



(51) МПК

*C08J 5/04* (2006.01)*B29B 9/14* (2006.01)*C08L 77/00* (2006.01)*C08G 69/02* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005131425/04, 09.03.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.03.2004(30) Конвенционный приоритет:  
11.03.2003 (пп.1-14) FR 03 02957

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2006

(45) Опубликовано: 10.12.2007 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: FR 2743077 A, 04.07.1977. DATABASE WPI Week 199425 Derwent Publications Ltd. London, GB AN 1994-206689 - JP 06145509 (ASAHI KASEI KK) 24.05.1994. WO 03029350 A1, 10.04.2003. WO 02/066716 A1, 29.08.2002. RU 1481239 A1, 22.01.1987.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
11.10.2005(86) Заявка РСТ:  
EP 2004/002488 (09.03.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2004/081089 (23.09.2004)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой, рег.№ 513

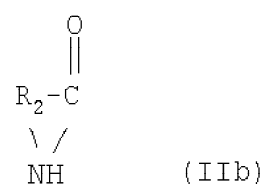
(72) Автор(ы):  
БРЭДЛИ Джерард (IT)(73) Патентообладатель(и):  
РОДИА ИНДЖИНИРИНГ ПЛЭСТИКС С.Р.Л. (IT)

## (54) ГРАНУЛЫ ИЗ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИАМИДА И ВОЛОКОН И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ (ВАРИАНТЫ)

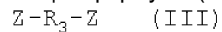
(57) Реферат:

Описана гранула, содержащая матрицу из звездообразного полиамида и волокна, выровненные параллельно длине гранулы, которая может быть получена при выполнении следующих стадий: совмещают по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии и волокна, выбранные из группы, включающей: i) непрерывные волокна и/или ii) волокна, имеющие длину, по меньшей мере равную 80% длины гранул, предпочтительно по меньшей мере равную 100%, причем матрицу из звездообразного полиамида получают сополимеризацией, исходя из смеси мономеров,

содержащей полифункциональное соединение, включающее по меньшей мере три одинаковые реакционноспособные функциональные группы, выбранные из аминогруппы и группы карбоновой кислоты; мономеры следующих общих формул (IIa) и/или (IIb)

$$X-R_2-Y \quad (IIa) \quad \text{или}$$


в случае необходимости, мономеры следующей общей формулы (III):



в которых Z обозначает функциональную группу, идентичную реакционноспособным функциональным группам полифункционального соединения;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, одинаковые или разные, обозначают алифатические циклоалифатические или ароматические углеводородные радикалы, замещенные или незамещенные, содержащие от 2

до 20 атомов углерода, которые могут включать гетероатомы, такие как атом азота и кислорода; Y обозначает первичную аминогруппу, когда X обозначает группу карбоновой кислоты, или Y представляет собой группу карбоновой кислоты, когда X обозначает первичную аминогруппу; затем композицию, полученную на стадии а), подвергают формованию с получением прутка; после чего прутки, полученные на стадии б), нарезают на гранулы желаемого размера. Гранулы используют для получения изделий, обладающих высокой прочностью. 4 н. и 10 з.п. ф-лы, 5 табл.

R U 2 3 1 2 1 1 3 C 2

R U 2 3 1 2 1 1 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

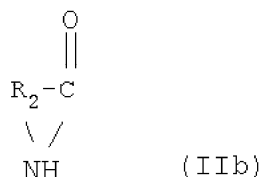
(51) Int. Cl.

*C08J 5/04* (2006.01)*B29B 9/14* (2006.01)*C08L 77/00* (2006.01)*C08G 69/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005131425/04, 09.03.2004**(24) Effective date for property rights: **09.03.2004**(30) Priority:  
**11.03.2003 (cl.1-14) FR 03 02957**(43) Application published: **10.02.2006**(45) Date of publication: **10.12.2007 Bull. 34**(85) Commencement of national phase: **11.10.2005**(86) PCT application:  
**EP 2004/002488 (09.03.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2004/081089 (23.09.2004)**Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. G.B. Egorovoj, reg.№ 513**(72) Inventor(s):  
**BREhDLI Dzherard (IT)**(73) Proprietor(s):  
**RODIA INDZHINIRING PLEhSTIKS S.R.L. (IT)**(54) **GRANULES OF STAR-SHAPED POLYAMIDE AND FIBERS AND A METHOD FOR MANUFACTURING PRODUCTS THEREFROM (VARIANTS)**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention provides granule containing matrix of star-shaped polyamide and fibers, which granule can be obtained when performing following steps. (a) At least one matrix of star-shaped polyamide in molten state is combined with fibers selected from group consisting of continuous fibers and fibers with lengths constituting 80% granule length and preferably at least 100% granule length. Matrix of star-shaped polyamide is obtained by copolymerization of mixture of monomers containing polyfunctional compound including at least three identical reactive functional groups such as amino groups and carboxylic acid groups, in particular monomers depicted by following general formulae: X-R<sub>2</sub>-Y (IIa) and/or



