



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102549073 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080032125. 2

(22) 申请日 2010. 07. 13

(30) 优先权数据

0954956 2009. 07. 17 FR

1051020 2010. 02. 15 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2010/051471 2010. 07. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/007092 FR 2011. 01. 20

(73) 专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 A·布尤 S·基内贝什 S·吉鲁瓦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段家荣 林森

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1894338 A, 2007. 01. 10, 权利要求第
1-17 项.

US 2008071008 A1, 2008. 03. 20, 说明书
0006-0064 段.

审查员 姜海燕

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

显示改善的耐冲击性的聚羟基链烷酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及聚羟基链烷酸 (PHA) 组合物, 其还包括:(A) 芯-壳类型的弹性体复合材料;(B) 和包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物。所述组合物显示出极好的冲击性能, 尤其对低温。本发明还涉及制造所述组合物的方法和由所述组合物制造的部件。

1. 聚羟基链烷酸 (PHA) 组合物, 其还包括:

(A) 芯-壳类型的弹性体复合材料;

(B) 和包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物;

该组合物还任选地包括除包含带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物外的另外的烯族聚合物 (C);

其中带有环氧官能的烯属单体是 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯; 重量比 (A)/(B)+ 任选的 (C) 在 90/10-10/90 的范围内; ((A)+(B)+ 任选的 (C)) 的量在 1%-30% 的范围内, 按整个组合物的重量计; 其中芯-壳复合材料 (A) 的芯的聚合物的玻璃化转变温度为小于 20°C 和壳的聚合物的玻璃化转变温度为大于 20°C。

2. 权利要求 1 中的组合物, 其特征为 (B) 是乙烯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯和任选地 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物, 其中烷基链包括 1-30 个碳原子。

3. 权利要求 1 中的组合物, 其包括除包含带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物以外的另外的烯族聚合物 (C)。

4. 权利要求 3 中所述的组合物, 其中另外的烯族聚合物 (C) 是乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物, 乙烯和羧酸乙烯基酯的共聚物, 乙烯和 (甲基) 丙烯酸的共聚物或离聚物。

5. 权利要求 4 中所述的组合物, 其中另外的烯族聚合物 (C) 是乙烯和具有 1-20 烷基链的丙烯酸烷基酯的共聚物。

6. 权利要求 5 中所述的组合物, 其中所述具有 1-20 烷基链的丙烯酸烷基酯为丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯或丙烯酸正丁酯。

7. 权利要求 3 的组合物, 其中重量比 (B)/(C) 在 90/10-10/90 的范围内。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中重量比 (B)/(C) 在 75/25-40/60 的范围内。

9. 权利要求 1 中的组合物, 其中重量比 (A)/(B)+ 任选的 (C) 在 85/15-40/60 的范围内。

10. 权利要求 9 中的组合物, 其中重量比 (A)/(B)+ 任选的 (C) 在 80/20-50/50 的范围内。

11. 权利要求 9 中的组合物, 其中重量比 (A)/(B)+ 任选的 (C) 在 75/25-60/40 的范围内。

12. 权利要求 1 中的组合物, 其中 ((A)+(B)+ 任选的 (C)) 的量按整个组合物的重量计, 在 2%-15% 的范围内。

13. 权利要求 12 的组合物, 其中 ((A)+(B)+ 任选的 (C)) 的量按整个组合物的重量计, 在 3%-9% 的范围内。

14. 权利要求 1 中的组合物, 其中以聚合形式的包括环氧官能的烯属单体的数量在 0.01%-2% 的范围内, 按整个组合物的重量计。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中以聚合形式的包括环氧官能的烯属单体的数量在 0.02%-1% 的范围内, 按整个组合物的重量计。

16. 权利要求 14 的组合物, 其中以聚合形式的包括环氧官能的烯属单体的数量在 0.03%-0.7% 的范围内, 按整个组合物的重量计。

17. 权利要求 1 中的组合物, 其中芯的重量数量在芯-壳复合材料的总重量的 60%-95%

的范围内。

18. 权利要求 1 中的组合物,其中芯-壳复合材料的尺寸在 50 和 600 纳米之间。

19. 权利要求 1 中的组合物,其中 PHA 选自聚乳酸 (PLA) 和聚乙醇酸 (PGA)。

20. 一种用于制备前述权利要求中任一项的组合物,其中通过混合或挤出制备 PHA, (A), (B), 任选的 (C) 和任选的添加剂的混合物。

21. 一种用于制备权利要求 1 至 19 中任一项的组合物,其中制备下述的:

