



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736643 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201380046679. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 03

C09B 67/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/668687 2012. 07. 06 US

61/788941 2013. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/049201 2013. 07. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/008330 EN 2014. 01. 09

(71) 申请人 弗特鲁斯专业公司

地址 美国印第安纳州

(72) 发明人 A. M. 阿杜尔 P. 塔雷恩卡

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 石克虎

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

烯烃-马来酸酐共聚物组合物及其用途

(57) 摘要

本文描述的为包含分散在不同载体树脂中的烯烃-马来酸酐共聚物和其它添加剂的浓缩组合物(例如母料)和它们的制备和使用方法。本文描述的一个优选实施方案为用交替的1:1 乙烯马来酸酐共聚物(EMAH)生产烯烃-马来酸酐共聚物母料的方法。在另一实施方案中,该方法包括挤出混配步骤。

1. 用于由聚酰胺制备聚酰胺制剂的母料组合物,所述母料组合物包含烯烃-马来酸酐共聚物和一种或多种载体树脂。

2. 权利要求1的母料组合物,其中所述载体树脂选自乙烯-酯共聚物;聚酰胺,其中聚酰胺的胺端基为封闭的,或聚酰胺的端基为羧酸基,且不是胺;聚磺酰胺,其中聚磺酰胺的端基不是胺;聚碳酸酯,其中聚碳酸酯的端基为羧酸基;和聚酯,其中聚酯的端基为羧酸基;或它们的组合。

3. 权利要求1的母料组合物,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或它们的组合。

4. 权利要求1的母料组合物,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

5. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其进一步包含在每种情况下独立选自以下的一种或多种添加剂:抗氧化剂、成核剂、着色剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、其它处理助剂和聚酰胺的热稳定剂。

6. 权利要求5的母料组合物,其中所述一种或多种添加剂在每种情况下独立选自抗氧化剂和聚酰胺的热稳定剂。

7. 权利要求5的母料组合物,其中所述添加剂为碘化亚铜、碘化钾、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)]和三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐。

8. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺或再循环的聚酰胺。

9. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺。

10. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6或聚酰胺-6,6。

11. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6。

12. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6,6。

13. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的烯烃-马来酸酐共聚物。

14. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的乙烯-马来酸酐共聚物。

15. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的交替共聚物。

16. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有1,000-800,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

17. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有50,000-500,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

18. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有60,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

19. 权利要求1-4任一项的母料组合物,其中烯烃-马来酸酐共聚物在所述母料中的浓度为约5%-约50%,或约10%-约40%,或约10%-约35%,或约10%-约30%,或约15%-约25%。

20. 用于制备权利要求 1-4 任一项的母料组合物的方法,所述方法包含将烯烃-马来酸酐共聚物与载体树脂混合的步骤。

21. 权利要求 20 的方法,其中所述载体树脂选自乙烯-酯共聚物;聚酰胺,其中聚酰胺的胺端基为封闭的,或聚酰胺的端基为羧酸基,且不是胺;聚磺酰胺,其中聚磺酰胺端基不是胺;聚碳酸酯,其中聚碳酸酯的端基为羧酸基;和聚酯,其中聚酯的端基为羧酸基;或它们的组合。

22. 权利要求 20 的方法,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或它们的组合。

23. 权利要求 20 的方法,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

24. 权利要求 20 的方法,其进一步包含添加一种或多种添加剂的步骤,所述添加剂在每种情况下独立选自:抗氧化剂、成核剂、着色剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、其它处理助剂和聚酰胺的热稳定剂。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述一种或多种添加剂在每种情况下独立选自抗氧化剂和聚酰胺的热稳定剂。

26. 权利要求 24 的方法,其中所述添加剂为碘化亚铜、碘化钾、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)]和三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐。

27. 权利要求 20 的方法,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺或再循环的聚酰胺。

28. 权利要求 20 的方法,其中为初始的聚酰胺。

29. 权利要求 20 的方法,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6 或聚酰胺-6,6。

30. 权利要求 20 的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的烯烃-马来酸酐共聚物。

31. 权利要求 20 的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的乙烯-马来酸酐共聚物。

32. 权利要求 20 的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的交替共聚物。

33. 权利要求 32 的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 1,000-800,000 道尔顿的重均分子量(MW_w)。

34. 权利要求 32 的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 50,000-500,000 道尔顿的重均分子量(MW_w)。

35. 权利要求 32 的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 60,000 道尔顿的重均分子量(MW_w)。

36. 一种聚酰胺制剂,其包含再循环的聚酰胺或未用过的聚酰胺,与权利要求 1-4 任一项的母料组合物混配。

37. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺。

38. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6 或聚酰胺-6,6。

39. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6。

40. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6,6。

41. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述混配的聚酰胺的平均分子量提高。

42. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺制剂与再循环的聚酰胺相比,具有提高的拉伸强度、改进的延展性能、提高的冲击强度、提高的弯曲模量、提高的热挠曲温度或

它们的组合。

43. 权利要求 36 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺制剂的拉伸强度、拉伸伸长率、弯曲强度和弯曲模量增强。

44. 制备聚酰胺制剂的方法,所述方法包含将聚酰胺与权利要求 1-4 任一项的母料组合物反应混配的步骤。

45. 权利要求 44 的方法,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺或再循环的聚酰胺。

46. 权利要求 44 的方法,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺。

47. 权利要求 44 的方法,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺。

48. 权利要求 44 的方法,其中所述混配步骤的温度为约 230℃ - 约 280℃。

49. 权利要求 44 的方法,其中所述混配步骤在双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、摆动螺杆挤出机、连续搅拌机、班伯里混合机或行星式挤出机中进行。

