



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 77/02 (2006.01); C08L 23/0869 (2006.01); C08J 3/226 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015103916, 03.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.07.2013

Дата регистрации:  
28.03.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
06.07.2012 US 61/668,687;  
15.03.2013 US 61/788,941

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2016 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 28.03.2018 Бюл. № 10

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 06.02.2015

(86) Заявка РСТ:  
US 2013/049201 (03.07.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/008330 (09.01.2014)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

АДУР Ашок М. (US),  
ТАРАНЕКАР Прасад (US)

(73) Патентообладатель(и):

ВЕРТЕЛЛУС ХОЛДИНГЗ ЭлЭлСи (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2012/024268 A1, 23.02.2012. US  
5112908 A, 12.05.1992. US 5889112 A,  
30.03.1990. US 3516961 A, 23.06.1970. RU  
2408630 C2, 10.01.2011. RU 2409604 C2,  
20.01.2011. BY 13051, 30.04.2010.

(54) КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ОЛЕФИНА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям концентратов, например, маточных смесей, способу получения композиций маточных смесей, применению их, позволяющие улучшить обработку и свойства полимерных рецептур, содержащих полиамиды или полиамиды, смешанные с маточной смесью. Композиция маточной смеси содержит сополимеры олефина и малеинового ангидрида и одну или более смол-носителей, выбранных из группы, состоящей из

сополимера этилена и сложного эфира; полиамида, в котором концевые аминогруппы полиамида блокированы; полиамида, в котором концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламида, в котором концевые группы не являются аминами; поликарбоната, в котором концевые группы являются группами карбоновой кислоты; сложного полиэфира, в котором концевые группы являются группами

карбоновой кислоты; сополимера этилена и н-бутилакрилата; сополимера этилена и этилакрилата; сополимера этилена и метилакрилата или комбинаций этих соединений. Композиция включает другие добавки, диспергированные в различных смолах-носителях. Композиция маточной смеси позволяет

улучшить равномерность внедрения добавок в конечную композицию, улучшает перерабатываемость сополимера олефина с малеиновым ангидридом, а также эксплуатационные характеристики конечного продукта. 3 н. и 29 з.п. ф-лы, 17 табл.

R U 2 6 4 8 9 1 0 C 2

R U 2 6 4 8 9 1 0 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C08L 77/00* (2006.01)*C08L 23/04* (2006.01)*C08J 3/22* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08L 77/02* (2006.01); *C08L 23/0869* (2006.01); *C08J 3/226* (2006.01)(21)(22) Application: **2015103916, 03.07.2013**(24) Effective date for property rights:  
**03.07.2013**Registration date:  
**28.03.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**06.07.2012 US 61/668,687;**  
**15.03.2013 US 61/788,941**(43) Application published: **27.08.2016** Bull. № 24(45) Date of publication: **28.03.2018** Bull. № 10(85) Commencement of national phase: **06.02.2015**(86) PCT application:  
**US 2013/049201 (03.07.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2014/008330 (09.01.2014)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,**  
**OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**ADUR Ashok M. (US),**  
**TARANEKAR Prasad (US)**

(73) Proprietor(s):

**VERTELLUS KHOLDINGZ EIEISi (US)**(54) **OLEFIN-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER COMPOSITIONS AND USES THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to concentrate compositions, for example, master batches, a method for preparing master batch compositions, their application, allowing to improve processing and properties of polymer formulations containing polyamides or polyamides mixed with the master batch. Masterbatch composition comprises copolymers of an olefin and maleic anhydride and one or more carrier resins selected from a group consisting of an ethylene-ester copolymer; polyamide, in which the end amine groups of the polyamide are capped; polyamide, in which the end groups of the polyamide are carboxylic

acid groups, but not amines; polysulfonamide, in which the end groups are not amines; polycarbonate, in which the terminal groups are carboxylic acid groups; a polyester in which the end groups are carboxylic acid groups; a copolymer of ethylene and n-butyl acrylate; a copolymer of ethylene and ethyl acrylate; a copolymer of ethylene and methyl acrylate or combinations of these compounds. Composition includes other additives dispersed in different carrier resins.

EFFECT: master batch composition improves the uniformity of introducing additives into the final composition, improves the processability of the copolymer of olefin with maleic anhydride, as well as

the performance characteristics of the final product.

32 cl, 17 tbl

R U 2 6 4 8 9 1 0 C 2

R U 2 6 4 8 9 1 0 C 2

## ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

В соответствии с §119(е) раздела 35 Кодекса законов США эта заявка испрашивает приоритет по предварительной заявке США порядковый номер 61/668687 под названием «Композиции на основе сополимера олефина и малеинового ангидрида и их применения», поданной 06 июля 2012 г., и по предварительной заявке США порядковый номер 61/788941 под названием «Композиции на основе сополимера олефина и малеинового ангидрида и их применения», поданной 15 марта 2013 г. Полнота описания каждой из этих заявок включена сюда посредством ссылки.

Полимерные смолы часто применяют в смесях и композициях, содержащих эту полимерную смолу, другие полимеры, одну или более добавок, наполнители и усилители, которые улучшают одно или более свойств полимерной рецептуры по сравнению с применением отдельно полимерной смолы перед переработкой этой композиции в конечную деталь или изделие, которое экструдировано или отформовано. Когда эту добавку применяют при низких уровнях загрузки, добавку часто вводят в две стадии, чтобы обеспечить равномерность распределения добавки в полимерной смоле. Такой двухстадийный процесс введения добавки позволяет исключить или минимизировать непосредственное манипулирование с добавкой на конечной стадии компаундирования. Как правило, эти две стадии заключаются в: (1) введении добавки в смолу-носитель, чтобы сформировать промежуточную пластиковую композицию с повышенной концентрацией по сравнению с заданной концентрацией добавки в конечной смеси полимерной смолы, то есть формировании «концентрата» или «маточной смеси»; и (2) комбинировании маточной смеси с полимерной смолой и другими компонентами, чтобы получить конечную полимерную рецептуру. Как правило, смола-носитель маточной смеси - это тот же полимер или пластик, в котором разбавляют эту смесь на второй стадии. Описанный метод приготовления маточной смеси хорошо известен специалистам в области компаундирования полимеров или пластиков.

Когда применяемая добавка обладает высокой реакционной способностью, например, в случае применения сополимеров олефина и малеинового ангидрида для изготовления полимерных рецептур с полиамидами (описано в документе WO2012/024268A1), приготовление маточной смеси требует решения нескольких проблем. Первая проблема, возникающая при приготовлении маточной смеси, связана с выбором химически совместимых компонентов для использования в этой смеси (то есть компонентов, которые в маточной смеси не реагируют один с другим). Вторая проблема - гарантировать, что маточная смесь, содержащая сополимер олефина и малеинового ангидрида, не разделяется на фазы. Фазовое разделение может возникать, когда упомянутый сополимер химически несовместим со смолой-носителем. Если в маточной смеси возникает фазовое разделение, то существует риск того, что внедрение добавки в полимерную смесь окажется неравномерным. Третья проблема - необходимо избежать слишком высокой вязкости и, следовательно, слишком высокого крутящего момента в процессе смешивания с полиамидами, который может возникнуть вследствие быстрого взаимодействия сополимеров олефина и малеинового ангидрида с полиамидом. Такое повышение вязкости не возникает в процессе компаундирования большинства обычных полимеров или пластиков, как описано в первом параграфе. Большинство из типичных смол-носителей, применяемых для приготовления маточной смеси, подвержены одной или более проблемам и не пригодны для изготовления маточной смеси на основе сополимера олефина и малеинового ангидрида.

