



(51) МПК

C08G 69/26 (2006.01)*C08G 69/28* (2006.01)*C08G 69/36* (2006.01)*C08G 69/40* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*C08L 77/06* (2006.01)*C08J 3/12* (2006.01)*C08J 5/18* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010150155/04, 06.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.08.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

08.08.2008 FR 0855502;

03.10.2008 FR 0856706

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2012 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1505099, A2, 09.02.2005. WO 93/
14145, A1, 22.07.1993. RU 2221820, C2,
20.01.2004(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.12.2010(86) Заявка РСТ:
FR 2009/051567 (06.08.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/015786 (11.02.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.
3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**БРИФФО Тьерри (FR),
БЛОНДЕЛЬ Филипп (FR),
ЛЕФЕВР Тьерри (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

АРКЕМА ФРАНС (FR)**(54) ПОЛУАРОМАТИЧЕСКИЙ СОПОЛИАМИД И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к сополиамиду, способу его получения, к композиции, содержащей сополиамид, применению сополиамида и фосфорноватистой кислоты или, по меньшей мере, одной из ее солей. Сополиамид содержит, по меньшей мере, два звена, отвечающих следующей общей формуле: А/10.Т. А выбрано из звена, полученного из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Са-диамин). (двухосновная С_б-циклоалифатическая кислота), где а означает число атомов углерода диамина и

в означает число атомов углерода двухосновной кислоты. При этом каждое из а и в находится в интервале от 4 до 36. 10.Т означает звено, полученное в результате поликонденсации 1,10-декандиамина и терефталевой кислоты. Сополиамид имеет коэффициент полидисперсности, измеренный методом гельпроникающей хроматографии, обозначаемый I_p, меньше или равный 3,5. Способ получения сополиамида заключается в том, что проводят стадию поликонденсации следующих сомономеров: мономера, приводящего к звену

А, 1,10-декандиамин, и терефталевой кислоты, и необязательно мономера, приводящего к звену Z. Поликонденсацию проводят в присутствии фосфорноватистой кислоты или, по меньшей мере, одной из ее солей в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 3,00 мас.% по отношению к общей массе сомономеров. Применение фосфорноватистой кислоты позволяет получить коэффициент полидисперсности меньше или равный 3,5. Сополиамид применяют в виде порошка, гранулированных продуктов, однослойной структуры или, по меньшей мере, одного слоя многослойной структуры в качестве добавки и/

или наполнителя с улучшенной термостойкостью. Такой сополиамид используют в композиции, содержащей, по меньшей мере, одну добавку, выбранную из наполнителей, стекловолокна, красителей, стабилизаторов, в частности УФ-стабилизаторов, пластификаторов, модификаторов ударопрочности, поверхностно-активных веществ, пигментов, отбеливателей, антиоксидантов, натуральных восков, полиолефинов и их смесей. Изобретение позволяет получить сополиамид с улучшенными механическими свойствами и ударопрочностью. 5 н. и 12 з. п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

R U 2 5 1 1 7 3 3 C 2

R U 2 5 1 1 7 3 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 69/26 (2006.01)*C08G 69/28* (2006.01)*C08G 69/36* (2006.01)*C08G 69/40* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*C08L 77/06* (2006.01)*C08J 3/12* (2006.01)*C08J 5/18* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2010150155/04, 06.08.2009

(24) Effective date for property rights:
06.08.2009

Priority:

(30) Convention priority:
08.08.2008 FR 0855502;
03.10.2008 FR 0856706

(43) Application published: 20.06.2012 Bull. № 17

(45) Date of publication: 10.04.2014 Bull. № 10

(85) Commencement of national phase: 07.12.2010

(86) PCT application:
FR 2009/051567 (06.08.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/015786 (11.02.2010)

Mail address:

129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**BRIFFO Terri (FR),
BLONDEL' Filipp (FR),
LEFEVR Terri (FR)**

(73) Proprietor(s):

ARKEMA FRANS (FR)(54) **SEMIAROMATIC COPOLYAMIDE AND METHOD OF ITS OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to copolyamide, method of its obtaining, to polyamide-containing composition, application of polyamide and hypophosphorous acid or, at least, one of its salts. Copolyamide contains, at least, two links, corresponding to the following general formula: A/10.T. A is selected from the link, obtained from amino acid, link, obtained from lactam, and link, corresponding to the formula (Ca-diamine).(bibasic Cb-cycloaliphatic acid), where a stands for the number of diamine carbon atoms and b stands for the number of carbon atoms of bibasic acid. Each of a and b is in the range from 4 to 36. 10.T stands for the link, obtained as a result of polycondensation of 1,10-decandiamine and terephthalic acid. Copolyamide has polydispersion coefficient, measured by the method of gel permeation chromatography, denotes as lp, lower or equal to 3.5. Method of copolyamide obtaining lies in the following: stage of polycondensation of the fol-

lowing comonomers of monomer, resulting in A link, 1,10-decandiamine, and terephthalic acid, and optionally monomer, resulting in Z link, is carried out. polycondensation is carried out in presence of hypophosphorous acid or, at least, one of its salts in the amount in the range from 0.05 to 3.00 wt % with respect to the total weight of monomers. Application of hypophosphorous acid makes it possible to obtain polydispersion coefficient lower or equal to 3.5. Copolyamide is applied in form of powder, granulated products, monolayer structure, or, at least, one layer of multi-layer structure as additive and/or filling agent with improved thermal resistance. Such copolyamide is used in composition, which contains, at least, one additive, selected from filling agents, glass fibre, dyes, stabilisers, in particular UV-stabilisers, plasticisers, shock resistance modifiers surface active substances, pigments, bleaches, antioxidants, natural waxes, polyolefins and their mixtures.

EFFECT: invention makes it possible to obtain

copolyamide with improved mechanical properties and shock resistance.

17 cl, 2 tbl, 2 ex

R U 2 5 1 1 7 3 3 C 2

R U 2 5 1 1 7 3 3 C 2

Объектом настоящего изобретения является полуароматический сополиамид, способ его получения, а также его применение, в частности, для изготовления различных изделий, а именно предметов широкого потребления, таких как электрооборудование, электронное оборудование или оборудование для автомобилей, хирургические материалы, упаковка или спортивные изделия.

Изобретение также относится к композиции, содержащей такой сополиамид, а также к применению такого состава, в частности, для изготовления всех или части предметов, которые перечислены выше.

Известный уровень техники и техническая проблема

В автомобильной промышленности, например, полиамиды 12 и 11 широко используются из-за их замечательных механических свойств, простоты их применения и их устойчивости к старению. Однако при рабочей температуре выше 160°C их термомеханическая стойкость является недостаточной. Сополиамиды формулы 11/10.Т, которые получают поликонденсацией 11-аминоундекановой кислоты, 1,10-декандиамин и терефталевой кислоты, позволяют заменить полиамиды 12 и 11, приводя к улучшенной термомеханической стойкости и сохраняя легкость их превращения и их гибкость.

В документе WO 93/14145 описан синтез полиамидов на основе додекандиамин и терефталевой кислоты, имеющих высокую температуру плавления и хорошую размерную стабильность.

В документе EP 1505099 описаны полуароматические полиамиды, такие как сополиамид формулы 11/10.Т, обладающие представляющими интерес свойствами. Было показано, что эти полиамиды являются гибкими и обладают низким обратным поглощением воды. Они обладают также хорошими характеристиками удлинения и высокой термомеханической стойкостью.

Однако эти полиамиды еще нуждаются в улучшении, в частности, с точки зрения кристалличности, кинетики кристаллизации для улучшения термостойкости сополиамида или улучшения характеристик их ударопрочности.

Эта проблема возникает, главным образом, для сополиамидов формулы 11/10.Т, а также для сополиамидов типа X.Y/10.Т.

Таким образом, существует реальная потребность в разработке полуароматических сополиамидов, обладающих улучшенными свойствами, в частности механическими, сохраняя преимущества, описанные выше, с точки зрения устойчивости при высокой температуре, а также способов их получения.

