

[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 200380105910.6

[51] Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326924C

[22] 申请日 2003.11.11

[21] 申请号 200380105910.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.13 [33] JP [31] 362757/2002

[86] 国际申请 PCT/US2003/035746 2003.11.11

[87] 国际公布 WO2004/055104 英 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.13

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 小林光明 鳥海尚之

[56] 参考文献

US4101422A 1978.7.18

JP10-81815A 1998.3.31

审查员 相 欣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

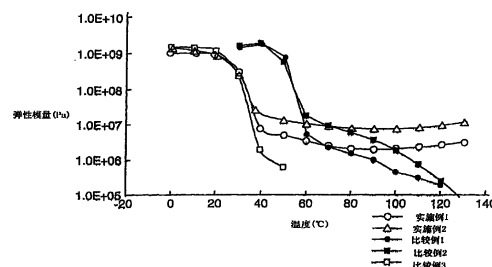
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称

脂族聚酯树脂组合物

[57] 摘要

在脂族聚酯树脂中加入增塑剂和亲水性二氧化硅颗粒，以脂族聚酯树脂和增塑剂总量为 100 重量份计，亲水性二氧化硅加入量在 10—100 重量份范围。该聚酯树脂组合物具有挠性和高耐热性。



1. 一种脂族聚酯树脂组合物，其包含脂族聚酯树脂，增塑剂，和亲水性二氧化硅颗粒，其中，以脂族聚酯树脂和增塑剂总量为 100 重量份计，亲水性二氧化硅颗粒量在 20-100 重量份范围。

2. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂组合物，其特征在于，所述脂族聚酯树脂是聚乳酸，聚羟基丁酸，聚琥珀酸，或它们的共聚物。

3. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂组合物，其特征在于，所述脂族聚酯树脂是聚乳酸。

4. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂组合物，其特征在于，所述增塑剂是至少一种选自下列的物质：乙二醇衍生物，甘油衍生物，邻苯二甲酸衍生物，己二酸衍生物，壬二酸衍生物，癸二酸衍生物，马来酸衍生物，富马酸衍生物，偏苯三酸衍生物，柠檬酸衍生物，脂肪酸衍生物，磺酸衍生物，磷酸衍生物，石蜡衍生物，联苯衍生物，环氧衍生物，聚酯和聚醚。

5. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂组合物，其特征在于，所述增塑剂是聚乙二醇，聚乙二醇的酯或双甘油酯。

6. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂，以脂族聚酯树脂为 100 重量份计，其含有 2.0-50 重量份的增塑剂。

7. 如权利要求 1 所述的脂族聚酯树脂组合物，其特征在于，所述亲水性二氧化硅颗粒是平均初级粒径为 100nm 或更小的亲水性无定形二氧化硅。

脂族聚酯树脂组合物

发明背景

本发明涉及一种具有优良挠性和高耐热性的脂族聚酯树脂组合物。

塑料由于其优良的化学稳定性和高耐久性，能在各种领域使用。然而，塑料正是因为其稳定性，而导致使用后的处理问题。这是废塑料的填埋处理和焚烧产生的社会问题。填埋处理的塑料长时期不会分解；因此，需要更多的填埋。而废塑料焚烧排出的过热会损坏焚烧炉。而且，废塑料产生有害物质。

为解决这些问题，已知有可生物降解的树脂，它们通过土壤或水中的微生物容易地分解为水和二氧化碳。特别是，脂族聚酯树脂是优良的可生物降解树脂，在用作通用树脂时，在水存在下容易分解的特性以及处理后的分解不会引起环境污染，因此对环境无害，还由于当用作药物保留在生物体内时，达到此目的后在生物体内分解和被吸收后，对生物体没有影响或仅有很小影响，因此对生物无害。

然而，脂族聚酯树脂成形为薄膜、丝或模塑制品时，由于在正常温度下的硬度、脆性和差的可塑性而引起一些问题。而且脂族聚酯树脂不能在热水或微波炉中使用，并且由于在玻璃转变温度或更高温度下弹性模量迅速下降，使其用途受到限制，而玻璃转变温度是其耐热性的上限温度。

聚乳酸是一种脂族聚酯树脂，为使聚乳酸具有挠性，已经提出用与另一种脂族聚酯树脂的共聚物或聚乳酸和该聚合物的混合物代替聚乳酸。例如，EP 0 515 203 A 公开加入脂族二元醇如聚乙二醇或聚丙二醇，使聚乳酸具有挠性。

JP 公开 No. 10-81815 揭示通过在脂族聚酯树脂和聚亚烷基二醇的混合物中加入二氧化硅作为无机添加剂和脂族羧酸酰胺来使之具有挠性。

由于聚乳酸在室温下为硬的且弹性模量大于 10^9 Pa，但在 100°C 或更高温度下弹性模量迅速下降至小于 10^6 Pa，因而耐热性差。为获得柔软的模塑制品，如现有技术所述，必须采用加入百分之几至百分之几十的增塑剂的方法，通过制备含多个其量增加了百分之几十的组分(乳酸外的组分)的共聚物来降低玻璃转变温度的方法，在操作温度范围掺混软(弹性模量为 10^9 Pa 或更小)树脂，或其组合的方法。但是，前述方法能使聚乳酸具有挠性，但不能使之具有耐热性。

为防止发生流动，通过结晶形成晶体，从而使该晶体能作为交联点发挥作用。然而，由于结晶速率较低，聚乳酸存在的问题是，在高于熔点温度下熔化后必须长时期保持能进行结晶时的这一温度，因此成形操作需要长的时间。因此，通用树脂的接近成形周期的时间使得聚乳酸不可能制成已结晶到一定程度的模塑制品。根据现有技术，由聚乳酸酯树脂难以制成具有挠性和耐热性的模塑制品如薄膜，片材，丝或容器。

本发明希望能同时使脂族聚酯树脂如聚乳酸具有挠性，耐热性和成形性，而按照现有技术几乎不可能同时使之具有挠性，耐热性和成形性。

发明概述

一种实施方式中，本发明提供一种脂族聚酯树脂组合物，其包含脂族聚酯树脂，增塑剂，和亲水性二氧化硅颗粒，其中，以脂族聚酯树脂和增塑剂总量为 100 重量份计，亲水性二氧化硅颗粒量在 10-100 重量份范围。

