



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101622313 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200880006428. X

C08L 77/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 29

C08L 67/04 (2006. 01)

C08J 5/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0752942 2007. 01. 29 FR

(56) 对比文件

JP 2004051835 A, 2004. 02. 19,

W0 2005059031 A1, 2005. 06. 30,

US 5272221 A, 1993. 12. 21,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2008/050139 2008. 01. 29

审查员 贺勇

(87) PCT申请的公布数据

W02008/107615 FR 2008. 09. 12

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 安田真穗 尼古拉斯·阿莫罗克斯

贝努瓦·布鲁尔 内丁·德克雷默

让-雅克·弗莱特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006. 01)

C08L 77/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

基于聚酰胺和聚(乳酸)的复合材料、其制造方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及由包含以下物质的组合物得到的复合材料:50~90重量%的至少一种聚酰胺,其中排除50重量%的值;10~50重量%的聚乳酸(PLA);和0~30重量%的至少一种相容剂。本发明还涉及制造这种复合材料的方法及其用途。

1. 由包含如下物质的组合物得到的复合材料：
 - 50 ~ 70 重量%的至少一种聚酰胺,其中排除 50 重量%的值;
 - 10 ~ 50 重量%的聚乳酸 (PLA);和
 - 5 ~ 30 重量%的至少一种包含 α - 烯烃单元和选自如下的单元的官能化聚烯烃:环氧化物单元、羧酸单元和羧酸酐单元。
2. 权利要求 1 的复合材料,其特征在于所述聚酰胺为半结晶聚酰胺。
3. 权利要求 2 的复合材料,其特征在于所述半结晶聚酰胺选自 PA-10、PA-11、PA-6,10 和 PA-10,10。
4. 权利要求 1 的复合材料,其特征在于所述官能化聚烯烃选自：
 - 乙烯 / 丙烯酸酯 / 马来酸酐三元共聚物;和
 - 乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。
5. 权利要求 2 的复合材料,其特征在于所述官能化聚烯烃选自：
 - 乙烯 / 丙烯酸酯 / 马来酸酐三元共聚物;和
 - 乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。
6. 权利要求 3 的复合材料,其特征在于所述官能化聚烯烃选自：
 - 乙烯 / 丙烯酸酯 / 马来酸酐三元共聚物;和
 - 乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。
7. 权利要求 1 ~ 6 中任一项的复合材料,其特征在于所述组合物另外包含天然纤维或合成纤维。
8. 权利要求 7 的复合材料,其特征在于所述纤维为玻璃纤维。
9. 权利要求 1 ~ 6 中任一项的复合材料,其特征在于所述组合物另外包含选自以下的至少一种添加剂:增塑剂、抗冲改性剂、未官能化的聚烯烃、染料、颜料、增白剂、抗氧化剂和 UV 稳定剂。
10. 权利要求 7 的复合材料,其特征在于所述组合物另外包含选自以下的至少一种添加剂:增塑剂、抗冲改性剂、未官能化的聚烯烃、染料、颜料、增白剂、抗氧化剂和 UV 稳定剂。
11. 权利要求 8 的复合材料,其特征在于所述组合物另外包含选自以下的至少一种添加剂:增塑剂、抗冲改性剂、未官能化的聚烯烃、染料、颜料、增白剂、抗氧化剂和 UV 稳定剂。
12. 制造权利要求 1 ~ 11 中任一项的复合材料的方法,该方法包括通过配混将各种聚合物共混的步骤。
13. 权利要求 12 的方法,其特征在于所述配混通过双螺杆挤出机进行。
14. 权利要求 1 ~ 11 中任一项的复合材料在制造制品中的用途。
15. 权利要求 14 的用途,其特征在于制造制品是压塑、注塑、挤出或热成型制品。
16. 使用权利要求 1 ~ 11 中任一项的复合材料得到的制品。
17. 权利要求 16 的制品,其特征在于所述制品是压塑制品、注塑制品、挤出制品或热成型制品。