50. 权利要求 44 的方法,其中所述母料组合物在聚酰胺制剂中的浓度为约 0.5%- 约 10%,或约 1%,或约 2%,或约 3% 或约 4% 或约 5%。

烯烃-马来酸酐共聚物组合物及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求根据 35 U. S. C. § 119(e), 2012 年 7 月 6 日提交的题为“Olefin-Maleic Anhydride Copolymer Compositions And Uses Thereof (烯烃-马来酸酐共聚物组合物及其用途)”的美国临时申请序列号 61/668,687, 和 2013 年 3 月 15 日提交的题为“Olefin-Maleic Anhydride Copolymer Compositions And Uses Thereof (烯烃-马来酸酐共聚物组合物及其用途)”的美国临时申请序列号 61/788,941 的优先权。那些申请各自公开内容的整体通过引用在此并入。

[0002] 聚合物树脂通常以包含聚合物树脂、其它聚合物、一种或多种添加剂、填料和增强剂的混合物或复合物使用,与使用聚合物树脂自身,然后转化为经挤出或模塑的最终部件或制品相比较,其改善了聚合物制剂的一种或多种性能。当添加剂以低载量水平使用时,添加剂通常以两步加入以保证添加剂在聚合物树脂中分布的均匀性。这两步添加过程允许在最终混配步骤中消除或最小化添加剂的直接控制。两个步骤通常为:(1) 将添加剂掺入载体树脂中以产生比最终混配聚合物树脂中添加剂的目标浓度更高浓度的中间塑料组合物,即“浓缩物”或“母料”的形式;和(2) 组合母料与聚合物树脂和其它组分以产生最终聚合物制剂。通常,母料的载体树脂组分为相同的聚合物或塑料材料,其在第二步中减浓(let down)。制备母料的该方法为聚合物或塑料混配领域的技术人员所熟知。

[0003] 当使用的添加剂为高反应性时,例如:使用烯烃-马来酸酐共聚物以形成连同聚酰胺的聚合物制剂(WO2012/024268 A1 中所述),制备母料呈现多种挑战。一个挑战出现在母料制备中,为选择化学相容性组分(即母料中的组分不相互反应)用于母料。另一个挑战为保证包含母料的烯烃-马来酸酐共聚物不会相分离。当烯烃-马来酸酐共聚物与载体树脂化学上不相容时,可发生相分离。如果相分离发生在母料中,会有添加剂的加入在聚合物制剂中不均匀的风险。第三个挑战是在与聚酰胺混配期间避免非常高的粘度和随之发生的非常高的扭矩,其可由烯烃-马来酸酐共聚物与聚酰胺的快速反应性引起。该粘度增长不会在第一段中描述的大多数常规聚合物或塑料混配期间发生。用于制备母料的大多数典型载体树脂遭受一个或多个问题并且不适合于生产烯烃-马来酸酐共聚物的母料。

[0004] 本文描述在载体树脂基体中包含烯烃-马来酸酐共聚物和一种或多种添加剂的母料组合物。本文也描述了母料增强聚合物制剂(包含与母料混配的聚酰胺)的处理和性能的用途。母料的某些所需的特性包括:母料改善在最终组合物中的添加剂加入的均匀性,母料减少在处理期间最终聚合组合物的扭矩,用于形成母料的载体树脂不与添加剂反应,添加剂与载体树脂不相分离,载体树脂与正在配制的聚合物不相分离,载体树脂在通常用于处理聚酰胺的处理温度和处理条件下保持热稳定性,和载体树脂在聚合物制剂中的存在不应有害地影响配置的聚合物的性能。

[0005] 用于形成本文描述的母料组合物的烯烃-马来酸酐共聚物不是每个分子链上具有一个或两个马来酸酐基团的接枝共聚物,而是在聚合物主链上具有多个马来酸酐基团的真共聚物。在一个实施方案中,烯烃-马来酸酐共聚物是烯烃和马来酸酐的交替共聚物。在另一个实施方案中,烯烃和马来酸酐单体的摩尔比率为 1:1。在一个说明性实例中,乙

烯-马来酸酐共聚物为 ZeMac® 商标下出售的 1:1 交替共聚物的一种。

[0006] 烯烃-马来酸酐共聚物通常为具有变化的分子量的粉末且可作为增链剂与聚酰胺在挤出过程中反应。在一个实施方案中,母料包含一种或多种添加剂、热稳定的高熔体流动聚合物和相容的载体树脂。说明性添加剂包括但不限于:抗氧化剂、成核剂、着色剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、其它处理助剂和聚酰胺的热稳定剂。如本文描述的说明性实例所示,在通过将聚酰胺与烯烃-马来酸酐共聚物母料混配形成的聚酰胺制剂中,观察到对机械性能增强的不期望的协同作用。

[0007] 相信母料组合物通过聚酰胺的增链增强了聚酰胺的机械性能。它的一个有用的应用为升级再循环聚酰胺。在本文中术语“再循环”可包括再处理、再研磨和回收的聚酰胺。然而,也相信增链剂(即烯烃-马来酸酐共聚物)太快地或随机地反应,则将聚酰胺与其混配可有害地影响聚酰胺的性能。相信包括烯烃-马来酸酐共聚物的母料的使用阻止了在混配阶段,烯烃-马来酸酐共聚物与存在于聚酰胺聚合物上的反应性部分的过早反应,增加了烯烃-马来酸酐共聚物遍及聚合物的分散,并使烯烃-马来酸酐共聚物的局部高浓度的可能性最小化,因此阻止了凝胶化。在另一个实施方案中,本文描述的母料的使用增加了熔融所添加的烯烃-马来酸酐共聚物所需的时间,减少或消除了局部(点)反应的发生。相信延迟的反应时间允许增链剂完全分散遍及聚酰胺聚合物,促进均匀性链增长。

