

[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 200480036587.6

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497477C

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200480036587.6

[30] 优先权

[32] 2003.12.12 [33] US [31] 60/529,208

[86] 国际申请 PCT/US2004/041695 2004.12.8

[87] 国际公布 WO2005/059031 英 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.9

[73] 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 E. A. 弗莱克斯曼

[56] 参考文献

WO00/23520A1 2000.4.27

WO03/082980A1 2003.10.9

JP2003-138119A 2003.5.14

CN1701082A 2005.11.23

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

韧性聚(乳酸)组合物

[57] 摘要

一种韧性聚(乳酸)树脂组合物, 其包含聚(乳酸)和抗冲改性剂, 所述抗冲改性剂包含由单体(a)、(b)和(c)制得的乙烯共聚物, 其中: (a) 乙烯; (b) 通式为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的一种或多种烯烃, 式中 R^1 是氢或具有 2-8 个碳原子的烷基, R^2 是具有 1-8 个碳原子的烷基, 诸如甲基、乙基或丁基; (c) 通式为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ 的一种或多种烯烃, 式中 R^3 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基, 诸如甲基, R^4 是缩水甘油基。 乙烯共聚物还可由一氧化碳单体制得。 该组合物可还包含一种或多种乙烯/丙烯酸酯和/或乙烯/乙烯基酯聚合物、离聚物和阳离子接枝剂。

1.一种聚乳酸组合物，其包含：

(i)60至97重量%的聚乳酸，和

(ii)3至40重量%的抗冲改性剂，其包含(a)、(b)和(c)共聚得到的乙烯共聚物，其中：

(a)为20至95重量%的乙烯；

(b)为3至70重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的一种或多种烯烃，式中 R^1 是氢或具有1-8个碳原子的烷基， R^2 是具有1-8个碳原子的烷基；

(c)为0.5至25重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ 的一种或多种烯烃，式中 R^3 是氢或具有1-6个碳原子的烷基， R^4 是缩水甘油基，

其中，聚乳酸和抗冲改性剂的重量百分数以聚乳酸和抗冲改性剂的总重量为基准计。

2.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述(a)是20至90重量%的乙烯。

3.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述(a)是40至90重量%的乙烯。

4.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述(a)是50至80重量%的乙烯。

5.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述(b)是20至35重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的一种或多种烯烃，式中 R^1 是氢或具有1-8个碳原子的烷基， R^2 是具有1-8个碳原子的烷基。

6.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述(c)是3至17重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ 的至少一种烯烃，式中 R^3 是氢或具有1-6个碳原子的烷基， R^4 是缩水甘油基。

7.如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述乙烯共聚物通过共聚(a)、(b)、(c)和0至20重量%一氧化碳而得到。

8.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述(b)是丙烯酸丁酯,所述(c)是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

9.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述抗冲改性剂(ii)还包含以抗冲改性剂的总重量为基准计1至75重量%的一种或多种离聚物。

10.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述抗冲改性剂(ii)还包含以抗冲改性剂的总重量为基准计10至50重量%的一种或多种离聚物。

11.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述抗冲改性剂(ii)还包含以抗冲改性剂的总重量为基准计最多50重量%的一种或多种乙烯与丙烯酸酯或乙酸乙烯酯的共聚物。

12.如权利要求1所述的组合物,还包含一种或多种阳离子接枝催化剂。

13.如权利要求12所述的组合物,其特征在于,所述阳离子接枝催化剂选自烃类一元、二元或多元羧酸的盐。

14.如权利要求12所述的组合物,其特征在于,所述阳离子接枝催化剂是辛酸亚锡、硬脂酸锌和二乙酸锌中的一种或多种。

15.一种包括如权利要求1所述的组合物的模塑制件。

16.一种包括如权利要求1所述的组合物的挤出制件。

17.一种包括如权利要求1所述的组合物的热成型制件。

韧性聚(乳酸)组合物

发明领域

本发明涉及用包含缩水甘油基的无规乙烯共聚物增韧的热塑性聚(乳酸)组合物。该组合物可还包含乙烯/丙烯酸酯聚合物、离聚物和/或接枝催化剂中的一种或多种。

发明背景

聚(乳酸)(即 PLA)可由不同于石油的天然存在的资源由生物衍生得到,并且是可生物降解的。但是,物理上的缺陷如脆性和慢结晶速度会阻碍 PLA 容易注塑成对于许多应用具有可接受的韧性的制件。