В настоящей заявке описана композиция маточной смеси, которая содержит сополимер олефина и малеинового ангидрида, а также одну или более вспомогательных

добавок в матрице смолы-носителя. Также описаны применения маточных смесей, позволяющие улучшить обработку и свойства полимерных рецептур, содержащих полиамиды или полиамиды, смешанные с маточной смесью. Несколько требуемых характеристик маточной смеси следующие: эта смесь улучшает равномерность внедрения добавок в конечную композицию; эта смесь уменьшает крутящий момент конечной полимерной композиции в процессе обработки; смола-носитель, используемая для формирования этой смеси, не реагирует с добавками; добавки не разделяются по фазе от смолы-носителя; эта смола не разделяется по фазе с полимером в составе рецептуры; эта смола остается термически стабильной при температуре обработки и в условиях обработки, обычно применяемых для обработки Полиамидов и полиамидов; присутствие смолы-носителя в полимерной рецептуре не должно отрицательно сказываться на характеристиках полимера, входящего в состав рецептуры.

Сополимер олефина и малеинового ангидрида, применяемый для формирования описываемой здесь композиции маточной смеси, - это не привитый сополимер с одной или двумя группами малеинового ангидрида в молекулярной цепи, а регулярно чередующийся сополимер с многочисленными группами малеинового ангидрида в главной цепи полимера. В одном варианте осуществления упомянутый сополимер - это чередующийся сополимер олефина и малеинового ангидрида. В другом варианте осуществления молярное отношение мономеров олефина и малеинового ангидрида составляет 1:1. В одном иллюстративном примере сополимер этилена и малеинового ангидрида - это один из чередующихся сополимеров с молярным отношением 1:1 под торговой маркой ZeMac®.

Сополимеры олефина и малеинового ангидрида, как правило, представляют собой порошки переменной молекулярной массы и могут реагировать с полиамидом в процессе экструзии, действуя как удлинитель цепей. В одном варианте осуществления маточная смесь содержит одну или более добавок, термически стабильный полимер с высокой текучестью расплава и совместимую смолу-носитель. Иллюстративные добавки включают, но не ограничиваются этим, антиоксиданты, зародышеобразователи, пигменты, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, другие технологические добавки и термостабилизаторы для полиамидов. Как показано в описанных здесь иллюстративных примерах, наблюдается неожиданный синергетический эффект улучшения механических свойств полиамидных рецептур, сформированных за счет компаундирования полиамида с маточной смесью на основе сополимера олефина и малеинового ангидрида.

Считается, что композиция маточной смеси улучшает механические свойства полиамида за счет удлинения его цепей. Одно полезное применение упомянутого эффекта - это повышение качества переработанного Полиамида или полиамида. В данном контексте термин «переработанный» может включать переработанный, вторично измельченный и регенерированный. Однако считается также, что если удлинитель цепей, то есть сополимер олефина и малеинового ангидрида, реагирует слишком быстро или хаотично, то смешивание полиамида с этим сополимером может отрицательно повлиять на свойства полиамида. Считается, что применение маточной смеси, содержащей упомянутый сополимер, предотвращает преждевременную реакцию сополимера с реакционноспособными функциональными группами полиамидного полимера в процессе компаундирования, усиливая дисперсию сополимера в этом полимере и минимизируя вероятность образования локализованных высоких концентраций сополимера и, таким образом, предотвращая гелеобразование. В другом варианте осуществления применение описываемой здесь маточной смеси увеличивает период времени, требуемый для

плавления введенного сополимера олефина и малеинового ангидрида, уменьшая или исключая возникновение локализованных (зональных) реакций. Считается, что увеличение времени реакции позволяет удлинителю цепей полностью диспергироваться в полиамидном полимере, способствуя равномерному удлинению цепей.

5 Описываемые здесь маточные смеси могут быть изготовлены в форме гранул, чешуек, шариков, кусков или в других формах.

Хотя процесс инъекционного формования используют в качестве одного из часто применяемых методов для конечной переработки описываемых здесь маточных смесей, следует отметить, что эти смеси пригодны и для других методов, как, например, 10 формования раздуванием, ротационного формования, формования волокон, экструдирования пленки и листов и термоформования.

Описываемые здесь примеры показывают, что применение этой маточной смеси также исключает или уменьшает серьезность многих технологических проблем, возникающих из-за неравномерной подачи сополимеров олефина и малеинового ангидрида в случае, когда эти сополимеры не находятся в форме маточной смеси; 15 благодаря упомянутому применению маточной смеси обеспечивается более плавная обработка и более ровные значения крутящего момента в процессе реакционной экструзии с полиамидами (то есть реакционного компаундирования). Неравномерная подача упомянутого сополимера в процессе компаундирования с полиамидом приводит 20 к пульсации, неравномерному диаметру стренги, выделению пузырьков, частым обрывам стренги и нестабильности процесса.

В настоящей заявке описываются композиции маточных смесей, содержащие сополимер олефина и малеинового ангидрида, а также паковка необязательной добавки стабилизатора в смоле-носителе. Кроме того, описаны композиции маточных смесей, 25 содержащие сополимер этилена и малеинового ангидрида (ЕМАН), с паковкой необязательной добавки стабилизатора в смоле-носителе. Паковка стабилизатора содержит добавки, применяемые индивидуально или в комбинации. Иллюстративные добавки в паковке стабилизатора содержат, но не ограничиваются этими, один или более фенольных антиоксидантов, таких как N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3-(3,5-ди-трет- 30 бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] (как, например, Irganox® 1098 и BNХ1098), фосфиты, такие как трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит (как, например, Irgaphos® 168 и Benefos® 1680), сложные тиоэфиры, иодид меди (CuI), иодид калия (KI) и/или другие стабилизаторы. Весьма важно, что специалист в области компаундирования полимеров может подобрать соответствующую комбинацию добавок или паковки стабилизатора 35 для полиамида и/или режим обработки. В одном иллюстративном примере стабилизирующая паковка составляет от около 0,01% масс до около 5,0% масс от всей полимерной рецептуры или от около 0,1% масс до около 2,0% масс; или от около 0,25% масс до 1,0% масс в конечной композиции и в диапазоне от около 1,0% масс до около 30% масс или от около 5,0 до около 15% масс в маточной смеси.

40 Пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения и другие добавки, известные специалистам в данной области, также, при необходимости, могут быть введены в эту смесь в зависимости от эксплуатационных характеристик. Иллюстративные добавки включают термостабилизаторы, антипирены, светостабилизаторы, регуляторы полимеризации, смазки, модификаторы реологии, 45 модификаторы трения, антиадгезивы, антиоксиданты, антистатики, пигменты, красители, стекловолокно, другие упрочняющие или не упрочняющие наполнители или смеси упомянутых веществ.