[0008] 本文描述的母料可以丸粒、薄片、球、颗粒状或其他形式生产。

[0009] 当使用注射模塑作为本文描述的母料最终转化的常用方法之一时,应注意本文描述的母料在其它方法中 useful,例如:吹塑、旋转成形、纤维成形、薄膜或片材挤出和热成形。

[0010] 本文描述的实例表明母料的使用也消除或减少由烯烃-马来酸酐共聚物(其不是以母料的形式)不均匀进料导致的许多处理问题的严重性,在与聚酰胺的反应性挤出期间(即反应性混配),产生更平顺的处理和更均匀的扭矩值。在与聚酰胺混配期间烯烃-马来酸酐共聚物的不均匀进料导致波动的、不均匀的束直径、起泡、频繁的束断裂和不稳定过程。

[0011] 本文描述在载体树脂中包含烯烃马来酸酐共聚物和任选的稳定剂添加包的母料组合物。本文也描述了在载体树脂中包含乙烯马来酸酐共聚物(EMAH)与任选的稳定剂添加包的母料组合物。稳定剂包含有单独或组合使用的添加剂。稳定剂包中的说明性添加剂包括但不限于,一种或多种酚类抗氧化剂,例如 N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)](如 Irganox®1098 和 BNX1098),亚磷酸盐例如三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐(如 Irgaphos®168 和 Benefos®1680),硫酯,碘化亚铜(CuI),碘化钾(KI)和/或其它稳定剂。应理解聚合物混配领域的技术人员可选择用于聚酰胺的添加剂或稳定剂包和/或处理条件的合适组合。在一个说明性实例中,稳定包为全部聚合物制剂的约 0.01%-约 5.0%w/w,或约 0.1%-约 2.0%w/w;或约最终组合物中的 0.25%-1.0%w/w 和约 1.0%-约 30%w/w 或母料中的约 5.0-约 15%w/w。

[0012] 塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂和本领域技术人员已知的其它添加剂也可任选加入到取决于应用需求的混合物中。说明性添加剂包括热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、聚合调节剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、防粘连剂、抗氧化剂、抗静电剂、颜料、染料、玻璃纤维、其它的增强或非增强填料或它们的混合物。

[0013] 在本文描述的一个实施方案中,是用交替的 1:1 乙烯马来酸酐共聚物(EMAH)生产烯烃-马来酸酐共聚物母料的方法。在一个实施方案中,所述方法包括挤出混配步骤。所

述挤出混配步骤可使用本领域技术人员已知的设备完成。在塑料工业中,混配为将一种或多种聚合物与一种或多种添加剂混合,以在一个或多个步骤中生产塑料化合物的方法。进料(添加到混配过程中的化合物和/或聚合物组分)可为丸粒、薄片、碎片、粉末和/或液体的形式。母料产物通常形成丸粒形式,用于其它塑料成形过程,例如挤出、热成形、吹塑和/或注射模塑。双螺杆挤出机或连续搅拌机的使用为优选的,其中挤出机装备有进料器,装备进料器用于处理低堆密度的粉末,因为它们较低熔化温度下产生较好的混合。这些的大部分具有由用于混合、传送、排出和添加剂进料区段组成的螺杆和筒。当载体树脂更有弹性时,使用其它的塑料混配设备用于混配也可能是有利的,例如单螺杆挤出机、摆动螺杆挤出、连续搅拌机、班伯里混合机和行星挤出机。工艺参数,例如每个区段或区域的温度、进料速率、停留时间和螺杆速度可由本领域技术人员调节用于每个应用。

[0014] 本文描述包含与所述一种或多种烯烃-马来酸酐共聚物母料混配的聚酰胺的聚合物制剂。本文描述聚酰胺或聚酰胺类材料与所述烯烃-马来酸酐共聚物母料混配的方法。在一个实施方案中,生产聚酰胺的聚合物制剂的方法为通过将聚酰胺与本文描述的烯烃-马来酸酐共聚物母料反应,导致聚酰胺分子量提高和/或有利的结构改变,产生改进的性质和工作特性,例如提高的拉伸强度、延展性能、冲击强度、弯曲模量和热挠曲温度。

[0015] 在生产本文描述的混配聚酰胺的方法的一个说明性实施方案中,所述方法任选还包含使用本领域技术人员已知的方法转化组合物的步骤,例如混配聚酰胺的注射模塑。任选地,聚酰胺可与烯烃-马来酸酐共聚物的母料在注射模塑期间直接组合。

[0016] 用作载体树脂的说明性聚合物包括但不限于乙烯酯共聚物(例如乙烯和丙烯酸正丁酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯等的共聚物);聚酰胺,其中胺端基为封闭的(例如用乙酰基或其它适合的基团),或所述端基为羧酸基而非胺;聚磺酰胺,其中端基不是胺;用马来酸酐接枝的聚烯烃;聚碳酸酯,其中端基为羧酸基而非醇;和聚酯,其中端基为羧酸基而非醇;或它们的组合。还应理解载体树脂可按多种级别获得。选择较低分子量和较高熔融指数的级别在处理期间可导致高扭矩条件最小化和/或提供较宽的过程窗口。

[0017] 如本文所用,应用于母料的术语“减浓”是指用其它组分将母料稀释或组合以形成最终聚合物制剂。

[0018] 聚酰胺通常为由二羧酸与二胺反应或通过内酰胺开环形成的缩聚共聚物。可通过调节碳的数量产生不同的聚酰胺。本文使用的命名法首先标明在二胺中碳原子的数量,其次标明在二酸中碳原子的数量。因此,聚酰胺-6,6具有二胺贡献的六个碳,和来自二酸的六个碳,而聚酰胺-6,12具有二胺贡献的六个碳和二酸贡献的十二个碳。与聚酰胺-6,6不同,聚酰胺-6为由开环聚合(例如己内酰胺的开环聚合)形成的均聚物。术语聚酰胺包括多于一种聚酰胺的共聚物,例如聚酰胺-6和聚酰胺-6,6的共聚物,称为尼龙-6-6,6共聚物。具有三种聚酰胺的共聚物的另一个实例为聚酰胺-6、聚酰胺6,6和聚酰胺12的三元聚合物。