(IIb), if needed, monomers of general formula Z-R<sub>2</sub>-Z (III), wherein Z represents functional group identical with reactive functional groups of polyfunctional compound; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, the same or different, represent substituted or unsubstituted aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic hydrocarbon radicals containing from 2 to 20 carbon atoms and optionally include heteroatoms such as nitrogen and oxygen atoms; Y represents primary amino group when X is carboxylic acid group or Y represents carboxylic acid group when X is amino group. (b) Composition obtained in step (a) is the molded into stick, which is cur into granules. Granules are used to prepare high-strength products.

EFFECT: increased strength of granules.

14 cl, 5 tbl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к упрочненным изделиям на основе полиамидной матрицы с высокой текучестью в расплавленной фазе и длинных волокон. Изделия по изобретению имеют хорошие механические свойства, такие как высокая прочность на разрыв, хороший внешний вид и легкость формования.

#### 5 УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Среди свойств полиамидного материала, предназначенного для формования такими методами, как инъекция, газовая инъекция, экструзия, экструзия с последующим выдуванием, которые бывает необходимо улучшить, можно назвать жесткость, ударопрочность, стабильность размеров, в частности, при относительно высокой  
10 температуре, малое сжатие после формования, внешний вид, плотность. Выбор материала для заданного применения обычно диктуется требуемым уровнем характеристик в отношении некоторых свойств и стоимостью. Действительно, идет постоянный поиск новых материалов, отвечающих техническим условиям в отношении характеристик и/или стоимости.

15 Из уровня техники известно использование полиамидных смол, упрочненных длинными волокнами, для улучшения механических свойств получаемых материалов. Для получения таких материалов обычно используют технологию выдавливания с волочением, которая заключается в протаскивании через нагреваемую фильеру непрерывных волокон, пропитанных расплавленной термопластичной смолой, с получением прутка. Последний  
20 затем нарезают на гранулы. Эта методика позволяет получить волокна с длиной, равной длине гранул. Однако этот метод, при его осуществлении с обычными прямыми волокнами и полиамидами, приводит к получению гранул, которые трудно использовать в способах формования литьем под давлением. Кроме того, поверхность полученных изделий выглядит плохо.

#### 25 ИЗОБРЕТЕНИЕ

Заявитель обнаружил, что использование полиамидной матрицы, имеющей высокую текучесть в расплавленной фазе, в присутствии длинных и/или непрерывных волокон позволило получить гранулы, пригодные для изготовления изделий, обладающих  
30 хорошими механическими свойствами, такими как высокая прочность на разрыв, хороший внешний вид и легкость формования. Кроме того, по-видимому, упрочненные изделия по изобретению при ударах демонстрируют такой характер разрыва, при котором их части в основном не разваливаются. Действительно, фрагменты этих упрочненных изделий остаются связанными друг с другом.

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является гранула,  
35 включающая матрицу из звездообразного полиамида и волокна, выровненные параллельно длине гранулы, которая может быть получена согласно способу получения, включающему следующие стадии:

а) совмещают по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии и волокна, выбранные из группы, включающей:

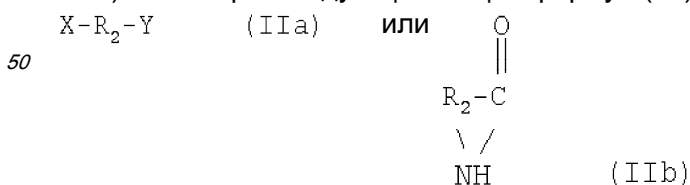
40 i) непрерывные волокна и/или

ii) волокна, имеющие длину, по меньшей мере равную 80% длины гранул, предпочтительно, по меньшей мере равную 100%;

причем матрицу из звездообразного полиамида получают сополимеризацией, исходя из смеси мономеров, содержащей:

45 1) полифункциональное соединение, содержащее по меньшей мере три одинаковые реакционноспособные функциональные группы, выбранные из аминогруппы и группы карбоновой кислоты;

2) мономеры следующих общих формул (IIa) и/или (IIb):



3) в случае необходимости, мономеры следующей общей формулы (III):  

$$Z-R_3-Z \quad (III)$$

в которых Z обозначает функциональную группу, идентичную реакционноспособным функциональным группам полифункционального соединения;

5  $R_2, R_3$ , одинаковые или разные, обозначают алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводородные радикалы, замещенные или незамещенные, содержащие от 2 до 20 атомов углерода, которые могут включать гетероатомы, такие как, например, атомы азота и кислорода;

10 Y обозначает первичную аминогруппу, когда X обозначает группу карбоновой кислоты, или Y представляет собой группу карбоновой кислоты, когда X обозначает первичную аминогруппу;

b) композицию, полученную на стадии а), подвергают формованию с получением прутка;

c) прутки, полученные на стадии b), нарезают на гранулы желаемого размера.