В одном описанном здесь варианте осуществления представлен процесс изготовления

маточной смеси на основе сополимера олефина и малеинового ангидрида с альтернативными 1:1 сополимерами этилена и малеинового ангидрида (ЕМАН). В одном варианте осуществления этот процесс включает стадию экструзионного компаундирования. Упомянутая стадия может быть выполнена с помощью оборудования, известного специалистам в данной области. В промышленности по производству пластмасс компаундирование - это процесс смешивания одного или более полимеров с одной или более добавками для изготовления пластиковых компаундов в одну или несколько стадий. Исходное сырье (смеси и/или полимерные компоненты, добавляемые в процессе компаундирования) может быть в форме гранул, чешуек, стружки, порошка и/или в жидкой форме. Готовая маточная смесь обычно отформована в виде гранул для последующего использования в других процессах пластического формования, как, например, экструзии, термоформования, формования раздуванием и/или инъекционного формования. Применение двухшнековых экструдеров или смесителей непрерывного действия является предпочтительным в тех случаях, когда такой экструдер оснащен питателями, предназначенными для обработки порошка с низкой объемной плотностью, поскольку такие питатели обеспечивают лучшее смешивание при пониженных температурах плавления. Большинство из таких экструдеров имеют шнеки и цилиндры, состоящие из сегментов для смешивания, перемещения, удаления воздуха и введения добавки. Если смола-носитель является более пластичной, то может быть выгодно использовать другое оборудование для смешивания пластиков, как, например, одношнековые экструдеры, вибрационный шнековый экструдер, смесители непрерывного действия, смесители Бенбери, а также экструдеры с планетарной системой шнеков для смешивания. Технологические параметры, такие как температура каждого сегмента или зоны, скорости подачи, длительность пребывания и скорость вращения шнека, могут быть изменены специалистом в данной области для каждого конкретного применения.

В настоящей заявке описаны полимерные рецептуры, содержащие полиамиды, смешанные с одной или более из описанных маточных смесей на основе сополимеров олефина и малеинового ангидрида. В настоящей заявке описаны способы компаундирования полиамидов или полиамидоподобных материалов с упомянутыми маточными смесями. В одном варианте осуществления способ изготовления полимерных рецептур из полиамидов за счет реакции полиамида с маточной смесью на основе полимера олефина с малеиновым ангидридом, как описано здесь, приводит к возрастанию молекулярной массы этого полиамида и/или к благоприятным структурным изменениям, вызывающим улучшение свойств и эксплуатационных характеристик, таких как предел прочности при растяжении, относительное удлинение, ударная прочность, модуль упругости при изгибе и деформационная теплостойкость.

В одном из иллюстративных вариантов осуществления способа изготовления описанного здесь компаундированного полиамида этот способ при необходимости содержит дополнительную стадию переработки этой композиции с помощью метода, известного специалистам в данной области, как, например, инъекционного формования компаундированного полиамида. При необходимости полиамид можно смешивать с маточной смесью из сополимера олефина и малеинового ангидрида непосредственно в процессе инъекционного формования.

Иллюстративные полимеры для использования в качестве смол-носителей включают, но не ограничиваются этим, сополимеры этилена и сложного эфира (то есть сополимеры этилена и н-бутилакрилата, метилакрилата или этилакрилата и тому подобное); полиамиды, полиамиды с блокированными концевыми аминогруппами (то есть с

ацетиловыми или другими соответствующими группами) или концевыми группами, которые являются карбоксильными группами, но не аминами; полисульфониламиды, в которых концевые группы не являются аминами; полиолефины, привитые малеиновым ангидридом; поликарбонаты, в которых концевые группы являются карбоксильными группами, но не спиртами; и сложные полиэфиры, в которых концевые группы являются карбоксильными группами, но не спиртами; или сочетания из упомянутых полимеров. Важно то, что доступны смолы-носители различных марок. Выбор марок с низкой молекулярной массой и высоким показателем текучести расплава приводит к минимизации режима высокого крутящего момента в процессе обработки и/или

обеспечивает более широкое окно обработки.

Как используется здесь, термин «разбавлять» в применении к маточной смеси означает разводить или комбинировать эту смесь с другими компонентами для формирования конечной полимерной рецептуры.

Полиамиды являются типичными конденсационными сополимерами, образующимися вследствие реакции дикарбоновых кислот с диаминами или вследствие раскрытия кольца лактамов. Различные полиамиды могут быть получены за счет регулирования числа атомов углерода. В используемой здесь системе обозначений первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, а вторая цифра показывает число атомов углерода в дикарбоновой кислоте. Следовательно, полиамид-6,6 содержит шесть атомов углерода, переданных диамином, и шесть атомов углерода от дикарбоновой кислоты, и полиамид-6,12 будет иметь шесть атомов углерода, переданных диамином, и двенадцать атомов углерода от дикарбоновой кислоты. В отличие от полиамида-6,6, полиамид-6 является гомополимером, образующимся за счет полимеризации с раскрытием кольца (то есть полимеризацией с раскрытием кольца капролактама). Термин «полиамиды» включает сополимеры из одного или более полиамидов, таких как сополимер полиамида-6 и полиамида 6,6, называемый сополимером нейлон-6-6,6. Другим примером сополимера с тремя полиамидами является терполимер из полиамида-6, полиамида-6,6 и полиамида-12.

Описанные здесь иллюстративные примеры осуществления включают применение методов обработки, таких как экструзионное компаундирование с помощью оборудования, известного специалистам в данной области. В промышленности по производству пластмасс компаундирование - это процесс смешивания одного или более полимеров с одной или более добавками с получением пластиковых смесей в одну или более стадий. Исходные компоненты могут быть в форме гранул, порошка и/или жидкости, но готовой смеси обычно придают форму гранул так, чтобы использовать в других процессах пластического формообразования, таких как экструзия и инъекционное формование.

Другие описанные здесь иллюстративные варианты осуществления этих способов включают непосредственную экструзию подготовленной смеси в конечное изделие, как, например, нить, волокно, пленку, лист и профиль. Следует понимать, что стадия компаундирования может включать реакцию между одним или более компонентами смеси.

Любые из описанных здесь способов или композиций содержат один или более стабилизаторов УФ-излучения или поглотитель УФ-излучения, добавки галогенированного или негалогенированного антипирена, упрочняющие материалы, такие как минералы или волокна, ткани, жгуты волокон, трубы и пряжи, изготовленные из стекла, углерода, графита, целлюлозы и других природных материалов; и/или ароматические термостойкие полимеры (иногда упоминаемые как арамиды). Кроме

того, при необходимости могут вводиться пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения и другие добавки, известные специалистам в данной области. Иллюстративные добавки включают антипирены, термостабилизаторы, светостабилизаторы, пластификаторы, смазки, регуляторы полимеризации, модификаторы реологии, модификаторы трения, антиадгезивы, антиоксиданты, антистатики, пигменты, красители, стекловолокно, другие упрочняющие и не упрочняющие наполнители или их смеси.

В любых описанных здесь способах и композициях олефин-малеиновый ангидрид может быть чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида (ЕМАН) с молярным отношением этилен/малеиновый ангидрид около 1:1. В любых описанных здесь способах и композициях олефин-малеиновый ангидрид может быть чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида (ЕМАН) с молярным отношением этилен/малеиновый ангидрид от около 1:99 до около 99:1. В любых описанных здесь способах и композициях сополимер олефина и малеинового ангидрида может быть не чередующимся сополимером или статистическим сополимером с молярным отношением этилен/малеиновый ангидрид в диапазоне от около 1:50 до около 50:1; от около 1:20 до около 20:1; от около 1:10 до около 10:1; от около 1:5 до около 5:1; от около 1:2 до около 2:1.

В любых описанных здесь способах и композициях сополимер олефина и малеинового ангидрида может иметь средневесовую молекулярную массу в диапазоне от около 1000 до около 900000; от около 20000 до около 800000; от около 40000 до около 600000; от около 50000 до около 500000; от около 60000 до около 400000. В любых описанных здесь способах и композициях выбранный 1:1 чередующийся сополимер олефина и малеинового ангидрида может быть 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида (1:1 ЕМА) с молекулярной массой около 60000, как, например, продаваемый под торговой маркой ZeMac® E-60 (Vertellus Specialties Inc., E60), или выбранный 1:1 ЕМА может иметь молекулярную массу около 400000, как, например, продаваемый под торговой маркой ZeMac® E-400 (Vertellus Specialties Inc., E400).

Несколько иллюстративных вариантов осуществления настоящего изобретения описаны ниже:

Композиция маточной смеси для применения в приготовлении полиамидной рецептуры из полиамида, содержащей сополимер олефина и малеинового ангидрида и одну или более смол-носителей.

В указанной композиции маточной смеси смола-носитель выбрана из группы, содержащей: сополимеры этилена и сложного эфира; полиамиды, в которых концевые аминогруппы полиамида блокированы, или эти концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламидами, где концевые группы полисульфониламидов не являются аминами; поликарбонаты, в которых концевые группы поликарбоната являются группами карбоновой кислоты; и сложные полиэфиры, в которых концевые группы полиэфира являются группами карбоновой кислоты; или комбинации упомянутых соединений.

Указанная смола-носитель является сополимером этилена и н-бутилакрилата, сополимером этилена и этилакрилата, сополимером этилена и метилакрилата или комбинацией этих соединений.

В частности, смола-носитель является сополимером этилена и метилакрилата.

В указанной композиции маточной смеси смола-носитель является полиамидом, в частности, полиамидом с блокированными концевыми группами.

Заявленная композиция маточной смеси по настоящему изобретению дополнительно

содержит одну или более добавок, выбранных независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты, зародышеобразователи, красители, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, антипирены, наполнители и упрочняющие добавки, другие технологические вспомогательные средства и термостабилизаторы для полиамидов.

При этом одна или более добавок выбраны независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты и термостабилизаторы для полиамидов.

Так, этими добавками являются иодид меди, иодид калия, N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфит.

В композиции маточной смеси по настоящему изобретению полиамид является первичным полиамидом или переработанным полиамидом, или комбинацией этих полиамидов.

В частности, полиамид является первичным полиамидом; полиамид является переработанным полиамидом-6 или полиамидом-6,6, или комбинацией этих полиамидов.

В частности, полиамид является переработанным полиамидом-6.

В частности, полиамид является переработанным полиамидом-6,6.

В композиции маточной смеси по изобретению сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером олефина и малеинового ангидрида.

Так, сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером этилена и малеинового ангидрида.

Например, сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером.

В композиции маточной смеси сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 1000 до 800000 Дальтонов.

В композиции маточной смеси сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 50000 до 500000 Дальтонов.

Например, сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 60000 Дальтонов.

В композиции маточной смеси сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 400000 Дальтонов.

В композиции маточной смеси концентрация сополимера олефина и малеинового ангидрида в маточной смеси составляет от около 5% до около 50%, или от около 10% до около 40%, или от около 10% до около 35%, или от около 10% до около 30%, или от около 15% до около 25%.

Заявлен способ приготовления указанной композиции маточной смеси, содержащий стадию смешивания сополимера олефина и малеинового ангидрида со смолой-носителем.

При этом смола-носитель выбирают из группы, содержащей сополимеры этилена и сложного эфира; полиамиды, полиамиды, в которых концевые аминогруппы полиамида блокированы, или эти концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты; полисульфониламины, где концевые группы полисульфониламин не являются аминами; поликарбонаты, в которых концевые группы поликарбоната являются группами карбоновой кислоты; и сложные полиэфиры, в которых концевые группы

полиэфира являются группами карбоновой кислоты; или комбинации упомянутых соединений.

В частности, смола-носитель является сополимером этилена и н-бутилакрилата, сополимером этилена и этилакрилата, сополимером этилена и метилакрилата или комбинацией этих соединений.

Например, смола-носитель является сополимером этилена и метиакрилата, полиамидом, полиамидом с блокированными концевыми группами.

Указанный способ дополнительно содержит стадию введения одной или более добавок, выбранных независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты, зародышеобразователи, красители, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, антипирены, наполнители и упрочняющие элементы, другие технологически вспомогательные средства и термостабилизаторы для полиамидов.

При этом одна или более из этих добавок выбрана независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты и термостабилизаторы для полиамидов.

Этими добавками являются иодид меди, иодид калия, N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфит.

Указанный полиамид является первичным полиамидом или переработанным полиамидом, или комбинацией этих полиамидов.

В частности, этот полиамид является первичным полиамидом.

В способе по настоящему изобретению этот полиамид является переработанным полиамидом-6 или полиамидом-6,6 или комбинацией этих полиамидов.

Указанный сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером олефина и малеинового ангидрида.

В частности, сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером этилена и малеинового ангидрида.

Указанный сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером.

В частности, указанный 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 1000 до 800000 Дальтонов.

Так, этот 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 50000 до 500000 Дальтонов.

В частности, 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 60000 Дальтонов.

Заявлена также полиамидная рецептура, содержащая переработанный полиамид или первичный полиамид, или комбинации из этих полиамидов, смешанные с указанной композицией маточной смеси, в которой молекулярная масса полиамида увеличена за счет реакции смешивания с композицией маточной смеси.

В полиамидной рецептуре по изобретению молекулярная масса полиамида увеличена за счет реакции смешивания с указанной композицией маточной смеси.

В такой полиамидной рецептуре данный полиамид является первичным полиамидом.

Указанный полиамид является переработанным полиамидом-6 или полиамидом-6,6, или комбинацией из этих полиамидов, например, этот полиамид является переработанным полиамидом-6 или полиамидом-6,6.

Заявленная рецептура дополнительно содержит термостабилизаторы, антипирены, светостабилизаторы, регуляторы полимеризации, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, антиадгезивы, антиоксиданты, антистатики, пигменты, красители, стекловолокно, другие упрочняющие или не упрочняющие наполнители или их смеси, при этом средняя молекулярная масса компаундированного полиамида увеличена.

Заявленная полиамидная рецептура обладает повышенным пределом прочности при растяжении, улучшенной характеристикой растяжения, повышенной ударной прочностью, повышенным модулем упругости при изгибе, повышенной деформационной теплостойкостью или комбинацией этих параметров по сравнению с немодифицированным полиамидом.

Изобретение описывает способ приготовления полиамидной рецептуры, содержащий стадию реакционного компаундирования полиамида с указанной композицией маточной смеси.

В частности, полиамид является первичным или переработанным полиамидом, например, первичным полиамидом или переработанным полиамидом.

В заявленном способе температуру на стадии компаундирования поддерживают от около 230°C до около 280°C.

Стадию компаундирования выполняют в двухшнековом экструдере, одношнековом экструдере, вибрационном шнековом экструдере, смесителе непрерывного действия, смесителе Бенбери или экструдере с планетарной шнековой системой.

Концентрация композиции маточной смеси в полиамидной рецептуре составляет от около 0,5% до около 10%, или около 1%, или около 2%, или около 3%, или около 4%, или около 5%.

