低聚物之后，通过使用少量的扩链剂(如乳酸和/或异氰酸酯)获得高分子量产品(与聚乳酸树脂的情况一样)。

另一种树脂组分优选具有 30000 到 250000，更优选 50000 到 150000 的重均分子量。如果它们的重均分子量小于 50000，该聚合物的性能易于降低。尤其是不会改进对粘固剂的粘附。此外，另一种树脂组分易于随着时间推移而渗出到膜表面上。如果该分子量大于 250000，和聚乳酸的情况一样，熔体粘度会增加到降低在聚乳酸中的可混合性的程度并使得难以通过挤出形成膜。

就改进抗冲击性和抗低温性而言，该其它树脂组分优选具有不超过 0°C，更优选不超过 -30°C 的玻璃化转变点 (T_g)。

适合的此类其它树脂组分包括：聚辛二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二羧酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯，和它们的共聚物。

根据本发明，与其它树脂组分一起或在没有其它树脂组分下，可使用聚乳酸树脂与其它树脂组分的嵌段共聚物(包括它的偏酯-交换产品和包括少量扩链剂残基的产品)。此类嵌段共聚物可通过任何希望的方法进行调节。例如，该聚乳酸树脂或该其它树脂组分以聚合物的形式制备，并在这一聚合物的存在下聚合其它单体。通常，在已事先制备好的其它树脂组分的存在下通过聚合丙交酯来制备聚乳酸和其它树脂组分的嵌段共聚物。聚合可以基本上用和通过丙交酯方法制备聚乳酸树脂一样的方法来进行，除了共存有其它树脂组分。适合的酯交换反应在聚乳酸和其它树脂组分间发生，同时伴有丙交酯的聚合。这会制备出无规度相对较高的共聚物。如果使用具有氨基甲酸酯键的脂族聚酯氨基甲酸酯作为起始材料，则还会发生酯-酰胺交换。

该脂族聚酯膜包括两层。该两层之一(以下简称“层 A”)包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式：(无定形聚乳酸树脂的质量百分率) \geq (结晶聚乳酸树脂的质量百分率)；

无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂间的比率(质量百分比)优选为 50:50 到 90:10，更优选 60:40 到 85:15。在这一范围内，层 A 能很容易地粘接到其它层上。

如果该无定形聚乳酸树脂的含量(质量百分比)低于该结晶聚乳酸树脂

的含量(质量百分比),则层 A 和粘固剂间的粘附易于不充分。如果层 A 仅包括该无定形聚乳酸树脂,则聚酯膜和其它膜间易于发生不希望的粘连(blocking)。

在无定形聚乳酸树脂中,D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率优选为 10:90 到 90:10,在结晶聚乳酸树脂中,D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率优选为 0.5:99.5 到 6:94 或 99.5:0.5 到 94:6。

如果在无定形聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 10:90 或高于 90:10,则层 A 将开始逐渐地显示结晶性。这会使层 A 和粘固剂间的粘附降低到不充分的水平。如果在结晶聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率高于 6:94 和低于 94:6,尽管改进了层 A 和粘固层间的粘附,但是在施涂粘固剂之前,膜表面间易于发生粘连(blocking)。

即使在结晶聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 0.5:99.5 或高于 99.5:0.5,但性能不会有显著的恶化。但是层 A 的成本会较高。如果层 A 仅由无定形聚乳酸树脂构成,则不可能增加在拉伸之后的热处理温度。因此,膜的耐热性较低。

另一层(以下简称“层 B”)包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂,并满足关系式:(无定形聚乳酸树脂的质量百分率) $<$ (结晶聚乳酸树脂的质量百分率)。

无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂间的比率(质量百分比)优选为 30:70 到 0:100,更优选 15:85 到 0:100。在该范围内,层 B 显示出增加的抗冲击性和耐热性。

层 B 的抗冲击强度(更具体地说,水弹冲击值)优选至少 30kgf·mm,更优选至少 50kgf·mm,进一步优选至少 60kgf·mm。如果这一值不小于 30kgf·mm,则就实际使用而言,包含层 B 的包装材料将显示出充分的强度。

在结晶聚乳酸树脂中,D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率优选为 0.5:99.5 到 6:94 或 99.5:0.5 到 94:6,更优选 0.5:99.5 到 4.5:95.5 或 99.5:0.5 到 95.5:4.5。在无定形聚乳酸中,D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率优选为 10:90 到 90:10。就更高的强度和耐热性而言,层 B 中无定形聚乳酸树脂的含量应尽可能的低。

如果在结晶聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率高于 6:94 和低于 94:6,尽管改进了粘附性,但是在施涂粘固剂之前,膜表面间易于发生粘

连。如果在无定形聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 10:90 或高于 90:10, 则层 B 将开始逐渐地显示结晶性。这会使层 B 和粘固剂间的粘附降低到不充分的水平。

即使在结晶聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 0.5:99.5 或高于 99.5:0.5, 但性能不会有显著的恶化。但是, 层 A 的成本会较高。如果层 B 仅由无定形聚乳酸树脂构成, 则不可能增加在拉伸之后的处理温度。因此, 膜的耐热性较低。

根据本发明的脂族聚酯膜包括至少层 A 和 B 各一层, 并可具有任何以下层状结构: 层 A/层 B、层 A/层 B/层 A、层 A/层 B/层 B/层 A 和层 A/层 B/层 A/层 B。重要的是至少膜的最外层之一由层 A 形成。因为层 A 粘附性较高, 通过布置至少一层 A 来形成该脂族聚酯膜的最外层, 则膜显示出热封性能。