基于聚酰胺和聚（乳酸）的复合材料、其制造方法和用途

[0001] 本发明涉及基于聚酰胺尤其是基于尼龙-11 (PA-11) 和聚乳酸 (PLA) 的复合材料。

[0002] 聚酰胺特别是聚十一碳酰胺 PA-11 是既具有优异的化学性质又具有优异的机械性质的材料,并且随时间变化其显著地保持这些性质。

[0003] 然而,作为实例,考虑到其相对高的成本,PA-11 仅仅很少地用于制造消费品,例如用于制造移动电话或计算机部件。

[0004] 另外,由于 PA-11 的半结晶特点,在由单独的 PA-11 制造部件特别是注射成型部件期间出现收缩现象,因此存在所谓的“缩痕 (sink mark)”,更具体而言,在部件厚度过大的位置存在缩痕。由 PA-11 制造的部件中这些缩痕的存在由此损害这些部件的表面品质,因此更一般地说,损害它们的美学外观,而这对于一些应用可成为麻烦的问题。

[0005] 聚乳酸或 PLA 自身广泛地用于制造纤维、膜和片材,尤其是旨在用于食品工业的那些。

[0006] 虽然 PLA 因其可生物降解和可再生性质而具有主要优势,但由于其特别低的内在机械性能,PLA 仍很少用在某些领域中。

[0007] 特别地,PLA 在制造上述消费品中的应用需要改善 PLA 的冲击强度和热机械性能。

[0008] 为改善这些性能,文献 JP 2004/051835 描述了由 PLA 和具有 PLA 基质的聚酰胺的组合物得到的复合材料。在这个具体的情况下,该文献中描述的组合物包含 100 重量份的 PLA 和 1 ~ 100 重量份的室温下弹性挠曲模量小于 2GPa 的聚酰胺。

[0009] 然而,对于一些应用例如上述应用(消费品),已发现文献 JP 2004/051835 中所述具有 PLA 基质的复合材料的机械和热机械性能仍不是完全令人满意的。

[0010] 而且,文献 JP 2004/051835 中所述具有 PLA 基质的复合材料在耐久性方面不再令人满意。实际上,已观察到这种复合材料随着时间变化而不耐水解。

[0011] 因此,本发明的目的是克服上述缺陷并提供同时具有聚酰胺的优点和乳酸的优点而没有它们各自的缺点的复合材料。

[0012] 因而,根据本发明的复合材料尤其必须具有良好的热机械强度、优异的机械性能(特别是在室温下大于 200% 的断裂伸长率)、良好的冲击强度以及良好的耐久性(该耐久性尤其可通过测量水解后的断裂伸长率来进行评价)。另外,其必须可制造其中存在的缩痕显著减小以致肉眼看不见的制品。换句话说,注射成型后的收缩率应该尽可能地小。

[0013] 因此,本发明涉及上述类型的复合材料,即涉及由包含聚酰胺和 PLA 的组合物得到的复合材料。

[0014] 根据本发明,所述复合材料由包含 PLA 和至少一种聚酰胺的组合物得到,其中该聚酰胺构成基质。

[0015] 更具体地说,该组合物包含:

[0016] -50 ~ 90 重量%的至少一种聚酰胺,其中排除 50 重量%的值;