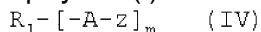
Изобретение также относится к способу получения гранул как таковому.

15 Под карбоновой кислотой понимают карбоновые кислоты и их производные, такие как, например, ангидриды кислоты, хлорангидриды кислоты и сложные эфиры. Под амином понимают амины и их производные, способные образовывать амидную связь.

20 Способы получения звездообразных полиамидов по изобретению описаны, в частности, в документах FR 2743077 и FR 2779730. Эти способы приводят к образованию звездообразных макромолекулярных цепей, возможно, в смеси с линейными макромолекулярными цепями.

В случае, если используют сомономер 3), реакцию полимеризации предпочтительно проводят до достижения термодинамического равновесия.

25 Полифункциональные соединения, служащие мономерами макромолекулярных звездообразных цепей, могут быть выбраны из соединений, имеющих древовидную или дендритную структуру. Они также могут быть выбраны из соединений, представленных формулой (I)



30 в которой  $R_1$  представляет собой углеводородный радикал, содержащий по меньшей мере два атома углерода, линейный или циклический, ароматический или алифатический, который может включать гетероатомы;

A обозначает ковалентную связь или алифатический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода;

35 Z обозначает остаток первичного амина или карбоновой кислоты и m обозначает целое число от 3 до 8 включительно.

Согласно особой характеристике изобретения радикал  $R_1$  представляет собой либо циклоалифатический радикал, такой как четырехвалентный циклогексанонильный радикал, либо 1,1,1-триилпропан, 1,2,3-триилпропан и/или их смеси.

40 В качестве других радикалов  $R_1$ , подходящих для изобретения, можно назвать, в качестве примера, замещенные или незамещенные трехвалентные фенильный и циклогексанильный радикалы, четырехвалентные диаминополиметиленовые радикалы с числом метиленовых групп предпочтительно от 2 до 12, такие как радикал, происходящий от ЭДТУ (этилендиаминтетрауксусной кислоты), восьмивалентные циклогексанонильный или циклогексадионильный радикалы, радикалы, происходящие от соединений, 45 полученных в реакции полиолов, таких как гликоли, пентаэритрит, сорбит или маннит, с акрилонитрилом.

Радикал A представляет собой предпочтительно метиленовый или полиметиленовый радикал, такой как этил, пропил или бутил, или полиоксиалкиленовый радикал, такой как полиоксиэтилен.

50 Согласно одному варианту осуществления изобретения число m больше или равно 3, предпочтительно равно 3 или 4.

Реакционноспособная функциональная группа A полифункционального соединения, обозначенная символом Z, представляет собой функциональную группу, способную

образовывать амидную связь.

Предпочтительно полифункциональные соединения выбирают из группы, включающей 2,2,6,6-тетраakis-( $\beta$ -карбоксиэтил)циклогексанон, тримезиновую кислоту, 2,4,6-три(аминокапроновая кислота)-1,3,5-триазин и 4-аминоэтил-1,8-октандиамин.

5 Мономеры общих формул (IIa) и/или (IIb) предпочтительно выбирают из группы, включающей  $\epsilon$ -капролактam и/или соответствующие аминокислоты: аминокaproновую кислоту, пара- или мета-аминобензойную кислоту, амино-11-ундекановую кислоту, лауриллактam и/или соответствующую аминокислоту, амино-12-додекановую кислоту, капролактон, 6-гидроксигексановую кислоту, их олигомеры и/или их смеси.

10 Мономер общей формулы (III) предпочтительно выбирают из группы, включающей янтарную кислоту, адипиновую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, себациновую кислоту, азелаиновую кислоту, додекановую кислоту, димеры жирных кислот, ди( $\beta$ -этилкарбокси)циклогексанон, гексаметилендиамин, 5-метилпентаметилендиамин, метаксиллендиамин, изофорондиамин и циклогексан-1,4-диамин и/или их смеси.

