



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 001 461 T2 2007.02.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 622 962 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 001 461.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/015067**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 752 163.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/101642**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.05.2004**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **25.11.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.02.2006**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.02.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 67/04 (2006.01)**

**C08L 59/04 (2006.01)**

**C08G 63/08 (2006.01)**

**C08G 4/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**470083 P 13.05.2003 US**

**471023 P 16.05.2003 US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**FLEXMAN, A., Edmund, Wilmington, DE 19810, US**

(54) Bezeichnung: **VERSTÄRKTE POLYOXYMETHYLEN-POLYMILCHSÄURE ZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine schlagzähgemachte Zusammensetzung aus Polyoxymethylen und Poly(milchsäure). Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung thermoplastische Zusammensetzungen, die Polyoxymethylen und Poly(milchsäure) aufweisen, die mit einem schlagzähmachenden Zusatzstoff aus statistischem Ethylen-Copolymer, das Glycidylgruppen aufweist, schlagzähgemacht worden sind. Die Zusammensetzungen können ferner ein oder mehrere Ethylen/Acrylat-Polymere, Ionomere und/oder Propfkatalysatoren aufweisen.

## TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Poly(milchsäure) (d. h. PLA) kann biologisch aus anderen natürlich vorkommenden Quellen als Petroleum abgeleitet werden und ist biologisch abbaubar. Jedoch können physikalische Beschränkungen, wie zum Beispiel Sprödigkeit und langsame Kristallisation, ein leichtes Spritzgießen von PLA zu Gegenständen, die einen akzeptierbaren Zähigkeitsgrad aufweisen, ohne Verwendung von Modifikatoren für viele Anwendungen verhindern.

**[0003]** Hersteller und Kunden, die PLA zur Herstellung verschiedener Gegenstände verwenden, sind an einer verbesserten Zähigkeit und verbesserter Verarbeitbarkeit beim Spritzgießen und an verbesserten Zykluszeiten für Gegenstände interessiert, die aus diesem Material hergestellt werden.

**[0004]** Polyoxymethylen (POM oder Polyacetal) ist ein Polymer, dessen physikalische Eigenschaften eine hervorragende Tribologie, Härte, mäßige Zähigkeit und schnelle Kristallisationsfähigkeit einschließen. POM war eines der letzten bedeutenden technischen Polymere, die in hohem Grade schlagzähgemacht wurden, da nur wenige von den verfügbaren kautschukartigen Materialien ausreichend kompatibel sind, um in der Schmelze zu ausreichend kleinen Teilchen zu dispergieren, die dann im festen Zustand ausreichend anhaften, um eine Kraftübertragung quer über die Grenzfläche der Kautschukmatrix zuzulassen und ihre Schlagzähigkeit zu verbessern.

**[0005]** Die nachstehende Offenbarung kann für verschiedene Aspekte der vorliegenden Erfindung relevant sein und läßt sich wie folgt kurz zusammenfassen:  
WO 03/014 424 offenbart Gemische von Poly(milchsäure) mit Polyacetalharz, das schlagzähmachende Zusatzstoffe enthalten kann. Wünschenswert sind jedoch Zusammensetzungen mit weiter verbesserter Zähigkeit.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Kurz gesagt, und gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung, wird eine Harzzusammensetzung bereitgestellt, die aufweist:

- (i) etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Poly(milchsäure),
- (ii) etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Polyoxymethylen, und
- (iii) etwa 3 bis etwa 40 Gew.-% eines schlagzähmachenden Zusatzstoffs, der einen schlagzähmachenden Ethylen-Copolymer-Zusatzstoff aufweist, der aus der Copolymerisation der folgenden Komponenten abgeleitet ist:
  - (a) etwa 20 bis etwa 95 Gew.-% Ethylen;
  - (b) etwa 3 bis etwa 70 Gew.-% eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen steht; und
  - (c) etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ , wobei  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^4$  für Glycidyl steht,

wobei die Anteile in Gewichtsprozent der Poly(milchsäure), des Polyoxymethylens und des schlagzähmachenden Zusatzstoffs auf das Gesamtgewicht der Poly(milchsäure), des Polyoxymethylens und des schlagzähmachenden Zusatzstoffs bezogen sind.

**[0007]** Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden ein Formteil, ein Strangpreßling, eine Tafel oder ein warm geformter Gegenstand bereitgestellt, welche die Zusammensetzung gemäß dem vorstehenden Abschnitt aufweisen.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung ist eine schlagzähgemachte thermoplastische Harzzusammensetzung, die etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Polyoxymethylen (POM), etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Poly(milchsäure) und etwa 3 bis etwa 40 Gew.-% eines schlagzähmachenden Zusatzstoffs aufweist, wobei die Anteile in Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind. Der schlagzähmachende Zusatzstoff weist einen schlagzähmachenden Zusatzstoff aus einem statistischen Ethylen-Copolymer oder andere schlagzähmachende Zusatzstoffe auf.