Указанный способ дополнительно содержит стадию введения стекловолокна или других упрочняющих наполнителей.

Заявлено изделие, изготовленное методом инжекционного формования, формования раздувом, ротационного формования, формования волокна, экструзии пленки, профиля и листа и термоформования указанной рецептуры модифицированного полиамида.

Маточную смесь компаундируют с полиамидом и, при необходимости, с другими компонентами.

При этом модифицированный полиамид, при необходимости, смешан с другими компонентами.

Следующие примеры дополнительно иллюстрируют определенные варианты осуществления настоящего изобретения; однако, эти иллюстративные примеры никоим образом не следует истолковывать как ограничивающие настоящее изобретение.

#### СПОСОБЫ И ТИПОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полиамид 6 (марка PA6 NG320HSL) и полиамид 6,6 (марка PA66 NG320HSL), которые оба являются переработанными, были получены от Jamplast Inc. и применялись в состоянии поставки. Были приняты меры, чтобы обеспечить сохранность полиамидов всех марок в сухом состоянии. Другой примененный полиамид-6 был высшего сорта (называемый также первичным) от BASF под названием Ultramid B3S.

В качестве смолы-носителя использовали смолу на основе сополимера этилена и метилакрилата Optema™ марки TC 141, полученную от ExxonMobil Chemicals, имеющую индекс расплава 110 г/мин. В иллюстративных примерах использовали 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида марки ZeMac® E60 (E60) от Vertellus Specialties Inc., имеющий средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 60000. В других иллюстративных примерах использовали 1:1 чередующийся сополимер этилена и

малеинового ангидрида марки ZeMac® E400 (E400) от Vertellus Specialties Inc., имеющий средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 400000.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЫЧНОЙ КОМПАУНДИРОВАННОЙ МАТОЧНОЙ СМЕСИ

Двухшнековый экструдер с противовращением шнеков, находящихся в зацеплении (Berstorff, 25 мм), эксплуатировали в температурном режиме 140, 150, 155, 155, 155, 155, 170°C с охлаждением в водяной ванне и гранулированием. Для приготовления маточных смесей применили системы с двумя питателями. Добавки (то есть стабилизатор, антиоксидант и, при необходимости, порошки смазки) предварительно смешивали с сополимерами олефина и малеинового ангидрида, а затем загружали посредством одного питателя, в то время как смолу-носитель загружали посредством другого питателя. Одним иллюстративным примером смолы-носителя, использованной в этом варианте осуществления, является Optema™ марки TC 141. Другой пример смолы-носителя - это Ultramid® B24 N02, полиамид-6 от BASF, который не реагирует с ZeMac® E60 или ZeMac® E400. Готовые гранулы сушили в течение 12 ч при 50°C, удаляя остаточную влагу. Рецептуры (в мас. %), использованные для изготовления маточных смесей с сополимерами олефина и малеинового ангидрида и полиамидом-6, показаны в таблице 1.

Таблица 1

Материалы	*MB-1	MB-2	MB-3	MB-4	MB-5	MB-6	MB-7
Optema TC141	80	70	56,7	70	25	45	-
Ultramid B24 N02	-	-	-	-	-	-	65
ZeMac® E60	20	20	33,3	20	25	25	25
Иодид меди (CuI)	-	0,2	0,2	0,2	0,20	0,20	0,20
Иодид калия (KI)	-	1,8	1,8	1,8	1,80	1,80	1,80
BNX® 1098 <sup>1</sup>	-	2,0	2,0	2,0	2,00	2	2
Benefos® 1680 <sup>2</sup>	-	6,0	6,0	6,0	6,00	6	6
Acrawax® C <sup>3</sup>	-	-	-	-	5,00	20	-
Polybond™ 3200	-	-	-	-	12,50	-	-
DOW™ LLDPE DND8-1077 NT 7	-	-	-	-	22,50	-	-

\*MB = материалы маточной смеси

<sup>1</sup>N,N'-гексан-1,6-диилбис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)]

<sup>2</sup>трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит

<sup>3</sup>N,N'-Этилен Бис-стеарамид

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ МАТОЧНОЙ СМЕСИ С ПЕРЕРАБОТАННЫМ ПОЛИАМИДОМ

Композитные гранулы компаундированного переработанного полиамида (то есть полиамидной рецептуры) с композициями маточной смеси ZeMac® E60 или E400, показанными в таблице 1, были изготовлены посредством двухшнекового экструдера с противовращением шнеков, находящихся в зацеплении (Coperion ZSK-40).

Переработанный полиамид-6 и первичный полиамид-6 по отдельности, а также с E60, E400 и образцами маточной смеси подмешивали при температурах 230, 240, 240, 240, 240, 250, 250, 250, 250, 250, 245, 240°C, тогда как переработанный полиамид-6,6 и первичный полиамид-6,6 в отдельности, а также с E60, E400 и образцами маточной смеси компаундировали при температурах 243, 254, 262, 268, 274, 281, 280, 276, 271, 274°C.

## ОБЩИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Измерения прочности при растяжении, при изгибе, ударной прочности по Изоду и

индекса текучести расплава выполняли по стандарту ASTM методами D-638, D-790, D-256 и D-1238 соответственно, при 23°C. Деформационную теплостойкость (температуру допустимой деформации при нагревании) измеряли по стандарту ASTM методом D-648. Эти механические и термические испытания выполняли без дополнительной сушки; смеси применяли в состоянии после формования с последующим кондиционированием в качестве испытательных образцов, как описано в протоколе ASTM. Испытания на водопоглощение выполняли после сушки до равновесного состояния, чтобы обеспечить остаточное влагосодержание на уровне 0,1-0,5%.

#### КОМПАУНДИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ МАТОЧНОЙ СМЕСИ С ПЕРЕРАБОТАННЫМ ПОЛИАМИДОМ-6

Полиамид-6 смешивали с различными маточными смесями на основе сополимера этилена и малеинового ангидрида, показанными в таблице 1, а также непосредственно с порошками сополимера этилена и малеинового ангидрида. Компаундированные рецептуры (в мас.%) с переработанным полиамидом-6 показаны в таблице 2.

Таблица 2

Материалы	*F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
Переработанный полиамид-6	100	98	98	98,0	99,0	98,8	99,5	99,5	98,0
MB-1	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
MB-2	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
MB-3	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
MB-4	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
MB-5	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0
порошок ZeMac® E400	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-
порошок ZeMac® E60	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-
Иодид меди (CuI)	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-
Иодид калия (KI)	-	-	-	-	-	0,09	0,09	-	-
B NX® 1098	-	-	-	-	-	0,70	0,70	-	-
Benefos® 1680	-	-	-	-	-	0,20	0,20	-	-

\*F = рецептура

Прочность при растяжении, удлинение и ударная прочность по Изоду с надрезом материалов, полученных в результате компаундирования, показаны в таблице 3. Эти результаты показывают, что при компаундировании полиамида с маточными смесями MB-1(F-2), MB-2(F-3) и MB-3(F-4) во всех случаях вводили 2% переработанного полиамида-6. Смесей MB-1 и MB-2 при уровне 2% эквивалентны 0,4% порошка ZeMac® E60, а MB-3 при уровне 2% эквивалентна 0,66% порошка ZeMac® E60. Данные таблицы 3 показывают, что повышение концентрации ZeMac в маточной смеси приводит к улучшению всех механических характеристик. Из предшествующего уровня техники известно, что E400 обладает большей реакционной способностью, чем E60, поэтому MB-4 вводили в количестве 1%, что эквивалентно 0,2% порошка ZeMac® E400, однако было обнаружено, что только предел прочности при растяжении и ударная прочность возросли по сравнению со случаем введения полиамида-6 в отдельности (F-1). Влияние одинаковой концентрации ZeMac® E60, то есть 0,5%, сравнили в примерах F-7, F-8 и F-9. Рецепт F-9, содержащий MB-5 в количестве 2% в переработанном полиамиде-6, эквивалентен 0,5% ZeMac® E60.