Краткое описание изобретения

Удивительным образом, авторы обнаружили, что эти потребности удовлетворяются сополиамидом, содержащим по меньшей мере два разных звена, отвечающих следующей общей формуле:

A/10.Т,

в которой:

А выбрано из звена, полученного из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Са-диамин).(двухосновная Сб-циклоалифатическая кислота), где а означает число атомов углерода диамина и b означает число атомов углерода двухосновной кислоты, при этом каждый из а и b находится в диапазоне от 4 до 36;

10.Т означает звено, полученное в результате поликонденсации 1,10-декандиамин и терефталевой кислоты,

отличающимся тем, что он имеет коэффициент полидисперсности, обозначаемый I_p ,

меньше или равный 3,5, измеренный методом гелепроникающей хроматографии (на английском: Gel Permeation Chromatography).

5 Действительно, сополиамиды формулы 11/10.Т, такие как описано в EP 1505099, имеют высокий коэффициент полидисперсности, обозначаемый I_p , измеренный методом эксклюзионной или гелепроникающей хроматографии (на английском: Gel Permeation Chromatography). Обычно он составляет 5-6.

10 Коэффициент полидисперсности дает первое представление о распределении молекулярных масс различных макромолекул в полимере. Для совершенного полимера, в котором все макромолекулы являются линейными, он будет иметь одну и ту же длину и, следовательно, одну и ту же молекулярную массу, коэффициент полидисперсности I_p будет равен 1. Для полиамида, полученного поликонденсацией, среди других мономеров, диаминов и двухосновных карбоновых кислот, ожидаемый коэффициент полидисперсности равен 2,0.

15 Коэффициент полидисперсности больше 2 может возникнуть вследствие наличия разветвлений в основной цепи полимера. В случае сополиамидов они могут присутствовать на атоме азота амидной функциональной группы. Таким образом, они могут быть количественно определены методом ЯМР (RMN - Resonance Magnetique Nucleaire) при сравнении количественного содержания третичного ароматического амида (разветвленного) с содержанием вторичного ароматического амида.

20 Оказалось, что синтез сополиамида формулы 11/10.Т с высоким коэффициентом полидисперсности, как описано в EP 1505099, является трудно контролируемым. Действительно, вязкость этого полиамида имеет тенденцию быстро увеличиваться, приводя к плохому опоражнению реакторов синтеза.

25 Таким образом, авторы обнаружили, что, выбирая сополиамид в зависимости от его коэффициента полидисперсности и, в частности, выбирая его меньше или равным 3,5, можно получить сополиамид с улучшенными свойствами.

30 Например, было подтверждено, что когда сополиамид формулы 11/10.Т имел высокий коэффициент полидисперсности, кинетика кристаллизации была более медленной, кристалличность меньшей, сополиамид был более хрупким, то есть имел плохую ударную прочность, более низкое удлинение при разрыве по сравнению с сополиамидом, имеющим коэффициент полидисперсности меньше или равный 3,5. Кроме того, когда коэффициент полидисперсности очень высокий, сополиамид становится гелеобразным и утрачивает термопластичные свойства.

35 Настоящее изобретение также относится к способу получения полиамида при использовании на стадии поликонденсации фосфорноватистой кислоты или одной из ее солей.

40 Действительно, было обнаружено, что добавление фосфорноватистой кислоты или одной из ее солей во время поликонденсации сомономеров давало возможность уменьшить коэффициент полидисперсности конечного сополиамида, по сравнению с известными сополиамидами, до величины меньше или равной 3,5, в частности, до величины, находящейся в интервале от 2,0 до 3,0.

Подробное описание изобретения

Другие характеристики, аспекты, объекты и преимущества настоящего изобретения будут более ясными при чтении описания и примеров, приведенных ниже.

45 Согласно первому аспекту изобретения изобретение относится к сополиамиду, содержащему по меньшей мере два разных звена следующей формулы:

A/10.Т,

в которой:

А выбрано из звена, полученного из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Са-диамин).(двухосновная С_b-циклоалифатическая кислота), где а означает число атомов углерода диамина и b означает число атомов углерода двухосновной кислоты, при этом каждый из а и b находится в диапазоне от

5 4 до 36;

10.Т означает звено, полученное в результате поликонденсации 1,10-декандиамина и терефталевой кислоты,

причем указанный полиамид имеет коэффициент полидисперсности, обозначаемый I_p, меньше или равный 3,5, измеренный методом гелепроникающей хроматографии (на

10 английском: Gel Permeation Chromatography).

Предпочтительно, коэффициент полидисперсности указанного сополиамида находится в диапазоне от 2,0 до 3,0.

Указанный коэффициент измеряют классическим и известным специалистам в данной области методом эксклюзионной или гелепроникающей хроматографии (на английском: 15 Gel Permeation Chromatography), как указано выше. Предпочтительно, коэффициент полидисперсности сополиамидов согласно изобретению измеряют методом гелепроникающей хроматографии. В частности, его измеряют в растворителе, подходящем для сополиамида, таком как фторсодержащий растворитель, как, например, гексафторизопропанол, при температуре, находящейся в интервале от 20°C до 50°C, 20 предпочтительно, при 40°C.

Выражение “находящийся в интервале от... до”, как использовано в предыдущих параграфах, а также в продолжение настоящего описания следует понимать как включающее каждое из приведенных граничных значений.

Что касается более точно значения звена А, когда А представляет собой 25 аминокислоту, оно может быть выбрано из 9-аминононановой кислоты (А=9), 10-аминодекановой кислоты (А=10), 10-аминоундекановой кислоты (А=11), 12-аминододекановой кислоты (А=12) и 11-аминоундекановой кислоты (А=11), а также ее производных, в частности, N-гептил-11-аминоундекановой кислоты.

Вместо аминокислоты также может рассматриваться смесь двух, трех или нескольких 30 аминокислот. Однако образующиеся сополиамиды будут тогда содержать три, четыре или более звеньев, соответственно.

Когда А представляет собой лактам, он может быть выбран из пирролидинона, 2-пиперидинона, энантолактама, каприлолактама, пеларголактама, деканолактама, ундеканоллактама и лауриллактама (А=12).

35 Предпочтительно, А означает звено, полученное из мономера, выбранного из 10-аминоундекановой кислоты (обозначенной 11), 11-аминоундекановой кислоты (обозначенной 11), 12-аминододекановой кислоты (обозначенной 12) и лауриллактама (обозначенной L12).

Среди рассматриваемых комбинаций особенно заметный интерес представляют 40 следующие сополиамиды: сополиамиды, отвечающие одной из формул, выбранных из 11/10.Т, 12/10.Т.

Когда звено А представляет собой звено, отвечающее формуле (Са-диамин).(двухосновная С_b-циклоалифатическая кислота), звено (Са-диамин) выбирают из алифатических диаминов, линейных или разветвленных, циклоалифатических диаминов 45 и алкилароматических диаминов.

Когда диамин является алифатическим и линейным диамином формулы H₂N-(CH₂)_a-NH₂, мономер (Са-диамин) выбирают, предпочтительно, из бутандиамина (а= 4), пентандиамина (а=5), гександиамина (а=6), гептандиамина (а=7), октандиамина(а=

8), нонандиамина (a=9), декандиамина (a=10), ундекандиамина (a=11), додекандиамина (a=12), тридекандиамина (a=13), тетрадекандиамина (a=14), гексадекандиамина (a=16), октадекандиамина (a=18), октадецендиамина (a=18), эйкозандиамина (a=20), докозандиамина (a=22) и диаминов, полученных из жирных кислот.

5 Когда диамин является алифатическим и разветвленным, он может содержать в основной цепи один или несколько метильных или этильных заместителей. Например, мономер (Са-диамин), предпочтительно, может быть выбран из 2,2,4-триметил-1,6-гександиамина, 2,4,4-триметил-1,6-гександиамина, 1,3-диаминопентана, 2-метил-1,5-пентандиамина, 2-метил-1,8-октандиамина.

10 Когда мономер (Са-диамин) является циклоалифатическим, его выбирают из бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)метана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)этана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)пропана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)бутана, бис(3-метил-4-аминоциклогексил)метана (ВМАСМ или МАСМ), п-бис(аминоциклогексил)метана (РАСМ) и изопропилиденди(циклогексиламина) (РАСР).

15 Таким образом, он может содержать следующие углеродные скелеты: норборнилметан, циклогексилметан, дициклогексилпропан, ди(метилциклогексил), ди(метилциклогексил)пропан. Неограничивающий перечень таких циклоалифатических диаминов дан в публикации "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

20 Когда мономер (Са-диамин) является алкилароматическим, его выбирают из 1,3-ксилилендиамина и 1,4-ксилилендиамина.

