

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480039034.6

[45] 授权公告日 2009年8月26日

[11] 授权公告号 CN 100532452C

[22] 申请日 2004.12.21

[21] 申请号 200480039034.6

[30] 优先权

[32] 2003.12.25 [33] JP [31] 430455/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/019673 2004.12.21

[87] 国际公布 WO2005/063885 日 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.26

[73] 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 大内诚 冈本浩孝 中野充

白杵有光 金森健志 奥山久嗣

山下征士 影山裕史

[56] 参考文献

JP11-5849A 1999.1.12

JP2003-192884A 2003.7.9

CN1363630A 2002.8.14

CN1159462A 1997.9.17

JP2000-17163A 2000.1.18

US6417294B1 2002.7.9

CN1247548A 2000.3.15

WO03057781A1 2003.7.17

JP2001-226571A 2001.8.21

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

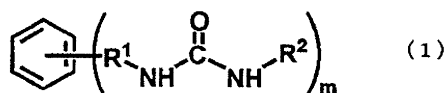
权利要求书1页 说明书20页 附图5页

[54] 发明名称

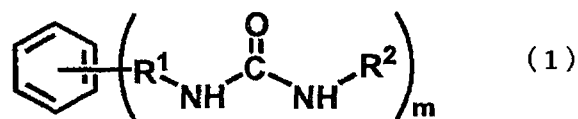
聚乳酸树脂组合物及其模制物

[57] 摘要

一种能够产生聚乳酸的聚乳酸树脂组合物，从聚乳酸中聚(L-乳酸)和聚(D-乳酸)的立体络合晶体被选择性地、以足够高的速率结晶以达到高的立体络合晶体比例；以及通过熔融模制组合物并使其结晶而得到的模型物品。该聚乳酸树脂组合物的特征在于包括能够产生立体络合结晶的聚乳酸和下列一般式(1)所示的芳香族脲化合物，其中R¹表示C₁₋₁₀亚烷基；R²表示C₁₋₂₅烷基；且m是1至6之间的整数。



1. 聚乳酸树脂组合物, 包括能够产生立体络合结晶的聚乳酸和式(1)所示的亚二甲苯基双硬脂基脲:

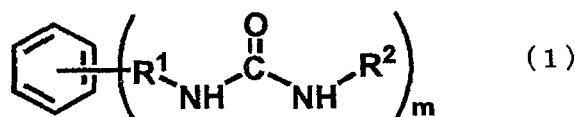


其中 R^1 表示亚甲基; R^2 表示硬脂基; 且 m 是 2。

2. 根据权利要求 1 的聚乳酸树脂组合物, 其中能够产生立体络合结晶的聚乳酸是聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物。

3. 根据权利要求 1 的聚乳酸树脂组合物, 其中能够产生立体络合结晶的聚乳酸是聚乳酸立体嵌段共聚物。

4. 一种模制物, 其通过聚乳酸树脂组合物的熔融模制和结晶而得到, 该聚乳酸树脂组合物包括能够产生立体络合结晶的聚乳酸和式(1)所示的亚二甲苯基双硬脂基脲:



其中 R^1 表示亚甲基; R^2 表示硬脂基; 且 m 是 2。

5. 根据权利要求 4 的模制物, 其中能够产生立体络合结晶的聚乳酸是聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物。

6. 根据权利要求 5 的模制物, 其中基于由 DSC 测量的熔融态温度以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的冷却速率的降低计算得到的结晶温度即峰顶温度是 140°C 或更高, 并且基于通过冷却的测量计算得到的由结晶产生的热值即峰热值是 $0.2X \text{ J/g}$ 或更多, 其中 X 是聚-L-乳酸的含量 A 重量%或者聚-D-乳酸的含量 B 重量%中较小数值的两倍, 其中 $A+B=100\%$ 。

7. 根据权利要求 4 的模制物, 其中能够产生立体络合结晶的聚乳酸是聚乳酸立体嵌段共聚物。

聚乳酸树脂组合物及其模制物

技术领域

本发明涉及一种聚乳酸树脂组合物以及通过熔融模制并结晶该组合物而得到的模制物。

背景技术

聚乳酸会在微生物和酶的作用下分解；也就是说，聚乳酸是生物可降解的。它转化成对人体无害的乳酸或者二氧化碳和水。因此作为医疗材料和通用树脂的一种替代品，聚乳酸已经引起了注意。虽然聚乳酸是结晶树脂，但它以低速率结晶并显示出与那些非晶树脂实际上类似的特征。即，在玻璃化转变温度聚乳酸被快速软化（一般地，就弹性模量而言低于1/100），因此就耐热性、可塑性、可脱模性等而言，它很难达到足够的性能。

作为克服这种缺点的一种措施，日本专利公开（Kokai）9-278991（专利文件1）公开了一种制备脂肪族聚酯模制产品的方法，其中包括一种脂肪族聚酯和至少一种透明成核剂的脂肪族聚酯组合物被模制，当温度从熔点以10°C/分的速率降到玻璃化转变温度时该脂肪族聚酯不会产生晶体，该至少一种透明成核剂选自于熔融温度为40°C至300°C的脂肪族羧酸酰胺、脂肪族羧酸酯、脂肪族醇和脂肪族羧酸酯，并且该脂肪族聚酯化合物在模制的过程中或者模制之后被热处理。脂肪族羧酸酰胺的例子包括脂肪族单羧酸酰胺、N-取代的脂肪族单羧酸酰胺、脂肪族双羧酸酰胺、N-取代的脂肪族羧酸双酰胺和N-取代的脲。

然而，日本专利公开（Kokai）9-278991并没有描述立体络合晶体。该出版物中公开的脂肪族聚酯模制物的结晶度基本上是均匀的，并且在耐

热性和结晶速度方面的改善也还是不够的。

日本专利公开 (Kokai) 2003-128900 (专利文件 2) 公开了使用通过混合熔融态的聚-L-乳酸 (PLLA) 和聚-D-乳酸 (PDLA) 而得到的聚乳酸立体络合物。该出版物描述了聚乳酸立体络合物具有高熔点和高结晶度并可得到耐热性优异的那种模制物。

日本专利公开 (Kokai) 2003-192884 (专利文件 3) 公开了一种聚乳酸类聚合物组合物, 它包括 100 重量份的能产生立体络合物的、主要由包括主要由 L-乳酸组成的聚-L-乳酸和主要由 D-乳酸组成的聚-D-乳酸的聚乳酸组成的聚合物(A), 和 0.01 至 5.0 重量份的金属磷酸盐作为用于结晶的成核剂。

然而, 使用日本专利公开 (Kokai) 2003-128900 或者日本专利公开 (Kokai) 2003-192884 中所述的聚合物组合物产生了不充分比例的聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体络合晶体。因此所得立体络合物的耐热性和其结晶速度方面的改善是不够的。