就膜的充分强度而言, 层 A 的总厚度或单层 A 的厚度优选大于层 B 的总厚度或单层 B 的厚度。

所形成的膜在至少 110°C 和小于该结晶聚乳酸的熔点的温度下, 优选在 115°C 到结晶聚乳酸膜的熔点减去 20°C 的温度范围下进行热-定形, 以改进强度和耐热性到充分的水平。

形成该脂族聚酯膜最外层的层 A 和/或 B 优选包括润滑剂来改进当形成膜时膜的滑动性能或确保在汽相淀积期间辊的平滑滚动。该润滑剂优选是无机颗粒。

此类无机颗粒包括二氧化硅(如氧化硅)、碳酸钙、碳酸镁、滑石、二氧化钛、高岭土和氧化铝, 并优选是二氧化硅(如氧化硅)、碳酸钙、碳酸镁、滑石、二氧化钛或高岭土, 更优选是二氧化硅(如氧化硅)。链锁状(chained)二氧化硅颗粒是尤其优选的, 因为当产生膜、形成粘固层或沉积膜时它们更少分离。该无机颗粒可以由一种或多种上述物质形成。

在各个层中无机颗粒的含量, 基于各个层中 100 重量份脂族聚酯, 优选为 0.01 到 6 重量份, 更优选 0.01 到 3 重量份, 进一步优选 0.01 到 1 重量份。如果该值低于 0.01 重量份, 则该无机颗粒不会改进膜的滑动性能。如果高于 6 重量份, 则该无机颗粒会部分地分离, 或破坏膜的透明性。

如果膜的透明性较为重要, 则该无机颗粒的含量应该尽可能的低。但是即使减少了该无机颗粒的含量, 如果无机颗粒具有较大的颗粒尺寸也不会获

得透明膜。可以通过雾度（根据 JIS K7105 测定）来定义膜的透明性。膜的雾度优选不超过 10%。如果雾度超过 10%，则膜会具有不合要求的透明性。

虽然膜的透明性还受所添加的无机颗粒的类型和直径以及膜厚度的影响，如果膜的透明性较为重要的话，无机颗粒在膜中的含量应该限制到至多大约 0.5 份。任何附加的无机颗粒将引起膜的雾度超过 10%，从而破坏膜的透明。

如果薄膜层作为气体阻隔层形成于脂族聚酯膜上，则此类膜必须保持不含针孔（pin holes）。为此，优选包括无机颗粒以及在其上经调节施用粘固涂覆剂（AC 剂）的层具有厚度 a （微米），无机颗粒具有最大直径 b （微米）和平均直径 c （微米），其中值 a 、 b 和 c 满足关系式（1）到（4）：

$$1 \leq a \leq 15 \quad (1)$$

$$0.5 \leq b \leq 2.5a \quad (2)$$

$$0.1 \leq c \leq 5 \quad (3)$$

$$c \leq a \quad (4)$$

如果包括无机颗粒的层薄于 1 微米，则它基本上难以在层中承载无机颗粒并因此颗粒易于分离。如果该层厚于 15 微米，则将降低表面状况并因此降低滑动性能。该层更优选具有 1.5 到 10 微米的厚度。

如果无机颗粒的最大粒径小于 0.5 微米，则膜的滑动性能会降到阻碍膜的顺畅输送的程度。如果它大于包含无机颗粒的层的厚度的 2.5 倍，则抗湿性会不充分。更优选的是，该无机颗粒具有 2.0 到 15 微米的最大直径范围同时满足上面的关系式（2）。

无机颗粒的平均粒径越大，膜表面越粗糙，这改进了膜的滑动性能并减少了摩擦系数。如果无机颗粒的平均粒径小于 0.1 微米，则无机颗粒对滑动性能几乎没有影响。如果大于 5 微米，则膜表面的平滑性会降低，并且颗粒易于和膜分离。另外，如果在脂族聚酯膜上形成防湿膜，这样大粒径无机粒子会在防湿膜上形成针孔，或者，如果该无机粒子是高硬度的，则会由于膜间擦伤而使膜受到损坏。更优选的是，无机颗粒具有 0.4 到 4.5 微米范围的平均粒径。尤其如果防湿膜形成于脂族聚酯膜上，通过确定无机颗粒的平均粒径在上面限定的范围内，该防湿膜将显示出改进的氧气阻隔性能（不超过 $10\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{hours}$ ）。可使用沉降天平或 Coulter 计数法或通过光散射法对无机颗粒的平均粒径进行测量。

无机颗粒的平均粒径不应超过包括该无机颗粒的层厚度。否则，该颗粒易于和膜分离。

如果包括该无机颗粒的层为层 A，并且如果形成层 A 的聚乳酸树脂具有的熔点优选比形成层 B 的聚乳酸树脂的熔点低，或者不具有熔点。层 A 中颗粒周围的聚乳酸树脂在拉伸期间会经受更少应变，以致颗粒和膜分离的可能性更小。

现在将描述制备根据本发明的双轴拉伸脂族聚酯的方法。

这一方法可以是任何通常已知的制备层压膜的方法，但是尤其优选共挤出方法。以下将描述如何通过共挤出方法形成根据本发明的层压膜。

首先，将各个层 A 和 B 的原材料，包括含有聚乳酸树脂作为它们主要成分的脂族聚酯，以及无机颗粒，供给共挤出机/层压机。该原材料可以预先在单独的挤出机中粒化成丝条状物 (strands)。两种状况都必须考虑由于分解造成的分子量的减少。为了均匀地混合材料，应该粒化材料。