Под выражением мономер (двухосновной Сб-циклоалифатической кислоты) подразумевают алифатический мономер, который может быть линейным, или разветвленным, или циклоалифатическим.

25 Когда мономер (двухосновной Сб-кислоты) является алифатическим и линейным, его выбирают из янтарной кислоты (b=4), пентандикарбоновой кислоты (b=5), адипиновой кислоты (b=6), гептандикарбоновой кислоты (b=7), октандикарбоновой кислоты (b=8), азелаиновой кислоты (b=9), себаценовой кислоты (b=10), ундекандикарбоновой кислоты (b=11), додекандикарбоновой кислоты (b=12),
30 брассиловой кислоты (b=13), тетрадекандикарбоновой кислоты (b=14), гексадекандикарбоновой кислоты (b=16), октадекандикарбоновой кислоты (b=18), октадецендикарбоновой кислоты (b=18), эйкозандикарбоновой кислоты (b=20), докозандикарбоновой кислоты (b=22) и димеров жирных кислот, содержащих 36 атомов углерода.

35 Димеры жирных кислот, приведенные выше, представляют собой димеризованные жирные кислоты, полученные олигомеризацией или полимеризацией ненасыщенных одноосновных жирных кислот с длинной углеводородной цепью (таких как линолевая кислота и олеиновая кислота), как описано, в частности, в EP 0471566.

40 Когда двухосновная кислота является циклоалифатической, она может содержать следующие углеродные скелеты: норборнилметан, циклогексилметан, дициклогексилметан, дициклогексилпропан, ди(метилциклогексил), ди(метилциклогексил)пропан.

Среди всех возможных комбинаций для сополиамидов А/10.Т, в которых А представляет собой звено (Са-диамин).(двухосновная Сб-циклоалифатическая кислота),
45 наибольшее предпочтение будет отдаваться сополиаидам, в частности, отвечающим одной из формул, выбранных из 6.10/10.Т, 6.12/10.Т, 10.10/10.Т, 10.12/10.Т, 12.12/10.Т.

Предпочтительно, молярное содержание 1,10-декандиамина (обозначенного 10) и терефталевой кислоты (обозначенной Т), является, предпочтительно, стехиометрическим.

Предпочтительно, молярное отношение звена(ьев) А к звену(ьям) 10.Т находится в интервале от 0,1 до 1, предпочтительно от 0,2 до 0,7.

Согласно второму аспекту изобретения сополиамид представляет собой сополимер, содержащий только два разных звена, а именно звено А и звено 10.Т.

5 Согласно третьему аспекту изобретения сополиамид содержит, в дополнение, по меньшей мере три разных звена и отвечает следующей формуле:

$A/10.T/Z$,

в которой:

звенья А и 10.Т являются такими, как определено выше, и

10 Z выбран из звена, полученного из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота), где d означает число атомов углерода диамина, и e означает число атомов углерода двухосновной кислоты, при этом каждый из d и e составляет интервал от 4 до 36.

15 Когда Z представляет собой звено, полученное из аминокислоты, оно может быть выбрано из 9-аминононановой кислоты (Z=9), 10-аминодекановой кислоты (Z=10), 10-аминоундекановой кислоты (обозначаемой 11), 12-аминододекановой кислоты (Z=12) и 11-аминоундекановой кислоты (Z=11), а также их производных, таких как N-гептил-11-аминоундекановая кислота.

20 Вместо аминокислоты также может рассматриваться смесь двух, трех или нескольких аминокислот. Необязательно образующиеся сополиамиды будут содержать в таком случае четыре, пять или больше звеньев, соответственно.

25 Когда Z представляет собой звено, полученное из лактама, оно может быть выбрано из пирролидинона, 2-пиперидинона, капролактама (Z=6), энантолактама, каприлолактама, пеларголактама, деканолактама, ундеканолактама и лауриллактама (Z=12).

Вместо лактама также может рассматриваться смесь двух, трех или нескольких лактамов, или смесь одной или нескольких аминокислот и одного или нескольких лактамов. Необязательно образующиеся сополиамиды будут содержать в таком случае четыре, пять или больше звеньев, соответственно.

30 Среди комбинаций, которые могут рассматриваться, особенно заметный интерес представляют следующие сополиамиды: сополиамиды, отвечающие одной из формул, выбранных из 11/10.Т/12, 11/10.Т/6 и 12/10.Т/6.

35 Исключение составляет, совершенно очевидно, частный случай, в котором звено Z, когда оно представляет собой звено, полученное из лактама или аминокислоты, строго идентично звену А. Действительно, в этом частном предположении присутствует сополиамид, уже рассмотренный во втором аспекте изобретения.

40 Когда звено Z представляет собой звено, отвечающее формуле (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота), звено (Cd-диамин) выбирают из алифатических диаминов, линейных или разветвленных, циклоалифатических диаминов и алкилароматических диаминов.

45 Когда диамин является алифатическим и линейным, формулы $H_2N(CH_2)_d-NH_2$, мономер (Cd-диамин), предпочтительно, выбирают из бутандиамина (d=4), пентандиамина (d=5), гександиамина (d=6), гептандиамина (d=7), октандиамина (d=8), нонандиамина (d=9), декандиамина (d=10), ундекандиамина (d=11), додекандиамина (d=12), тридекандиамина (d=13), тетрадекандиамина (d=14), гексадекандиамина (d=16), октадекандиамина (d=18), октадецендиамин (d=18), эйкозандиамина (d=20), докозандиамина (d=22) и диаминов, полученных из жирных кислот.

Когда диамин является алифатическим и разветвленным, он может содержать в

основной цепи один или несколько метильных или этильных заместителей. Например, мономер (Cd-диамин), предпочтительно, может быть выбран из 2,2,4-триметил-1,6-гександиамина, 2,4,4-триметил-1,6-гександиамина, 1,3-диаминопентана, 2-метил-1,5-пентандиамина, 2-метил-1,8-октандиамина.

5 Когда мономер (Cd-диамин) является циклоалифатическим, он выбран из бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)метана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)этана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)пропана, бис(3,5-диалкил-4-аминоциклогексил)бутана, бис(3-метил-4-аминоциклогексил)метана (ВМАСМ или МАСМ), п-бис(аминоциклогексил)метана(РАСМ) и изопропилиденди(циклогексиламина) (РАСР). Также он может
10 содержать следующие углеродные скелеты: норборнилметан, циклогексилметан, дициклогексилпропан, ди(метилциклогексил), ди(метилциклогексил)пропан. Неограничивающий перечень таких циклоалифатических диаминов дан в публикации "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

15 Когда мономер (Cd-диамин) является алкилароматическим, его выбирают из 1,3-ксилилендиамина и 1,4-ксилилендиамина.

Когда звено Z представляет собой звено, отвечающее формуле (Cd-диамин). (двухосновная Се-кислота), звено (двухосновная Се-кислота) выбирают из двухосновных алифатических кислот, линейных или разветвленных, циклоалифатических двухосновных
20 кислот и ароматических двухосновных кислот.

Когда мономер (двухосновной Се-кислоты) является алифатическим и линейным, он выбран из янтарной кислоты (e=4), пентандикарбоновой кислоты (e=5), адипиновой кислоты (e=6), гептандикарбоновой кислоты (e=7), октандикарбоновой кислоты (e=8), азелаиновой кислоты (e=9), себациновой кислоты (e=10), ундекандикарбоновой кислоты
25 (e=11), додекандикарбоновой кислоты (e=12), брассиловой кислоты (e=13), тетрадекандикарбоновой кислоты (e=14), гексадекандикарбоновой кислоты (e=16), октадекандикарбоновой кислоты (e=18), октадецендикарбоновой кислоты (e=18), эйкозандикарбоновой кислоты (e=20), докозандикарбоновой кислоты (e=22) и димеров жирных кислот, содержащих 36 атомов углерода.

30 Димеры жирных кислот, приведенные выше, представляют собой димеризованные жирные кислоты, полученные олигомеризацией или полимеризацией ненасыщенных одноосновных жирных кислот с длинной углеводородной цепью (таких как линолевая кислота и олеиновая кислота), как описано, в частности, в EP 0471566.

Когда двухосновная кислота является циклоалифатической, она может содержать
35 следующие углеродные скелеты: норборнилметан, циклогексилметан, дициклогексилметан, дициклогексилпропан, ди(метилциклогексил), ди(метилциклогексил)пропан.