[0019] 本文描述的说明性实施方案包括处理方法的使用,例如使用本领域技术人员已知的设备的挤出混配。在塑料工业中,混配为将一种或多种聚合物与一种或多种添加剂混合以在一个或多个步骤中生产塑料化合物的方法。进料可为丸粒、粉末和/或液体,但是产物通常为丸粒形式,用于其它塑料成形过程,例如挤出和注射模塑。

[0020] 本文描述的方法的其它说明性实施方案包括将混配混合物直接挤出为制成品例

如细丝、纤维、膜、片材和模制部件。应理解混配步骤可包括所述混合物的一种或多种组分之间的反应。

[0021] 在本文描述的任何方法或组合物中,包括:一种或多种 UV 稳定剂或 UV 吸收剂、卤化或非卤化阻燃添加剂、增强剂(例如矿物或纤维、织物、粗纺细丝、管和纱,由玻璃、碳、石墨、纤维素和其它天然材料制造);和/或芳族高熔点聚合物(有时称为芳族聚酰胺)。还可任选添加塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂和本领域技术人员已知的其它添加剂。说明性添加剂包括热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、聚合调节剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、防粘连剂、抗氧化剂、抗静电剂、颜料、染料、玻璃纤维、其它的增强或非增强填料,或它们的混合物。

[0022] 在本文描述的任何方法或组合物中,烯烃-马来酸酐可为乙烯与马来酸酐的摩尔比为约 1:1 的乙烯马来酸酐交替共聚物(EMAH)。在本文描述的任何方法或组合物中,烯烃-马来酸酐可为乙烯与马来酸酐的摩尔比为约 1:99-约 99:1 的乙烯马来酸酐交替共聚物(EMAH)。在本文描述的任何方法或组合物中,烯烃-马来酸酐共聚物可为乙烯与马来酸酐的摩尔比为约 1:50-约 50:1、约 1:20-约 20:1、约 1:10-约 10:1、约 1:5-约 5:1 和约 1:2-约 2:1 的非交替共聚物或无规共聚物。

[0023] 在本文描述的任何方法或组合物中,烯烃-马来酸酐共聚物可具有约 1000-约 900,000、20,000-约 800,000、约 40,000-约 600,000、约 50,000-约 500,000 或约 60,000-约 400,000 的重均分子量。在本文描述的任何方法或组合物中,所选的 1:1 交替烯烃-马来酸酐共聚物可为乙烯和马来酸酐的 1:1 交替共聚物(1:1EMA),其具有约 60,000 的分子量,例如以商标 ZeMac®E-60 销售的 (Vertellus Specialties Inc., E60),或所选的 1:1 EMA 可具有约 400,000 的分子量,例如以商标 ZeMac®E-400 销售的 (Vertellus Specialties Inc., E400)。

[0024] 本发明的一些说明性实施方案通过以下列举的条款描述:

1. 用于由聚酰胺制备聚酰胺制剂的母料组合物,其包含烯烃-马来酸酐共聚物和一种或多种载体树脂。

[0025] 2. 条款 1 的母料组合物,其中所述载体树脂选自乙烯-酯共聚物;聚酰胺,聚酰胺,其中聚酰胺的胺端基为封闭的,或聚酰胺的端基为羧酸基,且不是胺;聚磺酰胺,其中聚磺酰胺的端基不是胺;聚碳酸酯,其中聚碳酸酯的端基为羧酸基;和聚酯,其中聚酯的端基为羧酸基;或它们的组合。

[0026] 3. 条款 1 或 2 的母料组合物,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或它们的组合。

[0027] 4. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

[0028] 4.1 前述条款任一项的母料组合物,其中所述载体树脂为聚酰胺。

[0029] 4.2 前述条款任一项的母料组合物,其中所述载体树脂为封端的聚酰胺。

[0030] 5. 前述条款任一项的母料组合物,其进一步包含在每种情况下独立选自以下的一种或多种添加剂:抗氧化剂、成核剂、着色剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、阻燃剂、填料和增强剂、其它处理助剂和聚酰胺的热稳定剂。

[0031] 6. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述一种或多种添加剂在每种情况下独

立选自抗氧化剂和聚酰胺的热稳定剂。

[0032] 7. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述添加剂为碘化亚铜、碘化钾、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)]和三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐。

[0033] 8. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺或再循环的聚酰胺,或它们的组合。

[0034] 9. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺。

[0035] 10. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6或聚酰胺-6,6,或它们的组合。

[0036] 11. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6。

[0037] 12. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6,6。

[0038] 13. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的烯烃-马来酸酐共聚物。

[0039] 14. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的乙烯-马来酸酐共聚物。

[0040] 15. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为1:1的交替共聚物。

[0041] 16. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有1,000-800,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

[0042] 17. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有50,000-500,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

[0043] 18. 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有60,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

[0044] 18.1 前述条款任一项的母料组合物,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为具有40,000道尔顿重均分子量(MW_w)的1:1交替乙烯-马来酸酐共聚物。

[0045] 19. 前述条款任一项的母料组合物,其中烯烃-马来酸酐共聚物在所述母料中的浓度为约5%-约50%,或约10%-约40%,或约10%-约35%,或约10%-约30%,或约15%-约25%。

[0046] 20. 用于制备前述条款任一项的母料组合物的方法,所述方法包含将烯烃-马来酸酐共聚物与载体树脂混合的步骤。

[0047] 21. 条款20的方法,其中所述载体树脂选自乙烯-酯共聚物;聚酰胺,聚酰胺,其中聚酰胺的胺端基为封闭的,或聚酰胺的端基为羧酸基,且不是胺;聚磺酰胺,其中聚磺酰胺端基不是胺;聚碳酸酯,其中聚碳酸酯的端基为羧酸基;和聚酯,其中聚酯的端基为羧酸基;或它们的组合。