- 在第一步中, (A), (B) 和任选的 (C) 的混合物,形成冲击改性剂,并且然后
- 在第二步中,获自第一步的冲击改性剂与 PHA 的混合物。

22. 一种部件或物体,其包括权利要求 1 至 19 中任一项的组合物或者源自权利要求 20 或 21 的方法的组合物。

23. 一种用于制造权利要求 22 的部件或物体的方法,包括使组合物成形的步骤,所述部件或所述物体任选地经历退火步骤。

显示改善的耐冲击性的聚羟基链烷酸酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有改善的冲击强度的聚羟基链烷酸酯 (polyhydroxyalkanoate) (PHA) 组合物。

背景技术

[0002] 聚羟基链烷酸酯或聚羟基链烷酸 (polyhydroxyalkanoic acid) (PHA) 类型的聚合物,如聚乳酸 (PLA),是可以从植物来源的单体获得的聚合物。由于它们的生物可降解性能,对它们具有较大兴趣。然而,它们是特别脆的聚合物,其需要在冲击方面加强。

[0003] 在现有技术中,可能提及文件 JP H09-316310,其描述了 PLA 组合物,该组合物包含用聚苯乙烯或聚二甲基丙烯酸酯接枝的乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,或备选地用马来酸酐接枝的聚烯烃。

[0004] 近年来,WO 2005/059031 描述了 PLA 组合物,其包括 3 重量%-40 重量%的乙烯,羧酸酯和缩水甘油酯的共聚物。

[0005] 文件 US 2008/0071008 公开聚羟基链烷酸 (polyhydroalkanoic acid) 组合物,其包括 0.2%-10%的折射率小于 1.5 的芯-壳复合材料并且不包括任何乙烯基芳族单体。

[0006] 这些组合物的确显示出改善的冲击强度,但该强度不是完全令人满意的,特别地在低于 20°C 的温度。

[0007] 此外,这些组合物中的一些具有明显劣于 PHA 的流动性。流动性的这种显著的降低妨碍了使用,最特别地用于薄且大型的注塑部件的使用。

[0008] 本发明的目的是提出新的 PHA 组合物,其具有良好的冲击强度,特别地在低温。

发明内容

[0009] 本发明涉及聚羟基链烷酸酯 (PHA) 组合物,其还包括芯-壳弹性体复合材料 (elastomeric compound) (A) 和包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物 (B)。

[0010] 包括结合芯-壳复合材料与烯族共聚物的冲击改性剂的这种特别的组合物具有优越的冲击性能,其令人惊讶地比现有技术的组合物的冲击性能好很多并且特别地比包括由包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物或芯-壳复合材料组成的冲击改性剂的组合物好很多。

[0011] 该组合物还具有在其使用期间具有极好的流动性的优点。

[0012] 带有环氧官能的烯属单体优选地是 (甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0013] 共聚物 (B) 可以是以下的共聚物:乙烯,甲基丙烯酸缩水甘油酯和任选地丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯,其中烷基链包括 1-30 个碳原子,后一单体在本说明书中合并术语 (甲基)丙烯酸烷基酯下。(甲基)丙烯酸烷基酯的量可以在 0 (即不含)-40%,有利地 5%-35%并且优选地 20%-30%的范围内,相对于所述烯族共聚物 (B) 的总重量。

[0014] 在所述烯族共聚物 (B) 中带有环氧官能的烯属单体的量是,例如,0.1%-20%,相对于它的总重量,有利地 2%-15%并且优选地 5%-10%。

[0015] 组合物也可包括除包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物外的另外的烯族聚合物 (C)。优选地,这种另外的烯族聚合物 (C) 是乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物, 乙烯和羧酸的乙烯基酯的共聚物, 乙烯和 (甲基) 丙烯酸的共聚物或离聚物, 最优选地乙烯和具有 1-20 烷基链的丙烯酸烷基酯, 例如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯 (ethylene acrylate) 或丙烯酸正丁酯的共聚物。在这种情况下, 组合物有利地具有 90/10-10/90 和优选地 75/25-40/60 的重量比 (B)/(C)。