在完全地干燥这些材料（以除去水分）之后，使材料在挤出机中熔融。熔体挤出温度根据以下事实确定：聚乳酸树脂的熔点随 D-乳酸和 L-乳酸间的组成比率、脂族聚酯的熔点以及各种材料混合比率而变化。熔体挤出温度通常确定在 100 到 250℃ 的范围内。

然后，根据将要层压的层数目使用两个或三个多-歧管或供料块层压各层，并且所获得的层压片通过缝模 (slit die) 以包括两个或更多层熔融片的形式挤出。在挤出期间，可以通过使用定量下料器（如设置在熔融管线中的齿轮泵）调节聚合物的流量来控制片材各个层的厚度。为了进入该多-歧管或供料块而形成最外层或各层，供给无机颗粒并将它们混合在熔融树脂中。

然后在转筒式冷却机上将从口模挤出的熔融片材迅速地冷却到低于玻璃化转变温度的温度以获得基本上无定形的非取向片材。在冷却期间，优选保持片材和转筒式冷却机间具有较高的粘附性以改进片材的平滑性和厚度的均匀性。根据本发明，优选通过静电贴合用或通过在其间施用液体来改进片材和冷却机间的粘附。

为了调节上述材料的物理性能，可将以下物质添加到该材料中：热稳定剂、水解抑制剂、光稳定剂、吸光剂、感光分解促进剂、增塑剂、无机填料、着色剂、颜料等。

如果拉伸率较低的话，无机颗粒不会从所获得的膜的表面凸出。因此，

为了使无机颗粒从片材的表面凸出，从而有助于改进膜的粗糙度，膜必须充分地取向。具体地说，优选通过双轴拉伸该膜来使该膜取向（此类膜以下简称“双轴取向脂族聚酯膜”）。取向该膜以至最外层 A 和最外层 B（如果有）具有至少 3.0×10^{-3} ，更优选至少 5×10^{-3} 的表面定向 ΔP 。对达到这一目标，必须至少在一个轴向方向上拉伸该膜至少 1.5 倍。

通过双轴拉伸该膜并然后将其固定在适当的位置同时热处理该膜来获得该双轴取向脂族聚酯。从而获得热定形的双轴取向脂族聚酯。所获得的膜优选在加热到 120°C 的烘箱中在膜的纵向和横向中至少一个方向上具有不超过 10%，更优选不超过 5% 的收缩百分率。如果这一比率高于 10%，当干燥膜时粘固剂易于收缩。

所获得的多层取向聚酯膜具有表面糙度 Ra（中心线平均粗糙度），其满足关系式 $0.01 < \text{Ra} \leq 0.08$ 。此外，在这一范围内，该膜优选具有不超过 2.0 的十点平均粗糙度 Rz。

粗糙度值 Ra 越高，膜表面的粗糙度越高并且滑动性能越高。但是如果该 Ra 值过高，膜的平滑性会降低。可以通过 Rz 来定义膜的平滑性。Rz 值与 Ra 值相比更高的话，膜表面的凸起和凹入稀少和不规则，以致表面糙度均匀性更少。Rz 值与 Ra 值越接近，则表面糙度越均匀。可根据 JIS B0601 测量 Ra 和 Rz 值。

该多层双轴拉伸聚酯膜优选具有不超过 0.8，更优选不超过 0.5，进一步优选不超过 0.3 的摩擦系数（就静摩擦系数而言）。通常，静摩擦系数越小，动摩擦系数越小，并且静摩擦系数高于动摩擦系数。连续地生产膜并以卷状卷绕。当以卷状卷绕时，相邻层进入互相摩擦接触的状态。如果膜的摩擦系数较高，则相邻层不能相对滑动，使得难以均匀和利索地卷绕膜。如果摩擦系数较高的话，在后面的包括汽相淀积、膜处理（如印刷和层压）以及形成袋子的步骤期间会出现相同的问题。此外，较高的摩擦系数会产生静电荷，因此会显著地降低生产率。因此，该膜应具有满足上述要求的静摩擦系数。

通过汽相淀积（如电子束（EB）沉积）、诱导沉积、磁控溅射以及化学蒸汽淀积（CVD）在脂族聚酯膜上形成薄无机膜。为了使该无机膜显示充分的抗湿性，所形成的无机膜应该具有至少 20nm 的厚度，从经济角度考虑，不超过 100nm。该无机膜优选具有 30 到 70nm 的厚度。

该沉积膜优选为无机膜，例如纯铝膜（至少 99.9mol% 的纯度）。该沉积

膜也可以用包括以下组分材料制成：90.0到99.8mol%的铝（作为主组分）和0.2到10.0mol%的选自以下添加剂中的至少之一：镁、硅、钽、钛、硼、钙、钡、碳、锰等。后面的材料优选包括92到99.5mol%的铝和0.5到8mol%的添加剂之一。如果形成沉积膜的材料包括至少上述添加剂之一，与纯铝材料相比，形成沉积膜的晶体变得更细致。这估计可能是延长了外部气体必须流经其而到达内部脂族聚酯膜的通道，还增加沉积膜的强度，因此更加积极地阻止了从脂族聚酯膜凸出的无机颗粒的分离。为了改进膜的光泽水平，上述添加剂或各种添加剂的含量必须不超过10mol%，优选不超过7mol%，更优选不超过4mol%。

如果膜的透明性较为重要，该沉积膜应该由经受氧化或氮化处理的材料形成。在汽相淀积期间，在高真空容器中，使用例如电子束辐射具有低反应度的氧化物或氮化物来加热它。通过引入适合量的氧或氮来控制反应度。在溅镀中，使用合金靶，通过混合适合量的氮或氧到氩气中并使它们反应来制备想要的膜。