[0017] -10 ~ 50 重量%的 PLA;和

[0018] -0 ~ 30 重量%,有利地 5 ~ 15 重量%的至少一种相容剂。

[0019] 优选地,该组合物不包含聚甲醛 (POM)。

- [0020] 该组合物可包含单一的聚酰胺或者几种聚酰胺的共混物。
- [0021] 有利地,该聚酰胺为半结晶聚酰胺。
- [0022] 术语“半结晶”包括既具有玻璃化转变温度 T_g 又具有熔融温度 T_m 的均聚酰胺和共聚酰胺。
- [0023] 表述“半结晶聚酰胺”更具体地涉及由如下物质的缩合产生的脂族均聚酰胺:
- [0024] - 内酰胺,
- [0025] - 脂族 α , ω - 氨基羧酸,
- [0026] - 脂族二胺和脂族二酸。
- [0027] 脂族 α , ω - 氨基羧酸的实例包括氨基己酸、7- 氨基庚酸、11- 氨基十一酸和 12- 氨基十二酸。
- [0028] 内酰胺的实例包括己内酰胺、庚内酰胺和十二内酰胺。
- [0029] 脂族二胺的实例包括六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺和三甲基 1,6- 己二胺。
- [0030] 脂族二酸的实例包括己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸和十四烷双酸。
- [0031] 作为实例,脂族聚酰胺包括如下聚酰胺:聚己内酰胺 (PA-6);聚十一碳酰胺 (PA-11);聚十二内酰胺 (PA-12);聚己二酰丁二胺 (PA-4,6);聚己二酰己二胺 (PA-6,6);聚壬二酰己二胺 (PA-6,9);聚癸二酰己二胺 (PA-6,10);聚十二烷二酰己二胺 (PA-6,12);聚十二烷二酰癸二胺 (PA-10,12);聚癸二酰癸二胺 (PA-10,10) 和聚十二烷二酰十二烷二胺 (PA-12,12),但不限于此。
- [0032] 表述“半结晶聚酰胺”还涉及脂环族均聚酰胺。
- [0033] 更具体地可提及由脂环族二胺与脂族二酸的缩合得到的脂环族聚酰胺。
- [0034] 脂环族二胺的实例包括:4,4'- 亚甲基二 (环己胺),也称作对-二 (氨基环己基) 甲烷或 PACM;和 2,2'- 二甲基-4,4'- 亚甲基二 (环己胺),也称作二 (3- 甲基-4- 氨基环己基) 甲烷或 BMACM。
- [0035] 因此,在半结晶聚酰胺中,可提及得自 PACM 与 C12 二酸的缩合的聚酰胺 PA-PACM, 12;和得自 BMACM 分别与 C10 和 C12 脂族二酸缩合的 PA-BMACM, 10 和 PA-BMACM, 12。
- [0036] 表述“半结晶聚酰胺”还涉及由如下物质的缩合产生的半芳族均聚酰胺:
- [0037] - 脂族二胺与芳族二酸例如对苯二甲酸 (T) 和间苯二甲酸 (I) 的缩合。在这种情况下得到的聚酰胺通常称作“聚苯二甲酰胺 (polyphthalamide)”或 PPA。
- [0038] - 脂族二酸与芳族二胺例如二甲苯二胺、更具体而言间二甲苯二胺 (MXD) 的缩合。
- [0039] 因此,可提及聚酰胺 PA-6, T、PA-6, I、PA-MXD, 6 或者 PA-MXD, 10,但不限于此。
- [0040] 如前所述,表述“半结晶聚酰胺”还包括由上述用于得到均聚酰胺的至少两种化合物的缩合产生的共聚酰胺。因此,该共聚酰胺更具体地包括如下物质的缩合产物:
- [0041] - 至少两种内酰胺的缩合产物,
- [0042] - 至少两种脂族 α , ω - 氨基羧酸的缩合产物,
- [0043] - 至少一种内酰胺与至少一种脂族 α , ω - 氨基羧酸的缩合产物,
- [0044] - 至少两种二胺与至少两种二酸的缩合产物,
- [0045] - 至少一种内酰胺与至少一种二胺和至少一种二酸的缩合产物,
- [0046] - 至少一种脂族 α , ω - 氨基羧酸与至少一种二胺和至少一种二酸的缩合产物,
- [0047] 所述一种或多种二胺以及一种或多种二酸可彼此独立地为脂族的、脂环族的或芳

族的二胺和二酸。

[0048] 在共聚酰胺中,可特别提及 PA-11/10, T。

[0049] 显然,选择半结晶聚酰胺,使其熔点与制造和加工本发明复合材料的条件相容。

[0050] 用 PLA 代替适量的聚酰胺可获得具有聚酰胺基质的复合材料,该复合材料保持了聚酰胺卓越的机械性能、热机械性能和耐久性。

[0051] 而且,与仅由聚酰胺形成的材料相比,这种替代具有实际的经济优势,因为其降低了原材料的成本。该经济优势增强了与限制材料收缩率相关的技术优势。

[0052] 更特别有利的是,可选择由可全部或部分再生的单体得到的半结晶聚酰胺。具体地说,聚酰胺可选自 PA-11、PA-10、PA-6, 10 和 PA-10, 10。

[0053] PA-6, 10 (或聚癸二酰己二胺) 是由己二胺与癸二酸的缩合产生的聚酰胺,而 PA-10, 10 (或聚癸二酰癸二胺) 是由 1, 10- 癸二胺与癸二酸的缩合产生的聚酰胺。

[0054] 由于 PA-10、PA-11、PA-6, 10、PA-10, 10 和 PLA 是由根据 ASTM D6866 标准可全部或部分再生的单体得到的聚合物,因此本发明的经济优势是不可否认的。

[0055] 另外,用 PLA 代替一些聚酰胺的事实加强了这种经济优势,降低了在根据本发明制造复合材料期间产生的 CO₂ 的排放率。

[0056] 可由左旋 (L) 单体和 / 或右旋 (D) 单体形成聚乳酸,且 (L) 与 (D) 单体的比可为任意值。

[0057] 显然,聚乳酸可为几种 PLA 的共混物。其可为主要由 (L) 单体形成的左旋 PLA (PLLA) 与主要由 (D) 单体形成的右旋 PLA (PDLA) 的共混物。