15 Также может быть предпочтительно использование соединений - ограничителей цепи, таких как монофункциональные соединения.

Согласно изобретению можно использовать непрерывные волокна (i), хорошо известные специалисту, имеющие, по определению, длину обычно свыше сантиметра или даже свыше метра, и/или волокна (ii), имеющие длину, по меньшей мере равную 80% длины 20 желаемых гранул, предпочтительно по меньшей мере равную 100%. Волокна (ii) могут быть расположены параллельно, таким образом, чтобы получить пруток, а затем - гранулы, содержащие волокна, выровненные параллельно длине прутка или гранулы.

На стадии а) уже полимеризованную полиамидную матрицу в расплавленном состоянии приводят в контакт с указанными волокнами. Полученная композиция может быть 25 перемешана.

На стадии б) формование полученной композиции может быть осуществлено различными способами, при осуществлении которых сохраняется длина волокон. Способы формования, при осуществлении которых сохраняется длина волокон, позволяют избежать 30 нарезания или дробления указанных волокон. Такими способами могут быть, например, выдавливание с волочением, литье и экструзия, в частности модифицированная, не приводящая или почти не приводящая к уменьшению длины волокон, такая как экструзия оболочки (wire coating). В случае экструзии экструдер настраивают таким образом, чтобы не происходило или почти не происходило нарезание волокон, регулируя, например, усилие сдвига. Можно, например, модифицировать профиль и/или скорость вращения 35 шнека.

Согласно изобретению таким образом получают гранулы, содержащие волокна, имеющие приблизительно длину, по меньшей мере равную 80% длины гранул, предпочтительно по меньшей мере равную 90%, более предпочтительно равную 100%.

Изобретение, в частности, относится к способу получения гранулы, как она определена 40 выше, в котором пруток на стадии б) получают формованием путем выдавливания с волочением непрерывных волокон, пропитанных матрицей из звездообразного полиамида.

Согласно настоящему изобретению под гранулой в общем смысле понимают цилиндр или ленту, имеющие сечение геометрически изменяющейся формы, например, в форме 45 правильной или неправильной окружности или в форме правильного или неправильного параллелепипеда. Гранулы согласно настоящему изобретению могут иметь различную длину от нескольких миллиметров до нескольких метров. В этом последнем случае гранулы называют прутками. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения гранулы обычно имеют среднюю длину от 0,5 мм до 30 мм, предпочтительно от 1 до 20 мм, в частности от 3 до 15 мм и в особенности в районе 9-10 мм.

50 Вещество, из которого состоят волокна, предпочтительно выбирают из группы, включающей стекло, углерод, графит, керамику, арамид, сталь, алюминий и вольфрам. Гранулы по изобретению могут содержать одно или несколько волокон, состоящих из разных веществ. Эти волокна могут быть различного диаметра. Обычно эти волокна имеют

средний диаметр от 1 до 25 мкм.

Массовая доля волокон по отношению к общей массе гранулы может составлять от 1 до 99%, обычно от 5 до 80%, предпочтительно от 10 до 60%, в частности от 20 до 50%.

Гранулы по изобретению могут также содержать другие соединения, такие как, например, стабилизаторы, пигменты, соединения, придающие огнестойкость, катализаторы и другие упрочняющие соединения. Они могут также содержать минеральные наполнители, такие как каолин, волластонит, тальк, наночастицы или упрочняющие волокна, такие как обычные стекловолокна или углепластиковые волокна, или минеральные волокна. Гранулы могут также содержать короткие волокна, имеющие среднюю длину от 100 до 400 мкм.

Настоящее изобретение также относится к способу получения изделия, включающему следующие стадии:

a) расплавляют по меньшей мере гранулы по изобретению, такие, как определено ранее, получая расплавленную матрицу;

b) формуют расплавленный материал, полученный на стадии a), с получением изделия.

Существует несколько известных специалисту технологий получения этих изделий.

Обычно формованные детали получают путем расплава гранул с подачей композиции в расплавленном состоянии в устройства, например, для отливки, инъекции, газовой инъекции, литья под давлением, экструзии и экструзии с последующим выдуванием.

Согласно изобретению также возможно смешение гранул с другими гранулами на основе термопластичных матриц, упрочненных или нет, для получения расплавленного материала. Эта термопластичная матрица может состоять по меньшей мере из одного полимера, выбранного из группы, включающей полиамиды, такие как полиамид 6, 66 и/или звездообразный полиамид по изобретению, сложные полиэфиры, полипропилены, полиэтилены, простые полиэфиры, сополимеры (мет)акрилат-бутадиен-стирол (ABS), а также сополимеры и/или смеси.