专利文件 1: 日本专利公开 (Kokai) 9-278991

专利文件 2: 日本专利公开 (Kokai) 2003-128900

专利文件 3: 日本专利公开 (Kokai) 2003-192884

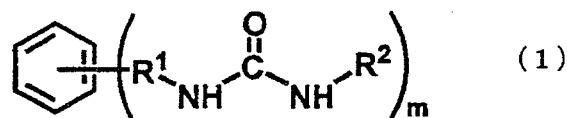
发明内容

考虑到上述常规技术的问题从而完成了本发明, 本发明的目的在于提供: 一种聚乳酸树脂组合物, 其中聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体络合晶体可以被选择性地结晶以得到具有足够高结晶速度和高立体络合晶体比例的聚乳酸; 以及通过熔融模制和结晶该组合物而得到的其模制物。

为了达到上述目的, 本发明的发明人已经进行了集中的研究。结果, 他们发现简单混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸以获得结晶不会制得具有高立体络合晶体比例的模制物; 然而, 通过加入具有特定结构的芳香族脲络合物作为结晶促进剂, 可以显著改善立体络合结晶的速度和立体络合结晶的选

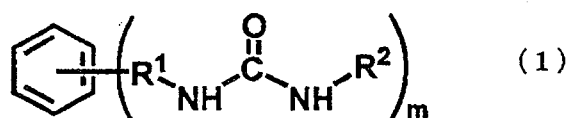
择性。这导致完成了本发明。

特别地，根据本发明的聚乳酸树脂组合物包括能够产生立体络合结晶的聚乳酸和式(1)所示的芳香族脲化合物：



其中 R^1 表示具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团； R^2 表示具有 1 至 25 个碳原子的烷基基团；且 m 是 1 至 6 之间的整数。

根据本发明的模制物是通过熔融模制并结晶包括能够产生立体络合结晶的聚乳酸和式(1)所示的芳香族脲化合物的聚乳酸树脂组合物而得到的：



其中 R^1 表示具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团； R^2 表示具有 1 至 25 个碳原子的烷基基团；且 m 是 1 至 6 之间的整数。

根据本发明的能够产生立体络合结晶的聚乳酸优选是聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物或者聚乳酸立体嵌段共聚物。根据本发明的芳香族脲化合物优选是亚二甲苯基双硬脂酰基脲。

(当聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物用作能够立体络合结晶的聚乳酸时)使用本发明的聚乳酸树脂组合物而得到的本发明的模制物优选是一种模制物，其基于由 DSC 测量的熔融态温度的降低(冷却速率：20°C/分)而计算得到的结晶温度(即，峰顶温度)是 140°C 或更高，并且基于通过冷却测量而计算得到的由结晶产生的热值(峰热值)是 0.2X J/g 或更多，其中 X 是聚-L-乳酸的含量(A%)或者聚-D-乳酸的含量(B%)中较小数值的两倍，前提是 A+B=100%。

术语“能够产生立体络合结晶的聚乳酸”是指当通过广角 X-射线-衍射(XRD)(Ikada, Y 等人, 大分子 1987, 20, 904-906)测量结晶样品时显

示出立体络合晶体所特有的任意峰 ($2\theta=12^\circ, 21^\circ, 24^\circ$) 的聚乳酸基树脂。均质晶体所特有的峰可能被同时观察到 ($2\theta=15^\circ, 16^\circ, 18.5^\circ, 22.5^\circ$)。这种能够产生立体络合结晶的聚乳酸的例子包括具有不同构象的聚乳酸的共混物, 如聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物, L-乳酸单元和 D-乳酸单元的共聚物, 如聚乳酸立体嵌段共聚物, 以及它们与其它聚合物的共混物/共聚物。包括乳酸作为基本骨架的任何聚合物可以被单独或者组合使用。

结晶能够产生立体络合结晶的聚乳酸的方法并不特别限制。这种方法的例子包括: i) 聚乳酸溶于溶剂中然后溶剂被浇铸的方法; ii) 聚乳酸从热诱导的熔融态慢慢冷却到接近室温以结晶的方法; iii) 聚乳酸从热诱导的熔融态冷却到给定温度并然后在该温度结晶的方法; 以及 iv) 聚乳酸从热诱导的熔融态冷却到接近室温, 被加热到给定温度, 并且然后在该温度结晶的方法。

一种给定的聚乳酸是否能够产生立体络合结晶通过 XRD 来测定。图 1 示出了 XRD 图的一个实施方案, 它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA 与 PDLA 的 1:1 混合物 (聚乳酸 A) 而得到的样品。图 2 示出了 XRD 图的一个实施方案, 它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA 与 PDLA 的 9:1 混合物 (聚乳酸 B) 而得到的样品。图 3 示出了 XRD 图的一个实施方案, 它表示通过溶剂-浇铸法结晶聚乳酸立体嵌段共聚物 (聚乳酸 C) 而得到的样品。图 4 示出了 XRD 图的一个实施方案, 它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA (聚乳酸 D) 而得到的样品。根据前述的标准评估这些样品。由此, 根据本发明, 聚乳酸 A 至 C 测定为“能够产生立体络合结晶的聚乳酸”, 聚乳酸 D 测定为“不能够产生立体络合结晶的聚乳酸”。

聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体络合晶体 (或立体复合晶体, *stereocomplex crystal*) 是其中聚-L-乳酸分子和聚-D-乳酸分子形成外消旋晶体结构的共晶。聚-L-乳酸或聚-D-乳酸的均质晶体的熔点 (由 DSC 测定的熔融峰) 一般在 160°C 和 180°C 之间。相反, 它们的立体络合晶体的熔点一般在 190°C 和 240°C 之间。这样的聚乳酸立体络合晶体是通过结晶能够

产生立体络合结晶的聚乳酸（如聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物或者聚乳酸立体嵌段共聚物）而得到的。

本发明提供一种聚乳酸树脂组合物，其中聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体络合晶体可被选择性地结晶以得到具有足够高结晶速度和立体络合晶体比例的聚乳酸，以及一种具有足够高立体络合晶体比例和结晶度的模制品，它可通过熔融模制并结晶聚乳酸树脂组合物而得到。

本说明书包括日本专利申请 No. 2003-430455 的说明书和/或附图中公开的部分或所有内容（该申请是本申请的优先权文件）。

附图简述

图 1 示出了 XRD 图的一个实施方案，它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA 与 PDLA 的 1:1 混合物（聚乳酸 A）而得到的样品。

图 2 示出了 XRD 图的一个实施方案，它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA 与 PDLA 的 9:1 混合物（聚乳酸 B）而得到的样品。