[0016] 有利地, 重量比 (A)/((B)+任选的 (C)) 在 90/10-10/90, 例如 85/15-40/60, 更有利地 80/20-50/50 并且优选地 75/25-60/40 的范围内。

[0017] 改性剂 ((A)+(B)+任选的 (C)) 的量可以在 1%-30%, 有利地 2%-15% 和优选地 3%-9% 的范围内, 按整个组合物的重量计。

[0018] 以聚合形式的包括环氧官能的烯属单体的数量可以在 0.01%-2%, 有利地 0.02%-1% 和优选地 0.03%-0.7% 的范围内, 相对于整个组合物的重量。

[0019] 关于弹性体芯-壳复合材料 (A), 芯聚合物的玻璃化转变温度优选地小于 20°C, 例如在 -140°C 和 0°C 之间。优选地, 芯聚合物的玻璃化转变温度大于 20°C, 例如在 30°C 和 250°C 之间。

[0020] 关于弹性体芯-壳复合材料 (A), 它的壳部分优选地包括, 以聚合形式的:

[0021] ■ 甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基链包括 1-12 和优选地 1-4 个碳原子;

[0022] ■ 和 / 或包括 6-12 个碳原子的乙烯基芳族有机化合物, 如苯乙烯;

[0023] ■ 和 / 或丙烯腈;

[0024] 该壳部分是交联的或不是交联的。

[0025] 芯-壳复合材料 (A) 的芯部分有利地包括, 以聚合形式的:

[0026] ■ 包括 4-12 和优选地 4-8 个碳原子的共轭二烯;

[0027] ■ 或丙烯酸烷基酯, 其中烷基链包括 1-12 和优选地 1-8 个碳原子。

[0028] 芯-壳复合材料 (A) 可以选自:

[0029] ■ 具有包括丁二烯的芯和包括甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸和 / 或苯乙烯的壳的复合材料;

[0030] ■ 具有包括丙烯酸丁酯, 丙烯酸正辛酯和 / 或丙烯酸 2-乙基己基酯的芯和包括甲基丙烯酸甲酯的壳的复合材料;

[0031] ■ 具有包括丁二烯的芯和包括丙烯腈和苯乙烯的混合物的壳的复合材料。

[0032] 关于芯-壳复合材料, 芯的重量数量有利地在芯-壳复合材料的总重量的 10%-99%, 例如 60%-95% 的范围内。

[0033] 芯-壳复合材料的尺寸有利地在 50 和 600 纳米之间。

[0034] 优选地, PHA 选自聚乳酸 (PLA) 和聚乙醇酸 (PGA)。

[0035] 本发明的主题还是一种用于制备改性的 PHA 组合物的方法, 其中通过挤出制备 PHA, (A), (B), 任选的 (C) 和任选地, 一种或多种添加剂如成核剂的混合物。

[0036] 根据本发明的一种优选方法, 进行如下:

[0037] ■ 在第一步中, 混合 (A), (B) 和任选的 (C) 形成冲击改性剂, 并且然后

[0038] ■ 在第二步中, 混合获自第一步的冲击改性剂与 PHA。

[0039] 根据本发明的主题的制备上述组合物的另一方法, 进行如下:

[0040] - 在使共聚物为熔融形式的温度和在 60-180°C 范围内的最高温度通过混合制造冲击改性剂的第一步；

[0041] - 通过挤出或通过混合第一步中获得的冲击改性剂和所述 PHA 制造聚羟基链烷酸 (PHA) 组合物的第二步。

[0042] 有利地,用于制造第一步的冲击改性剂的步骤是这样进行的,使得最高温度在 70-140°C 的范围内。

[0043] 根据一种实施方案,制造第一步的上述的冲击改性剂的步骤是通过在双螺杆或单螺杆挤出机,优选地单螺杆挤出机中的挤出进行的。根据一种实施方案,用于制造第一步的冲击改性剂的步骤是通过在正转双螺杆挤出机或反转双螺杆挤出机或共捏合机或内混机 (mélangeur interne) 或单螺杆挤出机中,优选地在单螺杆挤出机中,以熔融形式混合进行的。要理解的是用于制造冲击改性剂的全部步骤,包括以熔融形式混合,在本文中被作为挤出考虑。