[0058] 目前可商购的 PLA 可用于本发明的内容中。

[0059] 根据一个变型,所述组合物所包含的一种或多种上述聚酰胺的含量为 50 ~ 90 重量%,其中排除 50 重量%的值。

[0060] 在本发明的第一有利变型中,所述组合物包含 50 ~ 70 重量%的至少一种聚酰胺,该聚酰胺优选选自 PA-10、PA-11、PA-6, 10 和 PA-10, 10,其中排除 50 重量%的值。

[0061] 在本发明的第二有利变型中,所述组合物包含 30 ~ 50 重量%的 PLA。

[0062] 在本发明的第三有利变型中,所述组合物包含 5 ~ 15 重量%的至少一种相容剂。

[0063] 在本发明的一个特别有利的变型中,所述复合材料由下列聚合物得到:

[0064] -50 ~ 70 重量%的至少一种聚酰胺,该聚酰胺优选选自 PA-10、PA-11、PA-6, 10 和 PA-10, 10,其中排除 50 重量%的值;

[0065] -30 ~ 50 重量%的 PLA ;和

[0066] -5 ~ 15 重量%的至少一种相容剂。

[0067] 有利地,所述相容剂为包含 α - 烯烃单元和选自以下单元的官能化聚烯烃:环氧化物单元、羧酸单元和羧酸酐单元。

[0068] 优选地,所述官能化聚烯烃选自乙烯 / 丙烯酸酯 / 马来酸酐三元共聚物和乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。

[0069] 在上述三元共聚物中,可特别使用由 Arkema France 以商标 LOTADER[®] 出售的那些。

[0070] 在本发明的一个变型中,所述组合物可另外包含纤维,这些纤维可为天然纤维或合成纤维。

[0071] 观察到其中引入了纤维的本发明复合材料具有高的载荷下挠曲温度,相对于包含 PLA 和至少一种聚酰胺但具有 PLA 基质的组合物来说,该载荷下挠曲温度显著提高。

[0072] 纤维的重量含量有利地为总组合物的 0 ~ 60%,优选 5 ~ 30%。

[0073] 这种纤维尤其可为玻璃纤维、碳纤维、洋麻纤维、竹纤维或者纤维素纤维。

[0074] 在本发明的另一变型中,所述组合物可另外包含矿物填料例如滑石或碳酸钙。

[0075] 可以想到其它无机填料;还可使用纳米填料例如蒙脱土或碳纳米管。

[0076] 纤维或矿物填料的添加可特别地增强根据本发明的复合材料的机械性能例如挠曲模量、拉伸模量以及刚度。

[0077] 在本发明的另一变型中,所述组合物可另外包含选自以下的至少一种添加剂:增塑剂、抗冲改性剂、染料、颜料、增白剂、抗氧化剂、阻燃剂、UV 稳定剂和未官能化的聚烯烃。

[0078] 未官能化的聚烯烃为 α -烯烃或二烯烃的均聚物或共聚物。

[0079] 本发明还涉及制造上述复合材料的方法。

[0080] 根据本发明,该方法包括如下步骤:根据聚合物领域中常规使用的技术,尤其是通过配混,例如用双螺杆挤出机进行配混而将各种聚合物共混的步骤。

[0081] 另外,本发明还涉及这种复合材料在制造制品中的用途,并涉及由这种复合材料制成的制品,特别是压塑、注塑、挤出或热成型制品。

[0082] 由于 PLA 的存在,已经观察到由根据本发明的复合材料生产的制品具有较好的品质,特别是它们具有至少在用肉眼观察时可见的没有缩痕的表面。

[0083] 现在通过下面描述的使用 PA-11 作为聚酰胺的具体示例性实施方式来说明本发明。应明确,这些实施例决不旨在限制本发明的范围。

[0084] 实施例(试验 1 ~ 8)

[0085] 在试验 1 ~ 8 中,制备复合材料的方法是相同的,除了聚合物以及在合适情况下使用的填料(玻璃纤维)的重量比例不同之外。

[0086] 试验 1 ~ 8 中使用的聚乳酸(或 PLA)是由 Natureworks 以标号 2002D 出售的。

[0087] 试验 1 ~ 8 中使用的尼龙-11(或 PA-11)是由 Arkema France 以标号 RILSAN[®] BECNO TL 出售的。

[0088] 试验 3、4、7 和 8 中使用的三元共聚物为由 Arkema France 以标号 LOTADER[®] AX8900 出售的乙烯(67 重量%)/丙烯酸甲酯(25 重量%)/甲基丙烯酸缩水甘油酯(8 重量%)三元共聚物。