图 3 示出了 XRD 图的一个实施方案，它表示通过溶剂-浇铸法结晶聚乳酸立体嵌段共聚物（聚乳酸 C）而得到的样品。

图 4 示出了 XRD 图的一个实施方案，它表示通过溶剂-浇铸法结晶 PLLA（聚乳酸 D）而得到的样品。

图 5 是示出了一个样品的 DSC 测量结果的图，该样品是由实施例 1 得到的聚乳酸树脂组合物组成的膜。

图 6 是示出了一个样品的 DSC 测量结果的图，该样品是由实施例 2 得到的聚乳酸树脂组合物组成的膜。

图 7 是示出了一个样品的 DSC 测量结果的图，该样品是由实施例 3 得到的聚乳酸树脂组合物组成的膜。

图 8 是示出了一个样品的 DSC 测量结果的图，该样品是由对比例 1 得到的聚乳酸树脂组合物组成的膜。

图 9 是示出了一个样品的 DSC 测量结果的图，该样品是由对比例 2

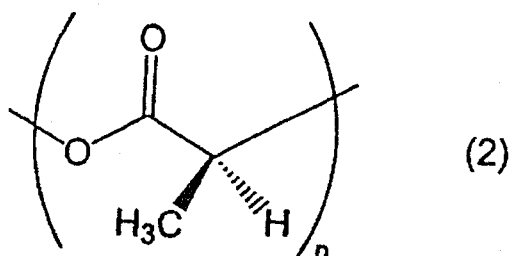
得到的聚乳酸树脂组合物组成的膜。

发明的优选实施方案

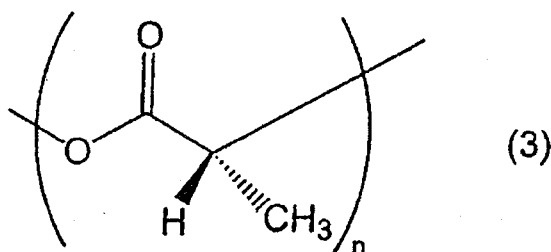
下文中，参考优选实施方案来详细描述本发明。

首先，描述涉及使用聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物作为聚乳酸的情况。特别地，根据本发明的第一聚乳酸树脂组合物包括聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物以及式(1)所示的芳香族脲化合物。

这种聚-L-乳酸是具有式(2)所示重复单元的聚合物：



其中 n 是整数。聚-D-乳酸是具有式(3)所示重复单元的聚合物：



其中 n 是整数。这两种物质具有对映的关系。

聚合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的方法并不特别限定。它可涉及 L-乳酸或 D-乳酸的直接聚合，或者 L-丙交酯或 D-丙交酯的开环聚合，L-丙交酯或 D-丙交酯是乳酸的环状二聚物。

聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的光学纯度各优选至少 85 摩尔%，更优选至少 90 摩尔%，进一步优选至少 95 摩尔%，且特别优选至少 98 摩尔%。如果聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的光学纯度低于下限，由于有规立构变差结晶被抑制，这会导致生由本发明得到不充分的效果。

此外，聚-L-乳酸或者聚-D-乳酸的重均分子量并不特别限制。优选至少 10,000，更优选至少 50,000，且进一步优选至少 100,000。具有低于下限的重均分子量时，机械性能如强度和弹性模量趋于变得不够。这种聚-L-乳酸或者聚-D-乳酸的重均分子量优选至多 400,000。具有超过上限的重均分子量时，模制加工性能趋于不足。

本发明的第一聚乳酸树脂组合物包括如上所述聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物。聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混比例优选 1 至 99 重量%:99 至 1 重量%，更优选 30 至 70 重量%:70 至 30 重量%，且特别优选 40 至 60 重量%:60 至 40 重量%。聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的含量的较大差异趋于在所得模制物中产生较低的立体络合晶体含量并趋于降低结晶速度改善的程度。

聚-L-乳酸和聚-D-乳酸共混物的制备方法并不特别限制。例如，使用溶剂如氯仿来混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸并且随后除去溶剂。而且，聚-L-乳酸和聚-D-乳酸可被加热并于约 160°C 至 260°C 的温度下熔融混合。

接下来，描述涉及使用聚乳酸立体嵌段共聚物作为聚乳酸的情况。特别地，根据本发明的第二种聚乳酸树脂组合物包括聚乳酸立体嵌段共聚物和上述式(1)所示的芳香族脲化合物。

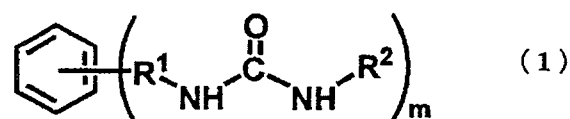
这种聚乳酸立体嵌段共聚物是由 L-乳酸单元的片段和 D-乳酸单元的片段组成的聚乳酸立体嵌段共聚物。制备聚乳酸立体嵌段共聚物的方法并不特别限制。这种方法的例子包括：(i)其中 L-丙交酯和 D-丙交酯交替聚合的方法；(ii)其中使聚 L-乳酸和聚 D-乳酸与多官能化合物反应的方法；以及(iii)其中在大体积的铝化合物的帮助下外消旋丙交酯被立体选择性地聚合的方法。方法(i)和(ii)在日本专利公开 (Kokai) 2003-356543 中公开，方法(iii)在 Journal of the American Chemical Society, 2002, 127, 1316-1326 中公开。

聚乳酸立体嵌段共聚物的重均分子量并不特别限制。优选至少 10,000，更优选至少 50,000，且进一步优选至少 100,000。具有低于下限的重均分子

量时，机械性能如强度和弹性模量趋于变得不足。这种聚乳酸立体嵌段共聚物的重均分子量优选至多 400,000。具有超过上限的重均分子量时，模制加工性能趋于不足。

本发明的第二种聚乳酸树脂组合物包括这种聚乳酸立体嵌段共聚物。聚乳酸立体嵌段共聚物中 L-乳酸单元片段与 D-乳酸单元片段的共混比优选 1 至 99 摩尔%:99 至 1 重量%，更优选 10 至 90 重量%:90 至 10 重量%，且特别优选 20 至 80 重量%:80 至 20 重量%。L-乳酸单元片段与 D-乳酸单元片段的含量的较大差异趋于在所得模制物中产生较低的立体络合晶体含量并趋于降低结晶速度改善的程度。构成立体络合晶体的片段中的乳酸优选是相同类型（L-乳酸或 D-乳酸）的至少 10 种连续一致的光学异构体。

接下来描述根据本发明的结晶促进剂（成核剂）。特别地，本发明的聚乳酸树脂组合物包括聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物或者如上所述的聚乳酸立体嵌段共聚物以及式(1)所示的芳香族脲化合物：



该式中， R^1 表示具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团，优选具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基基团，且更优选具有 1 至 3 个碳原子的亚烷基基团。如果 R^1 所示的亚烷基基团具有 11 或更多的碳原子，则芳香族脲化合物的晶体结构变得复杂，且其作为结晶促进剂的效果变差。相反，缺少 R^1 使得所得聚乳酸模制物中立体络合晶体含量降低并使结晶程度和速度的改善效果恶化。 R^1 可表示线性或支化的亚烷基基团。