Так, можно смешать, например, гранулы по изобретению и полиамидные гранулы, упрочненные, например, короткими волокнами или неупрочненные.

Объектом настоящего изобретения также является непрерывный способ получения изделия, включающий следующие стадии:

a) по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии, такую, как определено выше, приводят в контакт с непрерывными волокнами или с волокнами, имеющими среднюю длину более 3 мм, предпочтительно 5 мм, более предпочтительно 10 мм, и

b) формуют полученную выше композицию перед ее затвердеванием с помощью устройства для литья под давлением с получением указанного изделия.

Для этого можно, в частности, использовать способ непрерывной экструзии и литья под давлением. Как указано выше, экструдер можно настроить таким образом, чтобы не происходило или почти не происходило разрезание волокон, предпочтительно, чтобы получить волокна, имеющие по меньшей мере среднюю длину больше или равную 0,3 мм, более предпочтительно больше или равную 0,5 мм. В этом непрерывном способе композицию непосредственно формуют с получением изделия, не прибегая к использованию промежуточных материалов, таких как гранулы.

Массовая доля волокон в указанном изделии может составлять от 1 до 80%, предпочтительно от 5 до 70%, более предпочтительно от 5 до 60%.

Объектом настоящего изобретения также является способ получения изделий, включающий стадию накручивания волокон (filament winding), включающую следующие стадии:

a) по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии, как она определена выше, приводят в контакт с непрерывными волокнами, таким образом, чтобы покрыть волокна указанной матрицей, и

b) накручивают волокна, полученные на стадии a), на вращающуюся бобину.

Волокна, покрытые полиамидной матрицей, могут, в частности, принимать форму ленты. Технология накручивания волокон (filament winding) позволяет, кроме прочего, получать

трубы, шланги или цистерны.

Изделия по изобретению могут представлять собой, например, изделия для автомобилестроения, в частности, для производства кузовных деталей, составляющие электрических систем и инвентарь для различных видов деятельности, таких как,

5 например, занятие спортом.

В описании для облегчения понимания принципа изобретения используется особая лексика. Тем не менее необходимо понимать, что использованием этой особой лексики не задается какого-либо ограничения объема изобретения. Лицо, осуществляющее изобретение, может внести в него модификации, улучшения или усовершенствования, в зависимости от конкретной технической области на основании своих общих знаний.

Термин «и/или» включает значения «и», «или», а также другие возможные комбинации элементов, связанных с этим термином.

Другие детали или преимущества изобретения будут выявлены в нижеследующих примерах, приведенных только для сведения.

#### 15 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### 1) Композитные материалы

Композитные материалы на основе полиамидов, упрочненных стекловолокнами, получают, исходя из следующих продуктов:

- F1: стекловолокна для выдавливания с волочением: непрерывные стекловолокна EC17  
20 4588, выпускаемые PPG,

- F2: стекловолокна для экструзии: стекловолокна длиной 4,5 мм и диаметром 10 мкм,

P1: звездообразный полиамид, полученный сополимеризацией, исходя из капролактама в присутствии 0,41 моль 2,2,6,6-тетраakis-(β-карбоксиитил)циклогексанона на 1 моль соединения, согласно способу, описанному в документе FR 2743077, с показателем  
25 текучести в расплавленной фазе, измеренным при 275°C под нагрузкой 325 г, составляющим 30 г/10 минут согласно стандарту ISO1133,

- P2: звездообразный полиамид, полученный сополимеризацией, исходя из капролактама в присутствии 0,48 моль 2,2,6,6-тетраakis-(β-карбоксиитил)циклогексанона на 1 моль соединения, согласно способу, описанному в документе FR 2743077, с показателем  
30 текучести в расплавленной фазе, измеренным при 275°C под нагрузкой 325 г, составляющим 45 г/10 минут (ISO1133),

- P3: линейный полиамид 6, полученный полимеризацией капролактама, с показателем текучести в расплавленной фазе, измеренным при 275°C под нагрузкой 325 г, составляющим 10 г/10 минут (ISO1133).

35 Пропитывают 50 вес.% непрерывных стекловолокон 50 вес.% расплавленного полиамида с получением смеси. Затем проводят выдавливание с волочением, получая непрерывные стекловолокна, покрытые полиамидом. Таким образом получают пруток. Этот пруток затем нарезают, получая гранулы по 9 мм, в которых длина стекловолокон равна  
40 длине гранул.

Для получения гранул, содержащих короткие стекловолокна, используют традиционный двухшнековый экструдер типа Werner&Pfleiderer ZSK 70. Температурный профиль в градусах Цельсия (область 1: 240; область 2: 245; область 3: 250; область 4: 255; область 5: 260; область 6:265); скорость вращения шнеков 330 об/мин.