[0048] 22. 条款20或21的方法,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或它们的组合。

[0049] 23. 条款20-22任一项的方法,其中所述载体树脂为乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

[0050] 23.1. 条款20-23任一项的方法,其中所述载体树脂为聚酰胺。

[0051] 23.2 条款20-23.1任一项的方法,其中所述载体树脂为封端的聚酰胺。

[0052] 24. 条款 20-23.2 任一项的方法,其进一步包含添加一种或多种添加剂的步骤,所述添加剂在每种情况下独立选自:抗氧化剂、成核剂、着色剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、阻燃剂、填料和增强剂、其它处理助剂和聚酰胺的热稳定剂。

[0053] 25. 条款 20-24 任一项的方法,其中所述一种或多种添加剂在每种情况下独立选自抗氧化剂和聚酰胺的热稳定剂。

[0054] 26. 条款 20-25 任一项的方法,其中所述添加剂为碘化亚铜、碘化钾、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)]和三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐。

[0055] 27. 条款 20-26 任一项的方法,其中所述聚酰胺为初始的聚酰胺或再循环的聚酰胺,或它们的组合。

[0056] 28. 条款 20-27 任一项的方法,其中为初始的聚酰胺。

[0057] 29. 条款 20-28 任一项的方法,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6 或聚酰胺-6,6,或它们的组合。

[0058] 30. 条款 20-29 任一项的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的烯烃-马来酸酐共聚物。

[0059] 31. 条款 20-30 任一项的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的乙烯-马来酸酐共聚物。

[0060] 32. 条款 20-31 任一项的方法,其中所述烯烃-马来酸酐共聚物为 1:1 的交替共聚物。

[0061] 33. 条款 20-32 任一项的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 1,000-800,000 道尔顿的重均分子量 (MW_w)。

[0062] 34. 条款 20-33 任一项的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 50,000-500,000 道尔顿的重均分子量 (MW_w)。

[0063] 35. 条款 20-34 任一项的方法,其中所述 1:1 交替乙烯-马来酸酐共聚物具有 60,000 道尔顿的重均分子量 (MW_w)。

[0064] 36. 一种聚酰胺制剂,其包含再循环的聚酰胺或未用过的聚酰胺或它们的组合,与条款 1-19 任一项的母料组合物混配,其中通过将其与条款 1-19 任一项的母料组合物反应混配来提高所述聚酰胺的分子量。

[0065] 36. 1. 一种聚酰胺制剂,其包含再循环的聚酰胺或未用过的聚酰胺或它们的组合,与条款 1-19 任一项的母料组合物混配,其中通过将其与条款 1-19 任一项的母料组合物反应混配来提高所述聚酰胺的分子量。

[0066] 37. 条款 36 或 36.1 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺。

[0067] 38. 条款 36、36.1 或 37 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6 或聚酰胺-6,6,或它们的组合。

[0068] 39. 条款 36-38 任一项的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6。

[0069] 40. 条款 36 或 38 的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺-6,6。

[0070] 41. 条款 36-40 任一项的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺制剂还包含热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、聚合调节剂、塑化剂、润滑剂、流变改性剂、摩擦改性剂、防粘连剂、抗氧化剂、抗静电剂、颜料、染料、玻璃纤维、其它的增强或非增强填料,或它们的混合物。

[0071] 42. 条款 36-41 任一项的聚酰胺制剂,其中所述混配的聚酰胺的平均分子重量提高。

[0072] 42.1. 条款 36-42 任一项的聚酰胺制剂,其中所述聚酰胺制剂与未改性的聚酰胺相比,具有提高的拉伸强度、改进的延展性能、提高的冲击强度、提高的弯曲模量、提高的热挠曲温度或它们的组合。

[0073] 43. 制备聚酰胺制剂的方法,所述方法包含将聚酰胺与条款 1-19 任一项的母料组合物反应混配的步骤。

[0074] 44. 条款 43 的方法,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺或再循环的聚酰胺。

[0075] 45. 条款 43 或 44 的方法,其中所述聚酰胺为未用过的聚酰胺。

[0076] 46. 条款 43 或 44 的方法,其中所述聚酰胺为再循环的聚酰胺。

[0077] 47. 条款 44-46 任一项的方法,其中所述混配步骤的温度为约 230℃ - 约 280℃。

[0078] 48. 条款 44-47 任一项的方法,其中所述混配步骤在双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、摆动螺杆挤出机、连续搅拌机、班伯里混合机或行星式挤出机中进行。

[0079] 49. 条款 44-48 任一项的方法,其中所述母料组合物在聚酰胺制剂中的浓度为约 0.5%- 约 10%,或约 1%,或约 2%,或约 3% 或约 4% 或约 5%。

[0080] 50. 条款 44-49 任一项的方法,其中所述方法还包含添加玻璃纤维或其它增强填料的步骤。

[0081] 51. 通过将条款 44-50 的改性聚酰胺制剂注射模塑、吹塑、旋转成形、纤维成形、膜、剖面(profile)和片材挤出和热成形生产的制品。

[0082] 51.1 使用条款 36-41 中的任何制剂生产的制品,其中组合所述母料和聚酰胺以及任选的其它组分。

[0083] 51.2 使用条款 36-41 中的任何制剂生产的制品,其中组合所述改性聚酰胺和任选的其它组分。

[0084] 以下实施例进一步说明本发明的具体实施方案;然而,以下说明性实施例不应理解为以任何方式限制本发明。

[0085] 方法和实施例材料

聚酰胺 6(等级 PA6 NG320HSL)和聚酰胺 6,6(等级 PA66 NG320HSL),这两者都为再循环的品质,由 Jamplast Inc. 获得且按收到的使用。小心保证所有级别保持干燥。使用的其它聚酰胺-6 为初始的(也称为未用过的)级别,来自 BASF,称为 Ultramid B3S。