Когда двухосновная кислота является ароматической, она выбрана из терефталевой кислоты (обозначаемой Т), изофталевой (обозначаемой I) и двухосновных нафтойных
40 кислот.

Исключение составляет, совершенно очевидно, частный случай, в котором звено (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота) является строго идентичным звену 10.Т или звену А, когда А имеет следующее значение: (Са-диамин).(двухосновная Сб-(цикло) алифатическая кислота). Действительно, в этих частных предположениях также
45 присутствует сополиамид, уже рассмотренный во втором аспекте изобретения.

Среди всех возможных комбинаций для сополиамидов А/10.Т/З, в которых Z представляет собой звено (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота), наибольшее предпочтение будет отдаваться сополиамидам, в частности, отвечающим одной из

формул, выбранных из 11./10.Т/10.І, 12/10.Т/10.І, 10.10/10.Т/10.І, 10.6/10.Т/10.І и 10.14/10.Т/10.І.

Предпочтительно, когда Z означает звено (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота), мономер (двухосновная Се-кислота) является алифатическим и линейным. Наибольшее предпочтение будет отдаваться сополиаидам, в частности, отвечающим одной из формул, выбранных из 11./10.Т/10.6 и 12/10.Т/10.6.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения молярное отношение суммы звеньев А и Z к звену(ьям) 10.Т (т.е. (А+Z)/10.Т) в тройном сополимере находится в интервале от 0,1 до 1, предпочтительно, от 0,2 до 0,7.

Вместо звена (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота) также может рассматриваться смесь двух, трех или нескольких звеньев (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота) или смесь одной или нескольких аинокислот и/или одного или нескольких лактамов с одним или несколькими звеньями (Cd-диамин).(двухосновная Се-кислота). Не обязательно образующиеся сополиамиды будут содержать в таком случае четыре, пять или больше звеньев, соответственно.

Другой объект изобретения относится к способу получения сополиамида, такого как определено выше. Этот способ содержит стадию поликонденсации сомономеров, таких как определено выше, а именно, по меньшей мере одного мономера, приводящего к звену А, 1,10-декандиамин и терефталевой кислоты и необязательно мономера, приводящего к звену Z, в присутствии фосфорноватистой кислоты или по меньшей мере одной из ее солей, присутствующих в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 3% масс. по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной среде.

Фосфорноватистая кислота, используемая в способе согласно изобретению, отвечает формуле H_3PO_2 . Также можно использовать одну из ее солей, такую как гипофосфит натрия, который продается в его моногидратной форме, или другую из ее солей, таких как соли кальция, лития, магния, калия, ванадия, цинка, марганца, олова, титана, циркония, сурьмы, германия, алюминия и аммония.

Авторы обнаружили, что фосфорноватистая кислота или одна из ее солей, используемая в способе получения сополиамида, приведенном выше, не обладает функцией катализатора, как описано в известном уровне техники. Действительно, в реакции поликонденсации согласно изобретению она не воздействует на скорость полимеризации, в противоположность фосфорной кислоте (полимеризация является более быстрой в отсутствие фосфорноватистой кислоты или соли кислоты).

Фосфорноватистая кислота или одна из ее солей не оказывает также антиоксидантного воздействия на полученный продукт. В рамках поликонденсации согласно изобретению было обнаружено, что фосфорноватистая кислота или одна из ее солей, в частности соль натрия, уменьшала количество разветвлений в основной цепи, воздействуя, таким образом, непосредственно на коэффициент полидисперсности.

Предпочтительно, фосфорноватистая кислота или одна из ее солей может быть использована в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 1% масс., по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной среде.

Массовое содержание фосфорноватистой кислоты или ее солей также может быть выражено в ч/млн по отношению к сумме масс сомономеров, присутствующих в реакционной среде. Это содержание может составлять от 500 до 30000 ч/млн, предпочтительно, от 500 до 10000 ч/млн.

Сополиамид согласно изобретению может содержать мономеры, происходящие из источников, полученных из возобновляемых исходных материалов, то есть содержащих

органический углерод, полученный из биомассы и определяемый согласно стандарту ASTM D6866. Эти мономеры, полученные из возобновляемых исходных материалов, могут представлять собой 1,10-декандиамин или, когда они присутствуют, в частности, 11-аминоундекановую кислоту, диамины и алифатические и линейные двухосновные кислоты, такие как определено выше.

Если, за исключением N-гептил-11-аминоундекановой кислоты, димеры жирных кислот и циклоалифатические диамины, сомономеры или исходные продукты, рассматриваемые в настоящем описании (аминокислоты, диамины, двухосновные кислоты), являются действительно линейными, ничто не препятствует предположить, что они могут быть полностью или частично разветвленными, как 2-метил-1,5-диаминопентан, частично ненасыщенными.

Следует принимать во внимание, что C₁₈-дикарбоновая кислота может представлять собой октадекандикарбоновую кислоту, которая является насыщенной, или октадецендикарбоновую кислоту, которая имеет одну ненасыщенную связь.

В настоящее время существует несколько способов получения таких полуароматических сополиамидов.

Варианты осуществления способа, описанные ниже, соответствуют случаю, когда А представляет собой аминокислоту.

Совершенно очевидно, что такие варианты осуществления применимы к случаям, в которых А представляет собой лактам или смесь (Са-диамин).(двухосновная Сб-циклоалифатическая кислота).

Согласно первому варианту осуществления способа согласно настоящему изобретению, указанный способ содержит единственную стадию взаимодействия между аминокислотой А и стехиометрической комбинацией 1,10-декандиамина и терефталевой кислоты в присутствии гипофосфита натрия, воды и необязательно других добавок.

Согласно первому варианту осуществления единственную стадию осуществляют в интервале температур от 200 до 380°C.

Данную стадию осуществляют в инертной атмосфере и в диапазоне давлений от 0,01 до 50 бар.

Данная стадия состоит из нескольких подстадий. Во время первой подстадии реактор поддерживают при самостоятельно установившемся давлении паров воды, находящемся в интервале от 10 до 50 бар на первом уровне температуры. Во время второй подстадии давление постепенно возвращают к атмосферному давлению и увеличивают температуру до второго уровня температуры. Время реакции составляет обычно от 30 минут до 10 часов и зависит от температуры. Чем выше температура реакции, тем меньше время протекания реакции. Время реакции должно быть, в любом случае, достаточным для того, чтобы обеспечить количественное протекание реакции.

Температурные уровни находятся в интервале от 200 до 380°C, определенном выше.

Согласно второму варианту осуществления способа настоящего изобретения указанный способ содержит две стадии. Первая стадия приводит к получению олигомера двухосновной кислоты, который будет вступать в реакцию поликонденсации с 1,10-декандиамином во время второй стадии, согласно последовательному развитию, указанному ниже:

(i) первая стадия взаимодействия между терефталевой кислотой и аминокислотой А в присутствии соли гипофосфита; и

(ii) вторая стадия взаимодействия олигомера двухосновной кислоты, полученного на предыдущей стадии, с 1,10-декандиамином.

На первой стадии олигомер двухосновной кислоты получают конденсацией

терефталевой кислоты с аминокислотой А в присутствии соли гипофосфита. Реакцию осуществляют в реакторе в инертной атмосфере при атмосферном давлении и/или давлении, поддерживаемом реагентами, предпочтительно, при перемешивании при температуре, находящейся в интервале от 140 до 350°C, предпочтительно, находящейся в интервале от 200 до 300°C. Обычно реакцию осуществляют в течение времени от 1 до 5 часов при атмосферном давлении или при максимальном давлении 50 бар.

На второй стадии к олигомеру двухосновной кислоты, полученному на предыдущей стадии, при атмосферном давлении добавляют 1,10-декандиамин, который вводят в реакцию при температуре, находящейся в интервале от 200 до 350°C, предпочтительно, от 240 до 300°C. Реакцию осуществляют в инертной атмосфере в течение 1-10 часов в вакууме и/или при атмосферном давлении и/или при максимальном давлении 50 бар.

В случае, когда А представляет собой смесь (Са-диамин).(двухосновная Сб-циклоалифатическая кислота), можно вводить от 10 до 100% масс. Са-диамина на первой стадии (i), при этом возможный остаток Са-диамина вводят с двухосновной Сб-циклоалифатической кислотой на второй стадии (ii).

