



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518098 B

(45)授权公告日 2018.10.16

(21)申请号 201480049221.6

(22)申请日 2014.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105518098 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据
61/875,796 2013.09.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/054873 2014.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/038560 EN 2015.03.19

(73)专利权人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 L·B·卡蒂尔

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 乐洪咏 沙永生

(51)Int.Cl.
C09K 3/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2012283364 A1, 2012.11.08, 说明书第
[0007]段, 第[0009]段, 第[0048]段, 第[0105]
段.

US 2012108694 A1, 2012.05.03, 说明书第
[0001]段, 第[0006]段, 第[0008]段, 第[0012]
段, 第[0048]段, 第[0058]段, 第[0069]段, 第
[0238]段.

DEBBY HUSKEN, 等. Hydrophilic Segmented
Block Copolymers Based on Poly(ethylene
oxide) and Monodisperse Amide Segments.
《Journal of Polymer Science: Part A:
Polymer Chemistry》. 2007, 第45卷(第19期), 第
4522-4535页.

审查员 胡新涛

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

抗静电热塑性淀粉掺混物

(57)摘要

本发明涉及热塑性淀粉和亲水的热塑性弹性体的掺混物作为抗静电添加剂的用途。该添加剂改进了聚合物基质的抗静电特性。

1. 一种抗静电聚合物组合物,包含以下项的共混物:
 - a) 聚合物基质,以及
 - b) 构成5-40重量百分比(基于该总聚合物组合物)的抗静电添加剂,该抗静电添加剂由以下项的均匀TPS/TPE掺混物组成:
 - 1) 10至90重量百分比的热塑性淀粉(TPS);
 - 2) 10至90重量百分比的亲水的热塑性弹性体(TPE),该亲水的热塑性弹性体选自下组,该组由以下各项组成:a) 具有聚酯嵌段和聚醚嵌段的嵌段共聚物(COPE),b) 具有聚氨酯嵌段和聚醚或聚酯嵌段的嵌段共聚物(TPU),以及c) 具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的嵌段共聚物(PEBA),其中所述TPE包含至少30重量百分比的聚乙二醇;
 - c) 任选地最高达5重量百分比的其他添加剂。
2. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述TPE包含至少50重量百分比的聚乙二醇。
3. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述亲水的TPE包含50-100重量百分比的TPU和0至50重量百分比的至少一种其他亲水的TPE。
4. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述亲水的TPE包含50-100重量百分比的PEBA和0至50重量百分比的至少一种其他亲水的TPE。
5. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述TPS/TPE掺混物包含从40至70重量百分比的所述TPS、以及从30至60重量百分比的所述TPE。
6. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述TPS/TPE掺混物是以从10至25重量百分比存在。
7. 如权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚合物基质包括热塑性塑料或热固性塑料,该热塑性塑料或热固性塑料选自下组,该组由以下各项组成:聚烯烃、所有密度的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氟聚合物、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、环氧树脂、(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚乳酸、乙烯基芳香族聚合物、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)共聚物、苯乙烯丙烯腈(SAN)共聚物、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段(SBS)共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(S/MMA)、聚醚醚酮、以及聚醚酮酮。
8. 一种包含如权利要求1所述的聚合物共混物组合物的材料,其中所述材料是薄膜、片材、纤维、粉末、粒料、或型材。
9. 如权利要求8所述的材料,其中所述材料是电子器件的模制件、用于电子材料的包装、或用于粉末涂覆的粉末。

抗静电热塑性淀粉掺混物

发明领域

[0001] 本发明涉及热塑性淀粉和亲水的热塑性弹性体的掺混物(alloy)作为抗静电添加剂的用途。该添加剂改进了聚合物基质的抗静电特性。

[0002] 发明背景

[0003] 随着对于可持续性和环境的意识增加,天然聚合物已经是许多研究的焦点。许多研究已经针对形成由可再生生物材料制成的或衍生自可再生生物材料的聚合物材料。

[0004] 淀粉是衍生自植物的丰富的、廉价的、再生的天然聚合物。纯干淀粉的玻璃化转变温度高于其分解温度,并且因此淀粉不软化和流动,使之难以加工。然而,可以用相对低水平(5-50重量百分比、优选地10-40重量百分比、并且最优选地从10至30重量百分比)的增塑剂增塑淀粉以产生热塑性淀粉(TPS),该热塑性淀粉在高温下将流动。有用的增塑剂是能够与淀粉羟基氢键合的那些,如水和多元醇,像丙三醇、乙二醇、甘露醇和山梨糖醇。