附图简述

图 1 所示是本发明实施例和比较例中制备的树脂薄膜的弹性模量测定结果的图。

图 2 所示是本发明实施例和比较例中制备的树脂薄膜的弹性模量测定结果的图。

图 3 所示是本发明实施例和比较例中制备的树脂薄膜的弹性模量测定结果的图。

图 4 所示是本发明实施例和比较例中制备的树脂薄膜的弹性模量测定结果的图。

图 5 所示是本发明实施例和比较例中制备的树脂薄膜的弹性模量测定结果的图。

详细描述

根据本发明，提供一种可生物降解树脂，其通过在脂族聚酯树脂如聚乳酸中加入增塑剂和亲水性二氧化硅而具有挠性和提高的耐热性。

通过加入增塑剂如脂族多元醇，使脂族聚酯树脂具有挠性，而加入亲水性二氧化硅颗粒与增塑剂形成氢键，因此能提高脂族聚酯树脂的耐热性。而且，通过

使用本发明的脂族聚酯树脂，可以成形出各种形状的制品。

本发明的脂族聚酯树脂组合物包含脂族聚酯树脂，增塑剂和亲水性二氧化硅颗粒。本发明中，脂族聚酯树脂包括下面所述的脂族聚羟基羧酸，脂族聚酯树脂，以及它们的混合物。

具体地，脂族聚酯树脂包括：(1)脂族聚羟基羧酸，例如，均聚物如聚乳酸或聚羟基己酸以及乳酸和其他脂族羟基羧酸的共聚物；(2)脂族聚酯树脂，包含乳酸单元，脂族多元羧酸单元，脂族多元醇单元；(3)脂族聚酯树脂，包含乳酸单元和多官能多糖；(4)脂族多元羧酸如聚琥珀酸丁二酯与脂族多元醇的脂族聚酯树脂；(5)上述脂族聚羟基羧酸和上述脂族聚酯树脂的混合物。在脂族聚羟基羧酸和脂族聚酯树脂是共聚物的情况，包括无规共聚物，交替共聚物，嵌段共聚物，和接枝共聚物。混合物的概念包括聚合物掺混物和聚合物合金。

本发明中，作为聚乳酸，可使用聚(L-乳酸)，其中组分单元仅由 L-乳酸组成，聚(D-乳酸)，其中的组分单元仅由 D-乳酸组成，和聚(DL-乳酸)，其中 L-乳酸单元和 D-乳酸单元以不同比例存在。构成脂族聚羟基羧酸的除乳酸外的脂族羟基羧酸的例子包括：乙醇酸，3-羟基丁酸，4-羟基丁酸，4-羟基戊酸，5-羟基戊酸，和 6-羟基己酸。这些脂族羟基羧酸可以均聚物单独使用，或以和乳酸的共聚物组合使用。

本发明中使用的聚乳酸可采用直接使 L-乳酸，D-乳酸，或 DL-乳酸脱水缩聚的方法制备。还可以采用使作为乳酸的环二聚物的交酯进行开环聚合反应的方法制备。开环聚合反应可在有羟基的化合物如高级醇或羟基羧酸的存在下进行。乳酸和其他脂族羟基羧酸的共聚物可采用使乳酸和羟基羧酸脱水缩聚的方法制备。还可以采用使作为乳酸的环二聚物的交酯和脂族羟基羧酸的环化合物进行开环共聚反应的方法制备。聚乳酸可采用任何方法制备。

脂族多元羧酸用于制备含乳酸单元，脂族多元羧酸单元和脂族多元醇单元的脂族聚酯树脂，或脂族多元羧酸和脂族多元醇的脂族聚酯树脂，其例子包括：草酸，琥珀酸，丙二酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，十一烷二酸，十二烷二酸，以及它们的酸酐。这些脂族多元羧酸可以是酸酐或与酸酐的混合物。

脂族多元醇的例子包括：乙二醇，二甘醇，三甘醇，丙二醇，二丙二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，3-甲基-1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，新戊二醇，四亚甲基二醇和 1,4-环己烷二甲醇。

包含乳酸单元，脂族多元羧酸单元和脂族多元醇单元的脂族聚酯树脂可采用下面方法制备：使脂族多元羧酸和脂族多元醇与聚乳酸的共聚物或其他羟基羧酸的乳酸共聚物反应，或使脂族多元羧酸和脂族多元醇与乳酸反应。还可以采用使脂族多元羧酸和脂族多元醇与作为乳酸环二聚物的交酯或该羟基羧酸的环酯反应的方法制备。脂族聚酯树脂可采用任何方法制备。脂族多元羧酸和脂族多元醇的脂族聚酯树脂可采用使脂族多元羧酸与脂族多元醇反应的方法制备。

用于制备含乳酸单元和多官能多糖的脂族聚酯树脂的多官能多糖的例子包括：纤维素，硝酸纤维素，醋酸纤维素，甲基纤维素，乙基纤维素，羧甲基纤维素，硝基纤维素，玻璃纸，粘胶纤维，再生纤维素如 cupra，半纤维素，淀粉，支链淀粉，糊精，右旋糖酐，糖元，果胶，壳多糖，脱乙酰壳多糖，以及它们的混合物和衍生物。

含乳酸单元和多官能多糖的脂族聚酯树脂可采用使多官能多糖和乳酸或聚乳酸与乳酸和羟基羧酸的共聚物反应的方法制备。还可以采用使多官能多糖与作为乳酸环二聚物的交酯或该羟基羧酸的环酯反应的方法制备。脂族聚酯树脂可采用任何方法制备。

本发明的组合物中，可使用上述各种脂族聚酯树脂。特别是，含乳酸组分的那些，例如，较好使用均聚物如聚乳酸，聚琥珀酸丁二酯或多羟基己酸，乳酸和除乳酸外的其他脂族羟基羧酸的共聚物（在要求透明的情况，含乳酸的脂族聚酯树脂量优选 50 重量%或更高）以及乳酸，脂族多元羧酸和脂族多元醇的脂族聚酯树脂（在要求透明的情况，含乳酸的脂族聚酯树脂量优选 50 重量%或更高）。特别是，适用于具有低结晶速率的脂族聚酯树脂如聚乳酸。

本发明中使用的脂族聚酯树脂的分子量没有特别的限制，只要制成的模塑制品如容器，薄膜，片材，或板具有基本上满足的机械和物理性能。当分子量较低时，制成的模塑制品的强度下降，分解速率提高。另一方面，当分子量较高时，可模塑性下降，难以进行成形操作。因此，用于本发明的脂族聚酯树脂的重均分子量在 10,000 至 5,000,000 范围，较好 30,000 至 3,000,000，更好 50,000 至 2,000,000，还更好 70,000 至 1,000,000，最好 90,000 至 500,000。

在此使用的术语“增塑剂”指通过加入到树脂中能降低树脂的弹性模量的任何化合物，这类化合物可以是气体，液体或固体形式，并可以是有机或无机化合物。用于本发明脂族聚酯树脂组合物的增塑剂可以是至少一种选自下列的物质：邻苯二甲酸衍生物，己二酸衍生物，壬二酸衍生物，癸二酸衍生物，马来酸衍生物