Согласно третьему варианту осуществления способа настоящего изобретения указанный способ содержит две стадии:

- (i) первую стадию взаимодействия аминокислоты А с терефталевой кислотой и с 10-90% масс. 1,10-декандиамина в присутствии соли гипофосфита; и
- (ii) вторую стадию взаимодействия олигомера, полученного на стадии (i), с остальным количеством диамина за один или за несколько раз.

На обеих стадиях температура находится в интервале от 220 до 380°C, предпочтительно, от 280 до 330°C. Способ осуществляют в инертной атмосфере при давлении до 50 бар или при атмосферном давлении, или в вакууме. Реакцию осуществляют, обычно, в течение 1-10 часов.

В случае, когда А представляет собой смесь (Са-диамин).(двухосновная Сб-циклоалифатическая кислота), можно вводить от 10 до 100% масс. Са-диамина на первой стадии (i), при этом возможный остаток Са-диамина вводят с двухосновной Сб-циклоалифатической кислотой на второй стадии (ii).

Согласно четвертому варианту осуществления способа настоящего изобретения, указанный способ содержит две стадии:

- (i) первую стадию взаимодействия аминокислоты А с терефталевой кислотой и всем количеством диамина в присутствии соли гипофосфита; олигомер получают опораживанием реактора под давлением водяного пара и кристаллизацией указанного олигомера,
- (ii) вторую стадию постполимеризации олигомера, полученного на стадии (i), при атмосферном давлении или в вакууме.

На первой стадии температура находится в интервале от 200 до 300°C, предпочтительно, от 220 до 260°C. Способ осуществляют в инертной атмосфере при давлении вплоть до 50 бар. Реакцию осуществляют обычно в течение 1-10 часов. Из реактора извлекают "форполимер", глубина реакции которого находится в интервале от 0,4 до 0,99.

На второй стадии температура находится в интервале от 220 до 380°C, предпочтительно, от 280 до 330°C. Способ осуществляют в инертной атмосфере, при атмосферном давлении или в вакууме. Реакцию осуществляют, обычно, в течение времени от нескольких секунд и вплоть до нескольких десятков часов, соответственно температуре полимеризации.

Полученный форполимер может быть снова взят, непосредственно или с

промежуточным хранением в форме твердого вещества (гранулы или порошок, например), для того чтобы осуществить окончание поликонденсации. Эта операция называется увеличением вязкости. Увеличение вязкости может быть осуществлено в реакторе экструзионного типа при атмосферном давлении или в вакууме. Увеличение вязкости, в случае кристаллических или полукристаллических сополиамидов, может быть также осуществлено в твердой фазе при температуре, находящейся между температурой стеклования (T_g) и температурой плавления. Обычно указанная температура приблизительно на 100°C выше T_g . Нагрев может быть обеспечен газом или жидким теплоносителем, таким как азот, водяной пар или инертные жидкости, как некоторые углеводороды.

Способы согласно настоящему изобретению могут быть осуществлены в любом классическом реакторе, используемом в полимеризации, таком как реакторы с якорной или ленточной мешалками. Однако когда способ содержит стадию (ii), такую как определено выше, способ может быть также осуществлен в горизонтальном реакторе или устройстве для доводки, чаще называемом специалистами в данной области отделочными машинами ("finisher"). Такие отделочные машины могут быть оснащены приспособлением для создания вакуума, для введения реагента (добавление диамина), которое может быть ступенчатым или нет, и могут функционировать в широком интервале температур.

К сополиамам по окончании процесса или во время второй стадии, когда способ содержит две стадии, можно добавлять, кроме остатка диамина, добавки, обычные для полиамидов, такие, как указано ниже.

Предпочтительно, добавки к сополиамиду, полученному согласно настоящему изобретению, присутствуют в количестве вплоть до 90%, предпочтительно, от 1 до 60% масс. по отношению к массе композиции.

Изобретение относится также к сополиамиду, который может быть получен способами, определенными выше.

Также изобретение относится к композиции, содержащей по меньшей мере один сополиамид согласно изобретению.

Композиция согласно изобретению может, кроме того, содержать по меньшей мере один второй полимер.

Предпочтительно, второй полимер может быть выбран из полукристаллического полиамида, аморфного полиамида, полукристаллического сополиамида, аморфного сополиамида, простого полиэфирамида, сложного полиэфирамида, сложного ароматического полиэфира, ариламида и их смесей.

Второй полимер также может быть выбран из крахмала, который может быть модифицированным и/или формульным, целлюлозы или ее производных, таких как ацетат целлюлозы или простые эфиры целлюлозы, полимолочной кислоты, полигликолевой кислоты и полигидроксиалканоатов.

В частности, второй полимер может представлять собой один или несколько полиолефинов, содержащих или не содержащих функциональные группы, сшитых или нет.

Что касается сшитых полиолефинов, такая фаза может быть получена взаимодействием (i) между собой двух полиолефинов, содержащих реакционноспособные группы, (ii) малеинизированных полиолефинов с мономерной, олигомерной или полимерной молекулой диамина, или (iii) одного или нескольких полиолефинов, несущих ненасыщенную группу и сшиваемых, например, посредством пероксида.

Среди указанных путей взаимодействия (i), (ii) и (iii) именно взаимодействие двух

полиолефинов (i) имеет преимущество перед другими, при этом соответствующая сшитая фаза возникает, например, в результате взаимодействия:

продукта (А), содержащего ненасыщенное эпоксисоединение,

продукта (В), содержащего ангидрид ненасыщенной карбоновой кислоты,

5 необязательно продукта (С), содержащего ненасыщенную карбоновую кислоту или альфа-омега-аминокарбоновую кислоту.

Продукт А

В качестве примера продукта (А) можно назвать продукты, содержащие этилен и ненасыщенное эпоксисоединение.

10 Согласно первому варианту изобретения продукт (А) представляет собой либо полиолефин, привитый ненасыщенным эпоксисоединением, либо сополимер этилена и ненасыщенного эпоксисоединения.

*Что касается полиолефина, привитого ненасыщенным эпоксисоединением, под полиолефином подразумевают полимеры, содержащие олефиновые звенья, такие как, 15 например, этиленовые, пропиленовые, бутиленовые звенья или звенья любого другого альфа-олефина. В качестве примера, можно назвать:

- полиэтилены, такие как LDPE, HDPE, LLDPE или VLDPE, полипропилен, сополимеры этилен/пропилен, EPR (этилен/пропиленовый каучук) или PE металлоцены (сополимеры, 20 полученные одноцентровым катализом);

20 - блок-сополимеры стирол/этилен-бутилен/стирол (SEBS), блок-сополимеры стирол/бутадиен/стирол (SBS), блок-сополимеры стирол/изопрен/стирол (SIS), блок-сополимеры стирол/этилен-пропилен/стирол, этилен/пропилен/диен (EPDM);

- сополимеры этилена по меньшей мере с одним продуктом, выбранным из солей,

- или сложные эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, или сложные виниловые

25 эфиры насыщенных карбоновых кислот.

Предпочтительно, полиолефин выбирают из LLDPE, VLDPE, полипропилена, сополимеров этилен/винилацетат или сополимеров этилен/алкил(мет)акрилат.

Плотность, предпочтительно, может находиться в интервале от 0,86 до 0,965, показатель текучести (MFI) может находиться в интервале от 0,2 до 40 (в г/10 мин при 190°C под 30 нагрузкой 2,16 кг).

*Что касается сополимеров этилена и ненасыщенного эпоксисоединения, можно назвать, например, сополимеры этилена, алкил(мет)акрилата и ненасыщенного эпоксисоединения, или сополимеры этилена, сложного винилового эфира насыщенной карбоновой кислоты и ненасыщенного эпоксисоединения. Количество эпоксисоединения 35 может составлять до 15% масс. сополимера, и количество этилена по меньшей мере 50% масс.

Предпочтительно, продукт (А) представляет собой сополимер этилена, алкил(мет)акрилата и ненасыщенного эпоксисоединения.

40 Предпочтительно, алкил(мет)акрилат является таким, что алкильная группа содержит от 2 до 10 атомов углерода.

Показатель текучести в расплаве (MFI) продукта (А) может находиться, например, в диапазоне от 0,1 до 50 (в г/10 мин при 190°C под нагрузкой 2,16 кг).