Таблица 3

Рецептуры	Материалы	Прочность при растяжении (ASTM D638)				Прочность при изгибе (ASTM D790)		Ударная прочность по Изоду (ASTM D256)
		Модуль упругости при растяжении (МПа)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Удлинение при разрыве (%)	Модуль упругости при изгибе	Предел прочности при разрыве (МПа)	При комнатной температуре (фунт/дюйм)

						(МПа)		
F-1	**	2550,36	63,60	51,33	17,21	2639,98	95,90	1,30
F-2	MB-1	2510,87	70,01	50,90	21,69	2617,96	101,39	2,11
F-3	MB-2	2530,50	70,16	56,86	45,12	2690,53	102,84	2,13
F-4	MB-3	2671,52	72,47	64,94	63,81	2874,92	108,14	2,22
F-5	MB-4	2589,51	71,56	49,90	26,13	2547,69	100,68	1,65
F-6	E400*	2576,36	71,33	49,23	28,15	2561,57	100,50	1,88
F-7	E60*	2655,15	72,36	60,56	59,10	2833,26	107,28	1,80
F-8	E60	2718,06	72,41	52,52	37,32	2854,27	102,95	1,76
F-9	MB-5	2700,90	74,00	59,37	32,15	2927,03	104,51	2,08
* с добавками								
** сравнительный пример								

Обычно, когда повышают предел прочности при изгибе в большинстве пластиков за счет некоторой модификации, относительное удлинение и ударная прочность снижаются и наоборот. Рецептуры, содержащие порошок E60 или маточную смесь, показывают повышенную ударную вязкость и модуль упругости при изгибе, что противоречит обычной тенденции снижения ударной прочности при повышении модуля упругости при изгибе. Этот эффект ударной прочности более четко выражен в рецептурах с маточной смесью по сравнению с порошком ЕМАН.

Пример рецептуры F-7 (таблица 3), содержащей порошок ZeMac® E60 наряду со стабилизаторами (0,01% иодида меди, 0,09% иодида калия, 0,4% антиоксиданта группы экранированного фенола, 0,5% фосфит-стабилизатора), показывает улучшенные свойства по сравнению с рецептурой F-8, не содержащей стабилизаторов, из чего следует, что для улучшения свойств требуется сочетание стабилизаторов. Как уже отмечено ранее, полиамидная рецептура в примере F-4, приготовленная с MB-3 (дозировка E60 на уровне 0,66%), показывает значительно более высокие результаты по нескольким свойствам по сравнению с полиамидной рецептурой, приготовленной из простой смеси порошка E60 с маточными смесями MB-1, MB-2 и MB-4. На основании этих результатов становится очевидно, что для получения в конечном итоге улучшенных свойств в полиамиде требуется обеспечить оптимальный уровень стабилизаторов и порошка E60, а также сочетание стабилизаторов. Кроме того, смазки и присадки для повышения совместимости могут быть также желательны для предотвращения увеличения крутящего момента и обеспечения совместимости различных полимерных примесей, присутствующих в потоках переработанного полиамида. Одним примером такой рецептуры является MB-5, которая содержит оптимальную комбинацию из E60, стабилизаторов, смазки и присадок, улучшающих совместимость. Рецептура (F-9) показывает, что когда маточную смесь MB-5 смешивают с переработанным полиамидом-6, эта рецептура проявляет наиболее высокие механические свойства по сравнению со всеми маточными смесями и порошками ЕМАН, давая возможность предположить, что в этих композициях маточной смеси проявляется синергетический эффект. В целом считается, что результаты, показанные в таблице 3, указывают, что полиамиды, смешанные с маточными смесями E60, модифицируются в более однородную высоко разветвленную структуру, обладающую очень высокой молекулярной массой, что приводит к образованию более прочного и жесткого компаундированного полиамида (например, полиамидной рецептуры) без снижения ударной прочности.

В процессе компаундирования наблюдали увеличение вязкости и крутящего момента. Крутящий момент является проблемой, когда удлинители цепей, такие как порошок E60, применяют с целью увеличения молекулярной массы полиамида. Представленные в таблице 4 результаты показывают, что применение композиции F-9, содержащей смазку и 2% маточной смеси MB-5 (0,5% эффективной загрузки E60), может эффективно

уменьшить крутящий момент полиамида при смешивании по сравнению с рецептурой F-8 с той же концентрацией в 0,5% порошка E60.

Таблица 4	
Рецептуры	Крутящий момент (Нм)
F-1	60,4
F-8	88,6
F-9	79,0

Увеличение молекулярной массы подтверждается снижением скорости течения расплава, показанным в таблице 5 и указывающим на повышенные значения вязкости. Снижение текучести расплава наблюдается во всех композициях маточной смеси, а также в порошке E60.

Таблица 5	
Рецептуры	Скорость течения расплава по ASTM D1238, 275°C, масса нагрузки 5 кг (г/10 мин)
F-1	96,64
F-2	19,35
F-3	19,24
F-4	12,67
F-5	34,92
F-6	50,16
F-7	20,07
F-8	20,51
F-9	21,19

В таблице 6 показано компаундирование переработанного полиамида-6 и 30% стекловолокна с и без маточной смеси по настоящему изобретению.

Таблица 6		
Материалы	*F-9	F-10
Переработанный полиамид-6	70	67,5
MB-5	-	2,5
Стекловолокно <sup>1</sup>	30	30

\*F - рецептура  
<sup>1</sup>Марка Chop Vantage HP 3540 фирмы PPG

Механические свойства компаундированного переработанного полиамида показаны в таблице 7. Результаты компаундирования композиции из переработанного полиамида-6 и стекловолокна с маточной смесью MB-5 показывают повышенный модуль упругости при изгибе и повышенную ударную прочность без заметного снижения деформационной теплостойкости по сравнению с упомянутой композицией в отдельности.

Таблица 7			
Рецептуры	Модуль упругости при изгибе (ASTM D790) (МПа)	Ударная прочность по Изоду при комнатной температуре (ASTM D256) (фут-фунт/дюйм)	Деформационная теплостойкость (ASTM D648) 264 фунт/кв.дюйм (°C)
F-9	8054,45	1,3	199,5
F-10	8245,84	1,8	196,2

## КОМПАУНДИРОВАНИЕ С ПЕРЕРАБОТАННЫМ ПОЛИАМИДОМ-6,6

Компаундированные рецептуры переработанного полиамида-6,6 с порошком E60 и различными маточными смесями показаны в таблице 8.