**[0009]** Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Polyoxymethylen (POM oder Polyacetal) kann aus einem oder mehreren Homopolymeren, Copolymeren oder einem Gemisch daraus bestehen. Homopolymere werden durch Polymerisation von Formaldehyd oder Formaldehyd-Äquivalenten hergestellt, wie z. B. cyclischen Oligomeren von Formaldehyd. Copolymere können ein oder mehrere Comonomere enthalten, die im allgemeinen zur Herstellung von Polyoxymethylen-Zusammensetzungen verwendet werden. Gewöhnlich verwendete Comonomere sind unter anderem Acetale und cyclische Ether, die dazu führen, daß Ethernheiten in die Polymerkette mit 2-12 aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen eingebaut werden. Bei der Auswahl eines Copolymers ist die Menge des Comonomers nicht größer als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht größer als etwa 15 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt etwa gleich 2 Gew.-%. Bevorzugte Comonomere sind 1,3-Dioxolan, Ethylenoxid und Butylenoxid, wobei 1,3-Dioxolan stärker bevorzugt wird, und bevorzugte Polyoxymethylen-Copolymere sind Copolymere, in denen die Menge des Comonomers etwa 2 Gew.-% beträgt. Außerdem wird bevorzugt, daß die Homo- und Copolymere sind: 1) Homopolymere, deren endständige Hydroxylgruppen durch eine chemische Reaktion zur Bildung von Ester- oder Ethergruppen abgeschlossen werden; oder 2) Copolymere, die nicht vollständig mit Endgruppen abgeschlossen sind, sondern einige von der Comonomer-Einheit ausgehende freie Hydroxylgruppenenden aufweisen oder mit Ethergruppen abgeschlossen sind. Bevorzugte Endgruppen für Homopolymere sind Acetat- oder Methoxygruppen, und bevorzugte Endgruppen für Copolymere sind Hydroxyl- und Methoxygruppen.

**[0010]** Die in den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyoxymethylene können verzweigt oder linear sein und weisen im allgemeinen ein zahlengemittelttes Molekulargewicht im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise von 20000-90000 und stärker bevorzugt von 25000-70000 auf. Das Molekulargewicht kann durch Gelpermeationschromatographie in m-Cresol bei 160°C unter Verwendung einer bimodalen DuPont PSM-Säulenausrüstung mit einer Nennporengröße von 60 und 1000 Å bequem gemessen werden. Das Molekulargewicht kann auch durch Bestimmung des Schmelzflusses unter Anwendung von ASTM D1238 oder ISO 1133 gemessen werden. Der Schmelzfluss liegt im Bereich von 0,1 bis 100 g/min, vorzugsweise von 0,5 bis 60 g/min, oder stärker bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 40 g/min für Spritzgießzwecke. Andere Strukturen und Prozesse, wie Filme, Fasern und Blasformen, können andere Schmelzviskositätsbereiche bevorzugen. Das POM ist vorzugsweise in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-% vorhanden, stärker bevorzugt in einem Anteil von etwa 3 bis etwa 97 Gew.-%, oder noch stärker bevorzugt in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von POM und PLA.

**[0011]** Der Begriff "Poly(milchsäure)" ("PLA"), wie er bei der vorliegenden Erfindung gebraucht wird, bezieht sich auf Poly(milchsäure)-Homopolymere und -Copolymere, die mindestens 50 Mol-% Wiederholungs- bzw. Struktureinheiten enthalten, die von Milchsäure oder ihren Derivaten und Gemischen daraus mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 3000-1000000, vorzugsweise von 10000-700000, oder stärker bevorzugt von 20000-600000, abgeleitet sind. Vorzugsweise enthält die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Poly(milchsäure) mindestens 70 Mol-% Struktureinheiten, die von Milchsäure oder ihren Derivaten abgeleitet (z. B. daraus hergestellt) sind. Die Poly(milchsäure)-Homopolymere und -Copolymere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können von d-Milchsäure, l-Milchsäure oder einem Gemisch daraus abgeleitet sein. Ein Gemisch von zwei oder mehr Poly(milchsäure)-Polymeren kann verwendet werden. Poly(milchsäure) wird typischerweise durch die katalysierte Ringöffnungspolymerisation des dimeren cyclischen Esters von Milchsäure hergestellt, der als "Lactid" bezeichnet wird. Infolgedessen wird Poly(milchsäure) auch als "Polylactid" bezeichnet. Poly(milchsäure) kann auch durch lebende Organismen erzeugt werden, wie z. B. durch Bakterien, oder aus Pflanzenmaterial isoliert werden, zu dem Mais, Süßkartoffeln und dergleichen gehören. Poly(milchsäure), das durch derartige lebende Organismen erzeugt wird, kann höhere Molekulargewichte als die synthetischen Poly(milchsäure)n aufweisen.