Примерами используемых алкилакрилатов или алкилметакрилатов являются, в частности, метилметакрилат, этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, 2- 45 этилгексилакрилат. Примерами ненасыщенных эпоксисоединений, которые могут быть использованы, являются, в частности:

- простые и сложные алифатические эфиры глицерина, такие как простой аллилглицидиловый эфир, простой винилглицидиловый эфир, глицидилмалеат и

глицидилитаконат, глицидилакрилат и глицидилметакрилат, и

- простые и сложные алициклические эфиры глицерина, такие как простой 2-циклогексен-1-глицидиловый эфир, циклогексен-4,5-диглицидилкарбоксилат, циклогексен-4-глицидилкарбоксилат, 5-норборнен-2-метил-2-глицидилкарбоксилат и

5 эндоцис-бицикло(2,2,1)-5-гептен-2,3-диглицидилдикарбоксилат.

Согласно другому варианту изобретения продукт (А) представляет собой продукт, имеющий две эпоксидные функциональные группы, такой как, например, простой диглицидиловый эфир бисфенола А (DGEBA).

Продукт В

10 В качестве примеров продукта (В) можно назвать продукты, содержащие этилен и ангидрид ненасыщенной карбоновой кислоты.

Продукт (В) представляет собой либо сополимер этилена и ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты, либо полиолефин, привитый ангидридом ненасыщенной карбоновой кислоты.

15 Полиолефин может быть выбран из полиолефинов, приведенных выше, и полиолефинов, которые должны быть привиты ненасыщенным эпоксисоединением.

Примерами ангидридов ненасыщенных карбоновых кислот, которые могут быть использованы в качестве компонентов продукта (В), являются, в частности, малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид, цитраконовый ангидрид, тетрагидрофталевый

20 ангидрид.

В качестве примеров можно назвать сополимеры этилена, алкил(мет)акрилата и ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты и сополимеры этилена, сложного винилового эфира насыщенной карбоновой кислоты и ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты.

25 Количество ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты может составлять до 15% масс. от сополимера, и количество этилена по меньшей мере 50% масс.

Предпочтительно, продукт (В) представляет собой сополимер этилена, алкил(мет)акрилата и ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты. Предпочтительно, алкил(мет)акрилат является таким, что алкильная группа содержит от 2 до 10 атомов углерода.

30 Алкил(мет)акрилат может быть выбран из алкил(мет)акрилатов, указанных выше.

Показатель текучести в расплаве (MFI) продукта (В) может находиться, например, в диапазоне от 0,1 до 50 (в г/10 мин при 190°C под нагрузкой 2,16 кг).

Согласно другому варианту изобретения продукт (В) может быть выбран из алифатических, алициклических или ароматических поликарбоновых кислот, их

35 частичных или полных ангидридов.

В качестве примеров алифатических кислот можно назвать янтарную кислоту, глутаровую кислоту, пимелиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, адипиновую кислоту, додекандикарбоновую кислоту, октадекандикарбоновую кислоту, додеценянтарную кислоту и бутантетракарбоновую кислоту.

40 В качестве примеров алициклических кислот, можно назвать циклопентандикарбоновую кислоту, циклопентантрикарбоновую кислоту, циклопентантетракарбоновую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, гексантрикарбоновую кислоту, метилциклопентандикарбоновую кислоту, тетрагидрофталевою кислоту, эндометилентетрагидрофталевою кислоту и метилендо

45 метилентетрагидрофталевою кислоту.

В качестве примеров ароматических кислот, можно назвать фталевую кислоту, изофталевою кислоту, терефталевую кислоту, тримеллитовую кислоту, тримезиновую кислоту, пиромеллитовую кислоту.

В качестве примеров ангидридов, можно назвать частичные или полные ангидриды предыдущих кислот.

Предпочтительно, используют адипиновую кислоту.

Не выйдут за объем изобретения, если часть сополимера продукта (В) заменена сополимером этилен/акриловая кислота или сополимером этилен/малеиновый ангидрид, при этом малеиновый ангидрид полностью или частично гидролизован. Данные сополимеры могут также содержать алкил(мет)акрилат. Эта часть может составлять до 30% продукта (В).

Продукт С

Что касается продукта (С), содержащего ненасыщенную карбоновую кислоту, можно назвать в качестве примера полностью или частично гидролизованные продукты (В). Например, продукт (С) представляет собой сополимер этилена и ненасыщенной карбоновой кислоты и, предпочтительно, сополимер этилена и (мет)акриловой кислоты.

Можно также назвать сополимеры этилена, алкил(мет)акрилата и акриловой кислоты.

Эти сополимеры имеют MFI в интервале от 0,1 до 50 (г/10 мин при 190°C под нагрузкой 2,16 кг).

Количество кислоты может составлять до 10% масс, предпочтительно, от 0,5 до 5%. Количество (мет)акрилата составляет от 5 до 40% масс.

Продукт (С) также может быть выбран из альфа-омега-аминокарбоновых кислот, таких как, например, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ и $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$ и, предпочтительно, аминокондрановая кислота.

Соотношение продуктов (А) и (В), необходимое для образования сшитой фазы, определяется, согласно обычным правилам в данной области техники, числом реакционноспособных функциональных групп, присутствующих в продуктах (А) и (В).

Например, в сшитых фазах, содержащих продукт (С), выбранные из альфа-омега-аминокарбоновых кислот, если продукт (А) представляет собой сополимер этилена, алкил(мет)акрилата и ненасыщенного эпоксисоединения, и продукт (В) представляет собой сополимер этилена, алкил(мет)акрилата и ангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты, соотношения являются такими, что отношение числа ангидридных функциональных групп к числу эпоксидных функциональных групп будет близко к 1.

Количество альфа-омега-аминокарбоновой кислоты составляет в таком случае от 0,1 до 3%, предпочтительно, 0,5-1,5% от (А) и (В).

Что касается продукта (С), содержащего ненасыщенную карбоновую кислоту, то есть продукт (С), выбранный, например, из сополимеров этилен/(алкил(мет)акрилат/акриловая кислота, количество продуктов (С) и (В) может быть выбрано таким образом, что число кислотных функциональных групп и ангидридных функциональных групп будет по меньшей мере равно числу эпоксидных функциональных групп, и, предпочтительно, используют такие продукты (В) и (С), что продукт (С) составляет от 20 до 80% масс. от (В), предпочтительно, от 20 до 50%.

Не выйдут за объем изобретения, если добавляют катализатор.

Катализаторы обычно используют для реакций между эпоксисоединениями и ангидридами.

Среди соединений, способных ускорять реакцию между эпоксидной функциональной группой, присутствующей в продукте (А), и ангидридной функциональной группой или кислотной группой, присутствующей в продукте (В), можно назвать, в частности:

- третичные амины, такие как диметиллаурилам, диметилстеарилам, N-бутилморфолин, N,N-диметилциклогексиламин, бензилдиметилам, пиридин, диметиламино-4-пиридин, 1-метилимидазол, тетраметилэтилгидразин, N,N-

диметилпиперазин, N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександиамин, смесь третичных аминов, содержащих от 16 до 18 атомов углерода и известных под названием диметилсуифамин;

- 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (DABCO);
- третичные фосфины, такие как трифенилфосфин;
- алкилдитиокарбаматы цинка.

Количество таких катализаторов составляет, преимущественно, от 0,1 до 3%, предпочтительно, 0,5-1% от (A)+(B)+(C).

Предпочтительно, сшитые полиолефины присутствуют в композиции в количестве, обычно, от 5 до 50%, предпочтительно, примерно 30% масс. по отношению к общей массе композиции.

Что касается несшитых полиолефинов, можно назвать полиолефины, описанные в предыдущем параграфе и предназначенные для прививки посредством реакционноспособных групп. Можно также назвать продукты (A) или (B), или (C) предыдущего параграфа, но используемые по одному, чтобы не сшиваться. В качестве примера можно назвать эластомеры EPR, EPDM, которые могут быть привиты для того, чтобы облегчить их совмещение с сополиамидом. Можно также назвать акриловые эластомеры, например, эластомеры типа NBR, HNBR, X-NBR.

Композиция согласно изобретению может также дополнительно содержать по меньшей мере одну добавку, как было указано выше в способе получения сополиамида.

Добавка может быть выбрана, в частности, из волокон, красителей, светостабилизаторов, в частности, УФ- и/или термостабилизаторов, пластификаторов, веществ, способствующих изъятию изделий из формы, веществ, придающих огнестойкость, обычных наполнителей, таких как тальк, стекловолокна, пигментов, оксидов металлов, металлов, модификаторов ударопрочности, поверхностно-активных веществ, оптических отбеливателей, антиоксидантов, натуральных восков и их смесей.