[0086] Optema™等级 TC 141,乙烯丙烯酸甲酯共聚物树脂由 ExxonMobil Chemicals 获得,具有 110g/ 分钟的熔融指数且用作载体树脂。来自 Vertellus Specialties Inc.,等级 ZeMac®E60(E60) 的 1:1 乙烯-马来酸酐交替共聚物,具有 60,000 的重均分子量(MW_w),用于说明性实施例。来自 Vertellus Specialties Inc.,等级 ZeMac®E400(E400) 的 1:1 乙烯-马来酸酐交替共聚物,具有 400,000 的重均分子量(MW_w),也用于其它的说明性实施例。

[0087] 通用的混配母料制备

将互啮合异向旋转双螺杆挤压机(Berstorff, 25mm)按以下温度曲线运行:140、150、155、155、155、155、155、170℃,在水浴中冷却并粒化。两个供料系统用来制备母料。所述添加剂(例如稳定剂、抗氧化剂、任选的润滑剂粉末)与烯烃-马来酸酐共聚物预混合并经一个进料器进料,而载体树脂经另一个进料。用于该实施方案的载体树脂的一个说明性实例

为 Optema™ 等级 TC 141。载体树脂的另一个实例为来自 BASF 的 Ultramid® B24 N02, 聚酰胺 -6, 其不与 ZeMac® E60 或 ZeMac® E400 反应。得到的丸粒在 50℃ 下干燥 12 小时以去除剩余的水分。用于生产具有烯烃 - 马来酸酐共聚物和聚酰胺 -6 的母料的制剂显示在表 1 中:

表 1

材料	*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
碘化亚铜(CuI)	-	0.2	0.2	0.2	0.20	0.20	0.20
碘化钾 (KI)	-	1.8	1.8	1.8	1.80	1.80	1.80
BNX® 10981	-	2.0	2.0	2.0	2.00	2	2
Benefos® 16802	-	6.0	6.0	6.0	6.00	6	6
Acrawax® C3	-	-	-	-	5.00	20	-
Polybond™ 3200	-	-	-	-	12.50	-	-
DOW™ LLDPE DNDB-1077 NT 7	-	-	-	-	22.50	-	-

*MB= 母料材料

¹N, N' - 己烷 -1, 6- 二基双 [3-(3, 5- 二 - 叔丁基 -4- 羟苯基丙酰胺)]

²三 (2, 4- 二 - 叔丁基苯基) 亚磷酸盐

³N, N' 乙烯二硬脂酰胺

母料组合物与再循环聚酰胺的混合物的制备:

在互啮合异向旋转双螺杆挤压机 (Coperion ZSK-40) 中制备混配的再循环聚酰胺 (例如聚酰胺制剂) 与在表 1 显示的 ZeMac® E60 或 E400 母料组合物的复合丸粒。再循环的聚酰胺 -6 和初始的聚酰胺 -6 自身以及与 E60, E400 和母料样品混配, 使用 230、240、240、240、240、250、250、250、250、250、245、240℃ 的温度设置运行, 而再循环的聚酰胺 -6, 6 和初始的聚酰胺 -6, 6 自身以及与 E60, E400 和母料样品混配, 使用的温度设置为 243、254、262、268、274、281、280、276、271、274℃。

[0088] 通用的测试方法:

拉伸、弯曲、伊佐德冲击强度和熔体流动指数测量分别地使用标准 ASTM 方法 D-638、D-790、D-256 和 D-1238 在 23℃ 下进行。热挠曲 / 变形温度 (HDT) 使用 ASTM 方法 D-648 测量。这些机械和热测试在没有另外干燥下进行: 在如 ASTM 方案所述调节测试样品之后, 样品按模塑好的使用。吸水测试在干燥至平衡以保证所有吸收的水在 0.1%-0.5% 干燥水平之后进行。

[0089] 母料组合物与再循环的聚酰胺 -6 的混配:

聚酰胺 -6 与显示在表 1 中的不同的乙烯 - 马来酸酐共聚物母料混配, 且与乙烯 - 马来酸酐共聚物粉末直接混配。具有再循环的聚酰胺 -6 的混配制剂显示在表 2 中。

[0090] 表 2

材料	*F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
再循环的聚酰胺 -6	99.0	98.5	98.8	97.0	98.0	98.0	99.0	99.5	98.0
MB-1	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-
MB-2	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
MB-3	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-

MB-4	-	-	-	-	1.0	-	-	-
MB-5	-	-	-	-	-	-	-	2.0
ZeMac®E400 粉末	-	-	-	-	0.2	-	-	-
ZeMac®E60 粉末	-	-	-	-	-	0.5	0.5	-
碘化亚铜 (CuI)	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-
碘化钾 (KI)	-	-	-	-	0.09	0.09	-	-
BNX®1098	-	-	-	-	0.70	0.70	-	-
Benefos®1680	-	-	-	-	0.20	0.20	-	-