物，富马酸衍生物，偏苯三酸衍生物，柠檬酸衍生物，脂肪酸衍生物，磺酸衍生物，磷酸衍生物，乙二醇衍生物，甘油衍生物，石蜡衍生物，联苯衍生物，环氧衍生物和聚合物如聚酯，聚醚或聚甘油，它们可以附加羟基，醚基，酯基，羧基，酰基，氨基，硝基，磺基或卤素或被上述基团取代。

可使用的邻苯二甲酸衍生物的例子包括：邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二戊酯，邻苯二甲酸二己酯，邻苯二甲酸丁基辛酯，邻苯二甲酸丁基异癸酯，邻苯二甲酸丁基月桂酯，邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯，邻苯二甲酸二正辛酯，邻苯二甲酸二-(2-辛)酯，邻苯二甲酸丁基椰子烷基酯，椰子油高压还原的高级醇的邻苯二甲酸酯，混合醇的邻苯二甲酸酯，直链醇的邻苯二甲酸酯，邻苯二甲酸二月桂酯，邻苯二甲酸二庚酯，邻苯二甲酸二异辛酯，邻苯二甲酸辛基癸酯，邻苯二甲酸正辛正癸酯，邻苯二甲酸二异癸酯，邻苯二甲酸二(十三烷基)酯，邻苯二甲酸乙基己基癸酯，邻苯二甲酸二壬酯，邻苯二甲酸丁基苈酯，邻苯二甲酸二环己酯，邻苯二甲酸二烯丙酯，邻苯二甲酸烷基烯丙酯，改性的邻苯二甲酸烷基烯丙酯，烷基脂肪酸邻苯二甲酸酯，正烷基脂肪酸邻苯二甲酸酯，邻苯二甲酸二甲氧基乙酯，邻苯二甲酸二丁氧基乙酯，甲基邻苯二甲酰基乙基乙醇酸酯，乙基邻近苯二甲酰基乙基乙醇酸酯，丁基邻近苯二甲酰基丁基乙醇酸酯，和改性的邻苯二甲酸酯。

有用的己二酸衍生物例子包括：己二酸二正丁酯，己二酸二异丁酯，己二酸二(2-乙基己)酯，己二酸二异辛酯，己二酸二异癸酯，己二酸辛基癸酯，己二酸二辛酯，己二酸苈基正丁酯，聚己二酸丙二酯，聚己二酸丁二酯，己二酸二丁氧基乙酯和己二酸苈基辛酯；有用的壬二酸衍生物例子包括：壬二酸二(2-乙基己)酯，壬二酸二异辛酯，硫代壬二酸二-2-乙基己基-4-酯，壬二酸二正己酯和壬二酸二异丁酯；可使用的癸二酸衍生物的具体例子包括：癸二酸二甲酯，癸二酸二乙酯，癸二酸二丁酯，癸二酸二(2-乙基己)酯，癸二酸二异辛酯。

可使用的马来酸衍生物的例子包括：马来酸二正丁酯，马来酸二甲酯，马来酸二乙酯，马来酸二(2-乙基己)酯，和马来酸二壬酯；可使用的富马酸衍生物的例子包括：富马酸二丁酯和富马酸二(2-乙基己)酯。

可使用的偏苯三酸衍生物的例子包括：偏苯三酸三(2-乙基己)酯，偏苯三酸三异癸酯，偏苯三酸正辛正癸酯，偏苯三酸三异辛酯，和偏苯三酸二异辛基单异癸酯。

可使用的柠檬酸衍生物的例子包括：柠檬酸三乙酯，柠檬酸三正丁酯，柠檬

酸乙酰基三乙酯，柠檬酸乙酰基三正丁酯，柠檬酸乙酰基三正辛基，正癸基酯，和柠檬酸乙酰基三(2-乙基己)酯。

可使用的脂肪酸衍生物的例子包括：油酸甲酯，油酸丁酯，油酸甲氧基乙酯，油酸四氢糠酯，单油酸甘油酯，单油酸二甘醇酯，甲基乙酰基蓖麻醇酸酯，丁基乙酰基蓖麻醇酸酯，甘油基单蓖麻醇酸酯，二甘醇单蓖麻醇酸酯，甘油基三(乙酰基蓖麻醇酸酯)，烷基乙酰基蓖麻醇酸酯，硬脂酸正丁酯，甘油基单硬脂酸酯，二甘醇二硬脂酸酯，稳定化的五氯甲基硬脂酸酯，氯化的硬脂酸甲酯，氯化的硬脂酸烷基酯，二甘醇单月桂酸酯，二甘醇二壬酸酯，三甘醇二壬酸酯，丁基溶纤剂壬酸酯，和有氯乙醇甲基醚结构的直链脂肪酸酯。

可使用的磺酸衍生物例子包括：苯磺丁酰胺，邻甲苯磺酰胺，对甲苯磺酰胺，N-乙基-对甲苯磺酰胺，邻甲苯乙基磺酰胺，对甲苯乙基磺酰胺，N-环己基-对甲苯磺酰胺，苯酚和甲酚的烷基磺酸酯，以及磺酰胺-甲酰胺。

可使用的磷酸衍生物的例子包括：磷酸三乙酯，磷酸三丁酯，磷酸三(2-乙基己)酯，磷酸三苯酯，磷酸甲酚二苯基酯，磷酸三甲酚酯，磷酸三甲苯酯，磷酸三(二甲苯)酯，含最多1%邻-甲酚异构体的磷酸酯，磷酸烷基烯丙基酯，磷酸三(氯乙基)酯，二苯基单邻-联苯基磷酸酯，和二苯基二甲苯基磷酸酯。

可使用的乙二醇衍生物的例子包括：三甘醇二-(2-乙基丁酸酯(ethylbutylate))，三甘醇二-(2-乙基己酸酯)，聚乙二醇二(2-乙基己酸酯)，二丁基亚甲基二-巯基乙酸酯，聚乙二醇，和聚乙二醇醚；可使用的甘油衍生物的例子包括：甘油单乙酸酯，甘油二乙酸酯，甘油三乙酸酯，甘油三丁酸酯，甘油三丙酸酯，和甘油醚乙酸酯。