Наполнители, рассматриваемые в объеме настоящего изобретения, включают обычные минеральные наполнители, такие как наполнители, выбранные из группы, но без ограничений, содержащей: диоксид кремния, газовую сажу, углеродные нанотрубки, вспененный графит, оксид титана, стеклянные шарики, каолин, оксид магния, шлаки. Наполнитель, используемый чаще других, формируют из стекловолокна, размер которого, предпочтительно, находится в диапазоне от 0,20 до 25 мм. Чтобы улучшить адгезию волокон к полиамиду, в композицию можно включить связующее, такое как силаны или титанаты, которые известны специалистам в данной области. Также могут быть использованы анионные наполнители, такие как графит или арамидные волокна (полностью ароматические полиамиды).

Предпочтительно, стекловолокно присутствует в композиции, обычно, в количестве от 10 до 50%, предпочтительно, примерно 30% масс., по отношению к общей массе композиции.

Сополиамид согласно изобретению или композиция согласно изобретению могут быть использованы для получения порошка или гранулированных продуктов. Сополиамид согласно изобретению или композиция согласно изобретению также могут быть использованы для создания структуры для дальнейших применений или преобразований.

Такая структура может представлять собой монослой, когда она образована только из сополиамида или только из композиции согласно изобретению.

Данная структура также может быть многослойной структурой, когда она содержит по меньшей мере два слоя и по меньшей мере один из разных слоев, образующих структуру, образован или из сополиамида или из композиции согласно изобретению.

Порошок, гранулы или структура, будь она однослойная или многослойная, могут находиться в виде волокон (например, для изготовления тканого или нетканого материала), пленки, трубки, нитей, формованных изделий, трехмерных изделий, полученных по технологии агломерации порошка плавлением или спеканием, вызываемым излучением, полых тел или литого изделия.

Например, пленки и листовые материалы могут быть использованы в таких разных областях, как электроника или декорирование.

Сополиамид согласно изобретению или композиция согласно изобретению могут быть благоприятно рассмотрены с точки зрения изготовления всех или части элементов электрооборудования и электронного оборудования, таких как капсулированные соленоиды, насосы, телефон, вычислительная машина, мультимедийные системы, автомобильных принадлежностей, таких как шланги, соединительные устройства для шлангов, насосы, литые детали под капотом двигателя, хирургического оборудования, упаковки или изделий для спорта или досуга, таких как велопринадлежности (седло, педали).

В частности, элементы автомобильного оборудования, когда они находятся в виде шлангов и/или соединительных устройств, могут быть использованы, в частности, в устройствах для подачи воздуха, устройствах для охлаждения (например, воздухом, охлаждающей жидкостью и т.д.), устройствах для транспортировки или передачи топлива или жидкостей (таких как масло, вода и т.д.). Такие элементы, очевидно, могут быть сделаны антистатическими или проводящими, путем предварительного добавления в сополиамид или в композицию согласно изобретению подобранного количества проводящих наполнителей (таких как газовая сажа, углеродные волокна, углеродные нанотрубки и т.д.).

Сополиамид согласно изобретению или композиция согласно изобретению могут быть также рассмотрены с точки зрения изготовления всех или части элементов оборудования (в частности, шлангов, труб, соединительных устройств, насосов и т.д.) для транспортировки или передачи газа, нефти и ее соединений, в частности, предназначенных для использования в области шельфа.

В качестве примеров, когда сополиамид согласно изобретению или композиция согласно изобретению находится в виде порошка, порошок может быть использован в покрытиях, в частности, в покрытиях с улучшенной термостойкостью, предназначенных для покрытия металлических изделий, используемых при транспортировке жидкостей (вода, химические продукты, нефть и газ, и т.д.), используемых в области автомобилестроения, например, под капотом двигателя, или используемых в области промышленности, в частности, при изготовлении деталей двигателя. Порошки согласно изобретению также могут быть использованы в качестве добавок и/или наполнителей с улучшенной термостойкостью в красках, требующих высокой температуры отверждения, то есть больше 180°C. Такие порошки могут быть использованы в антикоррозионных составах, в антиабразивных композициях и/или в красках. Порошки согласно изобретению могут быть также использованы для изготовления изделий с применением технологий агломерации порошка плавлением или спеканием, вызванным излучением, таким как, например, луч лазера («лазерное спекание»), инфракрасный луч («ИК-спекание»). Указанные порошки, кроме того, могут быть использованы в качестве добавок для бумаги или в гелях для электрофореза, или в качестве спейсеров в многослойных композиционных материалах, в частности, между слоями многослойных материалов. Может быть рассмотрено их применение в промышленности упаковочных материалов, игрушек, текстильной промышленности,

автомобильной промышленности, электронной промышленности, в косметической, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

В качестве примеров гранулированные продукты, содержащие сополиамид согласно изобретению или композицию согласно изобретению, используют для изготовления, в частности, путем экструзии, нитей, трубок, пленок и/или формованных изделий.

Изобретение направлено также на применение фосфорноватистой кислоты или по меньшей мере одной из ее солей на стадии поликонденсации сополиамида, как определено выше, в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 3,00% масс. по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной среде, для контроля коэффициента полидисперсности, то есть для того, чтобы получить коэффициент полидисперсности меньше или равный 3,5.

Предпочтительно, используют гипофосфит натрия (NaH_2PO_2).

Другие цели и преимущества настоящего изобретения будут пояснены следующими примерами, приведенными в качестве отнюдь не ограничивающих.

15 ПРИМЕРЫ

1/ Примеры синтеза сополиамида согласно изобретению

Декандиамин, 111,82 г (0,65 моль), терефталевую кислоту, 104,57 г (0,63 моль), 11-аминоундекановую кислоту, 87,00 г (0,43 моль), стеариновую кислоту, 6,00 г (0,021 моль), гипофосфит натрия в виде 60%-ного водного раствора, 0,40 г (0,0022 моль) и воду, 30 г, вводили в автоклавный реактор объемом 1 литр. После удаления газообразного кислорода продувкой азотом реактор доводили до температуры 220°C при давлении 20 бар. Температуру постепенно увеличивали за 1 час до 260°C, поддерживая это давление постоянным. Затем давление путем дросселирования постепенно доводили до атмосферного давления за 1 час, в то время как температуру увеличивали до 280°C. Полимеризацию проводили при этой температуре в течение 30 минут. Полимер извлекали из реактора, охлаждали в воде и гранулировали.

Получали полимер с характеристической вязкостью, равной 1,14.

ЯМР показал молярное отношение третичный амид/вторичный ароматический амид 0,92%, коэффициент полидисперсности, полученный методом ГПХ (GPC), составлял 2,75.

2/ Сравнительные опыты

А - Сравнение полиамидов в зависимости от содержания гипофосфита натрия, присутствующего в реакционной среде

Полимеры А-Г получали согласно способу, описанному выше. Данный способ адаптировали в зависимости от природы реагентов и их молярных содержаний, как указано в таблице, приведенной ниже.

Молярное отношение третичный ароматический амид/вторичный ароматический амид, обозначенное в таблице «амид Т/С», определяли методом ЯМР.

Коэффициент полидисперсности определяли методом ГПХ (GPC) (гельпроникающая хроматография) в следующих экспериментальных условиях:

Прибор: Waters Alliance 2695 instrument

Растворитель: гексафторизопропанол, стабилизированный 0,05М трифторацетата калия (КТФА)

Расход: 1 мл/минута

Температура колонок: 40°C

Комплект из двух колонок для (PSS): PFG 1000 Å и PFG 100 Å

Концентрация образцов: 1 г/л (растворение при комнатной температуре в течение 24 часов)

Объем впрыска: 100 мкл
 Рефрактометрическое детектирование при 40°C.
 УФ-детектирование на 228 нм

Калибровка по PMMA 1900000 при 402 г·моль⁻¹.

Кoeffициент полидисперсности определяли как равный отношению среднemasсовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе Mw/Mn. Точность измерения составляла около 5%.

Характеристическую вязкость (обозначенную η) измеряли в м-крезоле при 20°C, используя вискозиметр Убеллоде SCHOTT type 538-23 ПС.