**[0012]** Copolymere von Milchsäure werden typischerweise durch katalysierte Copolymerisation von Lactid oder einem anderem Milchsäurederivat mit einem oder mehreren cyclischen Estern und/oder dimeren cyclischen Estern hergestellt. Typische Comonomere sind Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), der dimere cyclische Ester von Glycolsäure;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -propiolacton, der cyclische Ester von 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäu-

re;  $\beta$ -Butyrolacton, der cyclische Ester von 3-Hydroxybuttersäure,  $\delta$ -Valerolacton, der cyclische Ester von 5-Hydroxypentansäure,  $\epsilon$ -Caprolacton, der cyclische Ester von 6-Hydroxyhexansäure, und das Lacton ihrer methylsubstituierten Derivate, wie zum Beispiel 2-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 3-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 4-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 3,3,5-Trimethyl-6-hydroxyhexansäure usw., der cyclische Ester von 12-Hydroxydodecansäure, und 2-p-Dioxanon, der cyclische Ester von 2-(2-Hydroxyethyl)-glycolsäure. Aliphatische und aromatische zweiwertige Säuren und Diol-Monomere, wie z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure, und Ethylenglycol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol können gleichfalls verwendet werden. Copolymere können auch durch lebende Organismen erzeugt oder aus Pflanzenmaterial isoliert werden, wie oben beschrieben. Die PLA weist vorzugsweise etwa 1 bis etwa 99 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 3 bis 97 Gew.-%, oder noch stärker bevorzugt etwa 5 bis etwa 95 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf, bezogen auf die Gesamtmenge von POM und PLA.

**[0013]** Der Begriff "schlagzähmachender Ethylencopolymer-Zusatzstoff", wie er hier gebraucht wird, bezieht sich auf ein Polymer, das aus Ethylen und mindestens zwei weiteren Monomeren abgeleitet (z. B. daraus hergestellt) ist.

**[0014]** Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete schlagzähmachende Ethylencopolymer-Zusatzstoff ist mindestens ein statistisches Polymer, das durch Polymerisation der Monomere (a) Ethylen; (b) eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen steht, wie z. B. Methyl, Ethyl oder Butyl; und (c) eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$  hergestellt wird, wobei  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, und  $\text{R}^4$  für Glycidyl steht. Bevorzugte Monomere (b) sind Butylacrylate. Es können eine oder mehrere der Verbindungen n-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, iso-Butylacrylat und sec-Butylacrylat verwendet werden. Ein bevorzugter schlagzähmachender Ethylencopolymer-Zusatzstoff ist von Ethylen, Butylacrylat und Glycidylmethacrylat abgeleitet und wird gewöhnlich als E/BA/GMA bezeichnet. Von dem Monomer (a) abgeleitete Struktureinheiten umfassen etwa 20 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 90 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 40 bis etwa 90 Gew.-%, am stärksten bevorzugt etwa 50 bis etwa 80 Gew.-% des Gesamtgewichts des schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffs. Struktureinheiten, die von dem Monomer (b) abgeleitet sind, umfassen vorzugsweise etwa 3 bis etwa 70 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 3 bis etwa 40 Gew.-%, noch stärker bevorzugt etwa 15 bis etwa 35 Gew.-%, oder noch stärker bevorzugt etwa 20 bis etwa 35 Gew.-% des Gesamtgewichts des schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffs. Struktureinheiten, die von dem Monomer (c) abgeleitet sind, umfassen vorzugsweise etwa 0.5 bis etwa 25 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 2 bis etwa 20 Gew.-%, oder noch stärker bevorzugt etwa 3 bis etwa 17 Gew.-% des Gesamtgewichts des schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffs.

**[0015]** Der aus den obigen Monomeren (a)-(c) abgeleitete schlagzähmachende Ethylencopolymer-Zusatzstoff kann außerdem von (d) Kohlenmonoxid-Monomeren (CO-Monomeren) abgeleitet sein. Falls vorhanden, umfassen von Kohlenmonoxid abgeleitete Struktureinheiten vorzugsweise etwa 20 Gew.-%, oder stärker bevorzugt etwa 3 bis etwa 15 Gew.-% des Gesamtgewichts des schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffs.