本发明期望得到一种用于聚(乳酸)的增韧剂,该增韧剂可以使聚(乳酸)组合物容易熔融加工成各种具有可接受韧性的制件。

日本专利申请公报 H9-316310 揭示了一种包含 PLA 和改性的烯烃化合物的聚(乳酸)树脂组合物。这些改性的烯烃化合物的例子是用聚苯乙烯接枝的乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、聚(二甲基甲基丙烯酸酯)等,以及用马来酸酐和马来酰亚胺接枝的乙烯和 α -烯烃的共聚物。

发明内容

简而言之,依据本发明的一个方面,提供一种聚(乳酸)组合物,其包含:

(i)约 60 至 97 重量%的聚(乳酸),和

(ii)约 3 至 40 重量%的抗冲改性剂,其包含(a)、(b)和(c)共聚得到的乙烯共聚物,其中:

(a)为约 20 至 95 重量%的乙烯;

(b)为约 3 至 70 重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的一种或多种烯烃,式中 R^1 是氢或具有 1-8 个碳原子的烷基, R^2 是具有 1-8 个碳原子的烷基;

(c)为约 0.5 至 25 重量%的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ 的一种或多种烯烃, 式中 R^3 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基, R^4 是缩水甘油基,

其中, 聚(乳酸)和抗冲改性剂的重量百分数以聚(乳酸)和抗冲改性剂的总重量为基准计。

根据本发明的另一个方面, 提供向上述共聚物组分(a)-(c)中加入单体, 其中乙烯共聚物还通过共聚(d)0 至约 20 重量%的一氧化碳而得到。

发明的详细说明

本发明是一种包含聚(乳酸)和抗冲改性剂的韧性热塑性组合物。所述抗冲改性剂将包含无规乙烯共聚物和任选的其它增韧剂。

本发明中所用的术语“聚(乳酸)” (“PLA”)指含有至少 50 摩尔%来自乳酸或其衍生物的重复单元的聚(乳酸)均聚物和共聚物以及它们的混合物, 其数均分子量为 3000-1000000, 或优选为 10000-700000, 或更优选为 20000-600000。较佳地, 用在本发明中的聚(乳酸)将含有至少 70 摩尔%来自乳酸或其衍生物(例如, 由乳酸或其衍生物制成)的重复单元。用在本发明中的聚(乳酸)均聚物和共聚物可来自 d-乳酸、l-乳酸或它们的混合物。可以使用两种或多种聚(乳酸)聚合物的混合物。聚(乳酸)通常由称为“丙交酯”的乳酸的二聚环酯发生催化开环聚合而制得。结果, 聚(乳酸)也称为“聚丙交酯”。聚(乳酸)也可以通过活生物体如细菌制得, 或者从植物中分离得到, 这些植物包括玉米、甘薯等。由此类活生物体制得的聚(乳酸)可具有比那些合成制得的聚(乳酸)更高的分子量。

乳酸的共聚物通常通过丙交酯或另一乳酸衍生物与一种或多种环酯和/或二聚环酯发生催化共聚反应来制备。典型的共聚单体是乙交酯(1,4-二噁烷-2,5-二酮)、乙醇酸的二聚环酯; α, α -二甲基- β -丙内酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸的环酯; β -丁内酯、3-羟基丁酸的环酯、 δ -戊内酯、5-羟基戊酸的环酯; ϵ -己内酯、6-羟基己酸的环酯, 以及其甲基取代衍生物如 2-甲基-6-羟基己酸、3-甲基-6-羟基己酸、4-甲基-6-羟基己酸、3,3,5-三甲基-6-羟基己酸等的内酯、12-羟基十二烷酸的环酯、和 2-对-二噁烷酮、2-(2-羟基乙