此类透明沉积膜优选由以下物质之一制成：氧化硅、氧化铝、氧化硅和氧化铝的混合物、氧化锌和氧化钛，更优选氧化硅、氧化铝和氧化硅或氧化铝的混合物中之一，进一步优选氧化硅和氧化铝中之一。这些氧化物的氧化度应确定满足： SiO_x 中的 x （如果该氧化物是氧化硅）为1.0到1.9，优选1.3到1.7。通过调节材料中氧气纯度或在汽相淀积期间引入氧气来控制氧化度。通过用于化学分析的电子光谱法（ESCA）测量氧化度。如果值 x 小于1.0，膜易于着色，这意味着膜的透明性消失。如果值 x 超过1.9，则气体阻隔性能会不充分。

为了改进沉积膜和作为基材的脂族聚酯膜间的粘附，在形成该沉积膜之前于该脂族聚酯膜上形成粘固涂层。该粘固涂层优选具有0.01到5微米，更优选0.1到2微米的厚度。在于聚酯膜上沉积膜之前，该粘固涂层可具有任何用作底涂层的树脂，如聚对苯二甲酸乙二酯。但是考虑到现今对环境的关注，粘固涂层优选由以下物质至少之一制成：聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯醇树脂、聚烯烃树脂和脂肪族聚酯树脂，使得该粘固涂层像基材一样是可生物降解。

用于粘固涂层的溶剂可以是任何醇（如甲醇、乙醇和异丙醇）、环己烷、二甲基甲醛、乙酸乙酯、苯、甲苯、丙酮、四氢呋喃、二噁烷、氯仿和甲乙

酮，但优选是醇（如甲醇、乙醇和异丙醇）、环己烷、二甲基甲醛和乙酸乙酯中的一种或它们的混合物以改进对聚乳酸树脂的粘附。

本发明基材对粘固涂层具有高粘附性。通过形成该粘固涂层，改进了基材对无机膜的粘附性。对如何形成该底涂层（粘固涂层），没有特别的限制。例如，可通过用于涂覆液态树脂的方法来形成该底涂层，根据所使用的液态树脂的性能，通过如凹版涂覆或反向涂覆，或在拉伸期间在线涂覆。

所形成的具有铝沉积膜的气体阻隔脂族聚酯膜（具有 60nm 的厚度）优选具有至少 400%，更优选至少 500% 的光泽水平（从铝沉积膜的侧面测量）。如果该光泽水平小于 400%，则膜看起来较粗劣。

所获得的气体阻隔脂族聚酯膜优选具有不超过 $10\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ ，更优选不超过 $7\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ ，进一步优选不超过 $4\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ 的氧气渗透率。如果这一值大于 $10\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ ，则膜的气体阻隔性能会不充分。此类膜不适合作为包装材料。

在形成无机膜之前，优选于脂族聚酯膜（作为基材）的层 A 上形成粘固涂层以改进聚酯膜对无机膜的粘附。粘固涂层优选具有 0.01 到 5 微米，更优选 0.1 到 2 微米的厚度。在于聚酯膜上沉积膜之前，该粘固涂层可具有任何用作底涂层的树脂，如聚对苯二甲酸乙二酯。但是考虑到现今对环境的关注，粘固涂层优选由以下物质至少之一制成：聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯醇树脂和聚烯烃树脂，使得该粘固涂层像基材一样可生物降解。

用于粘固涂层的溶剂可以是任何醇（如甲醇、乙醇和异丙醇）、环己烷、二甲基甲醛、乙酸乙酯、苯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、二噁烷和氯仿，但优选是醇类（如甲醇、乙醇和异丙醇）、环己烷、二甲基甲醛和乙酸乙酯、苯和酮类（甲乙酮）中的一种或它们的混合物。

通过于作为基材的脂族聚酯膜上形成粘固涂层，改进了基材对无机膜的粘附。对如何形成该底涂层（粘固涂层），没有特别的限制。例如，可通过用于涂覆液态树脂的方法（如凹版涂覆或反向涂覆）来形成该底涂层。

通过于脂族聚酯膜（其上被施涂粘固层）的侧面上形成包括合金的薄膜层，该合金包括作为其主组分的铝和以下物质之一：镁、硅、钽、钛、硼、钙、钡、碳和锰，或于该侧面上形成氧化铝和氧化硅中至少之一的薄膜层，而获得气体阻隔脂族聚酯膜，其中该薄膜层对基材具有高粘附性。

实施例

现在描述本发明实施例。这些实施例并不打算限制本发明。按以下说明的方法测量和评价本发明实施例和对比实施例的物理性能。按以下说明的方法制备所使用的聚乳酸树脂。

[重均分子量]

使用凝胶渗透色谱仪(由 Tosoh Corporation 制造的 HLC-8120GPC), 根据以下条件通过使用标准聚苯乙烯制作的工作曲线测量重均分子量。

·所使用的柱: 由 Shimadzu Corporation 制造的 Shim-Pack 系列

GPC-801C

GPC-804C

GFC-806C

GPC-8025C

GPC-800CP

·溶剂: 氯仿

·样品溶液的浓度: 0.2wt/vol%

·所注入的样品溶液量: 200 μ l

·溶剂流速: 1.0ml/minute

·泵、柱和检测器的温度: 40 $^{\circ}$ C

·标准物: 聚苯乙烯

[光泽水平的测量]

根据 JIS K7105 测量光泽水平

[膜雾度的测量]

根据 JIS K7105 测量雾度

[氧气渗透率的测量]