**[0016]** Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffe sind statistische Copolymere, die durch direkte Polymerisation der vorstehenden Monomere in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei etwa 100 bis etwa 270°C, und stärker bevorzugt bei etwa 130 bis 230°C, und bei erhöhten Drücken, vorzugsweise bei mindestens 70 MPa, und stärker bevorzugt bei etwa 140 bis etwa 350 MPa, hergestellt werden können. Die schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffe können auch durch Anwendung eines Röhrenverfahrens, eines Autoklaven oder einer Kombination daraus oder anderer geeigneter Prozesse hergestellt werden. Die schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffe können aufgrund unvollständiger Mischung während der Polymerisation oder veränderlicher Monomerkonzentrationen im Verlauf der Polymerisation in der Zusammensetzung der Struktureinheiten unter Umständen nicht völlig einheitlich über die gesamte Polymerkette sein. Die schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoffe werden nach der Polymerisation nicht gepfropft oder auf andere Weise modifiziert.

**[0017]** Der Anteil des schlagzähmachenden Zusatzstoffs beträgt vorzugsweise etwa 3 bis etwa 40 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 4 bis etwa 30 Gew.-%, noch stärker bevorzugt etwa 8 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyoxymethylen, Poly(milchsäure) und schlagzähmachendem Zusatzstoff.

**[0018]** Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete schlagzähmachende Zusatzstoff kann ferner ein oder

mehrere Copolymere von Ethylen und einem Acrylatester aufweisen, wie z. B. Ethylacrylat oder Butylacrylat, oder einen Vinylester, wie z. B. Vinylacetat. Wenn die Copolymere von Ethylen und einem Acrylatester oder Vinylacetat verwendet werden, sind sie vorzugsweise in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des schlagzähmachenden Zusatzstoffs.

**[0019]** Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete schlagzähmachende Zusatzstoff kann ferner mindestens ein wahlfreies schlagzähmachendes Ionomer aufweisen. Mit "Ionomer" ist ein carboxylgruppenhaltiges Polymer gemeint, das mit zweiwertigen Metallionen neutralisiert oder teilweise neutralisiert worden ist, wie z. B. mit Zink, Mangan, Magnesium, Cadmium, Zinn (II), Cobalt (II), Antimon (II) und dergleichen. Beispiele von Ionomeren werden in US-A-3 264 272 und US-A-4 187 358 beschrieben. Beispiele geeigneter carboxylgruppenhaltiger Polymere schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere. Die carboxylgruppenhaltigen Polymere können auch von einem oder mehreren zusätzlichen Monomeren abgeleitet sein, wie z. B. Butylacrylat, aber nicht darauf beschränkt. Zink (II)-Salze sind bevorzugte Neutralisierungsmittel. Ionomere sind im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen Surllyn<sup>®</sup> von E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE. Falls die Ionomere verwendet werden, dann sind sie vorzugsweise in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 75 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 5 bis etwa 60 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des schlagzähmachenden Zusatzstoffs.

**[0020]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ferner mindestens einen wahlfreien Propfkatalysator aufweisen. Propfkatalysatoren werden in US-A-4 912 167 beschrieben. Der Propfkatalysator ist eine Quelle von katalytischen Kationen, wie z. B. Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>. Geeignete Propfkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Salze von Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure und Stearinsäure. Es können anorganische Salze verwendet werden, wie z. B. Carbonate. Beispiele bevorzugter Propfkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Zinn(II)-octanoat, Zinkstearat, Zinkcarbonat und Zinkdiacetat (wasserhaltig oder wasserfrei). Wenn der Propfkatalysator verwendet wird, umfaßt er vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymilchsäure) und schlagzähmachendem Zusatzstoff.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch wahlweise ferner andere Zusatzstoffe aufweisen, wie z. B. etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% Weichmacher; etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% Antioxidationsmittel und Stabilisatoren; etwa 3 bis etwa 40 Gew.-% Füllstoffe; etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% Verstärkungsmittel; etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% Nanoverbund-Verstärkungsmittel und/oder etwa 1 bis etwa 40 Gew.-% Flamm- schutzmittel. Beispiele geeigneter Füllstoffe sind unter anderem Glasfasern und Minerale, wie z. B. gefälltes CaCO<sub>3</sub>, Talkum und Wollastonit.