基)乙醇酸的环酯。也可以使用脂族和芳族二酸和二醇单体, 诸如丁二酸、己二酸和对苯二甲酸以及乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。共聚物也可以通过活生物体制得, 或者如上所述从植物中分离得到。以所用的 PLA 和抗冲改性剂的总量为基准计, PLA 优选包含约 60 至 97 重量%、或者更优选约 70 至 95 重量%、或者更加优选约 80 至 90 重量%的本发明的组合物。

文中所用的术语“乙烯共聚物”指来自乙烯和至少两种其它单体(例如, 由它们制得)的聚合物。

用在本发明中的乙烯共聚物抗冲改性剂是至少一种通过以下单体聚合制得的无规聚合物: (a)乙烯; (b)通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的一种或多种烯烃, 式中 R^1 是氢或具有 1-8 个碳原子的烷基, R^2 是具有 1-8 个碳原子的烷基, 诸如甲基、乙基或丁基; (c)通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ 的一种或多种烯烃, 式中 R^3 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基, 诸如甲基, R^4 是缩水甘油基。优选的单体(b)是丙烯酸丁酯。可以使用丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸仲丁酯中的一种或多种。一种优选的乙烯共聚物来自乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯, 称为 EBAGMA。来自单体(a)的重复单元构成乙烯共聚物总重量的约 20 至 95 重量%、或者优选约 20 至 90 重量%、或者更优选约 40 至 90 重量%、或者最优选约 50 至 80 重量%。来自单体(b)的重复单元优选构成乙烯共聚物总重量的约 3 至 70 重量%、或者更优选约 3 至 40 重量%、或者更加优选约 15 至 35 重量%、或者还更优选约 20 至 35 重量%。来自单体(c)的重复单元优选构成乙烯共聚物总重量的约 0.5 至 25 重量%、或者更优选约 2 至 20 重量%、或者更加优选约 3 至 17 重量%。

来自上述单体(a)-(c)的乙烯共聚物还可由(d)一氧化碳(CO)单体得到。此时, 来自一氧化碳的重复单元优选最多构成乙烯共聚物总重量的约 20 重量%、或者更优选约 3 至 15 重量%。

用在本发明的组合物中的乙烯共聚物是无规共聚物, 该无规共聚物可通过前述单体在自由基聚合引发剂存在下、在升高的温度和升高的压力下直接聚合来制备, 升高的温度优选约为 100 至 270°C, 更优选约为 130 至

230℃，升高的压力优选为至少 70MPa，更优选约为 140 至 350MPa。乙烯共聚物还可使用管式工艺、高压釜或它们的组合、或其它合适的方法来制备。乙烯共聚物的重复单元组成在整个聚合物链上可能不是完全均一的，因为聚合过程中存在的不完全混合，或者在聚合过程中单体浓度的不同。在聚合后，乙烯共聚物不进行接枝或其它改性处理。

用在本发明中的抗冲改性剂可还包含一种或多种乙烯与如丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯之类的丙烯酸酯或如乙酸乙烯酯之类的乙烯酯的共聚物。当使用该组分时，以抗冲改性剂的总重量为基准计，乙烯与丙烯酸酯或乙酸乙烯酯的共聚物的含量优选约为 1 至 50 重量%、或者更优选约为 5 至 40 重量%、或者还更优选约为 10 至 30 重量%。

用在本发明中的抗冲改性剂可还包含至少一种任选的离聚物增韧剂。离聚物指已用二价金属阳离子如锌、锰、镁、镉、锡(II)、钴(II)、铈(II)、或钠、或锂等进行中和或部分中和的含有羧基的聚合物。美国专利 3264272 和 4187358 中描述了离聚物的例子。合适的含羧基聚合物的例子包括，但不限于，乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/甲基丙烯酸共聚物。含羧基聚合物也可以来自一种或多种其它单体，例如，但不限于，丙烯酸丁酯。锌(II)盐是优选的中和剂。离聚物可以 Surlyn[®]商标从特拉华州，Wilmington 的 E.I. du Pont de Nemours and Co. 购得。当使用离聚物时，以抗冲改性剂的总重量为基准计，离聚物的含量优选约为 1 至 75 重量%，或者更优选约为 5 至 60 重量%，或者更加优选约为 10 至 50 重量%。