根据 JIS K7126B 测量氧气渗透率

[抗冲击性]

使用由 Toyo Seiki Seisaku-sho 制造的水弹冲击测试器(类型为 HTM-1)进行测量, 在 23 $^{\circ}$ C 温度下, 以 3 米/秒的速度对每个膜发射直径为半英寸的水弹, 并计算破坏膜所必须的能量。

为了使膜能用于包装材料, 膜必须具有至少 30kgf \cdot mm, 优选具有至少 50kgf \cdot mm, 更优选至少 60kgf \cdot mm 的冲击强度。

[收缩因数]

制备试样，每个计量为平行方向（机器方向）150 mm 和垂直方向（横向）15 mm，并且参比线标记在每个试样上。然后将该试样在 120°C 的热风循环烘箱中进行 5 分钟热处理。用下式计算如此热处理过的试样的每个收缩因数：

$$\text{收缩因数 (\%)} = \{1 - (\text{热处理后参比线间的距离}) / (\text{热处理前参比线间的距离})\} \times 100$$

[输送时对膜的破坏]

将一卷膜装在卷装进出型（roll-to-roll）真空汽相淀积装置上，将装置中的压力减少到 10^{-4} Torr 的真空度，沉积铝同时以 100 米每分钟的速度卷绕该膜，并在常压下重绕该膜。然后测定对膜的破坏，并通过以下标准进行评价：

◎：极好

○：良好

△：还算好并实际上可用

×：实际上不可用

[平均粒径]

通过 Coulter 计数法（使用由 Beckman Coulter, Inc. 制造的 Coulter 计数器 II）测量粒径分布。

[最大粒径]

使用筛网测量最大粒径。

[膜厚度]

使用由 Teclock 制造的测微仪 SM-1201，在 10 个点下测量每个膜的厚度（微米），并计算厚度的平均值。

[层压强度]

（1）两组分氨基甲酸酯粘合剂：包括按以下比率混合的以下组分

·主组分：由 Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 制造的 Takelac A-515...50g

·固化剂：由 Mitsui Takeda Chemicals, Inc. 制造的 Takenate A-50...5g.

·溶剂：乙酸乙酯...40g

·混合比率：主组分:固化剂:溶剂=10:1:8

·如何施涂：使用 Meir-Bar #4 将合适量的混合物滴在贴合表面上，并用

手涂覆它。

·贴合表面：于其上形成粘固涂层而不是沉积膜的表面称为“AC”表面，于其上沉积铝的表面称为“铝沉积表面”。

·干燥条件：80°Cx30秒（强制热空气环流型通风烘箱）

（2）层压条件

·层压结构：脂族聚酯膜/铝沉积表面/氨基甲酸酯粘合剂/#25PET（膜对膜层压）

·层压热卷条件：层压温度=85°C

·层压之后的老化条件：35°CX2天（48小时）

（3）层压强度的测量

·样品的调节：

i.将双层涂覆粘合带施用到每个样品与铝沉积表面相反的侧面

ii.将每个样品切割成15mm宽（TD）x150mm（MD）。

iii.将塑料板贴在双面涂覆（double-coated）粘合带上。（塑料板是聚碳酸酯板，测量为30mm宽x150mm长x2mm厚。）

·测量：测量了塑料板和#25PET的180°C剥离强度。

·拉伸强度：100mm/minute

因为有粘滑现象的可能性，所以所获得的层压强度为下限值的平均值，并通过以下标准进行评价：

◎：层压强度至少为300克/15毫米宽。

○：层压强度至少为100克/15毫米宽。

△：层压强度为50到100克/15毫米宽

×：层压强度小于50克/15毫米宽。

[综合评价]

考虑到气体渗透率、总厚度、剥离强度、雾度、输送时对膜的破坏以及层压强度，通过以下标准综合评价样品。

◎：极好

○：良好

△：实际上可用

×：实际上不可用

[聚乳酸树脂的生产实施例1和2]

将 15ppm 辛酸锡添加到 100kg 由 Purac Japan 制造的 L-丙交酯（商标：PURASORB L）中，并将该混合物注入带有搅拌器和加热器的 500-升间歇式聚合槽中。在 185℃，以 100rpm 的搅拌的速度，进行聚合 60 分钟同时进行氮置换。将所获得的熔料注入直径为 40mm 的双螺杆（以相同方向延伸）挤出机（由 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. 制造，具有三级真空排气管）中，在 200℃ 挤出成丝条状物同时以 4torr 的出口压力除去任何挥发性组分，然后造粒。

所获得的聚乳酸树脂具有 200000 的重均分子量和 99.5% 的 L-乳酸含量。在 120℃ 退火 4 小时之后，颗粒由差示扫描量热法（DSC）测量的熔点为 178℃。类似地，通过调节 L-丙交酯和 DL-丙交酯的添加量制备出重均分子量为 200000 并包括 98.0% 的 L-乳酸的乳酸树脂。在 120℃ 退火 4 小时之后，颗粒由 DSC 测量的熔点为 162℃。

[聚乳酸树脂的生产实施例 3 和 4]

将 15ppm 辛酸锡添加到都由 Purac Japan 制造的 94kg L-丙交酯（商标：PURASORB L）和 6kgDL-丙交酯（商标：PURASORB DL）的混合物中，并将该混合物注入带有搅拌器和加热器的 500-升间歇式聚合槽中。在 185℃，以 100rpm 的搅拌的速度，进行聚合 60 分钟同时进行氮置换。将所获得的熔料注入直径为 40mm 的双螺杆（以相同方向延伸）挤出机（由 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. 制造，具有三级真空排气管）中，在 200℃ 挤出成丝条状物，同时以 4torr 的出口压力除去任何挥发性组分，然后造粒。