Таблица 8			
Материалы	*F-11	F-12	F-13
Переработанный полиамид-6,6	99,0	97,7	98,4

MB-5	-		1,2
Порошок ZeMac® E60	-	0,3	-
*F - рецептура			

Аналогично с результатами для полиамида-6, механические свойства полиамида-6,6 также улучшаются, как следует из таблицы 9. В целом эти результаты показывают улучшение всех трех свойств для полиамидных рецептур, смешанных как с маточными смесями, так и с порошком E60. Эти результаты суммированы в таблице 9, из которой следует, что при одинаковой концентрации ZeMac® E60 (то есть 0,3%) в примерах F-12 и F-13, рецептура F-13 с MB-5 показывает лучший баланс повышения механических свойств при сохранении ударной прочности.

Таблица 9								
Рецептуры	Материалы	Прочность при растяжении (ASTM D638)				Прочность при изгибе (ASTM D790)		Ударная прочность по Изоду (ASTM D256)
		Модуль упругости при растяжении (МПа)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Удлинение при разрыве (%)	Модуль упругости при изгибе (МПа)	Предел прочности при разрыве (МПа)	При комнатной температуре (фут-фунт/дюйм)
F-11	**	2390,38	52,58	51,81	6,74	2541,59	83,53	0,8
F-12	E60	2475,76	56,88	56,45	5,79	2556,47	82,33	0,9
F-13	MB-5	2448,54	56,23	55,55	5,86	2775,20	82,22	0,9
**сравнительный пример								

В таблице 10 показано снижение скорости течения расплава в переработанном полиамиде-6,6, смешанном с маточными смесями и порошком ZeMac® E60. Это снижение является хорошим индикатором реакции удлинения цепей в полиамиде.

Таблица 10	
Рецептуры	Скорость течения расплава по ASTM D1238, 275°C, масса нагрузки 5 кг (г/10 мин)
F-11	116,20
F-12	48,85
F-13	34,26

Таблица 11 показывает компаундирование переработанного полиамида-6,6 и 30% стекловолокна с и без маточной смеси MB-5 по настоящему изобретению.

Таблица 11		
Материалы	*F-14	F-15
Переработанный полиамид-6,6	70	68,4
MB-5	-	1,6
Стекловолокно <sup>1</sup>	30	30
*F - рецептура		
<sup>1</sup> Марка Chop Vantage HP 3540 фирмы PPG		

Механические свойства компаундированного переработанного полиамида показаны в таблице 12. Результаты показывают, что при использовании маточной смеси MB-5 в количестве 1,6%, что соответствует 0,4% эффективного содержания порошка ZeMac E60 в композиции из переработанного полиамида-6,6 и стекловолокна, эта композиция показывает повышенный модуль упругости при изгибе без снижения деформационной теплостойкости (HDT) и ударной прочности.

Таблица 12				
Рецептуры	Прочность при изгибе (ASTM D790)		Ударная прочность по Изоду при комнатной температуре (ASTM D256) (фут-фунт/дюйм)	Деформационная теплостойкость (ASTM D648) 264 фунт/кв.дюйм (°C)
	Модуль упругости при изгибе (МПа)	Предел прочности при изгибе (МПа)		

F-14	7681,83	172,25	1,3	234
F-15	7884,98	152,99	1,3	233

### КОМПАУНДИРОВАНИЕ С ПЕРВИЧНЫМ ПОЛИАМИДОМ-6

В таблице 13 показаны рецептуры из первичного полиамида-6, компаундированного как с E60, так и с маточной смесью MB-6.

Таблица 13			
Материалы	F-16	F-17	F-18
Первичный полиамид-6	100	99,5	98,0
Порошок ZeMac® E60	-	0,5	-
MB-6	-	-	2,0

В таблице 14 показана маточная смесь (F-18) и порошок E60 (F-17) с повышенными значениями прочности при растяжении, модуля упругости при изгибе и ударной прочности по сравнению с переработанным полиамидом-6 (F-20).

Таблица 14							
Рецептуры	Прочность при растяжении (ASTM D638)				Прочность при изгибе (ASTM D790)		Ударная прочность по Изоду (ASTM D256)
	Модуль упругости при растяжении (МПа)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Удлинение при разрыве (%)	Модуль упругости при изгибе (МПа)	Предел прочности при разрыве (МПа)	При комнатной температуре (фут-фунт/дюйм)
F-16	2817,80	78,43	64,31	9,49	2786,30	109,25	0,91
F-17	2663,11	85,43	44,86	14,98	2992,03	121,31	0,77
F-18	2626,04	83,12	63,19	23,65	3078,11	117,91	1,27

Неоднозначные результаты наблюдаются между маточной смесью и порошком E60. Было обнаружено, что в то время, как порошок E60 обладает повышенной прочностью при растяжении относительно маточной смеси, эта смесь показывает улучшение как модуля упругости при изгибе, так и ударной прочности.

### КОМПАУНДИРОВАНИЕ С ПЕРВИЧНЫМ ПОЛИАМИДОМ-6,6

Первичный полиамид-6,6 (Ultramid A34, BASF) смешивали с порошком E60 и двумя разными маточными смесями MB-6 и MB-7, как показано в таблице 15. Основные различия композиций обеих маточных смесей заключены в смоле-носителе. MB-6 изготовлена с применением метилакрилатной смолы, тогда как MB-7 изготовлена с применением первичного Найлона-6 с блокированными концевыми группами. Тот факт, что применяемый первичный Найлон-6 является смолой с блокированными концевыми группами, гарантирует, что аминовые группы защищены и не доступны для реакции с ZeMac.

Таблица 15				
Материал	F-19	F-20	F-21	F-22
Первичный полиамид-6,6	100	99,5	98,0	97,6
Порошок ZeMac® E60	-	0,5	-	-
MB-6	-	-	2,0	-
MB-7	-	-	-	2,4

Результаты, представленные в таблице 16, показывают, что порошок E60 и обе маточные смеси снова проявляют повышенные механические свойства во всех случаях по сравнению с первичным полиамидом-6,6. Эти результаты также показывают, что обе маточные смеси проявляют повышенные свойства относительно порошка E60 вследствие синергетических эффектов сочетания смолы-носителя, стабилизатора и смазки с порошком E60 в композициях маточных смесей. Маточная смесь MB-6 (F-21)

показывает повышенную прочность на растяжение и изгиб относительно MB-7 (F-22), что, как полагают, обусловлено мягкой смолой-носителем, которая быстро плавится и выделяет E60 в Найлон, приводя к усиленной реакции между Найлоном и E60, тогда как маточная смесь MB-7, содержащая Найлон в качестве смолы-носителя, плавится относительно медленно и вызывает даже реакционную экструзию с аминowymi группами в первичном полиамиде-6,6, приводя к повышенной прочности на растяжение по сравнению с рецептурой F-21.

Таблица 16						
Рецептуры	Прочность при растяжении (ASTM D638)			Прочность при изгибе (ASTM D790)		Ударная прочность по Изоду (ASTM D256)
	Модуль упругости при растяжении (МПа)	Предел текучести (МПа)	Удлинение при разрыве (%)	Модуль упругости при изгибе (МПа)	Предел прочности при разрыве (МПа)	При комнатной температуре (фут-фунт/дюйм)
F-19	2845,46	82,72	6,04	2898,17	113,38	0,54
F-20	2569,43	82,94	21,89	2918,11	113,48	0,81
F-21	2626,04	83,12	23,65	3078,11	117,91	1,27
F-22	2799,74	88,65	17,99	2993,26	123,14	0,83

В таблице 17 показаны значения крутящего момента, возникающие в процессе компаундирования рецептур таблицы 16. При одинаковом уровне загрузки (0,5%) сополимера этилена и малеинового ангидрида маточная смесь показывает более низкий момент, чем порошок E60.