可使用的石蜡衍生物或联苯衍生物的例子包括：氯化石蜡，氯化联苯，氯化三苯基，氯化多苯基和部分加氢的三苯基；可使用的环氧衍生物的例子包括：丁基环氧硬脂酸酯，环氧单酯，辛基环氧硬脂酸酯，环氧化丁基油酸酯，环氧脂肪酸酯，二-(2-乙基己基)4,5-环氧环己烷-1,2-羧酸酯，环氧化半干油，环氧化脂肪酸单酯，环氧化三甘油酯，环氧丁基硬脂酸酯，环氧辛基硬脂酸酯，环氧癸基硬脂酸酯，环氧化豆油，甲基环氧氢硬脂酸酯(hydrostearate)，甘油基三-(环氧乙酰氧基硬脂酸酯)，异辛基环氧硬脂酸酯，环氧化脂肪酸，辛基环氧树脂酸酯，丁基环氧树脂酸酯，异辛基环氧树脂酸酯，异辛基环氧硬脂酸酯，和丁基环氧硬脂酸酯。

可使用的聚合物，聚酯，聚醚，聚甘油等的例子包括：癸二酸聚酯，己二酸

聚酯，邻苯二甲酸聚酯，乙酰化聚酯，醇酸树脂，低分子量聚苯乙烯，聚- α -甲基苯乙烯，不饱和脂肪酸腈，二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛，异丁酸酯(isobutylate)，醚硫醚，二苄基醚，苯酚衍生物，和二甲基聚硅氧烷。

增塑剂量可根据脂族聚酯树脂种类和增塑剂种类改变。可控制该量，使由增塑剂增塑的脂族聚酯树脂组合在低于该脂族聚酯树脂熔点的温度软化并能成形，以脂族聚酯树脂为 100 重量份计，该量通常在 2.0-50 重量份范围。

加入到本发明的脂族聚酯树脂组合物中的亲水性二氧化硅颗粒可与增塑剂形成氢键，该颗粒是指亲水性二氧化硅颗粒和涂覆了亲水性二氧化硅的颗粒。亲水性二氧化硅是有 SiOH(硅烷醇基团的)二氧化硅，该 SiOH 是硅与羟基连接形成的。要求亲水性二氧化硅是无定形的，可通过热分解法或沉淀法制备。由热分解方法制备的二氧化硅可通过在氢和氧存在下在 1000℃ 强加热下连续分解四氯化硅(SiCl₄)制得。由沉淀法制备的二氧化硅可通过碱金属硅酸盐(如硅酸钠)溶液与酸反应制得。具体地，可使用“FINE SEAL B”(商品名，由 Tokuyama Soda Co., Ltd. 制造)和“AEROSIL 200”(商品名，由 Japan Aerosil Ltd. 制造)。

用亲水性二氧化硅涂覆的颗粒还包括全部涂覆二氧化硅或部分涂覆二氧化硅的颗粒，特别是全部涂覆二氧化硅或部分涂覆二氧化硅的矿物质颗粒，其例子包括：含氧化钛的二氧化硅珠粒(可从 Toray Industries, Inc. 以 Torayceram S-IT™ 商品名购得)；含氧化钛的二氧化硅氧化铝微球(可从 Zeelan Co. 以商品名 Z-Light-Sphere W1012™ 购得)；通过非晶态沉淀法合成的二氧化硅/氧化钛颗粒(粒径：106-500μm)(可从 Crossfield Co. 以 NeosilPC20S™ 商品名购得)；用二氧化钛涂覆二氧化硅颗粒，再用多孔二氧化硅涂覆已涂覆的二氧化硅颗粒获得的颗粒(二氧化硅/二氧化钛/多孔二氧化硅的重量比=85/5/10)(可从 SACI-CFPA Co. 以 ACS-0050510™ 商品名购得)；用水中氧化铝和二氧化硅(40%)处理锐钛矿型氧化钛颗粒获得的颗粒(可从 Rhodia Chimie CRA Co. 以 MirasunTIW 60 商品名购得)；用二氧化硅/氧化铝/铈 IV (重量比=15/5/3)涂覆锐钛矿型氧化钛颗粒获得的 32% 颗粒水分散液(可从 Rodia Chimie CRA Co. 以 Mirasun TIW160™ 商品名购得)；用氧化铝和二氧化硅处理锐钛矿型氧化钛颗粒(钛/氧化铝/二氧化硅重量比=34/4.3/1.7)获得的 40% 颗粒水分散体(可从 Uniqema Co. 以 TioveilAQ-N™ 商品名购得)；涂覆二氧化硅的氧化钛纳米颗粒(钛/二氧化硅重量比=66/33)(可从 Nichimem Europe PLC 以 Max lightTS-04™ 购得)；和涂覆二氧化硅的氧化钛颗粒(钛/二氧化硅重量比=80/20)(可从 Nichimen Europe PLC 以 Maxlight TS-042™ 商品

名获得)。

对亲水性二氧化硅颗粒的平均粒径没有特别限制，但在 5 nm 至 30 nm 范围。尤其，在要求光透明的情况，在 5 nm-100 nm 范围。当亲水性二氧化硅颗粒的平均粒径大于 100 nm 时，光被散射，透明度下降。

以脂族聚酯树脂和增塑剂总量为 100 重量份计，亲水性二氧化硅颗粒量控制在 10-100 重量份，或 15-40 重量份范围内。当亲水性二氧化硅颗粒量小于 10 重量份时，耐热性不足。另一方面，当该量大于 100 重量份时，树脂强度下降，可成形性下降。

可向本发明的脂族聚酯树脂组合物加入：抗氧化剂，紫外吸收剂，抗静电剂，润滑剂，着色颜料，和少量其他树脂，以改进物理性能，如弹性模量，拉伸强度，弯曲强度，机械强度，耐热性，和耐候性。本发明的组合物中，只要不损害本发明的特性，可依据目的和应用，可适当使用各种弹性体(例如，SBR(丁苯橡胶)，NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)，SBS(聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯)型热塑性弹性体)，添加剂(例如，成核剂，颜料，稳定剂，脱模剂，阻燃剂，抗氧化剂，紫外吸收剂，杀菌剂，和染料)，填料(例如，碳酸钙，粘土，炭黑，抗冲击的核/壳型颗粒)，颜料(例如，氧化钛，金属颜料和珠光颜料)。脂族聚酯树脂，增塑剂，亲水性二氧化硅，和其他添加剂可以采用公知的捏合设备，如 Henschel 混合器和螺带式混合机，以固体形式混合。

使用本发明的脂族聚酯树脂组合物，可通过注塑方法，挤压吹塑方法，挤拉吹塑方法，注坯吹塑方法，注坯拉伸吹塑方法，热成形方法或压塑方法制造成形制品。还可以通过吹胀法或 T-形模成形法制造薄膜-，片材-和板材的成形制品。