**[0022]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung durch Vermischen von Polyoxymethylen, Poly(milchsäure) und schlagzähmachendem Ethylencopolymer-Zusatzstoff in der Schmelze hergestellt, bis diese bei Beobachtung mit dem bloßen Auge homogen dispergiert sind und sich beim Spritzgießen nicht trennen. Andere Stoffe (z. B. Ethylen-Acrylat-Copolymere, Ionomere, Propfmittel und andere Zusatzstoffe) können gleichfalls gleichmäßig in der Matrix aus Poly(milchsäure) und dem schlagzähmachenden Ethylencopolymer-Zusatzstoff dispergiert werden. Das Gemisch kann durch Vereinigen der Materialbestandteile unter Anwendung irgendeines dem Fachmann bekannten Mischverfahrens in der Schmelze hergestellt werden. Zum Beispiel: 1) die Materialbestandteile können mit einem Schmelzmischer, wie zum Beispiel einem Einzel- oder Doppelschneckenextruder, Mischer, Kneiter, Banbury-Mischer, Walzenmischer usw., bis zur Homogenität zu einer Harzzusammensetzung vermischt werden; oder 2) ein Teil der Materialkomponenten kann in einem Schmelzmischer vermischt werden, und die übrigen Materialkomponenten können anschließend zugesetzt und weiter bis zur Homogenität in der Schmelze vermischt werden.

**[0023]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können unter Anwendung irgendeines geeigneten Schmelzenverarbeitungsverfahrens zu Gegenständen geformt werden. Gewöhnlich angewandte, dem Fachmann bekannte Schmelzenformverfahren, wie zum Beispiel Spritzgießen, Strangpressen, Blasformen und Spritzblasen, werden bevorzugt, und Spritzgießen wird stärker bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch Extrusion zu Filmen und Folien geformt werden, um sowohl Gieß- als auch Blasfolien herzustellen. Diese Folien können ferner zu Artikeln und Strukturen warmumgeformt werden, die aus der Schmelze oder in einer späteren Verarbeitungsphase der Zusammensetzung orientiert werden können. Die Folien haben eine Dicke von mindestens etwa 0,254 mm (10 Mil = 0,01 Zoll). Die Filme haben eine Dicke zwischen 0 und 0,245 mm (0 und 10 Mil = 0,01 Zoll). Die Filme können auch Teil einer mehrschichtigen Struktur sein, wobei der Film koextrudiert oder extrusionsgeschichtet wird. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

gen können außerdem zur Bildung von Fasern und Filamenten verwendet werden, die aus der Schmelze oder in einer späteren Verarbeitungsphase der Zusammensetzung orientiert werden können. Beispiele von Artikeln, die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geformt werden können, schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Knäufe, Knöpfe, Einwegessbestecke, warmformbare Folie und dergleichen. Die vorliegende Erfindung ist außerdem für Kraftfahrzeuganwendungen einsetzbar.

#### BEISPIELE

**[0024]** Compoundieren: Die Zusammensetzungen der Beispiele wurden durch Compoundieren in einem 30 mm Werner & Pfleiderer-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit einer Schneckenkonstruktion hergestellt, die zwei harte Arbeitssegmente aufwies, gefolgt von einem Vakuumstutzen und einem Doppellochmundstück. Das geschmolzene Material wurde in einen Wasserabschreckbehälter ausgetragen, bevor es durch einen Stranggranulator geschnitten wurde.

**[0025]** Formen: Das Formen erfolgte durch eine b-Unzen-Schubschneckenformmaschine in eine ASTM-Form, in der unter Anwendung einer Schneckendrehzahl von 60 U/min, einer hohen Spritzgeschwindigkeit und eines Gegendrucks von 344,7 kPa (50 psi) ein einzelner 1/8"-Zugstab und zwei 5" × 1/8"-Biegestäbe hergestellt wurden.

**[0026]** Messungen der Izod-Kerbschlagzähigkeit wurden gemäß ASTM D256 durchgeführt. Jeder 1/8"-Biegestab wurde in zwei Hälften geschnitten, und jede Hälfte wurde in der Mitte gekerbt und geprüft.