[0044] 优选地,在第一步中的冲击改性剂的停留时间是 10-300 秒。

[0045] 根据一种实施方案,用于制造第一步中获得的冲击改性剂和上述的 PHA 的混合物的第二步可以这样进行,使得混合温度在 180-320°C 的范围内。

[0046] 本发明的一个主题是部件或物体,例如包装 (emballage),其包括改性的 PHA 组合物。

[0047] 本发明还涉及一种用于制造所述部件或物体的方法,包括例如通过注塑,压制或压延来成形所述组合物的步骤,所述部件或所述物体任选地经历退火步骤。

具体实施方式

[0048] 本发明涉及聚羟基链烷酸酯 (PHA) 组合物,其还包括芯-壳复合材料 (A) 和包括带有环氧官能的烯属单体的聚合物 (B)。

[0049] 根据本发明,当组合物的聚合物中的一种或组合物"包括单体"时,这是指其以聚合形式存在于所述聚合物或所述组合物中的一种(或多种)聚合物中。

[0050] PHA 类型的聚合物是可生物降解的聚合物。它们中的一些还是可生物再生的,单体是通过细菌发酵过程生产的或者备选地从植物中提取的。术语"生物可降解的"适用于这样的材料,条件是其可以被微生物降解。这种降解的结果是形成水,CO₂ 和 / 或 CH₄ 和,任选地,对环境没有毒性的副产物(残余物,新的生物质)。有可能,例如,使用标准 EN13432 来确定材料是否是生物可降解的。为确定聚合物是否是"可生物再生的",可以使用标准 ASTM D 6866。可生物再生的聚合物的特征在于它们包括可再生源的碳,即 ¹⁴C。特别地,取自用于形成可生物再生的聚合物的活生物体并且特别地植物材料的全部碳样品是三种同位素的混合物:¹²C, ¹³C 和 ¹⁴C, ¹⁴C/¹²C 比例通过与环境的连续碳交换而保持不变并且其等于 1.2×10^{-12} 。尽管 ¹⁴C 是放射性的并且其浓度因而随时间降低,但是其半衰期是 5730 年,并且因而认为从植物材料的提取直至制造可生物再生的聚合物并且甚至直至其使用结束,¹⁴C 含量是恒定的。例如,当 ¹⁴C/¹²C 比例大于或等于 1×10^{-12} 时,认为聚合物是可生物再生的。

[0051] 可生物再生的聚合物的 ¹⁴C 含量可以被测量,例如,根据以下的液体闪烁光谱或质谱技术。测量材料的 ¹⁴C 含量的这些方法精确地描述于标准 ASTM D 6866 (特别地 D6866-06) 和标准 ASTM D 7026 (特别地 7026-04) 中。这些方法测量了样品的 ¹⁴C/¹²C 比例并且将其

与 100% 可再生源的参考样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比例比较, 而得到样品中的可再生源的碳的相对百分比。

[0052] 优选地用于可生物再生聚合物的情况中的测量方法是描述于标准 ASTM D6866-06 中的质谱 (加速器质谱)。

[0053] PHA 是包括羟基链烷酸单元, 例如含 2-10 个碳原子的聚合物。可以提及的实例包括被称为聚己内酯 (PCL) 的包括 6- 羟基己酸的聚合物, 包括 3- 羟基己酸, 4- 羟基己酸或 3- 羟基庚酸的聚合物。含 5 个碳原子或更少的聚合物, 例如包括羟基乙酸 (PGA), 乳酸 (PLA), 3- 羟基丙酸酯, 2- 羟基丁酸酯, 3- 羟基丁酸酯 (PHB), 4- 羟基丁酸酯, 3- 羟基戊酸酯, 4- 羟基戊酸酯和 5- 羟基戊酸酯的聚合物, 可以特别地被指出。优选的聚合物是 PGA, PCL, PLA 和 PHB。PHA 可以是脂族的。

[0054] PHA 也可是共聚物, 即它们可以包括第一羟基链烷酸和另一单元, 其可以是不同于第一羟基链烷酸的第二羟基链烷酸, 或另一单体如二醇, 例如乙二醇, 1, 3- 丙二醇和 1, 4- 丁二醇或者二酸如琥珀酸, 己二酸和对苯二甲酸。

[0055] 本发明的组合物也可包括这些聚合物的混合物。

[0056] PHA 常常是本体聚合的 (*polymérisés en masse*)。PHA 可以通过羟基链烷酸的脱水 and 缩合来合成。它也可通过羟基链烷酸的烷基酯的脱醇和缩合或通过利用相应内酯的环状衍生物或环状酯的二聚物的开环聚合来合成的。本体聚合一般地通过间歇或连续方法来进行。作为用于制造 PHA 的连续方法的实例, 可以提及专利申请 JP-A03-502115, JP-A 07-26001 和 JP-A 07-53684 中的方法。专利 US2668162 和 US 3297033 描述了间歇方法。

[0057] 对于芯-壳共聚物 (A), 它的形式是细微颗粒 (*finest particules*), 具有由软质聚合物制成的芯和由硬质聚合物制成的至少一个壳, 颗粒的尺寸一般地小于微米并且有利地在 50 和 600 纳米之间。

[0058] 优选地, 芯的聚合物的玻璃化转变温度为小于 20°C , 例如在 -140°C 和 0°C 之间并且优选地在 -120°C 和 -30°C 之间。优选地, 壳的聚合物的玻璃化转变温度为大于 20°C , 例如在 30°C 和 250°C 之间。

[0059] 组合物的聚合物的玻璃化转变温度可以根据标准 ISO11357-2:1999 测量。

[0060] 可以提及的芯聚合物的实例包括异戊二烯或丁二烯均聚物, 异戊二烯-丁二烯共聚物, 异戊二烯与不多于 98 重量% 的乙烯基单体的共聚物和丁二烯与不多于 98 重量% 的乙烯基单体的共聚物。乙烯基单体可以是苯乙烯, 烷基苯乙烯, 丙烯腈, (甲基) 丙烯酸烷基酯, 丁二烯或异戊二烯。芯聚合物也可包括硅氧烷, 其任选地与丙烯酸烷基酯共聚合。芯-壳共聚物的芯可以是完全或部分交联的。为此, 在制备芯的期间添加至少双官能单体是足够的, 并且这些单体可以选自多元醇的多(甲基)丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸丁二醇酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。其它多官能单体是, 例如, 二乙烯基苯, 三乙烯基苯, 丙烯酸乙烯基酯和甲基丙烯酸乙烯基酯, 和氰脲酸三烯丙酯。通过在其中引入以下物质, 通过接枝以下物质, 或在聚合期间将以下物质作为共聚单体; 不饱和的功能单体如不饱和羧酸酐, 不饱和羧酸和不饱和环氧化物, 芯也可被交联。可以提及的实例包括马来酸酐, (甲基) 丙烯酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯。交联也可使用单体, 例如二烯的固有反应性来进行。

[0061] 壳是苯乙烯, 烷基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的均聚物或包括至少 70wt% 的前述单体之一和选自其它前述单体, 另外的(甲基)丙烯酸烷基酯, 乙酸乙烯酯和丙烯腈的至少一

种共聚单体的共聚物。通过在其中引入以下物质,通过接枝以下物质,或在聚合期间将以下物质作为共聚单体:不饱和的功能单体如不饱和羧酸酐,不饱和羧酸和不饱和环氧化物,壳可被官能化。可以提及的实例包括马来酸酐,(甲基)丙烯酸,甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸羟乙酯和烷基(甲基)丙烯酰胺。可以提及的实例包括具有由聚苯乙烯制成的壳的芯-壳共聚物和具有由 PMMA 制成的壳的芯-壳共聚物。通过与马来酰亚胺共聚,或者通过用伯胺化学改性 PMMA,壳还可包含酰亚胺官能。有利地,酰亚胺官能的摩尔百分率为 30% -60% (相对于壳总体)。包含两个壳的芯-壳共聚物也存在,一种由聚苯乙烯制成,另一个在外部由 PMMA 制成。共聚物和它们的制备方法的实例描述于以下专利中:US 4 180494, US 3 808 180, US 4 096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704, US 5 773 520。

[0062] 例如,在本发明中,芯占芯-壳复合材料的 5wt% -95wt%,而壳占 95wt% -5wt%。

[0063] 可以提及的共聚物的实例是这样的共聚物,其由 (i) 50-95 份的芯,其包括,以摩尔计,至少 93% 丁二烯,5% 苯乙烯和 0.5% -1% 二乙烯基苯,和 (ii) 5-50 份的基本上相同重量的两个壳,由聚苯乙烯制成的内壳和由 PMMA 制成的外壳组成。

[0064] 优选地,可以使用具有由丙烯酸丁酯共聚物制成的芯和由 PMMA 制成的壳的芯-壳复合材料。这些复合材料具有特别透明的优点。

[0065] 全部这些芯-壳复合材料,考虑到弹性体芯,有时候被称为软质/硬质。使用芯-壳共聚物如硬质/软质/硬质共聚物,即,以该顺序具有硬质芯、软质壳和硬质壳的共聚物,不会构成从本发明的范围的偏离。硬质部分可以由前述的软质/硬质共聚物的壳的聚合物组成,软质部分可以由前述的软质/硬质共聚物的芯的聚合物组成。

[0066] 可以提及的实例包括 EP 270865 中所述的那些,以这样的顺序由以下组成的那些:

[0067] 由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物制成的芯,

[0068] 由丙烯酸丁酯和苯乙烯的共聚物制成的壳,

[0069] 由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物制成的壳,

[0070] 其它类型的芯-壳共聚物也存在,如硬质(芯)/软质/半硬质共聚物。相比于前述共聚物,差别在于"半硬质"外壳,其由两个壳组成:一个中间壳和另一个外壳。中间壳是甲基丙烯酸甲酯,苯乙烯和至少一种选自丙烯酸烷基酯,丁二烯和异戊二烯的单体的共聚物。外壳是 PMMA 均聚物或共聚物。

[0071] 可以提及的实例包括,以这样的顺序由以下组成的那些:

[0072] 由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物制成的芯,

[0073] 由丙烯酸丁酯和苯乙烯的共聚物制成的壳,

[0074] 由甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯和苯乙烯的共聚物制成的壳,

[0075] 由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物制成的壳,

[0076] 复合材料 (A) 在以下商标名下由申请人销售: **Biostrength[®]**, **Durastrength[®]** 和 **Clearstrength[®]**。

[0077] 聚合物 (B) 包括带有环氧官能的烯属单体。优选地,它是无规嵌段共聚物。带有环氧官能的烯属单体可以是不饱和环氧化物如:

[0078] ■ 脂族缩水甘油基酯和醚如烯丙基缩水甘油醚,乙烯基缩水甘油醚,马来酸缩水

甘油酯和衣康酸缩水甘油酯,和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,和

[0079] ■脂环族缩水甘油基酯和醚如 2-环己烯-1-缩水甘油醚,环己烯-4,5-二缩水甘油羧酸酯,环己烯-4-缩水甘油基羧酸酯,5-降冰片烯-2-甲基-2-缩水甘油基羧酸酯和桥顺-双环(2.2.1)-5-庚烯-2,3-二缩水甘油二羧酸酯。

[0080] 作为带有环氧官能的烯属单体,甲基丙烯酸缩水甘油酯是优选的。

[0081] 优选地,聚合物(B)是包括带有环氧官能的烯属单体的烯族共聚物,即它是上述的烯属单体和至少一种 α -烯烃,其可以包括 2-20 个碳原子,如乙烯或丙烯,优选地乙烯的共聚物。

[0082] 烯族共聚物也可包括至少一种不同于上述的 α -烯烃和带有环氧官能的烯属单体的单体。可以提及的非限制性实例包括:

[0083] - 共轭二烯,例如 1,4-己二烯;

[0084] - 一氧化碳;

[0085] - 不饱和羧酸酯,例如(甲基)丙烯酸烷基酯;

[0086] - 饱和羧酸乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯。

[0087] 根据一种有利的方式,烯族共聚物包括(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基链可以包含至多 24 个碳。其中烷基链包括 1 至 12,有利地 1 至 6 或甚至 1 至 4 个碳原子的那些是优选的。有利地,(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸正丁酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸 2-乙基己基酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。优选地,(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸正丁酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。最优选地,它是丙烯酸甲酯。

[0088] 最优选的聚合物是乙烯-丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

[0089] 除带有环氧官能的烯属单体和 α -烯烃以外的单体,例如(甲基)丙烯酸烷基酯,的量可以在 0(即它不含任何单体)至 40%,有利地 5%-35%并且优选地 20%-30%的范围内,相对于所述烯族共聚物(B)的总重量。

[0090] 在所述烯族共聚物(B)中带有环氧官能的烯属单体的量是,例如,0.1%-20%,相对于它的总重量,有利地 2%-15%并且优选地 5%-10%。

[0091] 共聚物(B)在以下商标名下由申请人销售:Lotader[®]。

[0092] 本发明的组合物也可包括另外的烯族聚合物(C),例如除(B)以外的乙烯共聚物,即不包括任何带有环氧官能的单体。这些可以选自包括乙烯和乙烯基酯的共聚物或包括乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,如由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯组成的共聚物。(甲基)丙烯酸酯的烷基链可以包含至多 20 个碳。其中烷基链包括 1 至 12,有利地 1 至 6 或甚至 1 至 4 个碳原子的那些是优选的。有利地,(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸正丁酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸 2-乙基己基酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。优选地,(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸正丁酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。优选地,(甲基)丙烯酸烷基酯的量为 1%-40%,有利地 5%-35%并且优选地 20%-30%,相对于所述烯族共聚物(C)的总重量。

[0093] 共聚物(C)在以下商标名下由申请人销售:Lotryl[®]。

[0094] 存在于本发明的各种聚合物中的各种单体的量可以通过红外光谱来测量,例如使用描述于标准 ISO8985 中的方法。

[0095] 用于制造共聚物(B)和(C)的方法是已知的。它们可以通过高压自由基聚合制造,

例如在管状或反应釜反应器中。

[0096] 根据本发明的最优选的方式,聚羟基链烷酸(PHA)组合物还包括:

[0097] (A) 芯-壳类型的弹性体复合材料;

[0098] (B) 选自乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的共聚物;和

[0099] (C) 乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,其中烷基链包括1-20个碳原子。

[0100] 组合物也可包括用于改善PHA组合物的某些性能的添加剂,如成核剂,增塑剂,染料,UV吸收剂,稳定剂,抗氧化剂,填料,阻燃剂,润滑剂,防粘连剂,脱模剂或用于促进该方法的添加剂,一般被称为“加工助剂”。

[0101] 根据本发明的组合物可以通过标准热塑性加工手段,例如挤出或共混(malaxage),通过混合各种组分来制造。可以使用具有搅拌桨或转子的内混机,外部混合器(external mixer),和正转或反转单螺杆或双螺杆挤出机。优选地,组合物在大于或等于PHA的玻璃化转变温度,或甚至更高的温度制备。例如,组合物可以在160°C至260°C的温度制备。

[0102] 根据本发明的优选方法,进行将冲击改性剂混合到PHA中的步骤,所述冲击改性剂是包含(A),(B)和任选的(C)的混合物。

[0103] 因为复合材料(A)是粉状的,通过混合(A)与(B)和任选的(C)便于用于制造PHA组合物的方法,这样获得的冲击改性剂于是或许是颗粒的形式,其更容易在PHA转变过程期间操作。