上式中， R^2 表示具有 1 至 25 个碳原子的烷基基团，优选具有 6 至 22 个碳原子的烷基基团，且更优选具有 10 至 20 个碳原子的烷基基团。如果 R^2 所示的烷基基团具有 26 或更多个碳原子，则芳香族脲化合物的晶体结构变得复杂，且其作为结晶促进剂的效果变差。当 R^2 表示氢原子时，聚乳酸的分解加速，因此氢原子并不优选。 R^2 可表示线性或支化的烷基基团。

上式中，且 m 是 1 至 6 之间、优选 1 至 3 之间的整数，且特别优选 2。

当 m 是 2 时, 取代基优选连接到苯环的邻 (m -) 位或者对 (p -) 位。

根据本发明, 加入具有这种特定结构的芳香族脲化合物作为结晶促进剂对立体络合结晶的速度和选择性产生了显著的改善。特别地, 使用亚二甲苯基双硬脂酰基脲趋于产生显著的效果。

虽然本发明人已经作出了以下推理, 但芳香族脲化合物产生这种效果地机理并不清楚。具体而言, 对结晶促进剂而言所需的性能包括: 1) 在聚合物结晶之前与聚合物具有令人满意的亲合力和可分散性的结晶促进剂; 和 2) 当聚合物结晶时变得不溶并产生晶核的结晶促进剂。相反, 前述的芳香族脲化合物具有脲基团, 这在结晶之前产生了令人满意的与聚乳酸的亲合力。而且, 在聚乳酸结晶时由于在脲基团氢键上的结晶和由于芳香环的叠加, 这种芳香族脲化合物可以是不溶的。

此外, 聚乳酸的均质晶体及其立体络合晶体由具有不同螺旋构象的聚乳酸分子构成 (均质晶体: 10_3 螺旋; 立体络合晶体: 3_1 螺旋)。因此, 认为适于聚集 (结晶) 这些分子的结晶促进剂的分子结构是彼此不同的。虽然假定如下, 但它们之间的相互关系还没有解释明白。例如, 芳香族脲化合物的晶体结构根据化合物的基本骨架和取代基而变化, 因此适于促进晶体生长的聚乳酸的螺旋构象也变化。当使用根据本发明的芳香族脲化合物时, 立体络合晶体的生长被选择性地和特别地改善了。

根据本发明的聚乳酸树脂组合物中芳香族脲化合物的含量优选 0.05 至 30 重量份, 更优选 0.1 至 25 重量份, 且特别优选 0.1 至 20 重量份, 基于 100 重量份的能够产生立体络合结晶的聚乳酸 (例如, 聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物或者聚乳酸立体嵌段共聚物)。当芳香族脲化合物的含量低于前述范围的下限时, 在所得模制物中立体络合晶体的含量趋于降低, 且结晶速度和程度的改善趋于恶化。当具有超过其上限的这种含量时, 芳香族脲化合物作为增塑剂的功能被有效抑制了, 模制物的刚性也可能恶化, 而且由于成核剂的渗出模制物的外观也被损坏了。

同时, 本发明的聚乳酸树脂组合物可进一步包括添加剂如填料, 如滑

石或层状粘土矿物（优选由有机铀盐组织成的），增塑剂，颜料，稳定剂，防静电剂，紫外吸收剂，抗氧化剂，阻燃剂，脱模剂，润滑剂，染料，抗菌剂，或者终端封闭剂，只要组合物的性能不被破坏。在本发明的聚乳酸树脂组合物中，这些添加剂的含量优选 20 重量%或更低。

下面，会说明本发明的模制物。也就是说，本发明的模制物是通过熔融模制并结晶上述本发明的聚乳酸树脂组合物而得到的。

制造本发明的模制物时，熔化聚乳酸树脂组合物的温度优选在 160°C 和 260°C 之间。当温度低于下限时，聚乳酸树脂组合物的熔融趋于变得不足，且组分的均匀分散也趋于困难。相反，当温度超过上限时，由于聚乳酸的降低的分子量，所得模制物的性能趋于恶化。

前述熔化温度的保持时间优选在 0.1 分钟和 30 分钟之间。当保持时间低于下限时，所得模制物中聚乳酸的结晶趋于不足。相反，当保持时间超过上限时，由于聚乳酸的降低的分子量，所得模制物的性能趋于恶化。

结晶熔融的聚乳酸树脂组合物的方法优选包括从熔融态冷却到 30°C 至 160°C 的温度，并保持这种温度 10 秒至 30 分钟。当保持时间低于下限时，所得模制物的结晶趋于不足。相反，当保持时间高于上限时，需要长时间以得到模制物，从实践角度而言这时不利的。

制造本发明的模制物时，模制方法并不特别限制，可充分地使用注射成型，挤压模塑，吹塑，充气成型，轮廓挤压模塑，注射吹塑，真空压力模制，旋转等中的任何一种或多种。因为使用本发明的聚乳酸树脂组合物、例如具有足够结晶度的聚乳酸来得到足够高的结晶速度，因此即使当实施注射成型时也能得到高比例的立体络合晶体。本发明的模制物的形状、厚度等并不特别限制，它可以是注射成型物，挤压模塑物，压缩模塑物，吹塑物，片，膜，纱，纤维等等。

（当聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的共混物用作能够产生立体络合结晶的聚乳酸时）使用本发明的聚乳酸树脂组合物得到的本发明的模制物优选是一种模制物，它基于由 DSC 测量的熔融态温度的降低（冷却速率：20°C/分）

而计算得到的结晶温度（即，峰顶温度）是 140°C 或更高，并且基于通过冷却的测量的计算而得到的由结晶产生的热值（峰热值）是 $0.2X \text{ J/g}$ 或更多，其中 X 是聚-L-乳酸的含量（ $A\%$ ）或者聚-D-乳酸的含量（ $B\%$ ）中较小数值的两倍，如果 $A+B=100\%$ 。由通过 DSC（差示扫描量热法）测量的均质晶体熔融峰的熔融吸热（ ΔH_m , homo）和立体络合晶体熔融峰的熔融吸热（ ΔH_m , 立体）计算得到的立体络合晶体的比例 $\{(\Delta H_m, \text{立体}) / (\Delta H_m, \text{均质} + \Delta H_m, \text{立体}) \times 100(\%)$ 更优选至少 $0.6X\%$ 。在聚乳酸树脂组合物中聚-L-乳酸的含量比（ $A\%$ ）和聚-D-乳酸的含量比（ $B\%$ ）的总和是 100% （ $A+B=100\%$ ）的前提下， X 是聚-L-乳酸的含量（ $A\%$ ）或者聚-D-乳酸的含量（ $B\%$ ）中较小数值的两倍（ $\%$ ）。该数值等于能够是立体络合结晶的聚乳酸的含量比（理论值： $X\%$ ）。例如，(i)在聚-L-乳酸的含量比（ $A\%$ ）是 50% 且聚-D-乳酸的含量比（ $B\%$ ）是 50% 的前提下，峰热值优选是 20 J/g 或更多，且立体络合晶体的比例最优选 60% 或更多。(ii)在聚-L-乳酸的含量比（ $A\%$ ）是 30% 且聚-D-乳酸的含量比（ $B\%$ ）是 70% 的前提下，峰热值优选是 12 J/g 或更多，其中峰顶温度是 140°C 或更高，且立体络合晶体的比例最优选 36% 或更多。