本发明的脂族聚酯树脂组合物在常温下具有挠性，用作薄膜或纤维时不必通过拉伸来提高结晶度。由于不需要拉伸操作，能够使厚片材如擦鞋垫具有足够的耐久性。而且，可以制造甚至在 100℃或更高温度下具有合适弹性模量的成形制品。因此，可以将脂族聚酯树脂，特别是聚乳酸应用于各种用途，如在户外，汽车和电子领域的有不同厚度和形状的薄膜成形制品，而聚乳酸至今一直仅用于文具材料和包装材料。具体地，可通过上述方法形成机械紧固件(mechanical fastener)，由厚纤维组成的地板垫，农用薄膜，用于饮料和化妆品的各种容器，以及用于食品的包装薄膜。

实施例

实施例 1

在 100 重量份重均分子量为 120,000 的聚乳酸(LACTY9800,由 Shimadzu Corp. 制备)中加入 30 重量份重均分子量为 200 的聚乙二醇,该混合物用 Brabender 混合器以 30 rpm,在 150℃下捏合。在 100 重量份该混合树脂中加入 20 重量份亲水性无定形二氧化硅颗粒(“AEROSIL 200”,平均初级粒径为 12 nm,由 Japan Aerosil Ltd. 制备),混合物再捏合。由此制得的组合物在 150℃成形为薄膜,测定弹性模量,并测定弹性模量对温度的关系。使用 Rheometric RSAII(由 Rheometric Science Inc. 制造),在拉伸模式下,1 Hz 频率,在-50℃至 130℃范围测定弹性模量。

实施例 2

按照实施例 1 制备组合物并测定弹性模量,但亲水性无定形二氧化硅颗粒量改为 40 重量份。

比较例 1

按照实施例 1,仅使用聚乳酸在 150℃形成薄膜,测定弹性模量。

比较例 2

按照实施例 1 制备组合物,成形为薄膜,并测定弹性模量,但不加入聚乙二醇。

比较例 3

按照实施例 1 制备组合物,成形为薄膜,并测定弹性模量,但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

上述结果示于图 1。如图 1 所示,当仅使用聚乳酸时(比较例 1),制成的产品为硬的,50℃或更低温度下弹性模量为 10^9 Pa。当将聚乙二醇加到聚乳酸中时(比较例 3),室温(25℃)下弹性模量为 1.0×10^9 Pa 或更小,有挠性,而弹性模量对温度依赖性较高,40℃时弹性模量小于聚乳酸的弹性模量。因此,耐热性差。与此相反,如实施例 1 所述,在总量为 100 重量份的聚乳酸和增塑剂中加入 20 重量份亲水性无定形二氧化硅颗粒,能防止弹性模量在高温时下降,因此,甚至在 80

°C或更高温度，仍能保持和聚乳酸原弹性模量相同的弹性模量。

实施例 3

按照实施例 1 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将重均分子量为 200 的聚乙二醇改为重均分子量为 1000 的聚乙二醇。

实施例 4

按照实施例 1 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将聚乙二醇量改为 15 重量份。

比较例 4

按照实施例 3 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

比较例 5

按照实施例 3 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将亲水性无定形二氧化硅颗粒量改为 10 重量份。

比较例 6

按照实施例 4 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将亲水性无定形二氧化硅颗粒量改为 10 重量份。

上述结果示于图 2。如图 2 所示，以聚乳酸和增塑剂总量为 100 重量份计，当亲水性无定形二氧化硅颗粒量为 10 重量份或更低时，不能防止弹性模量在高温时的下降。

实施例 5

在 100 重量份重均分子量为 120,000 的聚乳酸 (LACTY9800, 由 Shimadzu Corp. 制备) 中加入 30 重量份重均分子量为 2,000 的聚乙二醇，该混合物用 Brabender 混合器以 30 rpm，在 150°C 下捏合。向 100 重量份该混合树脂中加入 40 重量份亲水性无定形二氧化硅颗粒 (“AEROSIL 200”，平均初级粒径为 12 nm，由 Japan Aerosil Ltd. 制备)，该混合物再捏合。由此制得的组合物在 150°C 成形为薄膜，

测定弹性模量对温度的关系。

比较例 7

按照实施例 5 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

比较例 8

按照实施例 5 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但加入疏水性无定形二氧化硅颗粒(“AEROSIL RX200”，平均初级粒径为 12 nm，由 Japan Aerosil Ltd. 制备)，代替亲水性无定形二氧化硅颗粒。

上述结果示于图 3。如图 3 所示，当加入亲水性无定形二氧化硅颗粒时(实施例 5)，提高了高温时弹性模量。当加入疏水性无定形二氧化硅颗粒时(比较例 8)，低温时弹性模量提高，不能防止弹性模量在高温时的下降。

实施例 6

按照实施例 1 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将重均分子量为 200 的聚乙二醇改为重均分子量为 1000 的聚乙二醇。

实施例 7

按照实施例 1 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但将重均分子量为 200 的聚乙二醇改为双甘油酯，其乙酰基化率为 50%或更高(由 Riken Vitamin Co., Ltd. 制备，“LIKEMAL PL-710”)。

比较例 9

按照实施例 6 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

比较例 10

按照实施例 7 制备组合物，成形为薄膜，并测定弹性模量，但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

上面结果示于图 4。图 4 显示，甚至加入聚(乙二醇)二甲醚(聚乙二醇的两端

被甲基醚取代)和亲水性二氧化硅(实施例 6), 可提供挠性和耐热性。还显示, 类似的, 甚至加入 PL-710(二甘醇衍生物的羟基用乙酰基处理)和亲水性无定形二氧化硅(实施例 7), 也提供了挠性和耐热性。

实施例 8

按照实施例 3 制备组合物, 成形为薄膜, 并测定弹性模量, 但将重均分子量为 120,000 的聚乳酸改为重均分子量为 240,000 的聚琥珀酸乙二酯(由 Nihon Syokubai Co., Ltd. 制造, RunareSE-P1000)。

比较例 11

按实施例 8, 仅使用重均分子量为 240,000 的聚琥珀酸乙二酯形成薄膜, 并按照实施例 1 测定弹性模量。

比较例 12

按照实施例 8 制备组合物, 成形为薄膜, 并测定弹性模量, 但不加入亲水性无定形二氧化硅颗粒。

上面结果示于图 5。当使用聚琥珀酸乙二酯代替聚乳酸时, 产生类似的效果。上述结果列于表 1。

表 1

	树脂组合物		二氧化硅量		挠性	耐热性
	脂族聚酯树脂	增塑剂	200	RX200		
实施例 1	PLA:100	PEG200:30	20		O	O
实施例 2	PLA:100	PEG200:30	40		O	O
比较例 1	PLA:100				×	Δ
比较例 2	PLA:100		20		×	O
比较例 3	PLA:100	PEG200:30			Δ	×
实施例 3	PLA:100	PEG1000:30	20		O	O
实施例 4	PLA:100	PEG1000:15	20		Δ	O
比较例 4	PLA:100	PEG1000:30			Δ	×
比较例 5	PLA:100	PEG1000:30	10		O	×
比较例 6	PLA:100	PEG1000:15	10		O	×
实施例 5	PLA:100	PEG2000:30	40		O	O
比较例 7	PLA:100	PEG2000:30			O	×
比较例 8	PLA:100	PEG2000:30		40	Δ	×
实施例 6	PLA:100	PEGDME:30	20		O	O
实施例 7	PLA:100	PL710:30	20		O	Δ
比较例 9	PLA:100	PEGDME:30			O	×
比较例 10	PLA:100	PL710:30			O	×
实施例 8	PES:100	PEG1000:30	20		O	O
比较例 11	PES:100				O	×
比较例 12	PES:100	PEG1000:30			O	×