本发明的组合物还可包含至少一种任选的接枝催化剂。美国专利 4912167 中描述了接枝催化剂。接枝催化剂是催化阳离子如 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 和 Zn^{2+} 的来源。合适的接枝催化剂包括，但不限于，烃类一元、二元或多元羧酸的盐，诸如乙酸和硬脂酸的盐。也可以使用无机盐，诸如碳酸盐。优选的接枝催化剂的例子包括，但不限于，辛酸亚锡、硬脂酸锌、碳酸锌和二乙酸锌(水合或无水的)。当使用接枝催化剂时，优选每 100 重量份聚(乳酸)和抗冲改性剂有约 0.01 至 3 重量份的接枝催化剂。

本发明的组合物可还任选包含其它添加剂，例如约 0.5 至 5 重量%的增塑剂；约 0.1 至 5 重量%的抗氧化剂和稳定剂；约 3 至 40 重量%的填料；约 5 至 40 重量%的增强剂；约 0.5 至 10 重量%的纳米复合材料增强剂；和/或约 1 至 40 重量%的阻燃剂。合适的填料的例子包括玻璃纤维和矿物质，诸如沉淀的 CaCO_3 、滑石和硅灰石。

在本发明的一个实施方式中，通过使聚(乳酸)和乙烯共聚物熔融共混，直到肉眼观察到它们均匀分散并且在注塑后不分层为止，这样来制备该组合物。也可以使其它材料(例如，乙烯-丙烯酸酯共聚物、离聚物、接枝剂和其它添加剂)均匀地分散在聚(乳酸)-乙烯共聚物基质中。使用本领域已知的任何熔融混合方法将这些组分材料混合来得到混合物。例如：1)使用熔融混合机如单螺杆或双螺杆挤出机、掺混机、捏合机、Baubury 混炼机、辊炼机等将这些组分材料混合至均匀，得到树脂组合物；或 2)部分的组分材料可在熔融混合机中混合，然后将余下的组分材料加入，继续进行熔融混合，直到均匀。

可使用任何合适的熔融加工技术将本发明的组合物模塑成制件。优选采用本领域中已知的常用熔融模塑方法，诸如注塑、挤塑、吹塑和注坯吹塑。可通过挤出使本发明的组合物形成膜或片，以制备平挤薄膜和吹塑薄膜。这些片可进一步热成型为可从熔体或在组合物加工的较后阶段进行取向的制件和结构。本发明的组合物也可用于形成可从熔体或在组合物加工的较后阶段进行取向的纤维和细丝。可由本发明的组合物形成的制件的例子包括，但不限于，圆形把手、钮扣、一次性餐具、可热成型片材等。

实施例

配混：通过在 28 毫米或 30 毫米同向旋转 Werner&Rfleiderer 双螺杆挤出机中进行配混来制备实施例的组合物，该挤出机具有螺杆设计，包括两个硬工作镶拼部分，接着是一个真空孔和双孔模头。将熔融材料在用标准切割机切割前先排料到水淬冷槽中。

模塑：使用 60rpm 的螺杆速度、快速注射速率和 50psi 的背压在 6 盎司往复

式螺杆模塑机上、ASTM 模具中进行模塑，制成一个 1/8"拉伸试条和两个 5"×1/8"弯曲试条。

缺口悬臂梁(Izod)冲击强度测量依据 ASTM D256 进行。将各 1/8 "弯曲试条切成两半，各一半样品中间形成缺口，进行测试。

用在下列实施例中的 **PLA** 指特性粘度为 1.49 的聚(乳酸)均聚物，该特性粘度是在 23℃、以 0.4 克/10 升在 1:1TFA/二氯甲烷中测得的。该 PLA 含有少量标准工业添加剂。

EBAGMA-5 是来自 66.75 重量% 乙烯、28 重量% 丙烯酸正丁酯和 5.25 重量% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元聚合物。其根据 ASTM 方法 D1238 测得的熔融指数为 12 克/10 分钟。