Таблица 17	
Рецептуры	Крутящий момент (Нм)
F-19	58,0
F-20	85,0
F-21	77,0
F-22	71,0

Специалисты в области изготовления маточных смесей должны понимать, что в описанных выше вариантах осуществления можно сделать изменения без отклонения от общего принципа изобретения. Понятно, поэтому, что это изобретение не ограничивается раскрытием частных вариантов осуществления, но предназначено для охвата модификаций, которые находятся в сфере предшествующего изобретения (описанного в WO 2012/024268 A1), и ограничено прилагаемой формулой изобретения.

#### (57) Формула изобретения

1. Композиция маточной смеси, содержащая сополимер олефина и малеинового ангидрида и одну или более смол-носителей, выбранных из группы, состоящей из сополимера этилена и сложного эфира; полиамида, в котором концевые аминогруппы полиамида блокированы; полиамида, в котором концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламида, в котором концевые группы полисульфониламида не являются аминами; поликарбоната, в котором концевые группы поликарбоната представляют собой группы карбоновой кислоты; сложного полиэфира, в котором концевые группы сложного полиэфира являются группами карбоновой кислоты; сополимера этилена и н-бутилакрилата; сополимера этилена и этилакрилата; сополимера этилена и метилакрилата, или комбинацией этих соединений;

причём концентрация сополимера олефина и малеинового ангидрида в маточной смеси составляет от около 5% до около 50%, или от около 10% до около 40%, или от около 10% до около 35%, или от около 10% до около 30%, или от около 15% до около

25%.

2. Композиция маточной смеси по п.1, в которой смола-носитель выбрана из группы, содержащей: сополимер этилена и сложного эфира; полиамид, в котором концевые аминогруппы полиамида блокированы, полиамид, в котором концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламид, в котором концевые группы полисульфониламидов не являются аминами; поликарбонат, в котором концевые группы поликарбоната являются группами карбоновой кислоты; и сложный полиэфир, в котором концевые группы полиэфира являются группами карбоновой кислоты; или комбинации упомянутых соединений.

3. Композиция маточной смеси по п.1, в которой смола-носитель является сополимером этилена и н-бутилакрилата, сополимером этилена и этилакрилата, сополимером этилена и метилакрилата или комбинацией этих соединений.

4. Композиция маточной смеси по п.1, в которой смола-носитель является сополимером этилена и метилакрилата.

5. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, которая дополнительно содержит одну или более добавок, выбранных независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты, зародышеобразователи, красители, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, другие технологические вспомогательные средства и термостабилизаторы для полиамидов.

6. Композиция маточной смеси по п.5, в которой одна или более добавок выбраны независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты и термостабилизаторы для полиамидов.

7. Композиция маточной смеси по п.5, в которой этими добавками являются иодид меди, иодид калия, N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит.

8. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером олефина и малеинового ангидрида.

9. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером этилена и малеинового ангидрида.

10. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером.

11. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 1000

до 800000 Дальтонов.

12. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 50000 до 500000 Дальтонов.

13. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером этилена и малеинового ангидрида и имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 60000 Дальтонов.

14. Композиция маточной смеси по любому из пп.1-4, в которой концентрация сополимера олефина и малеинового ангидрида в маточной смеси составляет от около 5% до около 50%, или от около 10% до около 40%, или от около 10% до около 35%, или от около 10% до около 30%, или от около 15% до около 25%.

15. Способ приготовления композиции маточной смеси по любому из пп.1-4, содержащий стадию смешивания сополимера олефина и малеинового ангидрида со смолой-носителем, выбранной из группы, состоящей из сополимера этилена и сложного эфира; полиамида, в котором концевые аминогруппы полиамида блокированы;  
 5 полиамида, в котором концевые группы полиамида являются группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламида, в котором концевые группы полисульфониламида не являются аминами; поликарбоната, в котором концевые группы поликарбоната представляют собой группы карбоновой кислоты; сложного полиэфира, в котором концевые группы сложного полиэфира являются группами  
 10 карбоновой кислоты; сополимера этилена и н-бутилакрилата; сополимера этилена и этилакрилата; сополимера этилена и метилакрилата, или комбинацией этих соединений; причём концентрация сополимера олефина и малеинового ангидрида в маточной смеси составляет от около 5% до около 50%, или от около 10% до около 40%, или от  
 15 около 10% до около 35%, или от около 10% до около 30%, или от около 15% до около 25%.

16. Способ по п.15, в котором смола-носитель выбирают из группы, содержащей сополимер этилена и сложного эфира; полиамид, в котором концевые аминогруппы полиамида блокированы, полиамид, в котором концевые группы полиамида являются  
 20 группами карбоновой кислоты, но не аминами; полисульфониламид, в котором концевые группы полисульфониламида не являются аминами; поликарбонат, в котором концевые группы поликарбоната являются группами карбоновой кислоты; и сложный полиэфир, в котором концевые группы полиэфира являются группами карбоновой кислоты; или комбинации упомянутых соединений.

17. Способ по п.15, в котором смола-носитель является сополимером этилена и н-  
 25 бутилакрилата, сополимером этилена и этилакрилата, сополимером этилена и метилакрилата, или комбинацией этих соединений.

18. Способ по п.15, в котором смола-носитель является сополимером этилена и метилакрилата.

19. Способ по п.15, который дополнительно содержит стадию введения одной или  
 30 более добавок, выбранных независимо в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты, зародышеобразователи, красители, пластификаторы, смазки, модификаторы реологии, модификаторы трения, другие технологически вспомогательные средства и термостабилизаторы для полиамидов.

20. Способ по п.19, в котором одна или более из этих добавок выбрана независимо  
 35 в каждом примере из группы, содержащей антиоксиданты и термостабилизаторы для полиамидов.

21. Способ по п.19, в котором этими добавками являются иодид меди, иодид калия, N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] и трис  
 40 (2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит.

22. Способ по п.15, в котором этот сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 сополимером этилена и малеинового ангидрида.

23. Способ по п.15, в котором этот сополимер олефина и малеинового ангидрида является 1:1 чередующимся сополимером.

24. Способ по п.23, в котором 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового  
 45 ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 1000 до 800000 Дальтонов.

25. Способ по п.23, в котором 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) от 50000 до 500000

Дальтонов.

26. Способ по п.23, в котором 1:1 чередующийся сополимер этилена и малеинового ангидрида имеет средневесовую молекулярную массу ( $MW_w$ ) 60000 Дальтонов.

27. Полиамидная рецептура, содержащая переработанный полиамид или первичный полиамид, смешанный с композицией маточной смеси по любому из пп.1-4.

28. Полиамидная рецептура по п.27, в которой указанный полиамид является первичным полиамидом.

29. Полиамидная рецептура по п.27, в которой указанный полиамид является переработанным полиамидом-6 или полиамидом-6,6.

30. Полиамидная рецептура по п.27, в которой указанный полиамид является переработанным полиамидом-6.

31. Полиамидная рецептура по п.27, в которой указанный полиамид является переработанным полиамидом-6,6.

32. Полиамидная рецептура по п.27, в которой средняя молекулярная масса компаундированного полиамида увеличена.