表 1 列出试验结果。在 PEG 后的各数字指分子量。数字后所示是其量。二氧化硅量是以树脂重量为 100 计的重量份数。

EGDME: 聚(乙二醇)二甲醚, Mn=1000

PL710 : Rikemal PL-710, 由 Riken Vitamin Co.,Ltd.制造

上表中，由弹性模量评价挠性，符号O指弹性模量在 20°C 为 1×10^9 或更小； Δ 指弹性模量在 $20-30^{\circ}\text{C}$ 为 1×10^9 或更小； $\times$ 指弹性模量在 40°C 为 1×10^9 或更大。此外，还由弹性模量评价耐热性，符号O指弹性模量在 100°C 为 1×10^6 或更大； Δ 指弹性模量在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 为 1×10^6 或更小； $\times$ 指弹性模量在 90°C 为 1×10^6 或更小。

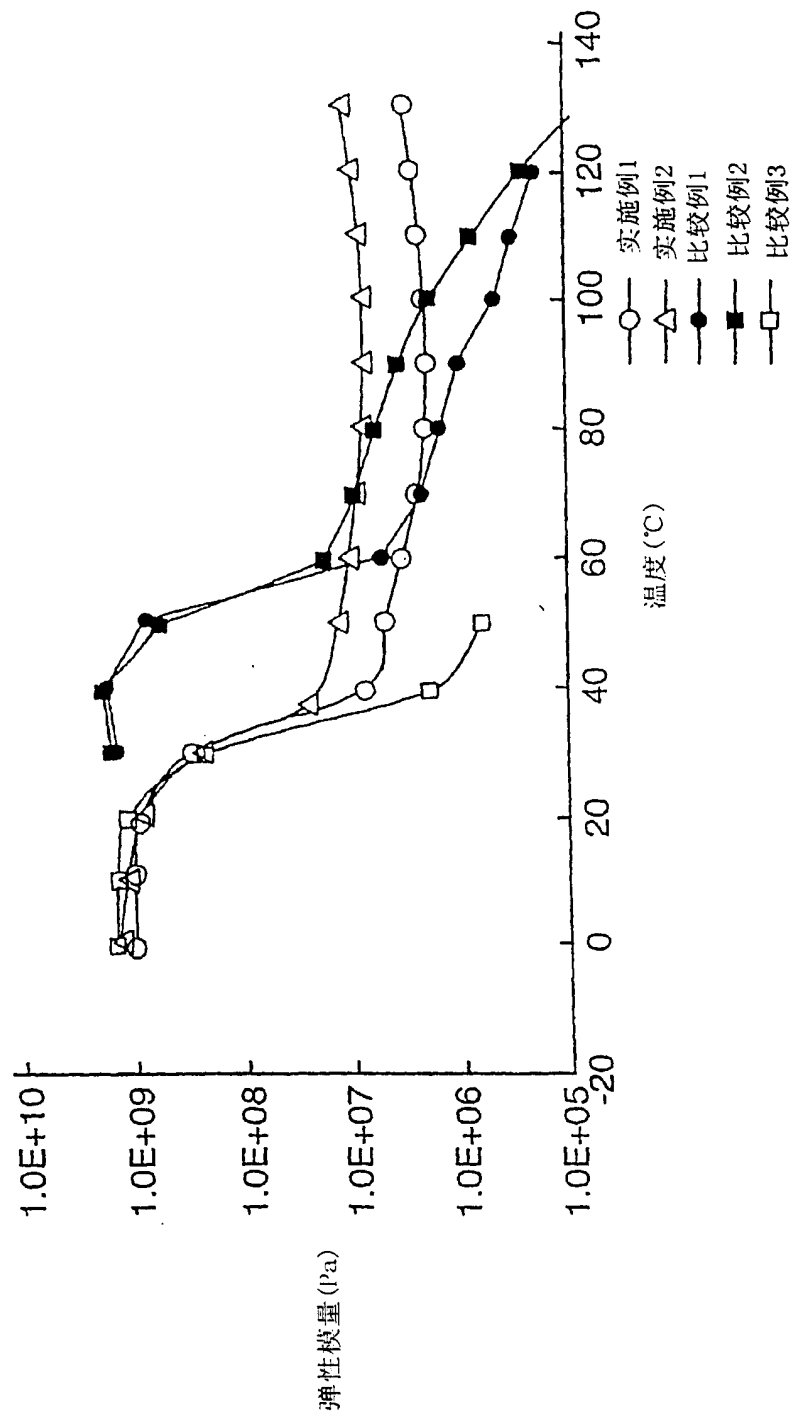


图 1

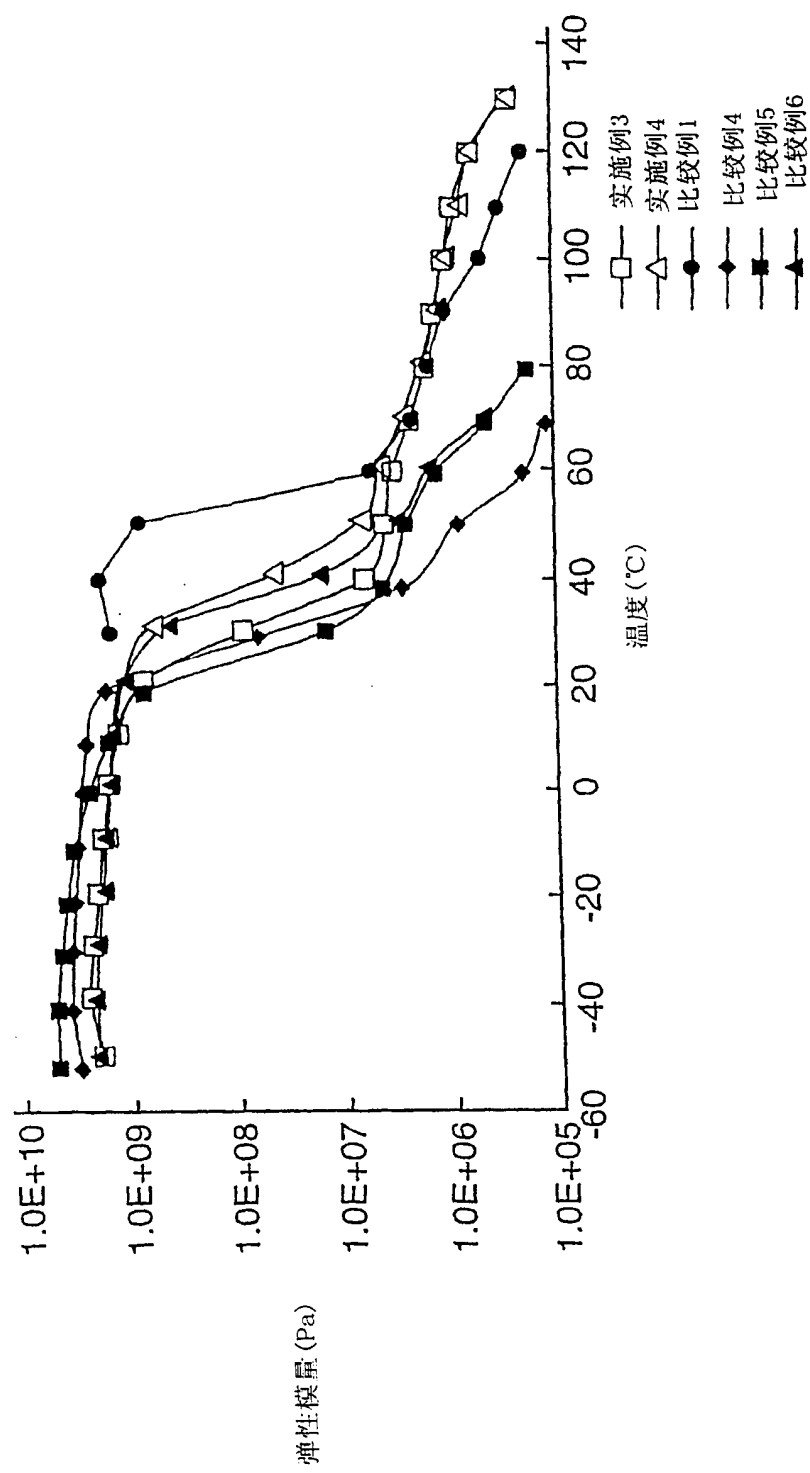


图 2

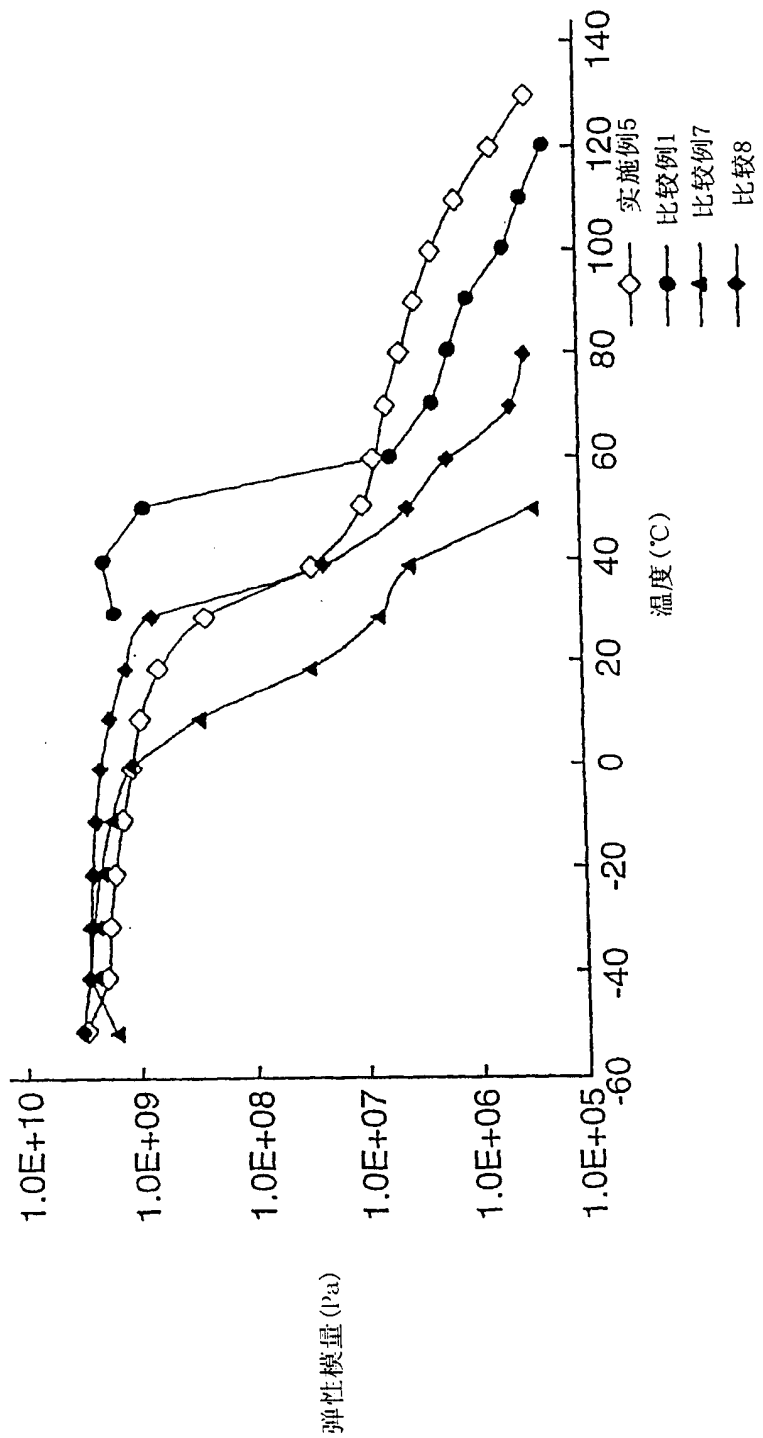
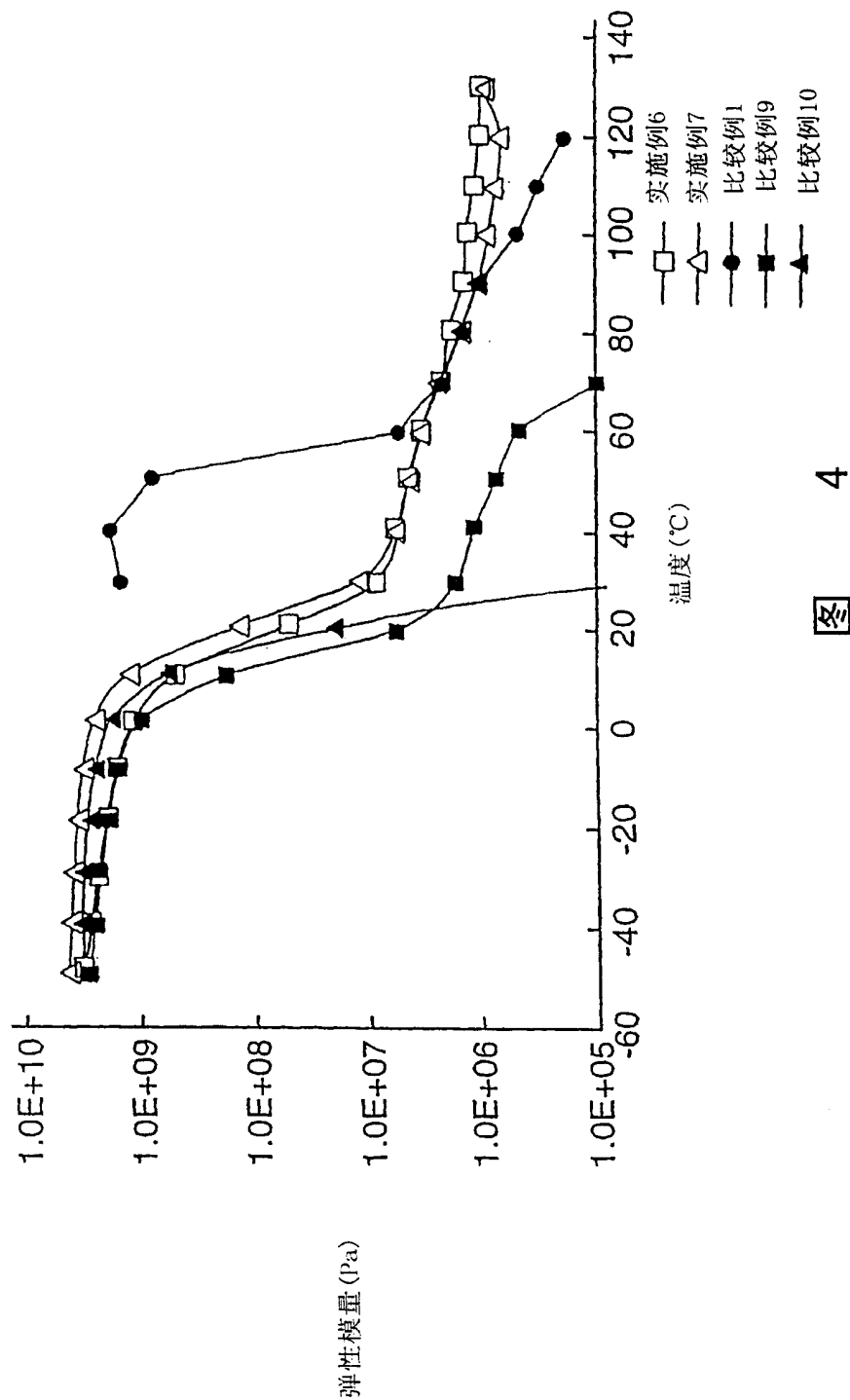