[0005] 虽然热塑性淀粉在高温下流动,但它是非常脆的材料,难以加工,并且这些特性在高湿度下是差的。TPS的这些特性可以通过与其他天然的以及合成的聚合物共混显著改进。不幸地,亲水的TPS难以与疏水性聚合物(如聚烯烃和其他石油衍生的聚合物)结合,导致了不连续、多级形态以及差的机械特性。US 2012/0022188描述了TPS与非常低密度聚烯烃的共混物。该共混物具有共连续相形态,并且需要乙烯丙烯酸共聚物作为增容剂。该共混物的薄膜被发现具有优良的抗静电特性。

[0006] 热塑性淀粉与热塑性弹性体的共混物已经导致形成透气薄膜US 2012-0219781、FR 12.56142和FR 12.56143。

[0007] 在大多数塑料表面形成和保持静电荷是已知的。例如,在热塑性薄膜上的静电的存在使得这些薄膜彼此粘贴,使得难以分离它们。在包装薄膜上的静电的存在可以引起粉尘在有待包装的物体上累积并且因此损害它们的用途。静电还可以损害电子电路的微处理器或部件。静电还可以引起易燃材料(例如像,包含戊烷的可膨胀聚苯乙烯珠粒)的燃烧或爆炸。

[0008] 用于聚合物的抗静电剂总体上是添加至这些聚合物中的乙氧基化的胺或磺酸酯类型的离子表面活性剂。然而,结合这些表面活性剂的聚合物的抗静电特性取决于环境湿度并且它们因此不是永久的。这是因为这些表面活性剂具有迁移至这些聚合物的表面并且然后消失的倾向。

[0009] 包含聚酰胺嵌段和亲水的嵌段的共聚物形成了抗静电剂,这些抗静电剂具有不迁移的优点。它们的抗静电特性是永久的并且独立于环境湿度。US 5,338,795、US 5,965,206和US 6,825,270都描述了聚合物基质,通过将包含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物添加至它们的组合物中使得这些聚合物基质抗静电。

[0010] 热塑性弹性体(TPE)单独并且作为添加剂用于电子领域中,因为它们卓越的弹性回弹特性。在这种类型的应用中,这些零件必须能够经受高压和高温两者,以便不冒被损坏、变质或变形的风险,也不使它们的机械特性改变。

[0011] 热塑性弹性体(包括具有聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的嵌段共聚物如来自阿科玛公司

(Arkema)的PEBAX树脂)具有良好的抗静电特性(10^9 的表面电阻率)。US 2012/0108694描述了使用有机盐改进PEBAX的抗静电特性(至 10^7)。然而,盐的使用可能不利于树脂在食品或医疗应用中的使用。

[0012] 所希望的是提供具有改进的抗静电特性的热塑性塑料添加剂。现在已经出人意料地发现热塑性弹性体和TPS的掺混物可以提供与该单独的热塑性弹性体相比10倍更高水平的表面电阻率。此外,与该单独的TPE相比该TPS/TPE掺混物是有成本效益的,并且增加了最终产品的生物基含量。以从5至40重量百分比将该抗静电添加剂添加至聚合物基质中,提供了抗静电增强和机械增强两者。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及聚合物组合物,该聚合物组合物包含以下项的共混物:

[0015] a) 聚合物基质,以及

[0016] b) 构成5-40重量百分比(基于该总聚合物组合物)的以下项的TPS/TPE掺混物:

[0017] 1) 10至90重量百分比的热塑性淀粉(TPS);

[0018] 2) 10至90重量百分比的亲水的热塑性弹性体(TPE);

[0019] c) 任选地最高达5重量百分比的其他添加剂。

[0020] 发明的详细说明

[0021] 本发明涉及热塑性淀粉/热塑性弹性体掺混物,将该掺混物共混至聚合物基质中以提供改进的抗静电特性连同改进的机械(冲击)特性。

[0022] 除非另外指出,在此所有百分比是重量百分比,并且分子量是通过GPC使用适当的标准的重均分子量。

[0023] 将引用的所有文献通过引用结合在此。

[0024] TPS/TPE掺混物:

[0025] 热塑性弹性体聚合物(TPE)应理解是指嵌段共聚物,该嵌段共聚物交替地包含“硬”或“刚性”嵌段或区段(具有相当的热塑性行为)和“软”或“柔性”嵌段或区段(具有相当的弹性体行为)。可以用于根据本发明的掺混物中的热塑性弹性体聚合物可以选自(a)包含聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物(下文中COPE或共聚醚酯)、(b)包含聚氨酯嵌段和聚醚或聚酯嵌段的共聚物(也称为TPU、热塑性聚氨酯的缩写)以及(c)包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物(根据IUPAC也称为PEBA)。

[0026] 亲水的TPE应理解是指以下的TPE,该TPE包含相对于该TPE的重量按重量计至少10%、优选地按重量计至少20%、优选地按重量计至少30%、优选地按重量计至少40%、优选地按重量计至少50%的聚乙二醇(PEG)。

[0027] 关于这些COPE或共聚醚酯,这些是包含聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物。它们是由软的聚醚嵌段(产生自聚醚二醇)和刚性聚酯嵌段(产生自至少一种二羧酸与至少一种扩链短二醇单元的反应)组成的。这些聚酯嵌段和这些聚醚嵌段通过酯键连接,这些酯键产生自该二羧酸的酸官能团与该聚醚二醇的OH官能团的反应。这些聚醚与二酸的连接形成了软的嵌段,而乙二醇或丁二醇与二酸的连接形成了该共聚醚酯的刚性嵌段。该扩链短二醇可选自下组,该组由以下各项组成:新戊二醇、环己烷二甲醇以及具有式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的脂肪族二醇,其中n是具有从2至10的值的整数。

[0028] 有利地,这些二酸是具有从8至14个碳原子的芳香族二羧酸。最高达50mol%的芳

香族二羧酸可以用至少一种其他的具有从8至14个碳原子的芳香族二羧酸代替,和/或最高达20mol%可以用具有从2至14个碳原子的脂肪族二羧酸代替。

[0029] 作为芳香族二羧酸的实例,可以提及对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二羧酸、4,4'-二亚苯基二羧酸、双(对羧基苯基)甲烷、亚乙基双(对苯甲酸)、1,4-四亚甲基双(对羟基苯甲酸)、亚乙基双(对羟基苯甲酸)或1,3-三亚甲基双(对羟基苯甲酸)。

[0030] 作为二醇的实例,可以提及乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,6-六亚甲基二醇、1,3-丙二醇、1,8-八亚甲基二醇、1,10-十亚甲基二醇和1,4-环己烷二甲醇。包含聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物是例如具有衍生自聚醚二醇(如聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚三亚甲基二醇(P03G)或聚四亚甲基二醇(PTMG))的聚醚单元、二羧酸单元(如对苯二甲酸)、以及二醇(乙二醇)或1,4-丁二醇单元的共聚物。此类共聚醚酯被描述于专利EP 402 883和EP 405 227中。这些聚醚酯是热塑性弹性体。它们可以包含增塑剂。

[0031] 关于这些TPU,可以提及聚醚氨基甲酸乙酯,这些聚醚氨基甲酸乙酯产生自是聚醚二醇的软聚醚嵌段和刚性聚氨酯嵌段的缩合,这些聚氨酯嵌段产生自至少一种二异氰酸酯(该二异氰酸酯可以选自芳香族二异氰酸酯(例如:MDI、TDI)和脂肪族二异氰酸酯(例如:HDI或六亚甲基二异氰酸酯))与至少一种短二醇的反应。该扩链短二醇可以选自以上在共聚醚酯的描述中提到的二醇。这些聚氨酯嵌段和这些聚醚嵌段通过键连接,这些键产生自异氰酸酯官能团与该聚醚二醇的OH官能团的反应。

[0032] 还可以提及聚酯氨基甲酸乙酯,这些聚酯氨基甲酸乙酯产生自是聚酯二醇的软聚酯嵌段和刚性聚氨酯嵌段的缩合,这些聚氨酯嵌段产生自至少一种二异氰酸酯与至少一种短二醇的反应。这些聚酯二醇产生自二羧酸(有利地选自具有从2至14个碳原子的脂肪族二羧酸)和二醇的缩合,这些二醇是选自以上在共聚醚酯的描述中提到的二醇的扩链短二醇。它们可以包含增塑剂。

[0033] 关于“PEBA”,或包含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物,它们产生自包含反应性端基的聚酰胺嵌段与包含反应性端基的聚醚嵌段的缩聚,尤其如:

[0034] 1) 包含二胺链端基的聚酰胺嵌段与包含二羧基链端基的聚氧化烯嵌段;

[0035] 2) 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段与包含二胺链端基的聚氧化烯嵌段,其通过被称为聚醚二醇的脂肪族 α, ω -二羟基化的聚氧化烯嵌段的氰乙基化和氢化获得;

[0036] 3) 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段与聚醚二醇,所获得的产物在这种情况下是聚醚酯酰胺。

[0037] 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段例如来源于在限链二羧酸存在下聚酰胺的前体的缩合。包含二胺链端基的聚酰胺嵌段例如来源于在限链二胺存在下聚酰胺的前体的缩合。

[0038] 这些聚酰胺嵌段的数均摩尔质量 M_n 是在400与20 000g/mol之间、优选地在500与10 000g/mol之间。

[0039] 包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物还可以包含随机分布的单元。

[0040] 有利地可以使用三种类型的聚酰胺嵌段。

[0041] 根据第一种类型,这些聚酰胺嵌段来源于二羧酸(特别是具有从4至20个碳原子的那些、优选地具有从6至18个碳原子的那些)与脂肪族或芳香族二胺(特别是具有从2至20个碳原子的那些、优选具有从6至14个碳原子的那些)的缩合。

[0042] 作为二羧酸的实例,可以提及1,4-环己烷二羧酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸和十八烷二羧酸和对苯二甲酸和间苯二甲酸,而且还有二聚的脂肪酸。

[0043] 作为二胺的实例,可以提及四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,10-十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、以下项的异构体:双(4-氨基环己基)甲烷(BACM)、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷(BMACM)、和2,2-双(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷(BMACP)、和二(对-氨基环己基)甲烷(PACM)、和异佛尔酮二胺(IPDA)、2,6-双(氨基甲基)降莰烷(BAMN)和哌嗪(Pip)。

[0044] 以下嵌段有利地存在:PA4.12、PA4.14、PA4.18、PA6.10、PA6.12、PA6.14、PA6.18、PA9.12、PA10.10、PA10.12、PA10.14和PA10.18,该第一个数字表明了该二胺的碳原子数目并且该第二个数字表明了该二羧酸的碳原子数目。

[0045] 根据第二种类型,这些聚酰胺嵌段产生自一种或多种 α, ω -氨基羧酸和/或一种或多种具有从6至12个碳原子的内酰胺在具有从4至12个碳原子的二羧酸或二胺的存在下的缩合。作为内酰胺的实例,可以提及己内酰胺、庚内酰胺和月桂基内酰胺。作为 α, ω -氨基羧酸的实例,可以提及氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一酸以及12-氨基十二酸。

[0046] 有利地,该第二种类型的聚酰胺嵌段具有聚酰胺11、聚酰胺12或聚酰胺6。

[0047] 根据第三种类型,这些聚酰胺嵌段产生自至少一种 α, ω -氨基羧酸(或一种内酰胺)、至少一种二胺以及至少一种二羧酸的缩合。

[0048] 在这种情况下,这些聚酰胺PA嵌段是通过以下项的缩聚制备的:

[0049] -一种或多种具有X个碳原子的直链脂肪族或芳香族二胺;

[0050] -一种或多种具有Y个碳原子的二羧酸;和

[0051] -一种或多种共聚单体{Z},该共聚单体选自具有Z个碳原子的内酰胺和 α, ω -氨基羧酸以及至少一种具有X1个碳原子的二胺和至少一种具有Y1个碳原子的二羧酸的等摩尔混合物,(X1、Y1)不同于(X、Y),

[0052] -将所述一种或多种共聚单体{Z}以相对于这些结合的聚酰胺前体单体最高达50%、优选地最高达20%并且更有利地还最高达10%的范围的重量比引入;

[0053] -在选自二羧酸的限链剂存在下。

[0054] 有利地使用具有Y个碳原子的二羧酸作为限链剂,以相对于该一种或多种二胺的化学计量过量引入该二羧酸。

[0055] 根据此第三种类型的替代形式,这些聚酰胺嵌段产生自具有从6至12个碳原子的至少两种 α, ω -氨基羧酸或至少两种内酰胺或者不具有相同碳原子数的内酰胺与氨基羧酸在限链剂的任选存在下的缩合。作为脂肪族 α, ω -氨基羧酸的实例,可以提及氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一酸以及12-氨基-十二酸。作为内酰胺的实例,可以提及己内酰胺、庚内酰胺和月桂基内酰胺。作为脂肪族二胺的实例,可以提及六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺和三甲基六亚甲基二胺。作为脂环族二酸的实例,可以提及1,4-环己烷二羧酸。作为脂肪族二酸的实例,可以提及丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸以及十二烷二羧酸、二聚的脂肪酸(这些二聚的脂肪酸优选具有至少98%的二聚物含量;优选地,它们是氢化的;它们是在Pripol[®]商品名下由利凯玛公司(Uniqema)或在Empol[®]商品名下由汉高公司(Henkel)出售)以及聚氧化烯- α, ω -二酸。作为芳香族二酸的实例,可以提及对苯二甲酸(T)和间苯

二甲酸(I)。作为脂环族二胺的实例,可以提及以下项的异构体:双(4-氨基环己基)甲烷(BACM)、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷(BMACM)、和2,2-双(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷(BMACP)、和二(对-氨基环己基)甲烷(PACM)。其他常用的二胺可以是异佛尔酮二胺(IPDA)、2,6-双(氨基)降莰烷(BAMN)和哌嗪。

[0056] 作为该第三种类型的聚酰胺嵌段的实例,可以提及以下项:

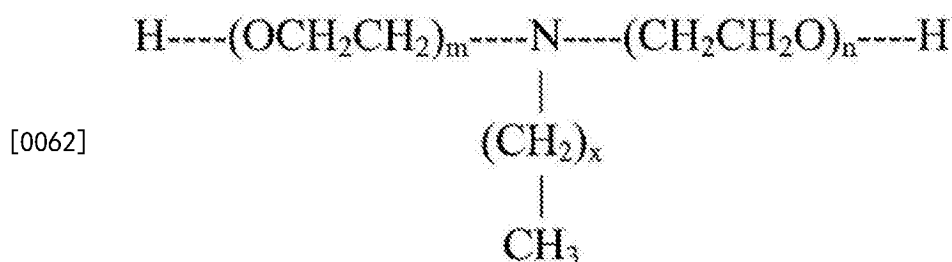
[0057] -6.6/6,其中6.6表示与己二酸缩合的六亚甲基二胺单元并且6表示产生自己内酰胺的缩合的单元。

[0058] -6.6/6.10/11/12,其中6.6表示与己二酸缩合的六亚甲基二胺,6.10表示与癸二酸缩合的六亚甲基二胺,11表示产生自氨基十一酸的缩合的单元并且12表示产生自月桂基内酰胺的缩合的单元。

[0059] 优选地,该聚合物包含按重量计从1%至80%的聚醚嵌段以及按重量计从20%至99%的聚酰胺嵌段,优选按重量计从4%至80%的聚醚嵌段以及按重量计从20%至96%的聚酰胺嵌段,并且更优选按重量计从30%至60%的聚醚嵌段和按重量计从40%至70%的聚酰胺嵌段。这些聚醚嵌段的质量Mn是在100与6000g/mol之间并且优选地在200与3000g/mol之间。

[0060] 这些聚醚嵌段由氧化烯单元组成。这些单元可以例如是环氧乙烷单元、环氧丙烷单元或四氢呋喃单元(这导致聚丁二醇序列)。因此使用了PEG(聚乙二醇)嵌段,也就是说由环氧乙烷单元组成的那些,PPG(聚丙二醇)嵌段,也就是说由环氧丙烷单元组成的那些,PO3G(聚三亚甲基二醇)嵌段,也就是说由聚三亚甲基醚二醇单元组成的那些(具有聚三亚甲基醚嵌段的此类共聚物在文件US 6 590 065中进行了描述),以及PTMG嵌段,也就是说由四亚甲基二醇单元组成的那些(还被称为聚四氢呋喃嵌段)。这些PEBA共聚物在它们的链中可以包含若干类型的聚醚,这些共聚醚可能是嵌段或无规的共聚醚。该PEBA共聚物对于水蒸汽的渗透性随着聚醚嵌段的量增加并且随着这些嵌段的性质而变化。优选的是使用使得可能获得表现出良好渗透性的PEBA的聚乙二醇聚醚嵌段。

[0061] 这些聚醚嵌段还可以由乙氧基化的伯胺组成。作为乙氧基化的伯胺的实例,可以提及具有以下式的产品:



[0063] 其中m和n是在1与20之间并且x是在8与18之间。这些产品是在Noramox®商品名下从CECA和在Genamin®商品名下从科莱恩公司(Clariant)可商购的。

[0064] 这些软的聚醚嵌段可以包括含有NH₂链端基的聚氧化烯嵌段,此类嵌段可能通过脂肪族α, ω-二羟基化的聚氧化烯嵌段(被称为聚醚二醇)的氰基乙酰化获得。更具体地,可以使用Jeffamines(例如,Jeffamine®D400、D2000、ED 2003或XTJ 542,来自亨斯迈公司(Huntsman)的商业产品,还在专利JP 2004346274、JP 2004352794和EP 1 482 011的文件中进行了描述)。

[0065] 这些聚醚二醇嵌段或者原样使用并且与含有羧基端基的聚酰胺嵌段共聚缩合或者它们被胺化以便被转化为聚醚二胺并且与含有羧基端基的聚酰胺嵌段缩合。用于具有在这些PA嵌段与这些PE嵌段之间的酯键的PEBA共聚物的两阶段制备的一般方法是已知的并且例如描述于法国专利FR 2 846 332中。用于具有在这些PA嵌段与这些PE嵌段之间的酰胺键的本发明的PEBA共聚物的制备的一般方法是已知的并且例如描述于欧洲专利EP 1 482 011中。聚醚嵌段还可以与聚酰胺前体和限链二酸混合以便制备具有随机分布的单元的包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物(一阶段工艺)。

[0066] 当然,在本发明的说明书中的名称PEBA同样很好地涉及由阿科玛公司出售的PEBAX®产品,由Evonik®出售的Vestamid®产品,由EMS出售的Grilamid®产品,由DSM出售的Kellaflex®产品或者来自其他供应商的任何其他PEBA。

[0067] 有利地,这些PEBA共聚物具有PA6、PA11、PA12、PA6.12、PA6.6/6、PA10.10和/或PA6.14的PA嵌段,优选PA11和/或PA12嵌段;和PTMG、PPG和/或PO3G的PE嵌段。基于主要由PEG组成的PE嵌段的PEBA有待归类于亲水的PEBA的范围内。基于主要由PTMG组成的PE嵌段的PEBA有待归类于疏水性PEBA的范围内。

[0068] 有利地,在根据本发明的组合物中使用的所述PEBA至少部分地是从生物来源的起始材料中获得的。可再生来源的起始材料或生物来源的起始材料应理解为是指包括生物来源的碳或可再生来源的碳的物质。确切地,不同于产生自化石材料的物质,由可再生起始材料组成的物质包含 ^{14}C 。“可再生来源的碳含量”或“生物来源的碳含量”通过应用标准ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) 和ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04) 确定。通过举例,基于聚酰胺11的PEBA至少部分地来源于生物来源的起始材料并且展现出至少1%的生物来源碳的含量,这对应于至少 1.2×10^{-14} 的 $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ 同位素比。优选地,根据本发明的PEBA包括相对于碳的总重量按重量计至少50%的生物来源的碳,这对应于至少 0.6×10^{-12} 的 $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ 同位素比。在产生自可再生来源的起始材料、包含PA11嵌段和PE嵌段(包括PO3G、PTMG和/或PPG)的PEBA的情况下,这个含量是更有利地更高的,特别地最高达100%,这对应于 1.2×10^{-12} 的 $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ 同位素比。

[0069] 根据本发明的有利的实施例,该亲水的TPE包含:

[0070] -从1%至100%、优选从50%至100%的包含聚氨酯嵌段和PEG嵌段的共聚物(TPU),以及

[0071] -从99%至0%、优选从50%至0%的至少一种其他亲水的TPE,这些其他亲水的TPE选自包含聚酰胺嵌段和PEG嵌段的共聚物(PEBA)、包含聚酯嵌段和PEG嵌段的共聚物(COPE)以及它们的共混物,

[0072] 相对于该亲水的TPE的重量。

[0073] 根据有利的实施例,在本发明中所使用的掺混物包含这些TPE中的至少一种,任选地与至少一种官能化的聚烯烃共混。根据具体的实施例,根据本发明的掺混物以及随后的薄膜附加地包含官能化的聚烯烃,也就是说,包含通过选自下组的单体接枝的聚烯烃,该组由以下各项组成:不饱和羧酸、不饱和羧酸酐、乙烯基单体、丙烯酸单体以及这些的混合物。优选地,该(官能化的)聚烯烃选自下组,该组由以下各项组成:乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐共聚物和乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,这些共聚物是如以上描述的接枝/官能化的。有利地,所使用的官能化的聚烯烃选自在专利申请FR

2959939 A1中所描述且要求的那些。

[0074] 热塑性淀粉(下文中被称为“TPS”),应理解为是指在少量的水存在下通过增塑转化成可加工材料的天然淀粉。该增塑的淀粉(被称为“热塑性淀粉”)特别是用非挥发性增塑剂如丙三醇获得的。这种材料具有许多优点,如其成本、其可生物降解的性质和其来源(产生自丰富的可再生资源)。它可以用塑料技术的常规装置进行加工。增塑的淀粉与常规的热塑性塑料相比不幸地具有一些显著的限制,如其对水的高敏感性,有限的机械特性和粘合特性,和在其加工之后、在其特性稳定之前的非常冗长的老化(回生或致密化的现象)。其以根据本发明的掺混物的形式的使用使得可能借助淀粉与其他化合物的配制并且使用根据本发明的方法克服了这些缺点。根据优选的实施例,在该使用的掺混物中的热塑性淀粉的百分比代表该掺混物的重量的从10%至90%、优选该掺混物的重量的从30%至80%、更优选从40%至70%并且更优选从50%至70%。

[0075] 可以在本发明中使用任何类型的淀粉。它可以是玉米、马铃薯、小麦、木薯或豌豆淀粉。该淀粉可以通过接枝化学基团进行改性。它可以以以下的不同形式使用:

[0076] -天然的(未改性的)淀粉:这些淀粉颗粒是两种成分聚合物(直链淀粉和支链淀粉)的半晶质组织的位点。直链淀粉的聚合度和比例根据淀粉的植物来源而变化。

[0077] -糊化的淀粉:在80℃附近在水性介质中加热期间,该淀粉水合并膨胀。该直链淀粉的一部分并且然后该支链淀粉的一部分进入溶液(浆化)。然后该悬浮液变粘并且该淀粉变得更容易水解。

[0078] -凝胶化的淀粉-回生的淀粉:当该水溶液的温度降低时,该体系变得凝胶化并且然后重组成半晶质结构(回生)。这些重组的分子是由直链淀粉、支链淀粉以及混合的直链淀粉/支链淀粉晶体形成的。

[0079] -解构的淀粉(destructured starch),在这种形式中这些直链淀粉和支链淀粉聚合物被分散。

[0080] 除了使用淀粉之外,该淀粉是天然材料,使用由至少部分地生物来源的聚酰胺和/或聚醚嵌段制备的PEBA聚合物使得可能进一步增加天然材料在根据本发明的薄膜中的量。

[0081] 本发明的热塑性淀粉还包括已经用官能团改性的热塑性淀粉。

[0082] 根据本发明的掺混物可以通过任何方法(如熔融配混、挤出,压实或甚至轧研磨(roll mill))制备,该方法使得可能获得紧密或均匀的共混物,该共混物包含根据本发明的热塑性淀粉和所述至少一种亲水的TPE、以及任选地(a)一种或多种添加剂和/或(a)一种或多种相容性试剂。

[0083] 更具体地,根据本发明的掺混物是通过在“直接”工艺中熔融共混所有成分(淀粉、增塑剂、水、TPE和任选的一种或多种增容剂和一种或多种添加剂)制备的。还可能的是根据两阶段方法制备该掺混物,该第一阶段在于制备该淀粉、增塑剂和水的浓缩的共混物,以便形成TPS基质,并且然后第二阶段在于通过与该TPE基质共混稀释该TPS。

[0084] 有利地使用热塑性塑料工业的用于共混和捏合的正常装置,如挤出机、双螺杆类型的挤出机,特别是自清洁式啮合同向旋转双螺杆挤出机,以及捏合机,例如Buss品牌的往复式捏合机或密炼机。在这种方法中,可以将这些成分或者干共混并且引入至进料斗中或另外可以将该亲水的TPE经由侧进料引入至该TPS中或至预熔融的淀粉+增塑剂+水共混物中。

[0085] 推荐的是本发明的这些掺混物的制备(配混)和其加工是在就温度和剪切速率而言最温和可能的条件下进行的。

[0086] 在一个优选的实施例中,该TPS和TPE掺混物具有共连续的形态。

[0087] 该TPS/TPE掺混物优选以流的形式被挤出,该流被切割成粒料,用于进一步加工。

[0088] TPS/TPE和聚合物的共混物:

[0089] 将本发明的TPS/TPE掺混物作为添加剂以该最终聚合物共混物组合物的5至40重量百分比、优选以5至30重量百分比、并且更优选以10至25重量百分比共混至聚合物基质中。

[0090] 该聚合物基质可以是热塑性塑料或热固性塑料。有用的基质聚合物包括,但不限于:聚烯烃,包括所有密度的聚乙烯、聚丙烯、和聚丁烯;聚碳酸酯;聚氯乙烯、和聚偏二氯乙烯;氟聚合物如聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、以及它们的共聚物;环氧树脂;(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物;聚酯,如聚对苯二甲酸乙二酯以及聚对苯二甲酸丁二酯;聚乳酸;乙烯基芳香族聚合物,如聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)共聚物、苯乙烯丙烯腈(SAN)共聚物、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段(SBS)共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物诸如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(S/MMA);聚醚醚酮、聚醚酮酮;以及它们的混合物。

[0091] 因为淀粉在240℃附近将开始黄化,并且在260℃附近分解,该聚合物基质应该具有低于260℃的熔点或T_g,以允许该共混物的熔融加工。该260℃加工温度将用于有色产物,其中黄化将不被注意到(深色)。在一个实施例中,加工温度的优选的上限是220℃,用于白色产品。

[0092] 该共混物还可以包含典型地用于聚合物材料中的添加剂,以0.01%至5%的水平。可以将这些添加剂添加至该TPS/TFE掺混物中、或至该TPS/TFE和塑料基质共混物中。典型的添加剂包括,但不限于:填充剂(碳酸钙、滑石、粘土)、二氧化钛、颜料和加工助剂

[0093] 具有该基质聚合物和该TPS/TFE掺混物的聚合物共混物是通过在本领域中已知的典型的共混和成形方法,如挤出、吹塑模制、注塑模制和其他类似的熔体成形步骤形成的。在一个实施例中,该TPS/TFE掺混物和塑料基质聚合物被首先干共混,然后被混合到熔体中,以提供这些组分的更好的分散。