由于发现在通过冷却（冷却过程）的测量中结晶温度（峰顶温度）是更高的范围，结晶速度被增加。在通过冷却（冷却过程）的测量中结晶时产生的热值（峰热值）越大表明了结晶程度的改善效果越令人满意。所得模制物的结晶部分中立体络合晶体的较高比例产生了模制物耐热性的改善趋向。

通过以上 DSC 的结晶行为的评估是以下面的方式具体实施的。首先，一部分（ 5 至 10mg ）样品（聚乳酸树脂组合物）被加热到 255°C ，在该温度保持 5 分钟以被熔化，然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的冷却速率冷却到 30°C 以测定聚乳酸结晶的温度（ T_c , 冷）和结晶时产生的热值（ ΔH_c , 冷）（通过冷却的测量）。冷却之后，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的加热速率重新将样品加热到 255°C 以测定聚乳酸的结晶温度（ T_c , 热），结晶时产生的热值（ ΔH_c , 热），在 160°C

至 180°C 出现峰顶的均质晶体熔融峰的熔融温度 (T_m , 均质) 及其熔融吸热 (ΔH_m , 均质), 以及在 190°C 至 240°C 出现峰顶的立体晶体熔融峰的熔融温度 (T_m , 立体) 及其熔融吸热 (ΔH_m , 立体) (通过重新加热测量的)。由通过 DSC 测定的均质晶体熔融峰的熔融吸热 (ΔH_m , 均质) 和立体晶体熔融峰的熔融吸热 (ΔH_m , 立体), 来计算立体络合晶体的比例 {立体络合物含量: $(\Delta H_m, \text{立体}) / (\Delta H_m, \text{均质} + \Delta H_m, \text{立体}) \times 100(\%)$ }。这里结晶温度和熔融温度允许是峰顶温度。

在通过冷却的测量过程中当基于结晶的两种类型的结晶峰被观测到时, 在较高温度出现的峰被认为是立体络合结晶后产生的, 在较低温度出现的峰被认为是均质结晶后产生的。在通过冷却的测量过程中当只有单一的结晶峰被观测到时, 它是在立体络合结晶时或均质结晶时产生的是基于在通过重新加热的测量过程中测定的立体络合晶体的比例来近似确定。特别地, 当立体晶体的比例是 0.6X% 或更多时, 结晶峰是由立体络合结晶产生的。当这种比例低于 0.6X% 时, 该峰被认为是由均质结晶产生的。当在通过冷却的测量过程中没有观测到结晶峰时, 结晶速度是慢的。因此即使在通过重新加热的测量中立体晶体的比例被测得是 0.6X% 或更多, 用高比例的立体晶体来制造模制物也是困难的。

随后, 参考实施例和比较例来更详细地描述本发明, 但本发明的技术实质并不受限于它们。

(实施例 1)

D-丙交酯 (100g)、十二烷醇 (0.1g) 和辛酸锡 (100mg) 被置于反应容器中且反应容器被排空到 10^{-2} mmHg。逐渐升高温度同时彻底搅动混合物, 并在 160°C 保持 1 小时。所得反应产物被溶于氯仿中并逐滴添加到甲醇中以分离并提纯聚-D-乳酸 (PDLA)。这样得到的聚-D-乳酸的重均分子量是大约 120,000。

然后, 在 10 ml 氯仿的帮助下, 0.5g 的聚-L-乳酸 (PLLA # 5400, Toyota

Motor 公司, 重均分子量: 140,000; 光学纯度: 99%), 0.5g 的以上得到的聚-D-乳酸 (PDLA, 重均分子量: 120,000; 光学纯度: 99%), 和 0.01g 的亚二甲苯基双硬脂酰基脲 (Hakreen SX Nippon Kasei Chemical 有限公司) 被搅拌混合。所得混合物被逐滴加入到培养皿中并通过风干和真空干燥来除去氯仿以得到聚乳酸树脂组合物膜。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 以及图 5 中。

(实施例 2)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是除了聚-L-乳酸、聚-D-乳酸和亚二甲苯基双硬脂酰基脲之外, 还进一步加入 0.01g 的滑石 (平均粒径: 4.0 微米, Micro Acep-6, Nippon Talc 有限公司)。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 以及图 6 中。

(实施例 3)

L-丙交酯 (100g)、1,12-十二烷二醇 (3g) 和辛酸锡 (100mg) 被置于反应容器中且反应容器被排空到 10^{-2} mmHg。随后, 逐渐升高温度同时彻底搅动混合物, 并在 150°C 保持混合物 3 小时。所得反应产物被溶于氯仿中并逐滴添加到甲醇中以得到重均分子量为约 23,000 的聚-L-乳酸 (PLLA)。在氮气气氛中 200°C 下 D-丙交酯 (40g) 和所得 PLLA (80g) 被均匀溶解在其中。所得产物冷却到室温, 并向其中加入辛酸锡 (40 mg), 并使该反应在 150°C 进行 3 小时。将所得反应产物溶于六氟异丙醇中, 并将所得产物逐滴加入到甲醇中以得到重均分子量为约 54,000 的聚乳酸立体嵌段共聚物 (PDLA-PLLA-PDLA)。然后, 在氮气气氛中 200°C 下 L-丙交酯 (20g) 和所得 PDLA-PLLA-PDLA (80g) 被均匀溶解在其中。将辛酸锡 (20 mg) 置于反应容器中, 并使该反应在 150°C 进行 3 小时。将所得反应产物溶于六氟异丙醇中, 并将所得产物逐滴加入到甲醇中以得到重均分子量为约 81,000 的聚乳酸立体嵌段共聚物

(PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA)。此外，在氮气气氛中 240°C 下 L-丙交酯 (10g) 和所得 PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA (80 g) 被均匀溶解在其中。所得产物冷却到室温，并向其中加入辛酸锡 (10 mg)，使该反应在 150°C 进行 3 小时。将所得反应产物溶于六氟异丙醇中，并将所得产物逐滴加入到甲醇中以得到重均分子量为约 115,000 的聚乳酸立体嵌段共聚物 (PDLA-PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA-PDLA)。

在 10 ml 六氟异丙醇的帮助下，以上得到的立体嵌段共聚物 (1.0 g) 与亚二甲苯基双硬脂酰基脲 (0.01g) 搅拌混合。所得混合物被逐滴加入到培养皿中，并通过风干和真空干燥来除去溶剂以得到聚乳酸树脂组合物膜。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 以及图 7 中。

(对比例 1)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是不加入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 以及图 8 中。

(对比例 2)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是用乙烯基双-1,2-羟基硬脂酸酰胺 (0.01g, Slipax H, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.) 代替亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 以及图 9 中。