*F= 制剂

得到的混配材料的拉伸强度、伸长率和缺口伊佐德冲击强度显示在表 3 中。结果显示聚酰胺与母料 MB-1 (F-2)、MB-2 (F-3) 和 MB-3 (F-4) 的混配全部以 2% 投料到再循环的聚酰胺 -6 中。2% 的 MB-1 和 MB-2 等价于 0.4%ZeMac®E60 粉末,使用的 2% 的 MB-3 等价于 0.66%ZeMac®E60。表 3 中的数据表明增加母料中 ZeMac 的浓度导致增加总体机械性能。因为基于现有技术知识,E400 比 E60 粉末更有反应性,按 1% 投料的 MB-4 等效于 0.2%ZeMac®E400 粉末,然而,当与再循环的聚酰胺 -6 自身 (F-1) 相比时,发现仅拉伸强度和冲击强度提高。相同的 ZeMac®E60 浓度(即 0.5%)的影响在实施例 F-7、F-8 和 F-9 中对比。制剂 F-9 包含按 2% 投料到再循环聚酰胺 -6 中的 MB-5,等价于 0.5% ZeMac®E60。

表 3

制 剂	材 料	拉 伸 (ASTM D638)			弯 曲 (ASTM D790)			伊 佐 德 冲 击 强 度 (ASTM D256)
		模 量 (MPa)	屈服应 力 (MPa)	断裂应 力 (MPa)	断裂 应变 (%)	模 量 (MPa)	断裂强 度 (MPa)	@室温 (ft-lb/in)
F-1	对照	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 & 添 加 剂	2576.36	71.33	49.23	28.15	2561.57	100.50	1.88
F-7	E60 & 添 加 剂	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

[0091] 通常,当通过一些改性在大多数塑料中提高弯曲强度时,伸长率和冲击减少,反之亦然。包含 E60 粉末或母料两者的制剂显示提高的冲击和弯曲模量,其与当弯曲模量提高时,冲击性能降低的常规趋势相反。该冲击效果在母料制剂中与 EMAH 粉末相比更加明显。

[0092] 表 3,实施例 F-7,包含 ZeMac®E60 粉末与稳定剂 (CuI=0.01%, KI=0.09%,受阻酚抗氧化剂=0.4%,亚磷酸盐稳定剂=0.5%),与没有稳定剂的实施例 F-8 相比,显示了改进的性质,其意味着需要稳定剂组合用于性质提高。如前所述,在实施例 F-4 中用 MB-3 (0.66% E60 投料水平) 制备的聚酰胺制剂,与用 E60 粉末与母料 MB-1、MB-2 和 MB-4 的简单混合物制备的聚酰胺制剂相比,显示了在几个性质上显著较好的结果。基于这些结果,显然的是,为

了最终在聚酰胺中产生提升的性质,需要稳定剂和 E60 粉末和稳定剂组合的最优水平。另外,还可期望相容剂和润滑剂以处理扭矩积聚和使存在于再循环的聚酰胺流中的不同聚合物杂质相容。这些制剂的一个实例为 MB-5,其包含 E60、稳定剂、相容剂和润滑剂的最优组合。制剂 (F-9) 显示当母料 MB-5 与再循环的聚酰胺 -6 混配时,当与所有母料和 EMAH 粉末相比时,其产生最好的机械性能,表示该母料组合物赋予协同作用。通常,相信表 3 中显示的结果表明与 E60 母料混配的聚酰胺被改性为更均匀的高支化结构,具有很高的分子量,导致更坚固和坚韧的混配聚酰胺(例如聚酰胺制剂)且没有牺牲聚酰胺的冲击强度。

[0093] 混配期间,观察到粘度和扭矩两者的提高。当增链剂例如 E60 粉末用于提高聚酰胺的分子量时,扭矩是个问题。表 4 的结果表明,当与具有相同的 0.5% E60 粉末浓度的制剂 F-8 对比时,使用包含润滑剂、2% 的 MB-5 (0.5% 有效 E60 担量) 的母料组合物 F-9 在混配时可有效减少聚酰胺扭矩。

[0094] 表 4

制剂	扭矩 (Nm)
F-1	60.4
F-8	88.6
F-9	79.0

通过表 5 显示的熔体流动速率的减少,表明较高的粘度,确认分子量的增加。熔体流动的减少在所有母料组合物以及 E60 粉末中可见。

表 5

制剂	MFR ASTM D1238 @ 275°C w/ 5kg (g/10 分钟)
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

[0095] 表 6 显示了在有和没有本发明的母料下再循环的聚酰胺 -6 和 30% 玻璃纤维的混配。

[0096] 表 6

材料	*F-9	F-10
再循环的聚酰胺 -6	70	67.5
MB-5	-	2.5
玻璃纤维 ¹	30	30

*F= 制剂

¹ PPG Chop Vantage HP 3540

混配的再循环聚酰胺的机械性能结果显示在表 7 中。当与玻璃纤维再循环聚酰胺 -6 复合物自身相比时,在不损害热挠曲温度下,玻璃纤维再循环聚酰胺 -6 复合物与母料 MB-5 的混配结果显示了改进的弯曲模量和冲击强度。

表 7

制剂	弯曲模量 (ASTM D790) (MPa)	伊佐德冲击强度 (ASTM D256) @室温. (ft-lb/in)	HDT (ASTM D648) @ 264 psi (°C)
F-9	8054.45	1.3	199.5
F-10	8245.84	1.8	196.2

[0097] 与再循环的聚酰胺 -6, 6混配：

再循环的聚酰胺 -6, 6 与 E60 粉末和不同的母料的混配制剂显示在表 8 中。

[0098] 表 8

材料	*F-11	F-12	F-13
再循环的聚酰胺 -6, 6	99. 0	97. 7	98. 4
MB-5	-	-	1. 2
ZeMac®E60 粉末	-	0. 3	-

*F= 制剂

类似于聚酰胺 -6 的结果,聚酰胺 -6, 6 的机械性能也经改进,如表 9 所见。通常,该结果显示了与母料和 E60 粉末两者混配的聚酰胺制剂的所有三个性质的改进。结果概括在表 9 中,其显示相同的 ZeMac®E60 浓度,即实施例 F-12 和 F-13 中的 0. 3%。具有 MB-5 的制剂 F13 显示了性质提高并保持冲击的最好平衡。