[0094] 在另一个实施例中,可以将具有该基质聚合物的该TPS/TFE共混物挤出并且造粒,然后进一步熔融加工成最终的物体。

[0095] 在一个实施例中,该最终形成的产物呈现出共连续的形态。

[0096] 用途

[0097] 可以将本发明的抗静电共混物成形为薄膜、片材、纤维、和型材。该抗静电聚合物共混物尤其对于用于电子工业中的注塑模制的零件是有用的,这些零件将受益于抗静电材料。该抗静电共混物是用于零件的喷雾粉末涂覆的优选的材料,因为与没有抗静电特性的粉末(产生宽的喷雾流)相比这些抗静电特性产生更直的喷雾流。宽的喷雾流导致浪费的粉末,该浪费的粉末没有到达有待涂覆的零件并且熔融加工成涂层。用于电子零件的包装,如

其上放置电子部件的托盘,和半透明的包装薄膜也受益于由本发明的抗静电共混物制成。

[0098] 本发明的抗静电薄膜可以是多层结构的一部分。在一个实施例中,将该抗静电层的薄层附接到聚烯烃层的一侧或两侧以形成多层薄膜。该抗静电薄膜的一层或多层薄层可以是相同或不同的,并且各自是在从5至100微米厚度、并且优选地从10至30微米厚度的范围内。

[0099] 实例

[0100] -TPS (热塑性淀粉) 是从特诺尔爱佩斯公司 (Teknor Apex) 获得的。

[0101] -获得了若干不同的PEBAX[®]聚醚-嵌段-聚酰胺树脂(从阿科玛公司可获得的),并且将其模制成基板。(样品A、B、和C)。

[0102] -TPS与PEBAX树脂、TPS与聚乙烯(PE)、以及TPS与聚乳酸(PLA)的共混物是通过以50/50重量比熔融共混制成的,并且成形为基板。所有的基板是通过注塑模制制成的。

[0103] 测量了每个基板的固有表面电阻并且将其示出于表1中。

[0104] 表1

[0105] 固有表面电阻

[0106]

样品	A(对比)	B(对比)	C(对比)	D	E	F	G	H(对比)	I(对比)
产品	PEBAX [®] MH1657	PEBAX [®] MV1074	PEBAX [®] 30R51	PEBAX [®] MH1657/TPS	PEBAX [®] MV1074/TPS	PEBAX [®] 30R51/TPS	PEBAX [®] 2533/TPS	PE/ TPS	PLA/ TPS
比率 (重量 %)	100	100	100	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
表面 电阻 (欧姆; 对数分 度)	9	9.1	9	7.5	7.6	7.8	8.5	9.2	11.5
注释	PA6基 亲水的	PA12基 亲水的	PA11基 亲水的				PA12基, 疏水的		

[0107] 使用注塑模制机器将PEBAX[®]树脂和TPS/树脂共混物的若干样品熔融共混至聚丙烯(PP)或丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)中以制成基板。对于该PP基质该注塑模制机器是在220℃-240℃下运行,并且对于该ABS基质在180℃-200℃下运行。模具温度是在40℃下。测量了表面电阻并且将其报道于表2中。

[0108] 表2

[0109] 在ABS和PP均聚物中的抗静电添加剂

[0110]

组合物	表面电阻 (欧姆; 对数分度)
ABS (对比)	14
ABS + 20% PEBAX [®] MH1657 (对比)	10.3
ABS + 20% (PEBAX [®] MH1657/TPS, 处于 50/50%)	10.2
ABS + 20% PEBAX [®] 30R51 (对比)	10.3
ABS + 20% (PEBAX [®] 30R51/TPS, 处于 50/50%)	10.4
PP	14
PP + 20% PEBAX [®] MV1074 (对比)	11.3
PP + 20% (PEBAX [®] MV1074/TPS, 处于 50/50%)	10.3
PP + 20% PEBAX [®] 30R51 (对比)	11.4
PP + 20% (PEBAX [®] 30R51/TPS, 处于 50/50%)	10.2

[0111] 如从这些数据可以看出, 这些 TPS/PEBAX[®] 掺混物的固有抗静电性能高于单独的 PEBAX[®] 树脂 (低约 10 至 15 倍 - 表明了更好的抗静电性能)。应当注意, TPS 本身是太脆的, 并且因此纯 TPS 的抗静电特性不能获得。

[0112] 可以将 TPS 与 TPE (如 PEBAX[®] 树脂) 的共混物共混在不同的热塑性聚合物基质中以提供抗静电特性, 这些抗静电特性是良好的或者比单独的 TPE 更好。因此 TPS 可以用于降低成本和增加抗静电特性两者。这些 PEBAX[®] 树脂/TPS 掺混物作为热塑性基质中的抗静电添加剂的抗静电性能将取决于在加工时发展的形态以及这些材料的粘弹性特性。