(对比例 3 至 5)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是使用 0.01g 的亚甲基双硬脂酰基脲 (Harkreen ST, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., 对比例 3), 0.01g 的六亚甲基苯基双硬脂酰基脲 (Harkreen ST, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., 对比例 4), 和 0.01g 的二苯基甲烷双硬脂酰基

脲 (Harkreen ST, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., 对比例 5), 代替亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(对比例 6)

以与实施例 2 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是不加入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 4)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是将亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.05 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 5)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是将亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.10 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 6)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是将亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.20 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 7)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜, 不同的是将 PLLA 的加入量改变为 0.6 g, PDLA 加入量改变为 0.4 g, 亚二甲苯基双硬

脂酰基脲的加入量改变为 0.05 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(对比例 7)

以与实施例 7 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是不加入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 8)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是将 PLLA 的加入量改变为 0.7 g，PDLA 加入量改变为 0.3 g，亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.05 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(对比例 8)

以与实施例 8 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是不加入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 9)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是将 PLLA 的加入量改变为 0.8 g，PDLA 加入量改变为 0.2 g，亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.05 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(对比例 9)

以与实施例 9 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜，不同的是不加入

入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(实施例 10)

以与实施例 1 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜,不同的是将 PLLA 的加入量改变为 0.9 g, PDLA 加入量改变为 0.1 g, 亚二甲苯基双硬脂酰基脲的加入量改变为 0.05 g。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

(对比例 10)

以与实施例 10 中相同的方式制备聚乳酸树脂组合物膜,不同的是不加入亚二甲苯基双硬脂酰基脲。将所得膜作为样品进行 DSC 测量。结果示于表 1 和 2 中。

表 1

	聚乳酸 (括号内表示 wt% 的数值)	成核剂	成核剂的比例 (wt% ^{*1})	滑石 (wt% ^{*1})	能够产生立体络合结晶 的聚乳酸的含量 (X%)	0.2X
实施例 1	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
实施例 2	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	1.0	1.0	100.0	20.0
实施例 3	聚乳酸立体嵌段共聚物(100)	亚二甲基双硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
实施例 4	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	5.0	-	100.0	20.0
实施例 5	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	10.0	-	100.0	20.0
实施例 6	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	20.0	-	100.0	20.0
对比例 1	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	-	-	-	100.0	20.0
对比例 2	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	乙烯基-12-羟硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
对比例 3	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	亚甲基双硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
对比例 4	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	六亚甲基双硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
对比例 5	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	二苯基甲烷双硬脂酰基脲	1.0	-	100.0	20.0
对比例 6	PLLA(50)和 PDLA(50)的共混物	-	-	1.0	100.0	20.0
实施例 7	PLLA(60)和 PDLA(40)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	5.0	-	80.0	16.0
对比例 7	PLLA(60)和 PDLA(40)的共混物	-	-	-	80.0	16.0
实施例 8	PLLA(70)和 PDLA(30)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	5.0	-	60.0	12.0
对比例 8	PLLA(70)和 PDLA(30)的共混物	-	-	-	60.0	12.0
实施例 9	PLLA(80)和 PDLA(20)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	5.0	-	40.0	8.0
对比例 9	PLLA(80)和 PDLA(20)的共混物	-	-	-	40.0	8.0
实施例 10	PLLA(90)和 PDLA(10)的共混物	亚二甲基双硬脂酰基脲	5.0	-	20.0	4.0
对比例 10	PLLA(90)和 PDLA(10)的共混物	-	-	-	20.0	4.0

*1:相对于 100 重量份的聚乳酸的含量 (重量份)

表 2

	通过冷却的测量(20°C/分)				通过冷却的测量(10°C/分)				晶体晶体的比例 %
	Tc, 冷 °C	ΔH_c , 冷 J/g	Tc, 热 °C	ΔH_c , 热 J/g	Tm, 均质 °C	ΔH_m , 冷 J/g	Tm, 立体 °C	ΔH_m , 立体 J/g	
实施例 1	149.6	42.5	n.d.	n.d.	163.0	3.0	217.7	46.3	93.9
实施例 2	158.9, 112.3	30.4, 3.1	n.d.	n.d.	167.4	9.2	217.7	32.6	78.0
实施例 3	146.9	38.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	206.0	38.0	100
实施例 4	165.6, 119.6	44.1, 3.2	n.d.	n.d.	168.7	2.8	220.7	45.7	94.2
实施例 5	156.3	50.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	211.0	51.2	100
实施例 6	162.9	50.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	217.4	50.6	100
对比例 1	n.d.	n.d.	107.6	29.6	167.7	24.6	213.4	23.1	48.4
对比例 2	94.3	17.7	91.7	11.4	169.7	24.9	216.7	16.6	40.0
对比例 3	n.d.	n.d.	107.7	31.8	171.7	24.3	221.7	20.5	45.8
对比例 4	n.d.	n.d.	97.4	28.8	170.7	23.3	220.4	22.1	48.7
对比例 5	n.d.	n.d.	101.7	28.3	171.4	27.1	221.0	21.2	43.9
对比例 6	148.3, 99.6	14.2, 3.0	103.4	12.1	167.7	20.3	214.7	22.1	52.1
实施例 7	165.6, 116.3	45.6, 3.7	n.d.	n.d.	168.7	4.7	221.7	47.6	91.0
对比例 7	n.d.	n.d.	102.7	25.6	167.4	24.7	216.0	26.4	51.7
实施例 8	164.3, 114.9	40.6, 8.0	n.d.	n.d.	163.4	8.0	219.0	43.5	84.5
对比例 8	n.d.	n.d.	125.7	24.0	168.4	21.9	217.0	31.8	59.2
实施例 9	160.9, 114.3	28.1, 17.1	n.d.	n.d.	164.4	20.1	218.0	33.8	62.7
对比例 9	n.d.	n.d.	122.4	31.9	169.0	27.3	218.4	26.9	49.6
实施例 10	154.3, 114.3	13.8, 27.0	n.d.	n.d.	166.0	32.6	217.0	15.5	32.2
对比例 10	n.d.	n.d.	122.0	31.7	169.4	36.6	218.7	12.0	24.7

n.d.:没有观察到峰

正如从表 1 和 2 以及图 1 至 3 中所示的结果明显看出, 使用本发明的聚乳酸树脂组合物(实施例 1 至 10)制得了其中立体络合晶体被选择性地结晶且结晶速度和程度的改善效果是令人满意的模制物。然而, 在其中不加入本发明的结晶促进剂的对比例 1 和 7 至 10 中, 在冷却过程中没有观测到峰, 这表明结晶没有进行。当加入除了根据本发明的芳香族脲化合物之外的物质作为结晶促进剂(对比例 2 至 5)时, 立体络合晶体的比例是低的, 结晶速度和程度的改善效果是不足的。在其中加入滑石代替本发明结晶促进剂的对比例 6 中, 立体络合晶体含量的比例是低的, 且结晶速度和程度的改善效果是不足的。