表 9

制剂	材料	拉伸 (ASTM D638)				弯曲 (ASTM D790)		伊佐德冲击强度(ASTM D256) @室温 (ft-lb/in)
		模量 (MPa)	屈服 应力 (MPa)	断裂应 力 (MPa)	断裂 应变 (%)	模量 (MPa)	断裂 应力 (MPa)	
F-11	对照	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

[0099] 表 10 显示了与母料和 ZeMac®E60 粉末混配的再循环聚酰胺 -6, 6 中熔体流动速率的减少。熔体流动速率的降低是聚酰胺中增链反应的良好指示。

表 10

制剂	MFR ASTM (D1238) @ 275°C w/5kg (g/10 分钟)
F-11	116.20
F-12	48.85
F-13	34.26

[0100] 表 11 显示了在有和没有本发明的母料 MB-5 时再循环的聚酰胺 -6,6 和 30% 玻璃纤维的混配。

[0101] 表 11

材料	*F-14	F-15
再循环的聚酰胺 -66	70	68.4
MB-5	-	1.6
玻璃纤维 ¹	30	30

*F= 制剂

¹ PPG Chop Vantage HP 3540

混配的再循环聚酰胺的机械性能结果显示在表 12 中。结果说明当使用 1.6% 的母料 MB-5 时,其在玻璃纤维再循环聚酰胺 -6,6 复合物中转化为 0.4% 有效的 ZeMac E60 粉末,该复合物在不损害热变形温度 (HDT) 和冲击强度下,显示提高的弯曲模量。

表 12

制剂	弯曲 (ASTM D790)		伊佐德冲击强度 (ASTMD256)	HDT (ASTM D648)
	模量 (MPa)	断裂应力 (MPa)	@室温 (ft-lb/in)	@ 264 psi (°C)
F-14	7681.83	172.25	1.3	234
F-15	7884.98	152.99	1.3	233

[0102] 与初始的聚酰胺 -6 的混配：

E60 粉末和母料 (MB-6) 两者与初始的聚酰胺 -6 的混配制剂显示在表 12 中。由 BASF 公司销售的 Ultramid B3S (初始的聚酰胺 -6) 用于该制剂。

表 12

材料	F-16	F-17	F-18
初始的聚酰胺-6	100	99.5	98.0
ZeMac [®] E60 粉末	-	0.5	-
MB-6	-	-	2.0

[0103] 表 13 显示了当与再循环的聚酰胺 -6 (F20) 相比时,母料 (F18) 和 E60 粉末 (F17)

具有改进的拉伸强度、弯曲模量和冲击性能。

表 13

制剂	拉伸 (ASTM D638)				弯曲 (ASTM D790)		伊佐德冲击强度 (ASTM D256)
	模量 (MPa)	屈服 应力 (MPa)	断裂 应力 (MPa)	断裂 应变 (%)	模量 (MPa)	断裂 应力 (MPa)	@室温 (ft-lb/in)
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

[0104] 混合的结果在母料和 E60 粉末之间可见。虽然发现 E60 粉末相对于母料具有改进的拉伸强度,但母料显示在弯曲模量和冲击两者上的改进。

[0105] 与初始的聚酰胺 -6, 6 混配:

初始的聚酰胺 -6, 6 (Ultramid A34, BASF) 与 E60 粉末和两种不同的母料 MB-6 和 MB-7 混配, 如表 15 所示。两种母料的主要组分区别为载体树脂。MB-6 使用乙基丙烯酸甲酯树脂制造, 而 MB-7 使用封端的初始尼龙 -6 制造。由于使用的初始的尼龙 -6 为封端树脂的事实, 这保证了胺基被保护且不可用于与 ZeMac 反应。应意识到其它的封端聚酰胺。

[0106] 表 15

材料	F-19	F-20	F-21	F-22
初始的聚酰胺 -6, 6	100	99.5	98.0	97.6
ZeMac®E60 粉末	-	0.5	-	-
MB-6	-	-	2.0	-
MB-7	-	-	-	2.4

表 16 中的结果显示, 当与初始的聚酰胺 -6, 6 相比时, 在所有情况下, E60 粉末和两种母料再次显示了提高的机械性能。该结果也显示两种母料显示了比 E60 粉末提高的性质, 由于在母料组合物中载体树脂、稳定剂和润滑剂组合与 E60 粉末的协同作用。母料 MB-6 (F21) 显示了比 M-7 (F22) 改进的弯曲和拉伸强度, 认为是由于较软的载体树脂快速地熔化并将 E60 暴露于尼龙, 因此导致在尼龙和 E60 之间的增强反应。而具有尼龙的母料 M-7 作为载体树脂熔化相对较慢, 并因此导致甚至与初始的聚酰胺 -6, 6 中胺基的反应性挤出, 导致与 F21 制剂相比改进的拉伸强度。

表 16

制剂	拉伸 (ASTM D638)			弯曲 (ASTM D790)		伊佐德冲击强度 (ASTM D256)
	模量 (MPa)	屈服应 力 (MPa)	断裂 应变 (%)	模量 (MPa)	断裂应 力 (MPa)	@室温 (ft-lb/in)
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

[0107] 表 17 显示了在表 16 的制剂混配期间产生的扭矩值。在 0.5% 乙烯 - 马来酸酐共聚物的等效担量水平下,与 E60 粉末相比,母料显示了低得多的扭矩。

[0108] 表 17

制剂	扭矩 (Nm)
F-19	58.0
F-20	85.0
F-21	77.0
F-22	71.0

母料制造领域的技术人员应理解,在不离开宽的发明构思的情况下,可对如上所述的实施方案作出改变。因此应理解,本发明不限于特定的公开实施方案,而是预期覆盖在现有发明(WO 2012/024268A1 中所述)范围内和如附加的权利要求所限定的改进。