Полученные гранулы указаны в таблице 1.

45

Таблица 1						
ГРАНУЛЫ		A1	C1	D1	E1	G1
Звездообразный полиамид	%	P1:70	P2:50	P2:50		
Линейный полиамид 6	%				P3:70	P3:50
50 Стекловолокна	%	F2:30	F2:50	F1:50	F2:30	F1:50
Способ получения	-	экструзия	экструзия	выдавливание с волочением	экструзия	выдавливание с волочением
Средняя длина стекловолокон	мкм	374	350	9000	360	9000
Средняя длина гранул	мм	3	3	9	3	9



Для получения изделий с более низким содержанием стекловолокон смешивают гранулы, полученные ранее путем выдавливания с волочением, с полимерными гранулами, не содержащими стекловолокон, с помощью механической мешалки.

Получают смеси согласно таблице 2.

5

СМЕСЬ	вес. %	B1	F1
Гранулы D1 9 мм (длинные волокна)	%	60	-
Гранулы G1 9 мм (длинные волокна)	%	-	60
Полиамидные гранулы 3 мм	%	P2:40	P3:40

10

Гранулы или смеси A1-G1 позволяют получить соответственно изделия A-G.

Литье под давлением осуществляют, исходя из гранул A1, C1, D1, E1 и G1 или исходя из смесей B1 и F1, с помощью машины Demag Ergotech 50-270, используемой в стандартных условиях. Температурный профиль в градусах Цельсия (область 1: 250; область 2: 255; область 3: 255; область 4: 260); скорость инъекции 70 мм/с; давление инъекции: см. таблицу 3; скорость вращения шнеков 70 об/мин; температура литья 80°C.

15

Конечный состав композиций, из которых состоят изделия, и их механические свойства представлены в таблице 3. Процентные содержания (%) даны в весовом отношении по отношению к общей массе композиции.

20

ИЗДЕЛИЯ		B	C	D	F	G
Звездообразный полиамид	%	P2:70	P2:50	P2:50		
Линейный полиамид 6	%				P3:70	P3:50
Стекловолокна	%	30	50	50	30	50
Напряжение при разрыве	Н/мм <sup>2</sup>	143	214	218	165	193
Удлинение при разрыве	%	1,9	2,1	1,9	2,1	1,6
Модуль напряжения	Н/мм <sup>2</sup>	8620	16000	15600	10000	15800
Ударный тест по Шарпу с надрезом	кДж/м <sup>2</sup>	20,2	14,6	36,6	17,1	22,0
Максимальная сила	кН	7,0	9,4	10,7	7,2	8,1
Общая энергия разрыва	Дж	50,3	52,2	74,1	40,0	62,3
Характер разрыва	-	невзрывной	невзрывной	невзрывной	невзрывной	невзрывной
Внешний вид поверхности	-	хороший	хороший	хороший	плохой	плохой
Давление инъекции	Бар	150	150	150	210	245

25

30

Наблюдают, в частности, что упрочненные изделия по изобретению содержат две разновидности стекловолокон, различающихся средней длиной: приблизительно 50% волокон имеют среднюю длину 0,5 мм и приблизительно 50% волокон имеют среднюю длину 2 мм.

Механические свойства изделий оценивали следующим образом:

40

- Напряжение при разрыве согласно стандарту ISO 527.
- Удлинение при разрыве согласно стандарту ISO 527.
- Модуль напряжения согласно стандарту ISO 527.
- Ударопрочность по Шарпу при тесте с надрезом согласно стандарту ISO 179/1eA.
- Максимальная сила и общая энергия разрыва (drop weight impact) согласно стандарту ISO 6603-2 на образце толщиной 3 мм. Характер разрыва называют взрывным, если наблюдается отделение кусков пластикового образца.
- Внешний вид согласно визуальной оценке с определением, является ли внешний вид хорошим или плохим.
- Давление инъекции, необходимое для осуществления литья под давлением.

50

Механические свойства измеряли после выдерживания образца при 23°C в сухом состоянии без дополнительной обработки после литья в контейнере в отсутствие влаги согласно стандарту ISO 1874-2.

Композиции согласно настоящему изобретению позволяют, таким образом, получить

литые изделия, имеющие улучшенные механические свойства, в частности, в том, что касается ударопрочности и прочности на разрыв, а также хороший внешний вид и легкость в литье.

Кроме того, по-видимому, характер разрыва может быть совершенно разным от изделия к изделию. Согласно уровню техники, когда изделие А подвергают тестированию на нагрузку согласно стандарту ISO 6603-2, наблюдают взрыв указанного изделия и отделение фрагментов этого изделия. Согласно изобретению, когда изделие А подвергают тому же тестированию на нагрузку, не наблюдается взрыва указанного изделия, поскольку части этого изделия остаются соединенными друг с другом.

2) Смеси

Также проводили тестирование с целью продемонстрировать преимущества в том, что касается механических свойств изделия, содержащего длинные волокна и короткие волокна.

Гранулы длиной 9 мм, содержащие большие количества длинных стекловолокон, добавляли к гранулам длиной 3 мм, содержащим короткие стекловолокна, в механический смеситель. Также в механический смеситель добавляли звездообразный полиамид Р1 для корректировки содержания стекловолокон.

В этих тестах конечные композиции, из которых состояли изделия, содержали, таким образом, 30 вес.% стекловолокон.

Литье под давлением с получением изделий описано выше.

Композиции, из которых состояли изделия, представлены в таблице 4. Процентное содержание (%) в композициях приведено в весовом выражении по отношению к общей массе конечной композиции.

Таблица 4							
ИЗДЕЛИЯ		A	H	I	J	K	B
Гранулы A1 3 мм (короткие волокна)	%	100	83,5	67,0	50,5	34,0	-
Гранулы D1 9 мм (длинные волокна)	%	-	10,0	20,0	30,0	40,0	-
Полиамид Р1	%	-	6,5	13,0	19,5	26,0	-
Короткие стекловолокна, происходящие из гранул A1	%	30	25	20	15	10	-
Длинные стекловолокна, происходящие из гранул D1	%	-	5	10	15	20	30
Удар с надрезом по Charpy	кДж/м <sup>2</sup>	10,2	10,8	12,1	13,8	14,6	20,2
Общая энергия разрыва	Дж	40,1	40,1	42,3	44,6	45,8	50,3

Непрерывный способ получения изделия

Опыт проводят на машине Krauss Maffei IMC 2700-24500, D135, непосредственно связанной с формой. Характеристики экструзионной части следующие: температура экструдера 250°C, скорость экструдера 223, скорость выхода материала из экструдера 225 кг/ч. Характеристики инжекционной части следующие: скорость инъекции 45 мм/с, давление инъекции 800 бар, время цикла 75 с. Полученные составы и свойства приведены в таблице 5.

Таблица 5			
Методика получения	Классическая экструзия	Непрерывный способ	Выдавливание с волочением
состав	70% PA1+30%коротких волокон	70%PA1+30%длинных волокон(R0995383 VETROTEx)	70%PA1+30%длинных волокон (EC17 4588PPG)
Полная энергия разрыва (J)	9	20	20
Характер разрыва	взрывной	невзрывной	невзрывной
Средняя длина волокон в гранулах (мкм)	374	Нет гранул	9000
Средняя длина волокон после инъекции (мкм)	324	1098	1392
Внешний вид поверхности (плохая/хорошая)	хорошая	хорошая	хорошая
Способность к формованию (хорошая/плохая)	хорошая	хорошая	хорошая

Таким образом, видно, что изделия согласно изобретению, получаемые по непрерывному способу, имеют невзрывной характер разрыва и хорошие механические свойства.

5

## Формула изобретения

1. Гранула, содержащая матрицу из звездообразного полиамида и волокна, выровненные параллельно длине гранулы, которая может быть получена согласно способу получения, включающему следующие стадии:

а) совмещают по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии и волокна, выбранные из группы, включающей:

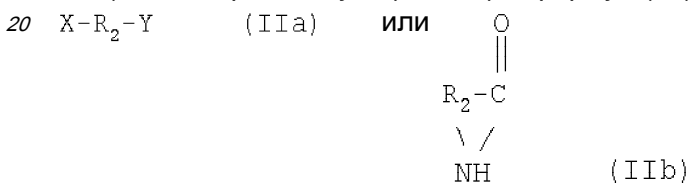
i) непрерывные волокна и/или

ii) волокна, имеющие длину, по меньшей мере равную 80% от длины гранул, предпочтительно по меньшей мере равную 100%;

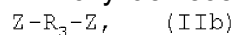
причем матрицу из звездообразного полиамида получают сополимеризацией, исходя из смеси мономеров, содержащей:

1) полифункциональное соединение, включающее по меньшей мере три одинаковые реакционноспособные функциональные группы, выбранные из аминогруппы и группы карбоновой кислоты;

2) мономеры следующих общих формул (IIa) и/или (IIb):



в случае необходимости, мономеры следующей общей формулы (III):