工业实用性

正如本文前面所说明的, 本发明提供一种聚乳酸树脂组合物, 其中聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体络合晶体可被选择性地结晶以得到具有足够高结晶速度、在模制如注模时令人满意的结晶度以及足够高立体络合晶体比例的聚乳酸; 以及具有足够高的立体络合晶体比例以及高结晶度的模制物, 它可通过熔融模制并结晶聚乳酸树脂组合物而得到。

因此, 由本发明的聚乳酸树脂组合物得到的模制物具有高比例的立体络合晶体和优异的耐热性, 因此它作为汽车部件如缓冲器、散热器护栅、侧装饰线条、装饰物、轮罩、空气件、仪表板、门贴脸、片状结构(sheet fabric)、门把手, 或车底板垫, 家庭用具的外壳, 产品包装的薄膜, 防水片, 容器, 瓶子等是有用的。当本发明的模制物被作为片材时, 通过用纸或者其它聚合物片层积该模制物, 该模制物可用作多层结构的层压件。

本文引用的所有出版物、专利以及专利申请的全部内容都被引入本文作参考。

图 1

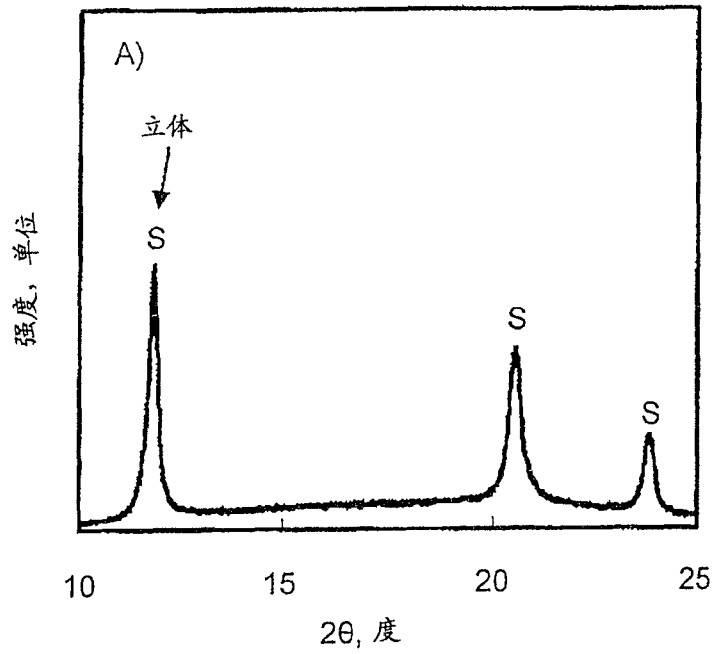


图 2

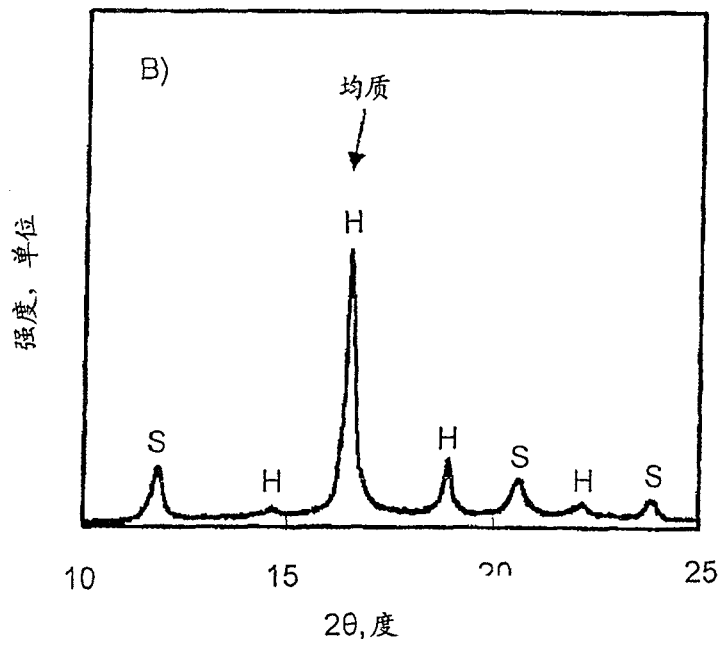


图 3

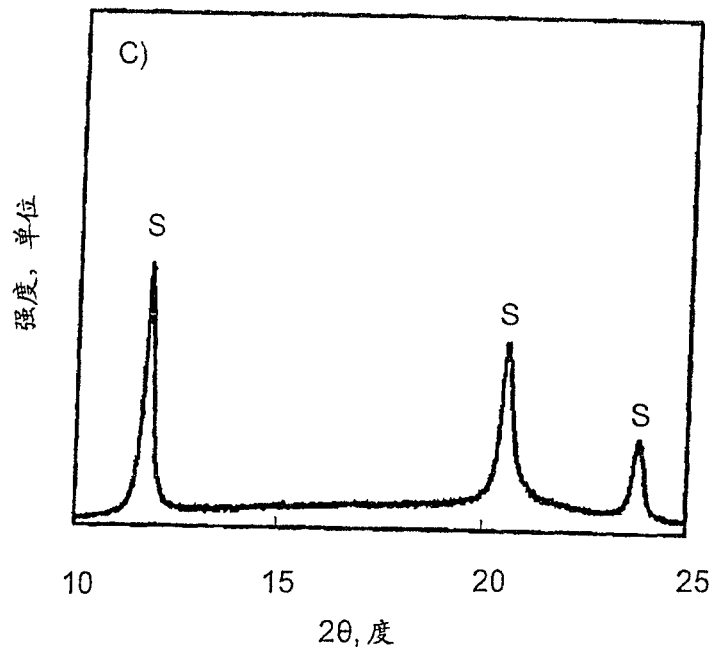


图 4

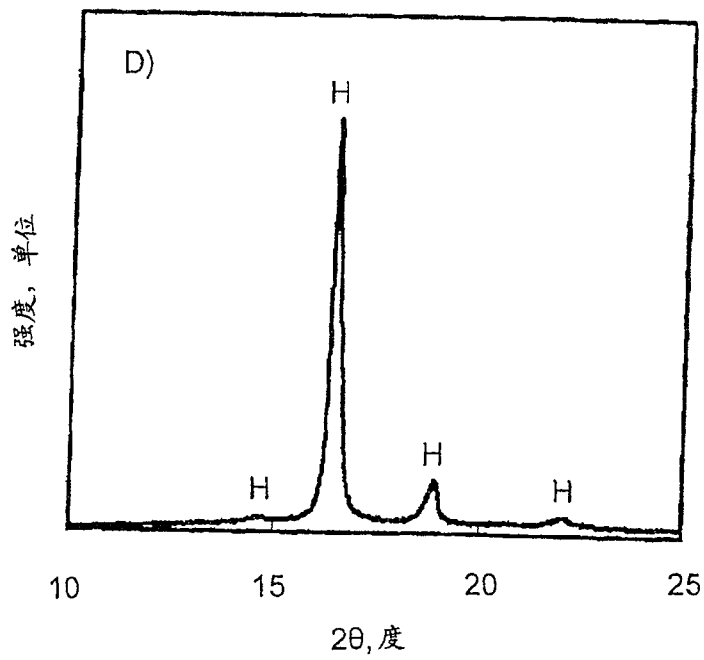


图 5

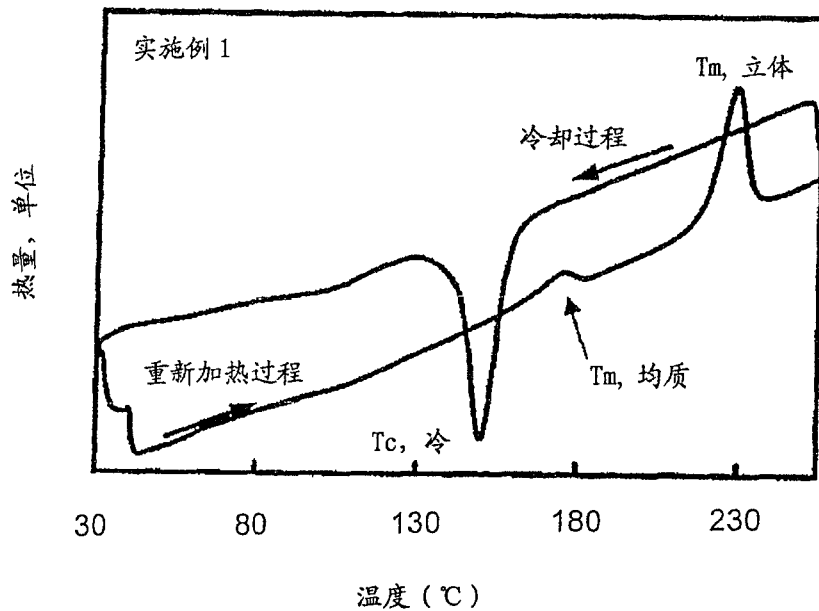


图 6

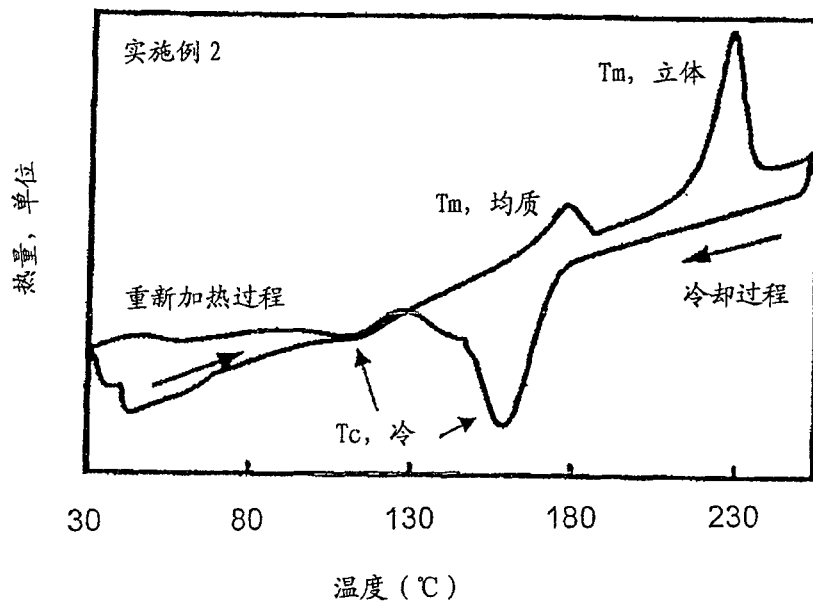


图 7

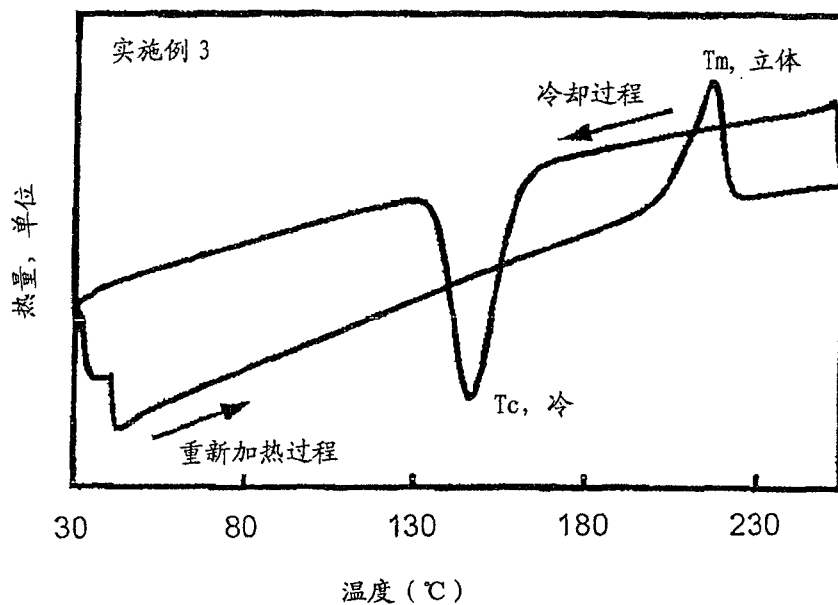


图 8

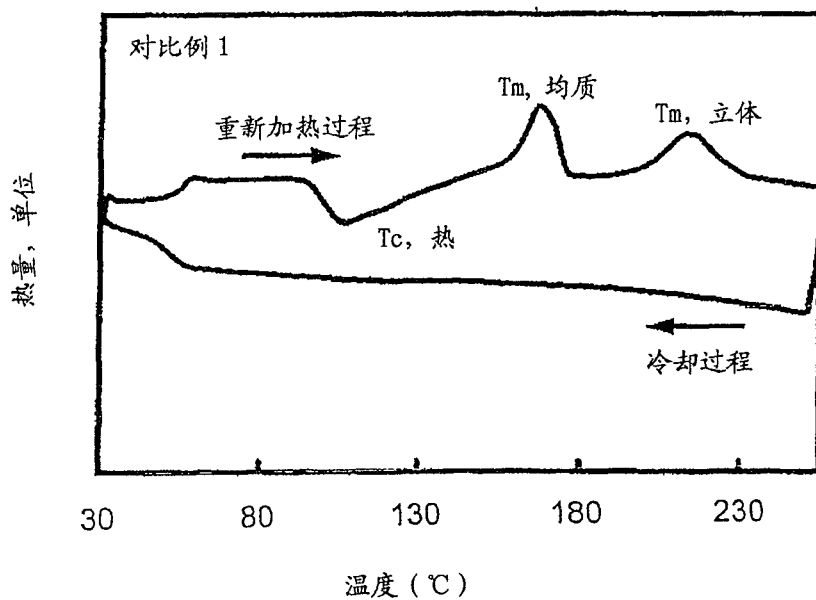


图 9