Polyoxymethylen (POM)	Schmelzindextest		Polymertyp
	ASTM D1238 (g/min)	ISO 1133 (g/min)	
POM A	1	2,2	Polyacetal-Homopolymer ohne Zusatzstoffe
POM B	1	2,2	Delrin <sup>®</sup> 100P, hergestellt von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE
POM C	--	9	Delrin <sup>®</sup> 460, hergestellt von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE
POM D	--	29	Delrin <sup>®</sup> 2700, hergestellt von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE
POM E	--	9	Tenac <sup>®</sup> 4520, hergestellt von Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Tokio, Japan
POM F	5	12	Delrin <sup>®</sup> 525 GR, hergestellt von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE
POM G	7	15	Delrin <sup>®</sup> 500 P, hergestellt von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE

**[0027]** Die in den folgenden Beispielen verwendete PLA bezieht sich auf ein Poly(milchsäure)-Homopolymer mit einer Eigenviskosität von 1,49, gemessen in 1:1 TFA/Methylenchlorid bei 0,4 g/Dekaliter bei 23°C. Sie enthält geringe Anteile normale handelsübliche Zusatzstoffe.

**[0028]** E/BA/GMA-5 ist ein Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Terpolymer, das aus 66,75 Gew.-% Ethylen, 28 Gew.-% n-Butylacrylat und 5,25 Gew.-% Glycidylmethacrylat abgeleitet ist. Es weist einen Schmelzindex von 12 g/10 Minuten auf, gemessen nach dem ASTM-Verfahren D1238.

**[0029]** E/BA/GMA-12 ist ein Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Terpolymer, das aus 66 Gew.-% Ethylen, 22 Gew.-% n-Butylacrylat und 12 Gew.-% Glycidylmethacrylat abgeleitet ist. Es weist einen Schmelzindex von 8 g/10 Minuten auf, gemessen nach dem ASTM-Verfahren D1238.

**[0030]** E/BA/GMA-17 ist ein Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Terpolymer, das aus 63 Gew.-% Ethylen, 20 Gew.-% n-Butylacrylat und 17 Gew.-% Glycidylmethacrylat abgeleitet ist. Es weist einen Schmelzindex von 15 g/10 Minuten auf, gemessen nach dem ASTM-Verfahren D1238.

**[0031]** E/GMA ist ein Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer, das aus 98,2 Gew.-% Ethylen und 1,8 Gew.-% Glycidylmethacrylat abgeleitet ist.

**[0032]** E/BA ist ein Ethylen-Butylacrylat-Copolymer, das aus 27 Gew.-% Butylacrylat und 73 Gew.-% Ethylen abgeleitet ist.

**[0033]** EPDM ist ein Polymer, das aus 68 Gew.-% Ethylen, 28 Gew.-% Propylen und 4 Gew.-% 1,3-Hexadien abgeleitet ist und eine Mooney-Viskosität  $ML_4$  von 35 bei 250°C aufweist.

**[0034]** Ionomer bezieht sich auf ein Terpolymer, das aus 67 Gew.-% Ethylen, 24 Gew.-% n-Butylacrylat und 9 Gew.-% Methacrylsäure abgeleitet ist und zu 35% mit Zink neutralisiert worden ist.

#### VERGLEICHBSBEISPIELE 1-4:

**[0035]** Jedes der Probenmaterialien für jedes in Tabelle 1 dargestellte Vergleichsbeispiel wurde in einem 30 mm Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruder compoundiert, in dem die Zylinder und das Mundstück auf 200°C erhitzt wurden. Die dem Vergleichsbeispiel 1 entsprechende Probe wurde mit 9,07 kg/h (20 lb/h) extrudiert, und die den Vergleichsbeispielen 2 und 3 entsprechenden Proben wurden mit 11,34 kg/h (25 lb/h) extrudiert. Alle Proben wurden in einer 6-Unzen-Formmaschine mit einer Formtemperatur von 60°C geformt, mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 4. Vergleichsbeispiel 4 wurde in einer Form bei 80°C geformt. Zylinder und Düse der Formmaschine wurden auf 200°C eingestellt. Jeder Zyklus bestand aus einer Spritzperiode von 30 Sekunden und einer Halteperiode von 20 Sekunden. Die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Gemische sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Anteile der Materialien in Gew.-% basieren auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

TABELLE 1

	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Gew.-% POM A	90	70	50	30
Gew.-% PLA	10	30	50	70
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/cm)	85,3	64,0	26,7	48,0