[0104] 本发明的另一主题是部件或物体,如包装,薄膜或薄板,这些由根据本发明的组合物制成。

[0105] 为制造这种部件或这种物体,可以使用已知的模塑技术,例如压制或注塑压制,或备选地已知的挤出-吹塑技术。薄膜或者薄板也可通过平挤薄膜挤塑,吹胀薄膜挤塑或压延的技术来制造。

[0106] 用于制造这种部件的方法也可包括用于使PHA结晶并且由此改善其机械性能的退火步骤。

[0107] 现在将在以下实施例中描述组合物的实例;这些实施例作为示例给出并且不以任何方式限制所要求保护的发明的范围。

[0108] 实施例

[0109] 为制备根据本发明的组合物和结构的实例,使用以下产品:

[0110] (a1):基于丁二烯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的芯-壳复合材料;

[0111] (a2):基于丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的芯-壳复合材料;

[0112] (a3):包括丙烯腈,丁二烯和苯乙烯的芯-壳复合材料;

[0113] (b):乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,按重量计包括25%丙烯酸酯和8%甲基丙烯酸缩水甘油酯(Lotader® AX 8900),通过DSC(ISO 11357-03)测量的其熔点是65°C;

[0114] (c):乙烯-丙烯酸丁酯共聚物,按重量计包括30%丙烯酸酯

[0115] (Lotryl® 30BA02),通过DSC(ISO 11357-03)测量的其熔点是78°C;

[0116] (d):聚乳酸2002D,由NatureWorks®销售。

[0117] 根据本发明的组合物 (4) 和 (5) 和对比组合物 (1)、(2) 和 (3) 包括以在表 1 中给出的比例的组分 (a), (b1), (b2), (b3), (c) 和 (d)。

[0118] 在单步中制备组合物 (1) 至 (5)。通过挤出进行以在表 1 中给出的比例的组分的混合。挤出在直径为 16mm 和 L/D 比为 25 的正转双螺杆类型的挤出机 (Haake PTW16/25) 中进行。最大混合物温度是 240°C。

[0119] 因为组分 (b1), (b2) 和 (b3) 是粉末并且前面提及的挤出机装备有仅仅一个计量设备, 必需通过低温研磨 (cryomilling) 来研磨组分 (a) 和 (d) 直到获得细粉末, 以便实现将组分准确剂量加入到用于制备混合物 (2) 至 (5) 的挤出机。

[0120] 然后, 借助于 Krauss Maffei 60-210 B1 类型的注射压机, 在 200°C 将组合物注射到调节在 30°C 的模具中。

[0121] 在 110°C 在使样品退火 1 小时以便使聚乳酸结晶后, 根据标准 ISO179:2000 测量切口 Charpy 冲击性能。Charpy 冲击值越高, 冲击强度越好。在室温 (23°C) 和在冷态 (0°C 和 / 或 -40°C) 测量这些性能。所获得的值整理在表 2 中。

[0122] 在没有退火的情况下, 根据标准 ISO 179:2000, 还在室温测量切口 Charpy 冲击性能。所获得的值整理在表 3 中。

[0123] 表 1

[0124]

组合物	重量百分比(a)/ ((a)+(b)+(c)+(d))	重量百分比(b)/ ((a)+(b)+(c)+(d))	重量百分比(c)/ ((a)+(b)+(c)+(d))
(1)	0%	2%	8%
(2)	a3:10%	0%	0%
(3)	a1:10%	0%	0%
(4)	a1:7%	3%	0%
(5)	a1:5%	5%	0%
(6)	a2:7.5%	7.5%	0%
(7)	a2:3%	3%	0%

[0125] 表 2

[0126]

组合物	Charpy 冲击 23℃	Charpy 冲击 0℃	Charpy 冲击 -40℃
(1)	11	未测量	6
(2)	13.5	未测量	6.5
(3)	38	15	9
(4)	68	39	10
(5)	54	39	10
(6)	62	未测量	未测量
(7)	20	未测量	未测量

[0127] 表 3(没有退火)

[0128]

组合物	Charpy 冲击 23℃
(1)	5
(2)	9
(3)	14
(4)	27
(6)	50

[0129] 当与获自现有技术的那些相比时,根据本发明制备的组合物具有改善的冲击性能。