EBAGMA-12 是来自 66 重量% 乙烯、22 重量% 丙烯酸正丁酯和 12 重量% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元聚合物。其根据 ASTM 方法 D1238 测得的熔融指数为 8 克/10 分钟。

EBAGMA-17 是来自 63 重量% 乙烯、20 重量% 丙烯酸正丁酯和 17 重量% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元聚合物。其根据 ASTM 方法 D1238 测得的熔融指数为 15 克/10 分钟。

E/GMA 是来自 98.2 重量% 乙烯和 1.8 重量% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

E/BA 是来自 27 重量% 丙烯酸丁酯和 73 重量% 乙烯的乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物。

EPDM 是来自 68 重量% 乙烯、28 重量% 丙烯和 4 重量% 1,3-己二烯的聚合物，其 250℃时的 Mooney 粘度 ML₄ 为 35。

EVA 是来自 60 重量% 乙烯和 40 重量% 乙酸乙烯酯的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，其 190℃、2.16 千克下的熔融指数为 4.0。

离聚物指来自 67 重量% 乙烯、24 重量% 丙烯酸正丁酯和 9 重量% 甲基丙烯酸、并用锌中和了 35% 的三元共聚物。

SnOct₂ 是辛酸亚锡。

对比例 1-5

将表 1 所示的各对比例中的各材料在双螺杆挤出机中配混，机筒和模头设置在约 190℃，转速为 200rpm，每小时约 30 到 40 磅。熔融温度约为 225-232℃。将所得组合物模塑成 ASTM 测试条，测定它们的耐缺口悬臂梁冲击性。表 1 中组分的量作为以组合物总重量为基准计的重量百分数给出。

表 1

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
PLA	100	80	80	80	80
E/GMA	--	20	--	10	--
E/BA	--	--	20	--	--
EPDM	--	--	--	10	--
离聚物	--	--	--	--	20
缺口悬臂梁 (J/m)	31.0	56.6	68.4	58.2	79

实施例 1-7

将表 1 所示的各对比例中的各材料在双螺杆挤出机中配混，机筒和模头设置在约 170℃，转速为 150rpm，每小时约 25 磅。熔融温度约为 205-228℃。将所得组合物模塑成 ASTM 测试条，测定它们的耐缺口悬臂梁冲击性。表 2 中组分的量作为以组合物总重量为基准计的重量百分数给出。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
PLA	95	90	80	80	80	70	60
EBAGMA-17	5	10	--	--	20	30	40
EBAGMA-5	--	--	20	--	--	--	--
EBAGMA-12	--	--	--	20	--	--	--
缺口悬臂梁 (J/m)	39.5	51.8	122.8	154.9	176.2	752.9	619.4

实施例 8-12

将表 3 所示的各实施例中的各材料在双螺杆挤出机中配混。机筒和模头在实施例 8 和 9 中设置在约 170℃，在实施例 10-12 中设置在约 180℃。在实施例 8 和 9 中挤出机以约 150rpm 的转速运行，而在实施例 10-12 中挤出机以约 200rpm 的转速运行。实施例 8 以约 30 磅/小时运行，实施例 9 以约 40 磅/小时运行，实施例 10 以约 30 磅/小时运行，实施例 11 和 12 以约 50 磅/小时运行。将所得组合物模塑成 ASTM 测试条，测定它们的耐缺口悬臂梁冲击性。表 3 中组分的量作为以组合物总重量为基准计的重量百分数给出。

表 3

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
PLA	80	80	80	90	80
EBAGMA-17	10	10	20	--	--
EBAGMA-12	--	--	--	10	20
EVA	10	--	--	--	--
离聚物	--	10	--	--	--
SnOct ₂	--	--	0.001	0.001	0.001
缺口悬臂梁 (J/m)	154.9	1388.4	400.5	57.7	102.5

因此，依据本发明显然提供了一种完全满足上述目标和优点的韧性聚(乳酸)组合物。虽然结合具体的实施方式对本发明进行了描述，但是显然许多替换、修改和变化对本领域技术人员来说将是显而易见的。因此，本发明旨在包括所有在所附权利要求书的精神和范围内的这种替换、修改和变化。