в которых Z обозначает функциональную группу, идентичную реакционноспособным функциональным группам полифункционального соединения;

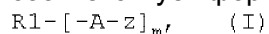
R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, одинаковые или разные, обозначают алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводородные радикалы, замещенные или незамещенные, содержащие от 2 до 20 атомов углерода и которые могут включать гетероатомы, такие как атомы азота и кислорода;

Y обозначает первичную аминогруппу, когда X обозначает группу карбоновой кислоты, или Y представляет собой группу карбоновой кислоты, когда X обозначает первичную аминогруппу;

b) композицию, полученную на стадии а), подвергают формованию с получением прутка и

c) прутки, полученные на стадии b), нарезают на гранулы желаемого размера.

2. Гранула по п.1, отличающаяся тем, что полифункциональное соединение соответствует формуле (I)



в которой R<sub>1</sub> представляет собой углеводородный радикал, содержащий по меньшей мере два атома углерода, линейный или циклический, ароматический или алифатический, который может включать гетероатомы;

A обозначает ковалентную связь или алифатический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода;

Z обозначает остаток первичного амина или карбоксильную группу и

m обозначает целое число от 3 до 8 включительно.

3. Гранула по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полифункциональное соединение выбирают из группы, включающей 2,2,6,6-тетраakis-(β-карбоксиитил)-циклогексанон, тримезиновую кислоту, 2,4,6-три-(аминокапроновая кислота)-1,3,5-триазин и 4-аминоэтил-1,8-октандиамин и/или их смеси.

4. Гранула по п.1, отличающаяся тем, что мономер общих формул (IIa) и/или (IIb)

выбирают из группы, включающей  $\epsilon$ -капролактam и/или соответствующую аминокислоту: аминокaproновую кислоту, пара- или мета-аминобензойную кислоту, амино-11-ундекановую кислоту, лауриллактam и/или соответствующую аминокислоту, амино-12-додекановую кислоту, капролактон, 6-гидроксигексановую кислоту, их олигомеры и/или их смеси.

5 Гранула по п.1, отличающаяся тем, что мономер общей формулы (III) выбирают из группы, включающей янтарную кислоту, адипиновую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, себациновую кислоту, азелаиновую кислоту, додекановую кислоту, димеры жирных кислот, ди( $\beta$ -этилкарбоксии)циклогексанон, гексаметилендиамин, 5-метилпентаметилендиамин, метаксиллендиамин, изофорондиамин и циклогексан-1,4-диамин и/или их смеси.

6. Гранула до п.1, отличающаяся тем, что указанная гранула имеет среднюю длину от 0,5 до 30 мм, предпочтительно от 3 до 15 мм.

7. Гранула по п.1, отличающаяся тем, что материал, из которого состоят волокна, выбирают из группы, включающей стекло, углерод, графит, керамику, арамид, сталь, алюминий и вольфрам.

8. Гранула по п.1, отличающаяся тем, что весовое содержание волокон по отношению к массе гранулы составляет от 5 до 80%.

9. Гранула по п.1, отличающаяся тем, что формование прутка из композиции на стадии б) осуществляют способом выдавливания с волочением, литья или экструзии, такой как экструзия оболочки.

10. Способ получения изделия, включающий следующие стадии:

а) расплавляют по меньшей мере гранулы по одному из пп.1-9, получая расплавленный материал; и

б) формуют расплавленный материал, полученный на стадии а), с получением изделия.

11. Способ по п.12, отличающийся тем, что расплавленный материал на стадии а) получают смешением гранул по одному из пп.1-9 и гранул на основе термопластичной матрицы.

12. Способ по одному из пп.10 и 11, отличающийся тем, что расплавленный материал подвергают формованию с помощью одного из устройств, выбранных из группы, включающей устройства для отливки, инъекции, газовой инъекции, литья под давлением, экструзии и экструзии с последующим выдуванием.

13. Непрерывный способ получения изделия, включающий следующие стадии:

а) по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии, такую, как определено в одном из пп.1-5, приводят в контакт с непрерывными волокнами или с волокнами, имеющими среднюю длину более 3 мм; и

б) формуют полученную выше композицию перед получением указанного изделия.

14. Способ получения изделия, включающий стадию накручивания волокон, включающую следующие стадии:

а) по меньшей мере одну матрицу из звездообразного полиамида в расплавленном состоянии, как она определена в одном из пп.1-5, приводят в контакт с непрерывными волокнами таким образом, чтобы покрыть волокна указанной матрицей; и

б) накручивают волокна, полученные на стадии а), на вращающуюся бобину.