所获得的聚乳酸树脂具有 200000 的重均分子量和 97.0% 的 L-乳酸含量。在 120℃ 退火 4 小时之后，颗粒由 DSC 测量的熔点为 154℃。类似地，通过调节 L-丙交酯和 DL-丙交酯的添加量制备出重均分子量均分子量为 200000 并包括 94.8% 的 L-乳酸的乳酸树脂。在 120℃ 退火 4 小时之后，颗粒由 DSC 测量的熔点为 145℃。

[聚乳酸树脂的生产实施例 5]

将 15ppm 辛酸锡添加到都由 Purac Japan 制造的 85kgL-丙交酯（商标：PURASORB L）和 15kgDL-丙交酯（商标：PURASORB DL）的混合物中，并将该混合物注入带有搅拌器和加热器的 500-升间歇式聚合槽中。在 185℃，以 100rpm 的搅拌的速度，进行聚合 60 分钟同时进行氮置换。将所获得的熔料注入直径为 40mm 的双螺杆（以相同方向延伸）挤出机（由 Mitsubishi Heavy

Industries, Ltd.制造, 具有三级真空排气管) 中, 在 200°C 挤出成丝条状物, 同时以 4torr 的出口压力除去任何挥发性组分, 然后造粒。

所获得的聚乳酸树脂具有 200000 的重均分子量和 92.6% 的 L-乳酸含量。在 120°C 退火 4 小时之后, 颗粒由 DSC 测量的晶体熔点为 131°C。

[聚乳酸树脂的生产实施例 6]

将 15ppm 辛酸锡添加到都由 Purac Japan 制造的 80kgL-丙交酯 (商标: PURASORB L) 和 20kgDL-丙交酯 (商标: PURASORB DL) 的混合物中, 并将该混合物注入带有搅拌器和加热器的 500-升间歇式聚合槽中。在 185°C, 以 100rpm 的搅拌的速度, 进行聚合 60 分钟同时进行氮置换。将所获得的熔料注入直径为 40mm 的双螺杆(以相同方向延伸)挤出机(由 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造, 具有三级真空排气管) 中, 在 200°C 挤出成丝条状物, 同时以 4torr 的出口压力除去任何挥发性组分, 然后造粒。

所获得的聚乳酸树脂具有 200000 的重均分子量和 89.7% 的 L-乳酸含量。它没有由 DSC 测量的晶体熔点。即, 可以确认这一聚乳酸树脂是无定形的。

[表 1]

	D%	重均分子 子量	玻璃化 转变温 度 (°C)	熔点 (°C)	结晶性	△Hm(J/ g)
产 实 施 例	0.5	200000	56	178	高结晶	50
	2	200000	56	162	结晶	42
	3	200000	56	154	结晶	38
	5.2	200000	56	145	结晶	35
	7.4	200000	53	131	低结晶	13
	10.3	200000	53	-	无定形	0

(本发明的实施例 1 到 8 和对比实施例 1 到 5)

以如下方式制备无机颗粒: 干燥 1 重量份的平均粒径为 1.4µm 的粒状二氧化硅 (氧化硅; 由 Fuji Silysia Chemical Ltd. 制造) 到充分地除去水分、将该所干燥的氧化硅连同 100 质量份聚乳酸树脂供入直径为 40mm 的双螺杆 (以相同方向延伸) 挤出机中以形成表 2 和 3 中的层 A、在大约 200°C 将它

们熔融并混合在一起、挤出该混合物成丝条状物，并将该丝条状物冷却同时切割成颗粒。再将该颗粒（作为母料）干燥一次，并以 10mass% 的质量百分数将该颗粒添加到也被干燥的聚乳酸中以形成层 A（作为表面层）。将表 2 和 3 中示出的所形成的表面层或各层和中间层（层 B）供入在挤出机器（用于共挤出包括两种三个层的层压材的挤出机器）的最外层上的直径为 40mm 的双螺杆（以相同方向延伸）挤出机中，在 210℃ 的温度下共挤出成片材，并通过在旋转冷却滚筒上迅速地冷却来硬化而获得基本上无定形的片材。

使用由 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. 制造的膜拉幅机，在正以不同圆周速度旋转的各辊间将所获得的片材纵向拉伸 3 倍，同时通过与热水循环辊接触和通过红外线加热器将各辊加热到 75℃。将该纵向拉伸的片材引导入拉幅机中同时通过夹子固定，在 75℃ 下以输送方向的横向拉伸 3.0 倍，然后在 140℃ 下热处理 15 秒以获得厚度为 25 微米的膜。在即将通过卷绕器卷绕前，电晕处理膜的 AC 表面。

为了增加膜对另一膜的粘附性，在汽相淀积之前在干燥状态下以 0.2μm 的量将粘固涂覆剂施涂到经受电晕处理的膜的侧面，并在 80℃ 干燥；该粘固涂覆剂包括 1 质量份共聚物聚酯树脂（Vylon200；由 Toyobo, Ltd 制造）、0.1 质量份异氰酸酯化合物（六亚甲基二异氰酸酯；由 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd 制造）、25 质量份甲苯以及 25 质量份甲乙酮。这样得到的脂族聚酯膜没有收缩。在真空度保持在 1×10^{-4} hPa 的氛围中，使用电子束加热型真空淀积装置（由 Leybold AG 制造）将铝（纯度为 99.9mol%）连续地沉积到膜的这一侧面以形成具有厚度为 60nm 的铝沉积膜。

以上述方式对所获得的膜的气体阻隔性能（氧气渗透率）、层压强度、雾度以及输送时对膜的破坏进行评价。结果在表 2 和 3 中示出。

（本发明的实施例 9）

通过电子束沉积在实施例 1 生产的脂族聚酯膜上形成铝或铝-氧化硅-锰合金膜。纯铝（纯度为 99.9mol%）沉积膜（厚度为 60nm），其在设置为 1×10^{-4} hPa 的真空度下形成，具有 100nm 的平均粒度。在相同条件下形成的 Al-Si-Mn（98.1mol%/1.1mol%/0.8mol%）合金膜具有 30nm 的平均粒度。前一种膜具有 $5 \text{cc/m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot \text{atm}$ 的氧气渗透率，而后一种膜具有 $3 \text{cc/m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot \text{atm}$ 的氧气渗透率。这些值都是可接受的。前一种膜具有非常高金属光泽水平（766%）。后一种膜具有 722% 的金属光泽水平，这也是可接受的。

层压强度为 400 克/15 毫米宽。在沉积之前，实施例 1 生产的脂族聚酯膜的光泽水平为 120%。

(本发明的实施例 10)

用和本发明实施例 9 一样的方法形成沉积膜，除了在沉积之前将 AC 剂施涂到本发明实施例 1 生产的脂族聚酯膜上以及使用包括 91mol%铝、4.5mol%镁和 3.5mol%钽的铝合金。所获得的膜具有 $4\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ 的氧气渗透率、550%的光泽水平和 390 克/15 毫米宽的层压强度。因此该膜可实际上用作包装材料。

(本发明的实施例 11)

在本发明实施例 1 生产的脂族聚酯膜上施涂 AC 剂之后，通过电子束沉积来沉积氧化硅 (SiO_x ; $x = 1.5$) 以形成厚度为 40nm 的沉积膜。所获得的膜具有 $3\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ 的氧气渗透率和 370 克/15 毫米宽的层压强度。因此该膜可实际上用作包装材料。

(本发明的实施例 12)

将本发明实施例 1 中得到的具有 25 微米的厚度并具有沉积的薄的膜切割成样品(每个样品测量为 100 毫米长和 15 毫米宽)。将每个样品固定在 20 目的支架(由 SUS 钢制成)中、装入家庭堆肥(由 Shizuoka Seiki Co., Ltd. 制造的 Ecolompo EC-25D)连同 20 千克成熟腐叶土和 10 千克狗粮(由 Nippon Pet Food 制造的 VITA-ONE)，放置 5 周同时每天添加 500cc 水。五周以后，测量产率(保留在支架中的每个样品的比率)。该产率不超过 30%，这清楚地表明该样品显著地分解了，因此可充分地生物降解。

[表2]

			本发明实施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
层A	聚乳酸1	生产实施例	6							
		D%	10.3							
	聚乳酸2	生产实施例	2					3	4	5
		D%	2					3	5.2	7.4
	聚乳酸1:聚乳酸2(质量比例)		90:10	85:15	75:25	60:40	50:50	60:40	60:40	60:40
层B	聚乳酸3	生产实施例	2							
		D%	2							
	聚乳酸4	生产实施例	6							
		D%	10.3							
	聚乳酸3:聚乳酸4(质量比例)		100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	50:50	70:30	85:15
(质量比例)厚度 (※1)		(μm)	3.5/18/3.5							
层压膜	雾度	(%)	3	3	3	3	4	4	3	3
	抗冲击性 (水弹冲击值)	(kgf·mm)	72	76	79	83	88	36	53	62
	收缩因数 120°C P/V	(%)	3.0/1.7	4.2/1.7	4.0/1.8	3.8/1.9	3.7/1.6	7.8/7.5	4.8/4.7	3.9/3.6
	施涂到层A的AC剂		聚酯							
	沉积前的 层压强度	(g/15 mm 宽)	450	400	370	350	300	370	400	450
沉积膜	无机膜(类型和厚度)		铝 60nm							
	输送时对膜的破坏		还算好	良好	极好	极好	极好	极好	良好	还算好
	沉积之后的 层压强度	(g/15 mm 宽)	440	390	360	330	280	350	360	440
	氧气渗透率	(cc/m ² · 24hr)	4	3	3	3	3	4	4	5
	综合评价		△	○	○	○	△	△	○	△

※1:层A的厚度/层B的厚度/层A的厚度

[表3]

			对比实施例				
			1	2	3	4	5
层A	聚乳酸1	生产实施例	6				
		D%	10.3				
	聚乳酸2	生产实施例	2				
		D%	2				
	聚乳酸1: 聚乳酸2	(质量比例)	95:5	45:55	0:100	0:100	75:25
层B	聚乳酸3	生产实施例	2				
		D%	2				
	聚乳酸4	生产实施例	6				
		D%	10.3				
	聚乳酸3: 聚乳酸4	(质量比例)	100:0	100:0	100:0	100:0	45:55
	(质量比例) 厚度 (※1)	(μm)	3.5/18/3.5				
层压膜	雾度	(%)	4	4	4	4	3
	抗冲击性 (水弹冲击值)	(kgf·mm)	70	86	103	106	28
	收缩因数 120°C P/V	(%)	4.4/1.9	3.0/1.0	2.2/0.3	2.2/0.3	12/11
	施涂到层A的AC剂		聚酯			无	聚酯
	沉积前的层压强度	(g/15 mm 宽)	—	45	—	—	(由于收缩而起皱)
沉积膜	无机膜(类型和厚度)		—	铝 60nm			
	输送时对膜的破坏		AC前断裂	极好	极好	极好	—
	沉积之后的层压强度	(g/15 mm 宽)	—	40	10	10	—
	氧气渗透率	(cc/m ² ·24hr)	—	4	5	5	—
	综合评价		×	×	×	×	×

※1: 层A的厚度/层B的厚度/层A的厚度

除去包含在其中的水或在聚合期间产生的水以获得高分子量的产品。在间接方法中，在聚合脂族二羧酸和脂族二醇形成低聚物之后，通过使用少量的扩链剂（如乳酸和/或异氰酸酯）获得高分子量的产品（与聚乳酸树脂的情况一样）。

另一种树脂组分优选具有 30000 到 250000，更优选 50000 到 150000 的重均分子量。如果它们的重均分子量小于 30000，该聚合物的性能易于降低。尤其是不会改进对粘固剂的粘附。此外，另一种树脂组分易于随着时间推移而渗出到膜表面上。如果该分子量大于 250000，和聚乳酸的情况一样，熔体粘度会增加到降低在聚乳酸中的可混合性的程度并使得难以通过挤出形成膜。

就改进抗冲击性和抗低温性而言，该其它树脂组分优选具有不超过 0°C，更优选不超过 -30°C 的玻璃化转变点（T_g）。

适合的此类其它树脂组分包括：聚辛二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二羧酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯，和它们的共聚物。

根据本发明，与其它树脂组分一起或在没有其它树脂组分下，可使用聚乳酸树脂与其它树脂组分的嵌段共聚物（包括它的偏酯-交换产品和包括少量扩链剂残基的产品）。此类嵌段共聚物可通过任何希望的方法进行调节。例如，该聚乳酸树脂或该其它树脂组分以聚合物的形式制备，并在这一聚合物的存在下聚合其它单体。通常，在已事先制备好的其它树脂组分的存在下通过聚合丙交酯来制备聚乳酸和其它树脂组分的嵌段共聚物。聚合可以基本上用和通过丙交酯方法制备聚乳酸树脂一样的方法来进行，除了共存有其它树脂组分。适合的酯交换反应在聚乳酸和其它树脂组分间发生，同时伴有丙交酯的聚合。这会制备出无规度相对较高的共聚物。如果使用具有氨基甲酸酯键的脂族聚酯氨基甲酸酯作为起始材料，则还会发生酯-酰胺交换。

该脂族聚酯膜包括两层。该两层之一（以下简称“层 A”）包括无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂，并满足关系式：（无定形聚乳酸树脂的质量百分率） \geq （结晶聚乳酸树脂的质量百分率）；

无定形聚乳酸树脂和结晶聚乳酸树脂间的比率（质量百分比）优选为 50:50 到 90:10，更优选 60:40 到 85:15。在这一范围内，层 A 能很容易地粘接到其它层上。

如果该无定形聚乳酸树脂的含量（质量百分比）低于该结晶聚乳酸树脂

连。如果在无定形聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 10:90 或高于 90:10, 则层 B 将开始逐渐地显示结晶性。这会使层 B 和粘固剂间的粘附降低到不充分的水平。

即使在结晶聚乳酸树脂中 D-乳酸和 L-乳酸间的含量比率低于 0.5:99.5 或高于 99.5:0.5, 但性能不会有显著的恶化。但是层 A 的成本会较高。

根据本发明的脂族聚酯膜包括至少层 A 和 B 各一层, 并可具有任何以下层状结构: 层 A/层 B、层 A/层 B/层 A、层 A/层 B/层 B/层 A 和层 A/层 B/层 A/层 B。重要的是至少膜的最外层之一由层 A 形成。因为层 A 粘附性较高, 通过布置至少一层 A 来形成该脂族聚酯膜的最外层, 则膜显示出热封性能。

就膜的充分强度而言, 层 A 的总厚度或单层 A 的厚度优选大于层 B 的总厚度或单层 B 的厚度。

所形成的膜在至少 110°C 和小于该结晶聚乳酸的熔点的温度下, 优选在 115°C 到结晶聚乳酸膜的熔点减去 20°C 的温度范围下进行热-定形, 以改进强度和耐热性到充分的水平。

形成该脂族聚酯膜最外层的层 A 和/或 B 优选包括润滑剂来改进当形成膜时膜的滑动性能或确保在汽相淀积期间辊的平滑滚动。该润滑剂优选是无机颗粒。

此类无机颗粒包括二氧化硅(如氧化硅)、碳酸钙、碳酸镁、滑石、二氧化钛、高岭土和氧化铝, 并优选是二氧化硅(如氧化硅)、碳酸钙、碳酸镁、滑石、二氧化钛或高岭土, 更优选是二氧化硅(如氧化硅)。链锁状(chained)二氧化硅颗粒是尤其优选的, 因为当产生膜、形成粘固层或沉积膜时它们更少分离。该无机颗粒可以由一种或多种上述物质形成。

在各个层中无机颗粒的含量, 基于各个层中 100 重量份脂族聚酯, 优选为 0.01 到 6 重量份, 更优选 0.01 到 3 重量份, 进一步优选 0.01 到 1 重量份。如果该值低于 0.01 重量份, 则该无机颗粒不会改进膜的滑动性能。如果高于 6 重量份, 则该无机颗粒会部分地分离, 或破坏膜的透明性。

如果膜的透明性较为重要, 则该无机颗粒的含量应该尽可能的低。但是即使减少了该无机颗粒的含量, 如果无机颗粒具有较大的颗粒尺寸也不会获。