

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580049066.9

[51] Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月12日

[11] 公开号 CN 101142282A

[22] 申请日 2005.3.11

[21] 申请号 200580049066.9

[86] 国际申请 PCT/JP2005/004328 2005.3.11

[87] 国际公布 WO2006/097979 日 2006.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.11

[71] 申请人 富士通株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 井土幸夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 陈 昕

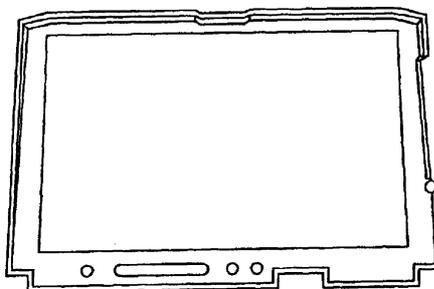
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

植物性树脂组合物以及植物性树脂成形体

[57] 摘要

本发明提供植物性树脂组合物，其含有聚乳酸、热塑性树脂以及相容性试剂。上述相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，上述相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。另外上述甲基丙烯酸烷基酯优选是选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯的至少一种。通过使用该植物性树脂组合物形成植物性树脂成形体，可提高植物性树脂成形体的耐冲击性和耐热性。



1. 植物性树脂组合物，其中，含有聚乳酸、热塑性树脂和相容性试剂，其特征在于，上述相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，上述相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。

2. 权利要求 1 所述的植物性树脂组合物，其中，上述甲基丙烯酸烷基酯是选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯以及甲基丙烯酸丁酯的至少一种。

3. 权利要求 1 所述的植物性树脂组合物，其中，上述相容性试剂的重量混合率，相对于上述树脂组合物的全部重量为 5 重量%以上、15 重量%以下。

4. 权利要求 1 所述的植物性树脂组合物，其中，上述热塑性树脂是选自聚碳酸酯、ABS 树脂、聚碳酸酯 - ABS 树脂合金、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、改性聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚酰胺、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚乙烯的至少一种。

5. 权利要求 1 所述的植物性树脂组合物，其中，上述聚乳酸和上述热塑性树脂的重量混合比为 4: 6~3: 7。

6. 植物性树脂成形体，其是由含有聚乳酸、热塑性树脂和相容性试剂的植物性树脂组合物形成的植物性树脂成形体，其特征在于，上述相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，

上述相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。

7. 权利要求 6 所述的植物性树脂成形体，其中，上述甲基丙烯酸烷基酯是选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯以及甲基丙烯酸丁酯的至少一种。

8. 权利要求 6 所述的植物性树脂成形体，其中，上述相容性试剂的重量混合率，相对于上述树脂组合物的全部重量为 5 重量%以上、

15重量%以下。

9. 权利要求 6 所述的植物性树脂成形体，其中，上述热塑性树脂是选自聚碳酸酯、ABS 树脂、聚碳酸酯-ABS 树脂合金、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、改性聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚酰胺、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚乙烯的至少一种树脂。

10. 权利要求 6 所述的植物性树脂成形体，其中上述聚乳酸和上述热塑性树脂的重量混合比为 4: 6~3: 7。

## 植物性树脂组合物以及植物性树脂成形体

### 技术领域

本发明涉及植物性树脂组合物和使用其而形成的植物性树脂成形体。

### 背景技术

近年来，因以石油为代表的化石资源大量消耗导致的枯竭和因二氧化碳浓度的增加导致的地球温度升高正成为问题。因此，采用来自植物的聚乳酸等的植物性树脂代替来自石油的常用树脂的做法正在世界上盛行。聚乳酸，是由无需担心枯竭的玉米等的植物制备的，即使废弃后因土壤中的微生物的作用可分解为无害的水和二氧化碳。另外，聚乳酸，是其焚烧产生的水和二氧化碳再通过光合成回到植物中的循环型的材料，对环境的负荷低。