Температуру плавления, обозначенную T_f , и температуру кристаллизации, обозначенную T_c , определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборе DSC Netzsch 204 F1 (охлаждение Intracooler) согласно следующей программе:

1-ый нагрев: от -50 до 250°C со скоростью 20°C/мин.

охлаждение: от 250°C до -50°C со скоростью 20°C/мин.

	10.Т (моль)	11 (моль)	Стеариновая кислота (%)	NaH ₂ PO ₂ (%)	Ip	Амид Т/С	η	T _c (°C)	T _f (°C)
А (изобретение)	1	0,7	-	0,08	2,519	0,65	1,1	209,8	262,8
В (сравнительный)	1	0,7	-	-	7	1,72	1,59	176,1	257,5
С (изобретение)	1	0,7	0,50	0,24	2,878	0,99	1,16	208,3	261,1
Д (изобретение)	1	0,7	0,50	0,08	2,605	0,95	1,08	208	261,2
Е (сравнительный)	1	0,7	0,50	-	6,005	2,13	1,2	203	260
Ф (изобретение)	1	0,7	2,50	0,08	3,048	0,77	1,17	208,1	261,5
Г (сравнительный)	1	0,7	2,50	0,02	4,165	1,27	1,29	205,1	253,9

В - Сравнение материалов на основе сополиамидов в зависимости от присутствия гипофосфита натрия, присутствующего в реакционной среде

Полимеры Д и Е, определенные в таблице, приведенной выше, смешивали в смесителе BUSS приблизительно с 30% стекловолокна и 1,4% антиоксиданта Iodine 201 от Ciba. Брусочки из указанных составов, обозначенные Д' и Е', соответственно, отливали под давлением согласно стандарту ISO 179. Одну часть брусочков сохраняли для опыта 1, а другую часть сохраняли для опыта 2.

Опыт 1: Начальный удар

Брусочки кондиционировали при -40°C в течение по меньшей мере 2 часов. Затем их испытывали на маятниковый удар по Charpy ISO 179-1 eU с маятником 7,5 Джоулей. Измеряли энергию, поглощенную брусочками, и выражали в кДж/м².

Опыт 2: Удар после старения

Брусочки помещали в автоклавы объемом 1,5 литра (из расчета 16 брусков на автоклав), содержащие 1,4 литра бензина Е85 (составленного из 85% этанола Restarup и 15% жидкости L, бензин типа «без свинца 95»). Автоклавы помещали в вентилируемые сушильные шкафы с температурой 140°C на 168 часов. После охлаждения бруски немедленно кондиционировали при -40°C в течение по меньшей мере 2 часов.

Затем их испытывали на маятниковый удар по Charpy ISO 179-1 eU с маятником 7,5 Джоулей аналогично опыту 1. Измеряли энергию, поглощенную брусочками, и выражали в кДж/м².

Брусочек, изготовленный на основе состава Е' (с полиамидом Е, синтезированным без

гипофосфита натрия), подвергнутый старению, показывал образование трещин после пребывания в Е85 при 140°C. Следовательно, опыт на этом образце не проводили.

Результаты представлены в следующей таблице:

	D' (изобретение)	E' (сравнительный)
5 % стекловолокна в материале	30	30
Ip состава	2,75	5,7
Характеристическая вязкость состава	1,04	1.1
Опыт 1: начальный удар (кДж/м ²)	83	55,5
10 Опыт 2: удар после старения (кДж/м ²)	75,3	Образование трещин

Формула изобретения

1. Сополиамид, содержащий по меньшей мере два звена, отвечающих следующей общей формуле:

A/10.T,

в которой:

A выбрано среди звеньев, полученных из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Ca-диамин).(двухосновная Cb-циклоалифатическая кислота), где a означает число атомов углерода диамина и b означает число атомов углерода двухосновной кислоты, причем каждое из a и b находится в интервале от 4 до 36;

10.T означает звено, полученное в результате поликонденсации 1,10-декандиамина и терефталевой кислоты,

отличающийся тем, что он имеет коэффициент полидисперсности, измеренный методом гельпроникающей хроматографии, обозначаемый Ip, меньше или равный 3,5.

2. Сополиамид по п.1, отличающийся тем, что он имеет коэффициент полидисперсности, находящийся в интервале от 2 до 3.

3. Сополиамид по п.1 или 2, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере три звена и отвечает следующей общей формуле:

A/10.T/Z,

в которой:

звенья A и 10.T являются такими, как определено в п.1, и

Z выбран из звена, полученного из аминокислоты, звена, полученного из лактама, и звена, отвечающего формуле (Cd-диамин).(двухосновная Ce-кислота), где d означает число атомов углерода диамина, и e означает число атомов углерода двухосновной кислоты, причем каждое из d и e находится в интервале от 4 до 36.

4. Сополиамид по любому из пп.1-2, отличающийся тем, что A означает звено, полученное из мономера, выбранного из 10-аминоундекановой кислоты (обозначаемой 11), 11-аминоундекановой кислоты (обозначаемой 11), 12-аминододекановой кислоты (обозначаемой 12) и лауриллактама (обозначаемого L12).

5. Сополиамид по п.3, отличающийся тем, что A означает звено, полученное из мономера, выбранного из 10-аминоундекановой кислоты (обозначаемой 11), 11-аминоундекановой кислоты (обозначаемой 11), 12-аминододекановой кислоты (обозначаемой 12) и лауриллактама (обозначаемого L12).

6. Сополиамид по любому из пп.1-2, отличающийся тем, что он выбран из 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T.

7. Сополиамид по п.3, отличающийся тем, что он выбран из 11/10.T/12, 11/10.T/6 и 12/10.T/6, 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6, 12/10.1710.I и 12/10.T/10.6.

8. Способ получения сополиамида, как определено в любом из пп.1-7, отличающийся

тем, что он содержит стадию поликонденсации сомономеров: мономера, приводящего к звену А, как определено в п.1, 1,10-декандиамин и терефталевой кислоты, и необязательно мономера, приводящего к звену Z, как определено в п.3, в присутствии фосфорноватистой кислоты или по меньшей мере одной из ее солей в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 3,00% масс. по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной среде.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве соли используют гипофосфит натрия.

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что фосфорноватистая кислота или по меньшей мере одна из ее солей присутствует в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 1,00% масс., по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной среде.

11. Композиция для формирования порошка, гранулированных продуктов, однослойной структуры или по меньшей мере одного слоя многослойной структуры, содержащая по меньшей мере один сополиамид, как определено в любом из пп.1-7, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из наполнителей, стекловолокна, красителей, стабилизаторов, в частности УФ-стабилизаторов, пластификаторов, модификаторов ударопрочности, поверхностно-активных веществ, пигментов, отбеливателей, антиоксидантов, натуральных восков, полиолефинов и их смесей.

12. Применение сополиамида, как определено в любом из пп.1-7, или композиции, как определено в п.11, в виде порошка, гранулированных продуктов, однослойной структуры или по меньшей мере одного слоя многослойной структуры.

13. Применение по п.12, отличающееся тем, что порошок, гранулированные продукты, однослойная структура или многослойная структура для получения волокон, пленки, трубки, нитей, формованного изделия, трехмерного объекта, полученного по технологии агломерации порошка плавлением или спеканием, вызываемым излучением, полых тел или литого изделия.

14. Применение по п.12 или 13 в качестве добавки и/или наполнителя с улучшенной термостойкостью.

15. Применение по п.14 в красках; в покрытиях; в антикоррозионных композициях, в антиабразивных композициях; в технологиях агломерации порошка плавлением или спеканием, вызываемым излучением, для изготовления изделий; для бумаги; в гелях для электрофореза; в многослойных композиционных материалах; в промышленности упаковочных материалов; игрушках; текстиле; автомобилях; электронике; косметических средствах; фармацевтике и парфюмерии.

16. Применение по п.14 в качестве добавки в покрытиях с улучшенной термостойкостью для металлических изделий, используемых при транспортировке жидкостей, в автомобильной отрасли, под капотом двигателя, в области промышленности, в частности в деталях двигателя.

17. Применение фосфорноватистой кислоты или по меньшей мере одной из ее солей на стадии поликонденсации сополиамида, как определено в любом из пп.1-7, в количестве, находящемся в интервале от 0,05 до 3,00% масс., по отношению к общей массе сомономеров, присутствующих в реакционной смеси, для того чтобы получить коэффициент полидисперсности меньше или равный 3,5.