#### BEISPIELE 1-4:

**[0036]** Diese Gruppe von Beispielen zeigt, daß POM/PLA-Gemische durch Zugabe von schlagzähmachenden E/BA/GMA-Zusatzstoffen schlagzähgemacht wurden. Jedes der Probenmaterialien für jedes in Tabelle 2 dargestellte Beispiel wurden in einem 30 mm-Doppelschneckenextruder compoundiert, wobei alle Materialien über den Haupteinfüllschacht an der Rückseite des Extruders zugeführt wurden. In den Beispielen 1, 2 und 3 erfolgte die Zufuhr mit 30 lb/h, und in Beispiel 4 mit 35 lb/h. Die Drehzahl des Extruders betrug 75 U/min für die Beispiele 1 und 2, 100 U/min für Beispiel 3 und 200 U/min für Beispiel 4. Die Beispiele 1 bis 3 wurden mit einer Formtemperatur von 60°C und Spritzdrücken von 7475 psi, 7475 psi bzw. 9775 psi geformt. Beispiel 4 wurde mit einer Formtemperatur von 90°C bei Einstellung der Zylinder auf 200°C und einem zweiten Spritz-/Haltezyklus von 25/20 s bei einem Spritzdruck von 11500 psi geformt. Die physikalischen Eigenschaften der entstandenen Gemische sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Mengen der Bestandteile in Tabelle 2 sind in Gewichtsprozent angegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

TABELLE 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Gew.-% POM A	50	50	50	30
Gew.-% PLA	30	30	30	50
E/BA/GMA-5	20	--	--	--
E/BA/GMA-12	--	20	--	--
E/BA/GMA-17	--	--	20	20
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/m)	95,9	119,9	490,4	151,9

## VERGLEICHBSBEISPIELE 5-9 UND BEISPIELE 5-6:

**[0037]** Jedes Material für jedes in Tabelle 3 dargestellte Vergleichsbeispiel wurde in einem Doppelschneckenextruder mit 200 U/min compoundiert, wobei die Zylinder und das Mundstück auf etwa 190-200°C eingestellt wurden. Alle Materialien wurden über den Haupteinfüllschacht an der Rückseite des Extruders zugeführt. Die Schmelzentemperaturen betragen etwa 225-232°C. Die entstandenen Zusammensetzungen wurden zu ASTM-Prüfstäben geformt, und ihre physikalischen Eigenschaften wurden bestimmt. Die Mengen der Bestandteile in Tabelle 3 werden in Gewichtsprozent angegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

TABELLE 3

	Vergl.- B. 5	Vergl.- B. 6	Vergl.- B. 7	Beisp. 5	Vergl.- B. 8	Vergl.- B. 9	Vergl.- B. 10	Vergl.- B. 11	Beisp. 6
POM C	40	40	40	40	--	--	--	--	--
POM B	--	--	--	--	40	40	40	40	40
PLA	45	45	45	45	45	45	45	45	45
E/GMA	15	--	--	--	15	--	7,5	7,5	--
E/BA	--	15	--	--	--	15	--	7,5	--
EPDM	--	--	15	--	--	--	7,5	--	--
E/BA/GM A-12	--	--	--	15	--	--	--	--	15
Izod- Kerbschlag- zähigkeit (J/m)	27,8	37,4	28,8	52,9	27,8	39,0	29,4	32,0	54,5

## BEISPIELE 7-24:

**[0038]** Jedes Material für jedes in den Tabellen 4-7 dargestellte Beispiel wurde in einem Doppelschneckenextruder mit 150-200 U/min compoundiert, wobei die Zylinder und das Mundstück auf etwa 170°C eingestellt wurden. Die Schmelzentemperaturen betragen etwa 205-230°C. Alle Materialien in den Beispielen 11, 20 und 21 wurden über den Haupteinfüllschacht an der Rückseite des Extruders zugeführt. Im Fall der Beispiele 7-10, 12-19 und 22-24 wurden PLA, E/BA/GMA und andere Zusatzstoffe über den Haupteinfüllschacht an der Rückseite des Extruders zugeführt, und POM wurde dem Extruder seitlich an einer Stelle zugeführt, wo PLA, E/BA/GMA und andere Zusatzstoffe vermischt wurden. Die entstandenen Zusammensetzungen wurden zu ASTM-Prüfstäben geformt, und ihre Izod-Kerbschlagzähigkeit wurde bestimmt. Die Mengen der Bestandteile in den Tabellen 4-7 werden in Gewichtsprozent angegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

TABELLE 4

	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Gew.-% POM D	80	80	80	60
Gew.-% PLA	10	10	10	20
E/BA/GMA-12	10	10	10	20
Zinkcarbonat	--	0,1	--	--
Zinkstearat	--	--	0,1	--
Zinn(II)-octanoat	--	--	--	0,03
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/m)	55,0	58,7	70,5	103,6

TABELLE 5

	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
Gew.-% POM E	70	70	60
Gew.-% PLA	20	20	20
E/BA/GMA-12	10	10	20
Zinn(II)-octanoat	0,03	0,03	0,03
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/m)	76,4	112,1	96,7