最近，提出了以下的技术方案，即对于笔记本电脑、手提电话等的电子机器的壳体也使用以聚乳酸为主要成分的植物性树脂（参照专利文献1）。

但是，作为树脂的聚乳酸，虽然弯曲强度等的刚性大，但艾佐德（Izod）冲击强度等的耐冲击性差，负荷弯曲温度等的耐热性低，因此在电子机器的壳体上难以以单体使用。作为其解决方法之一，提出了用耐冲击性、耐热性优异的来自石油的热塑性树脂代替聚乳酸的一部分而形成的聚合物合金（参照专利文献2、专利文献3、专利文献4）。

专利文献1：特开2001-244645号公报

专利文献2：特开2003-138119号公报

专利文献3：特开2003-342452号公报

专利文献4：特开2004-277497号公报

在专利文献2中记载了配混聚乳酸、聚缩醛树脂以及丙烯酸树脂

而形成的树脂组合物，提出了成形性、加工性、机械特性以及耐热性优异的树脂组合物。

在专利文献 3 中记载了含有聚乳酸类树脂、聚乳酸类树脂以外的脂肪族聚酯以及增塑剂的树脂组合物，提出了具有优异的耐冲击性、耐热性的树脂组合物。

在专利文献 4 中记载了含有聚乳酸类树脂、聚乳酸类树脂以外的脂肪族聚酯以及无机添加剂的树脂组合物，提出了对聚乳酸类树脂的耐冲击性以及耐热性进行改良了的树脂组合物。

上述的聚乳酸和热塑性树脂的聚合物合金，通常是经过在高温下熔融混合聚乳酸的粒料和热塑性树脂的粒料的混炼工序而得到。在该混炼工序中，如果没有微量且均匀地混合聚乳酸和热塑性树脂，则得到的聚合物合金的耐冲击性、耐热性等特性得不到提高。以往，因为极性的有无等，在微量混合聚乳酸和热塑性树脂时存在很多障碍，难以形成理想的聚合物合金。因此，聚乳酸和热塑性树脂的聚合物合金，存在得不到所期待的耐冲击性、耐热性的问题。

#### 发明内容

本发明提供微量且均匀地混合了聚乳酸和热塑性树脂而形成的耐冲击性以及耐热性高的植物性树脂组合物以及使用其而形成的植物性树脂成形体。

本发明的植物性树脂组合物，是含有聚乳酸、热塑性树脂和相容性试剂的植物性树脂组合物，其特征在于，上述相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，上述相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。

另外，本发明的植物性树脂成形体，是由含有聚乳酸、热塑性树脂和相容性试剂的植物性树脂组合物形成的植物性树脂成形体，其特征在于，上述相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，上述相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。

本发明通过具有上述构成，可提供耐冲击性以及耐热性高的含有聚乳酸的植物性树脂组合物以及使用其而形成的植物性树脂成形体。

## 附图说明

图 1 是表示本发明的植物性树脂成形体的一个例子的笔记本电脑用壳体的主视图。

## 具体实施方式

本发明的植物性树脂组合物的一个例子，是含有聚乳酸、热塑性树脂和相容性试剂的聚合物合金，相容性试剂是以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分的高分子材料，相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下。

另外，本发明的植物性树脂成形体的一个例子，是由上述植物性树脂组合物形成的植物性树脂成形体。

聚乳酸是来自植物的植物性（生物降解性）树脂，通过使用含该聚乳酸的树脂制作成形体，可赋予该成形体生物降解性。由此，该成形体即使原样废弃于土地中，因土地中存在的微生物其大部分分解成对自然无害的水和二氧化碳。另外，该成形体即使燃烧，燃烧热小，不易损伤炉子，除此之外二噁英等有害物质的产生少，因此环境负荷小，对环境非常好。

上述聚乳酸的分子量、分子量分布只要在实际中可进行成形加工，就不受特别限定，作为重均分子量，优选 1 万以上，更优选 4 万以上，特别优选 8 万以上。

另外，上述树脂组合物，含有以甲基丙烯酸烷基酯为单体成分、重均分子量为 95 万以上、410 万以下的高分子材料作为相容性试剂，因此聚乳酸和热塑性树脂微量且均匀地混合，具有高的耐冲击性和耐热性。

为了与聚乳酸相比进一步提高上述树脂组合物的耐冲击性，相容性试剂的重均分子量为 95 万以上、410 万以下是必要的。

作为上述相容性试剂的单体成分的甲基丙烯酸烷基酯，优选选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯以及甲基丙烯酸丁酯的至少一种。可认为这些物质通过聚合形成长链，和作为基质树脂的聚乳酸以及热塑性树脂的分子缠绕，由此形成模拟交联状态，可

提高基质树脂的耐冲击性和耐热性。相容性试剂，可以是上述单体成分的均聚物，也可以是共聚物。

上述相容性试剂的重量混合率，相对于上述树脂组合物的全部重量为5重量%以上、15重量%以下。这是因为如果在该范围内，可进一步提高树脂组合物的耐冲击性。

作为上述热塑性树脂，只要是耐冲击性和耐热性比聚乳酸的还高，就不受特别限定，优选选自聚碳酸酯、ABS树脂、聚碳酸酯-ABS树脂合金、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、改性聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚酰胺、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚乙烯的至少一种树脂。这是因为这些物质与聚乳酸相比耐冲击性和耐热性充分地高。

聚乳酸和热塑性树脂的重量混合比优选4:6~3:7，更优选3.5:6.5~3:7，这是因为如果在该范围内，就可以一起更有效地发挥聚乳酸的特性和热塑性树脂的特性。

在上述树脂组合物中，为了进行聚乳酸的结晶化、提高刚性和耐热性，优选配混结晶核剂。结晶核剂有有机类核剂和无机类核剂，作为有机类核剂，有例如苯甲酸金属盐、有机磷酸酯金属盐等，作为无机类核剂，有例如滑石、云母、蒙脱土、高岭土等。

上述树脂组合物中，优选进一步添加有机硅类阻燃剂、有机金属盐类阻燃剂、有机磷类阻燃剂、金属氧化物类阻燃剂、金属氢氧化物类阻燃剂等。由此阻燃性提高、可抑制燃烧蔓延，同时树脂组合物的流动性提高，可确保更优异的成形性。

在上述树脂组合物中，优选进一步添加乳酸类聚酯作为改性剂。由此不仅耐冲击性提高，而且阻燃化效果也提高。作为该乳酸类聚酯，可使用对乳酸和二羧酸以及二醇进行共聚而形成的聚合物。作为该二羧酸，可例举例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等。另外，作为二醇，可例举例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等。

在上述树脂组合物中，优选进一步添加麻纤维、甲壳质·壳聚糖、椰子壳纤维、洋麻、由这些物质衍生的短纤维（长为10mm以下）、由这些物质衍生的粉体等作为填充剂。由此，可进一步提高成形体的刚性以及耐热性。另外这些物质是天然材料，不会降低成形体的植物性。

在上述树脂组合物中，优选进一步添加玻璃纤维、碳纤维、玻璃薄片、玻璃珠粒等作为填充剂。由此，可进一步增大成形体的刚性、艾佐德冲击强度。

在上述树脂组合物中也可进一步配混增塑剂、耐候性改善剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、脱模剂、颜料、着色剂、各种填料、防静电剂、香料、发泡剂、抗菌·防霉剂等作为添加剂。通过这些物质的添加，进一步改善耐冲击性、耐热性、刚性等，同时也可赋予其它特性。在选择这些添加剂时，鉴于聚乳酸类聚合物合金的特性，优选选择对生物无害、不会因燃烧产生有害气体等对环境低负荷的材料。

另外，本发明的植物性树脂成形体包括例如笔记本电脑、手提电话等电子机器的植物性树脂壳体。图1是表示本发明的植物性树脂成形体的一个例子的笔记本电脑用壳体的主视图。图1的壳体通过注射成形而形成。

以下对于本发明的植物性树脂组合物以及植物性树脂成形体的制造方法的实施方式进行说明。本发明的植物性树脂组合物的制造方法的一个例子包括以下工序，即向以重量混合比为4:6~3:7的比例混合了聚乳酸的粒料和热塑性树脂的粒料的混合物中再混合上述的相容性试剂的工序和混炼该混合物的工序。

作为混合方法，也可以是分别干混聚乳酸的粒料、热塑性树脂的粒料和相容性试剂进行混合，另外，也可以将相容性试剂的一部分预先混合到聚乳酸或者热塑性树脂的粒料中，干混剩余的相容性试剂和聚乳酸的粒料、热塑性树脂的粒料进行混合。作为混合机，可使用轧辊、斑伯里混炼机、高速混合机（super mixer）等。相容性试剂的重量混合率，相对于树脂组合物的全部重量为5重量%~15重量%。

混炼可使用挤出机进行。作为挤出机，可使用单轴挤出机、双轴挤出机的任意一种。优选使用同方向双轴挤出机。这是因为可以更均匀地混合树脂粒料和相容性试剂。熔融温度为 210℃~230℃以下。

而且，相容性试剂也可以使用侧面进料等供给到单轴挤出机或者双轴挤出机。

另外，本发明的植物性树脂成形体的制造方法的一个例子，包括通过注射成形、挤出成形、吹塑成形、真空成形、压缩成形等对上述树脂组合物进行成形的工序。作为成形条件，在例如注射成形的情况下，可如下进行设定。注射成形前的树脂组合物的干燥条件是干燥温度为 70℃~100℃，干燥时间为 4 小时~6 小时。另外，注射成形时的模具温度为 10℃~85℃，料桶温度 (cylinder temperature) 为 210℃~230℃、冷却时间为 10 秒~90 秒。

以下根据实施例具体说明本发明。

#### (实施例 1)

##### 〈树脂组合物的制作〉

在 80℃ 下干燥三井化学社制的聚乳酸 (PLA) 粒料 “レイシア H-100J” (商品名) 5 小时。另外，在 100℃ 下干燥ダイセルポリマー社制的聚碳酸酯 - ABS 树脂合金 (PC/ABS) 粒料 “ノバロン S1100” (商品名) 4 小时。进而准备三菱レイヨン社制的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 类相容性试剂粉末 “メタブレン P-551A” (商品名, 重均分子量: 145 万)。

混合上述 PLA 粒料 27 重量份、上述 PC/ABS 粒料 63 重量份和上述 MMA 类相容性试剂粉末 10 重量份，使用テクノベル (TECHNOVEL) 社制的同方向旋转完全啮合型双弯曲 (bent) 型双轴挤出机 “KZW-30MG” (商品名)，在熔融温度为 230℃ 下进行混炼。混炼后，从挤出机的喷嘴将熔融物挤出为丝束 (strand) 状，水冷却后用造粒机切断，制作本实施例的粒料状的树脂组合物 (聚乳酸类聚合物合金)。

PLA 粒料和 PC/ABS 粒料的重量混合比为 PLA 粒料:PC/ABS 粒料 = 27: 63 = 3: 7。另外，MMA 类相容性试剂粉末的重量混合率相对于树

脂组合物的全部重量为 10 重量 (wt) %。

〈艾佐德冲击强度的测定〉

在 90℃ 下干燥上述粒料状的树脂组合物 5 小时后，在模具温度为 80℃、料桶温度为 220℃、冷却时间 30 秒进行注射成形而得到 JIS Z 2204 1 号试验片 (12mm×127mm×3.2mm)，对该试验片进行加工，成形为 JIS Z 2204 2 号 A 试验片 (12mm×64mm×3.2mm，切口 (notch) 为 2.54mm)，测定艾佐德冲击强度。具体而言，使用东洋精机制作所制的艾佐德冲击试验机“B-121202403” (商品名)，根据 JIS K 7110 进行艾佐德冲击试验。其结果示于表 1。

〈弯曲强度的测定〉

在 90℃ 下干燥上述粒料状的树脂组合物 5 小时后，在模具温度为 80℃、料桶温度为 220℃、冷却时间 30 秒下进行注射成形，成形为 JIS Z 2204 1 号试验片 (12mm×127mm×3.2mm)，测定了弯曲强度。具体而言，使用インストロン社制的万能试验机“INSTORON5581” (商品名)、根据 JIS K 7203 进行弯曲强度试验。其结果作为弯曲弹性模量示于表 1。

〈负荷弯曲温度的测定〉

在 90℃ 下干燥上述粒料状的树脂组合物 5 小时后，在模具温度为 80℃、料桶温度 220℃、冷却时间 30 秒下进行注射成形，成形为 JIS Z 2204 1 号试验片 (12mm×127mm×3.2mm)，测定了负荷弯曲温度。具体而言，使用安田精机制作所制的ヒートデストーションテスタ“148HD-PC” (商品名)、除了试验片的大小以外，其余根据 JIS K 7220 进行负荷弯曲温度试验。其结果示于表 1。

(比较例 1)

除了不使用 MMA 类相容性试剂粉末以外，其余和实施例 1 同样制作树脂组合物。和实施例 1 同样分别测定了艾佐德冲击强度、弯曲强度以及负荷弯曲温度。其结果示于表 1。

(比较例 2)

准备只由实施例 1 中使用的 PLA 粒料组成的树脂组合物，和实施

例 1 同样分别测定了艾佐德冲击强度、弯曲强度以及负荷弯曲温度。其结果示于表 1。

[表 1]

	相容性试剂的比例 (wt %)	艾佐德冲击强度 (kgf · cm/cm)	弯曲弹性模量 (kgf/cm <sup>2</sup> )	负荷弯曲温度 (℃)
实施例 1	10	13.3	28848	78.7
比较例 1	-	1.7	28805	80.0
比较例 2	-	3.1	36847	50.0

从表 1 可知，使用了相容性试剂的实施例 1 的艾佐德冲击强度与没有使用相容性试剂的比较例 1 相比，提高了 7.8 倍以上，与只使用了聚乳酸的比较例 2 相比，提高了 4.2 倍以上。另外，实施例 1 的弯曲弹性模量，虽然与比较例 2 相比稍低，但例如作为电子机器壳体用其强度是充分的。而且，实施例 1 的负荷弯曲温度比较例 2 的高，如上所述可知，实施例 1 的聚乳酸类聚合物合金，与比较例 2 的单独聚乳酸相比，可提高耐冲击性以及耐热性。

#### 〈相容性试剂的分子量的最优化〉

除了改变 MMA 类相容性试剂粉末的重均分子量以外，其余和实施例 1 同样制作树脂组合物。和实施例 1 同样分别测定了艾佐德冲击强度、弯曲强度以及负荷弯曲温度。另外，作为重均分子量为 1000 万以上的参考例，同样对添加了丙烯酸树脂的组合物进行了测定。其结果示于表 2。予以说明的是，在表 2 中，重均分子量为 145 万的例子相当于实施例 1，没有表示重均分子量的例子相当于比较例 1。

[表 2]

重均分子量	艾佐德冲击强度 (kgf · cm/cm)	弯曲弹性模量 (kgf/cm <sup>2</sup> )	负荷弯曲温度 (℃)
1000 万以上	1.9	29985	78.1
410 万	11.1	28483	81.0
360 万	11.2	29079	79.1
145 万	13.3	28848	78.7
95 万	6.4	28750	76.7
28 万	4.6	27220	76.6
-	1.7	28805	80.0

因为单独聚乳酸的艾佐德冲击强度为约  $3 \text{ kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ ，为了获得比聚乳酸高 2 倍以上的高耐冲击性，从表 2 可知，向树脂组合物中添加的相容性试剂的重均分子量有必要为 95 万以上、410 万以下。予以说明的是，弯曲弹性模量和负荷弯曲温度，没有大的变化。

#### 〈相容性试剂的重量混合率的最优化〉

除了改变 MMA 类相容性试剂粉末的重量混合率以外，其余和实施例 1 同样制作树脂组合物，和实施例 1 同样分别测定了艾佐德耐冲击强度、弯曲强度以及负荷弯曲温度。其结果示于表 3。予以说明的是，在表 3 中，重量混合率为 10wt% 的例子相当于实施例 1，重量混合率为 0wt% 的例子相当于比较例 1。

[表 3]

重量混合率 (wt%)	艾佐德冲击强度 ( $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ )	弯曲弹性模量 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	负荷弯曲温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	1.7	28805	80.0
2	3.5	28775	79.0
5	9.0	29312	80.4
10	13.3	28848	78.7
15	11.8	29148	75.1

从表 3 可知，相容性试剂的重量混合率，相对于树脂组合物的全部重量，优选 5wt% 以上、15wt% 以下。予以说明的是，弯曲弹性模量和负荷弯曲温度没有大的变化。

#### 〈聚乳酸和热塑性树脂的重量混合比的最优化〉

除了改变 PLA 粒料和 PC/ABC 粒料的重量混合比和使用三菱レイヨン社制的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 类相容性试剂的重均分子量为 410 万的“メタブレン P-531A” (商品名) 以外，和实施例 1 同样制作树脂组合物，和实施例 1 同样分别测定了艾佐德冲击强度、弯曲弹性模量以及负荷弯曲温度。其结果示于表 4。予以说明的是，只有 PC/ABC 的例子相当于比较例 1，只有 PLA 的例子，相当于比较例 2。

[表 4]

PLA: PC/ABC	艾佐德冲击强度 (kgf·cm/cm)	弯曲弹性模量 (kgf/cm <sup>2</sup> )	负荷弯曲温度 (℃)
只有 PLA	3.1	36847	50.0
4: 6	4.4	30168	63.6
3.5: 6.5	6.0	29467	70.8
3: 7	11.8	29151	81.4
只有 PC/ABC	1.7	28805	80.0

从表 4 可知，聚乳酸和热塑性树脂的重量混合比优选 4: 6~3: 7。更优选 3.5: 6.5~3: 7。

如上所述，根据本发明，可提供耐冲击性以及耐热性高的植物性树脂组合物以及使用其而形成的植物性树脂成型体，可提高由植物性树脂组合物形成的以笔记本电脑、手提电话等为代表的电子机器用壳体的耐冲击性以及耐热性。

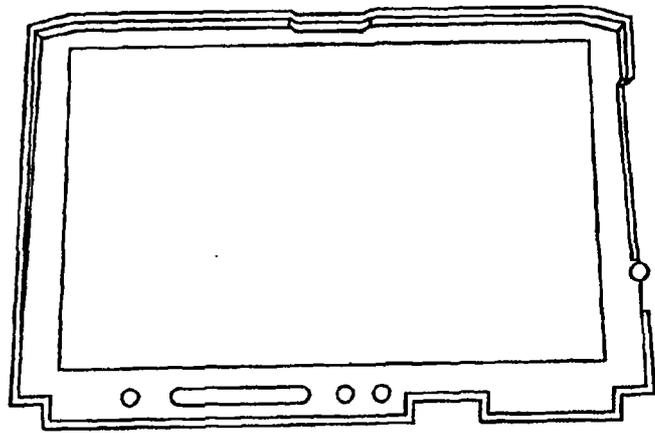


图1