[0089] 试验 7 和 8 中使用的玻璃纤维在加工后具有 250 微米的长度。它们由 Asahi 以标号 CS FT 692 出售。

[0090] 在试验 3 ~ 8 中,将颗粒形式的各种聚合物和玻璃纤维(在合适的情况下使用)同时引入到双螺杆挤出机(JSW TEX30)中以将它们共混(生产量:15kg/h,转速 300rpm,温度 210°C)。

[0091] 下表 1 中给出了试验 1 ~ 8 中使用的各聚合物和填料的重量比例。

[0092] 表 1

[0093]

试验	PA-11 (重量份)	PLA (重量份)	三元共聚物 (重量份)	玻璃纤维 (重量份)
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	60	30	10	0
4	20	65	15	0
5	70	30	0	0
6	30	70	0	0
7	18	59	14	9
8	59	18	14	9

[0094] 在从双螺杆挤出机排出后得到的复合材料为颗粒形式。

[0095] 然后在热控制为 40℃ 的温度的模具中, 将由试验 1 ~ 6 的组合物形成的颗粒在 230℃ 的温度下注射成型。在所述模具中保持 30 秒的时间之后, 得到符合 ASTM1 标准所规定的标准的哑铃 (哑铃形样条)。

[0096] 然后对所得哑铃进行各种测试 (这些测试均在室温下进行, 除非另有说明) 以确定如下特性:

[0097] - 沿着哑铃的长度方向测量纵向收缩率。该第一标准可定性地研究所述哑铃的表面外观, 尤其是缩痕的存在, 而不管是否看得见该缩痕: 收缩率越小, 则“缩痕”越不显著;

[0098] - 使用安装有引伸计 (extensometer) 的拉伸试验机分别以 1mm/min 和 50mm/min 测量拉伸模量和断裂伸长率 (根据 ASTM D638)。该第二标准可评价所述哑铃的最终机械性能; 和

[0099] - 对于水解, 将所述哑铃浸在含有去离子水的设置为 80℃ 的密封罐中。该第三标准与前一标准结合可评价所述哑铃的耐水解性, 由此评价其耐久性。

[0100] 在下表 2 中给出得到的测量结果。

[0101] 表 2

[0102]

试验	1	2	3	4	5	6
纵向收缩率 (%)	1.0%	0.26%	0.57%	0.36%	0.62%	0.32%
拉伸模量 (MPa)	1000	2600	1370	1950	1500	2300
断裂伸长率 (%)	280%	8%	260%	72%	260%	150%

水解后的断裂伸长率 (%)	280%	< 1%	260%	< 1%	260%	< 1%
------------------	------	------	------	------	------	------

[0103] 各自由根据本发明的复合材料得到的试验 3 和 5 的哑铃比仅由 PLA 得到的试验 2 的哑铃更具可塑性和更耐水解,同时具有比仅由 PA-11 得到的试验 1 的哑铃更低的纵向收缩率和更高的拉伸模量。

[0104] 另外,分别相对于具有 PLA 基质的试验 4 和 6 的哑铃,具有 PA-11 基质的试验 3 和 5 的哑铃具有显著改善的机械性能和耐久性。

[0105] 因此由根据本发明的复合材料得到的试验 3 和 5 的哑铃结合了形成该哑铃的各聚合物的优点。

[0106] 在热控制为 80℃ 的温度的模具中,将由试验 7 和 8 的组合物形成的颗粒在 210℃ 的温度下注射成型。在所述模具中冷却 40 秒的时间之后,得到符合 ISO 75 标准规定的标准的样条 (bar)。

[0107] 表 3

[0108]

试验	7	8
HDT 0.45MPa	56	171
ISO 75(℃)		
脱模	困难	容易

[0109] 表 3 显示根据本发明的共混物 8 的载荷下挠曲温度 (或根据 ISO 75 标准测量的热变形温度“HDT”) 明显较高。而且还注意到试验 8 更容易脱模。

[0110] 根据本发明的复合材料当然可用于制造制品,例如如上所述的消费品。可非限制性地提及压塑制品、注塑制品、挤出制品或热成型制品的制造。后者可为膜、片材、管等形式。