图 3



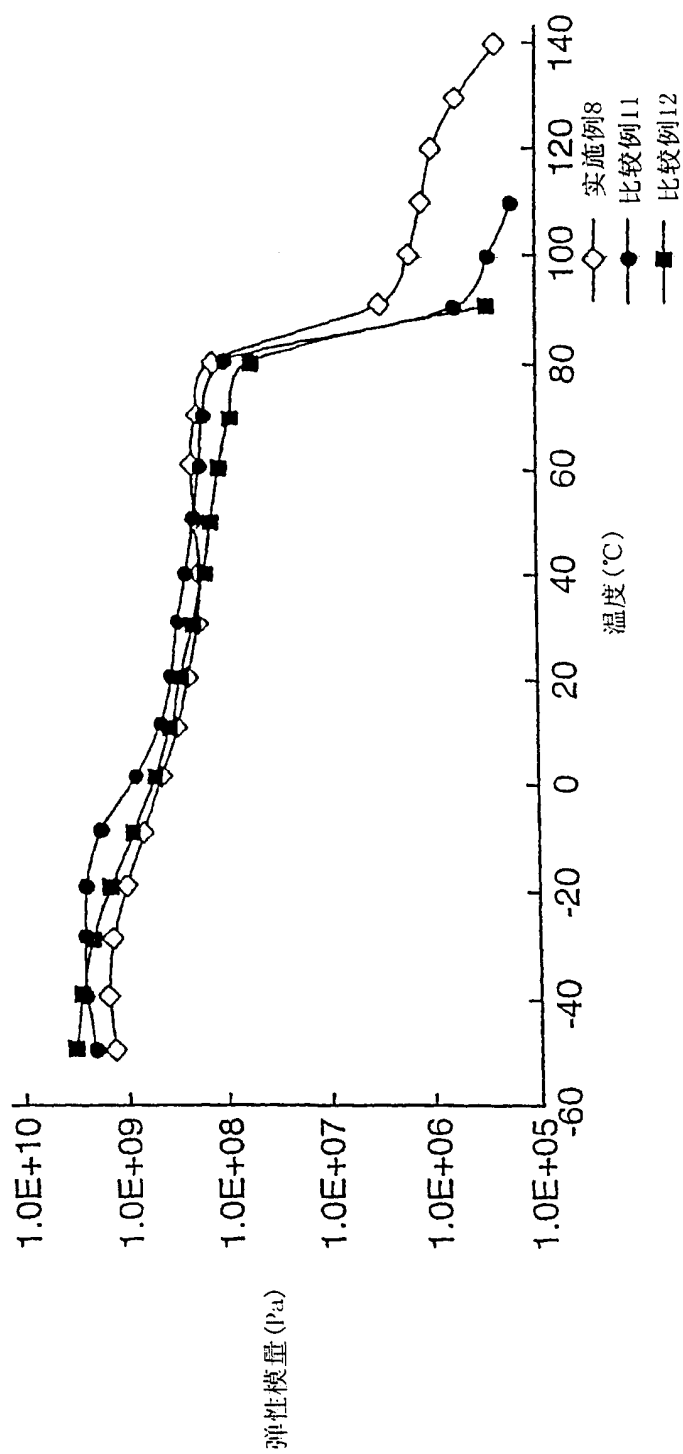


图 5