TABELLE 6

	Beisp. 14	Beisp. 15	Beisp. 16	Beisp. 17	Beisp. 18	Beisp. 19
Gew.-% POM D	60	60	60	60	60	60
Gew.-% PLA	20	20	20	20	20	20
E/BA/GMA-12	20	20	20	20	20	20
Zinn(II)-octanoat	--	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/m)	101,5	128,2	112,1	96,1	96,1	117,5

TABELLE 7

	Beisp. 20	Beisp. 21	Beisp. 22	Beisp. 23	Beisp. 24
POM G	40	40	40	40	--
POM F	--	--	--	--	40
PLA	52	52	52	52	52
E/BA/GMA-17	8	4	--	--	--
E/BA/GMA-12	--	--	4	6	4
Ionomer	--	4	4	2	4
Izod-Kerbschlagzähigkeit (J/m)	37,4	90,8	90,2	98,8	101,5

**[0039]** Es ist daher offensichtlich, daß gemäß der vorliegenden Erfindung eine schlagzähgemachte Polyoxymethylen-Poly(milchsäure)-Zusammensetzung und daraus hergestellte Gegenstände bereitgestellt worden sind, welche die weiter oben dargelegten Ziele und Vorteile voll erreichen. Die Erfindung ist zwar in Verbindung mit einer konkreten Ausführungsform der Erfindung beschrieben worden, aber es ist einleuchtend, daß viele Alternativen, Modifikationen und Veränderungen für den Fachmann ersichtlich sein werden. Dementsprechend soll die Erfindung alle derartigen Alternativen, Modifikationen und Veränderungen umfassen, die im Grundgedanken und im allgemeinen Umfang der beigefügten Patentansprüche enthalten sind.

### Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung, die aufweist:

- (i) etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Poly(milchsäure),
- (ii) etwa 1 bis etwa 96 Gew.-% Polyoxymethylen, und
- (iii) etwa 3 bis etwa 40 Gew.-% eines schlagzähmachenden Zusatzstoffs, der einen schlagzähmachenden Ethylen-Copolymer-Zusatzstoff aufweist, der aus der Copolymerisation der folgenden Komponenten abgeleitet ist:
  - (a) etwa 20 bis etwa 95 Gew.-% Ethylen;
  - (b) etwa 3 bis etwa 70 Gew.-% eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoff-

atomen steht; und

(c) etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$ , wobei  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^4$  für Glycidyl steht, wobei die Anteile in Gewichtsprozent der Poly(milchsäure), des Polyoxymethylens und des schlagzähmachenden Zusatzstoffs auf das Gesamtgewicht der Poly(milchsäure), des Polyoxymethylens und des schlagzähmachenden Zusatzstoffs bezogen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (a) etwa 20 bis etwa 90 Gew.-% Ethylen ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (a) etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% Ethylen ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (a) etwa 50 bis etwa 80 Gew.-% Ethylen ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (b) etwa 20 bis etwa 35 Gew.-% eines oder mehrerer Olefine mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$  ist, wobei  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (c) etwa 3 bis etwa 17 Gew.-% mindestens eines Olefins mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$  ist, wobei  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen steht und  $\text{R}^4$  Glycidyl ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der schlagzähmachende Ethylen-Copolymer-Zusatzstoff ferner durch Copolymerisation von (d) 0 bis etwa 20 Gew.-% Kohlenmonoxid abgeleitet wird.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (b) Butylacrylat und (c) Glycidylmethacrylat ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der schlagzähmachende Zusatzstoff (iii) ferner etwa 1 bis etwa 75 Gew.-% eines oder mehrerer Ionomere aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des schlagzähmachenden Zusatzstoffs.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der schlagzähmachende Zusatzstoff (iii) ferner 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Ionomere aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des schlagzähmachenden Zusatzstoffs.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der schlagzähmachende Zusatzstoff (iii) ferner bis zu etwa 50 Gew.-% eines oder mehrerer Copolymere von Ethylen und einem Acrylatester oder Vinylacetat aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des schlagzähmachenden Zusatzstoffs.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die ferner einen oder mehrere kationische Pflöpfkatalysatoren aufweist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die kationischen Pflöpfkatalysatoren aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Salzen von Kohlenwasserstoff-Mono-, -Di- oder -Polycarbonsäuren besteht.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die kationischen Pflöpfkatalysatoren eine oder mehrere der Verbindungen Zinn(II)-octanoat, Zinkstearat und Zinkdiacetat sind.

15. Formkörper, der die Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.

16. Strangpreßteil, das die Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.

17. Folie, welche die Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.

18. Warm geformter Körper, hergestellt aus der Folie nach Anspruch 17.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen