



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08L 77/00 (2006.01)*C08L 77/02* (2006.01)*C08L 9/02* (2006.01)*C08L 9/04* (2006.01)*C08L 21/00* (2006.01)*C08L 13/02* (2006.01)*C08J 3/12* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010137320/05, 06.02.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.02.2008 DE 102008008098.5
25.09.2008 DE 102008042368.8

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2012 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 20.06.2013 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 2208868 A, 19.04.1989. EP 1621571 A,
01.02.2006. EP 0234393 A, 02.09.1987.
EP 0259097 A, 09.03.1988. EP 1262510 A,
04.12.2002. WO 2007/093565 A, 23.08.2007. GB
2208868 A, 19.04.1989. RU 2006114346 A,
10.11.2007. RU 2266309 C2, 20.12.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 08.09.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2009/051398 (06.02.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/098305 (13.08.2009)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", О.И.Воль

(72) Автор(ы):

ХОФМАНН Бото (CH),
ШТЁППЕЛЬМАНН Георг (CH),
ШУСТЕР Роберт Ханс (DE),
РОЗИН Клара Антония (DE),
ОБРЕХТ Вернер (DE),
ФРЮ Томас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

РЕЙН ХЕМИ РЕЙНАУ ГМБХ (DE),
ЛАНКСЕС ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)

(54) СТОЙКИЕ К ГИДРОЛИЗУ СМЕСИ ПОЛИАМИД - ЭЛАСТОМЕР, ФОРМОВАННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ НИХ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к смесям полиамид-эластомер для изготовления формованных изделий. Смесь полиамид-эластомер содержит компоненты при следующих соотношениях, мас. %: а) от 30 до 95, по меньшей мере, одного частично кристаллического полиамида, характеризующегося вязкостью раствора, большей или равной 1,75 (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас. %, 20°C), б) от 5 до 50, по меньшей мере, одного эластомера,

полученного эмульсионной полимеризацией, по меньшей мере, одного сопряженного диена, по меньшей мере, одного α,β -ненасыщенного нитрила и, при необходимости, одного или нескольких дополнительных сополимеризуемых мономеров с последующей распылительной сушкой латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации, с) при необходимости, от 0 до 20 одного или нескольких полиамидов, характеризующихся вязкостью раствора, меньшей чем 1,75 (согласно

измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас.%, 20°C), в расчете на совокупное количество компонентов от (а) до (с) и, при расчете на 100 массовых частей компонентов от (а) до (с), от 0 до 100 массовых частей одной или нескольких добавок. Смеси полиамид-эластомер, соответствующие изобретению, могут быть переработаны в формованные изделия, которые

используют, например, в автомобильной промышленности, в частности, в качестве проводящих среды каналов. Технический результат - хорошая гибкость материалов на полиамидной основе, а также улучшенная стойкость к гидролизу и набуханию в масле. 3 н. и 30 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 табл., 1 пр.

RU 2 4 8 5 1 4 9 C 2

RU 2 4 8 5 1 4 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)*C08L 77/02* (2006.01)*C08L 9/02* (2006.01)*C08L 9/04* (2006.01)*C08L 21/00* (2006.01)*C08L 13/02* (2006.01)*C08J 3/12* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010137320/05, 06.02.2009**(24) Effective date for property rights:
06.02.2009

Priority:

(30) Convention priority:
08.02.2008 DE 102008008098.5
25.09.2008 DE 102008042368.8(43) Application published: **20.03.2012 Bull. 8**(45) Date of publication: **20.06.2013 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **08.09.2010**(86) PCT application:
EP 2009/051398 (06.02.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/098305 (13.08.2009)Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", O.I.Vol'

(72) Inventor(s):

KhOFMANN Boto (CH),
ShTEPPEL'MANN Georg (CH),
ShUSTER Robert Khans (DE),
ROZIN Klara Antonia (DE),
OBREKhT Verner (DE),
FRJu Tomas (DE)

(73) Proprietor(s):

REJN KhEMI REJNAU GMBKh (DE),
LANKSES DOJChLAND GMBKh (DE)(54) **HYDROLYSIS-RESISTANT POLYAMIDE-ELASTOMER MIXTURES, ARTICLES MOULDED THEREFROM AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polyamide-elastomer mixtures for making moulded articles. The polyamide-elastomer mixture contains components in the following ratios, wt %: a) 30 to 95 of at least one partially crystalline polyamide having a solution viscosity greater than or equal to 1.75 (measured in m-cresol solution, 0.5 wt %, 20°C.), b) 5 to 50 of at least one elastomer produced by emulsion polymerisation of at least one conjugated diene, at least one α,β -unsaturated nitrile and, optionally, one or more additional copolymerisable monomers and subsequent spray drying of the latex obtained during emulsion polymerisation, c) optionally, 0 to 20 of

one or more polyamides having a solution viscosity of less than 1.75 (measured in m-cresol solution, 0.5 wt %, 20°C.), relative to the total amount of components (a) to (c), and relative to 100 parts by weight of components (a) to (c), from 0 to 100 parts by weight of one or more additives. The disclosed polyamide-elastomer mixtures can be processed into moulded articles which are used, for example, in the motor car industry, particularly as channel conducting media.

EFFECT: good flexibility of polyamide-based materials and improved resistance to hydrolysis and oil swell.

33 cl, 4 dwg, 2 tbl, 1 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к смесям полиамид-эластомер, характеризующимся улучшенной стойкостью к гидролизу. В данном случае эластомер присутствует, в частности, в форме микрогеля. Смесей полиамид-эластомер, соответствующие изобретению, могут быть переработаны в формованные изделия, которые используют, например, в автомобильной промышленности, в частности, в качестве проводящих среды каналов.

Уровень техники

Для получения проводящих среды каналов в автомобильной промышленности требуются материалы, характеризующиеся гибкостью в диапазоне от умеренной до высокой. Гибкие полимеры, которые не содержат каких-либо пластификаторов, могут быть получены различными способами.

Первый способ придания полиамиду гибкости основан на включении сегментов простого или сложного полиэфира.

Второй вариант основан на способе смешивания, в котором полиаминам придают гибкость добавлением сополимеров этилен/пропилен или этилен/бутилен.

Оба варианта, то есть как способ полимеризации, так и способ смешивания, являются невыгодными, т.к. их продукты характеризуются пониженной химической стойкостью и демонстрируют повышенную степень набухания в топливах и маслах. Кроме того, данным продуктам присущ недостаток в виде неудовлетворительной стойкости к гидролизу при повышенных температурах.

В еще одном способе используют эффект придания гибкости сшитыми эластомерными фазами. Например, в документе DE 10345043 A1 описываются композиции термопластичного материала и микрогелей, которые не сшивали при использовании высокоэнергетического излучения и которые демонстрируют низкую степень набухания в масле. Микрогель, использующийся в настоящем документе, получают, то есть также и сшивают, отдельно перед смешиванием. Сшивание проводят либо непосредственно во время полимеризации в результате выбора подходящих мономеров, либо после полимеризации при использовании пероксидов.

Исходя из вышеизложенного, цель настоящего изобретения заключалась в предложении материалов на полиамидной основе, которые характеризуются хорошей гибкостью и в то же время обладают хорошими свойствами в отношении стойкости к гидролизу и набухания в масле.

Раскрытие изобретения

Достижения данной цели добиваются при использовании смеси полиамид-эластомер, демонстрирующей признаки пункта 1 формулы изобретения, и полученных из нее формованных изделий, демонстрирующих признаки пункта 25 формулы изобретения. Другие зависимые пункты формулы изобретения иллюстрируют предпочтительные варианты реализации. Варианты применения, соответствующие изобретению, указаны в пунктах 32, 33 и 34 формулы изобретения.

В соответствии с изобретением предлагается смесь полиамид-эластомер, содержащая

а) от 30 до 95 масс.%, по меньшей мере, одного частично кристаллического полиамида, характеризующегося вязкостью раствора, большей или равной 1,75 (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 масс.%, 20°C),

б) от 5 до 50 масс.%, по меньшей мере, одного эластомера, полученного эмульсионной полимеризацией с последующей распылительной сушкой латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации,

с) при необходимости от 0 до 20 масс.% одного или нескольких полиамидов, характеризующихся вязкостью раствора, меньшей чем 1,75 (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 масс.%, 20°C),

причем вышеупомянутые указания в масс.% относятся к совокупному количеству компонентов от (а) до (с),

и, при расчете на 100 массовых частей компонентов от (а) до (с), от 0 до 100 массовых частей одной или нескольких добавок.

Осуществление изобретения

Эластомер b), полученный в результате распылительной сушки латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации, предпочтительно характеризуется средним диаметром частиц в диапазоне от 2 мкм до 300 мкм, предпочтительно от 2 мкм до 200 мкм, в частности в диапазоне от 5 до 150 мкм. В данном случае средний диаметр частиц может быть определен, например, по распределению частиц по размерам как значение d_{50} , определяемое по дифракции лазерного излучения, в частности, также в латексе, например, при использовании прибора Mastersizer 2000. В особенности предпочтительно диаметры всех частиц находятся в диапазоне от 2 мкм до 300 мкм, предпочтительно от 2 мкм до 200 мкм, в частности в диапазоне от 5 до 150 мкм. Они могут быть определены, например, исходя из оценки электронно-микроскопического изображения.

Как, к удивлению, было обнаружено, что смеси полиамид-эластомер, соответствующие изобретению, характеризуются высокой стойкостью к гидролизу. Это может быть подтверждено испытанием на растяжение стержней, полученных из смеси полиамид-эластомер, демонстрирующих остаточное относительное удлинение при разрыве, равное, по меньшей мере, 20% (по отношению к первоначальному значению), в смеси вода/гликоль (60:40) при 135°C для времени хранения 500 часов.

Предпочтительно частично кристаллический полиамид (а) выбирают из группы, состоящей из полиамидов PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, их сополиамидов и полиамидных блок-сополимеров, содержащих гибкие сегменты на основе сложных полиэфиров, простых полиэфиров, полисилоксанов или полиолефинов, в которых содержание полиамида в полиамидных блок-сополимерах составляет, по меньшей мере, 40 масс.%, а также их смесей.

В частности, частично кристаллический полиамид (а) выбирают из группы лактамсодержащих гомополиамидов PA6 и PA12 и сополиамидов PA6/12, PA6/66, PA6/69, PA6/610, PA6/612, PA6/614, PA6/618, PA6T/X, PA6T/6I/X, PA6T/66/X, в которых содержание лактама в сополиамидах составляет, по меньшей мере, 20 масс.%, а X=6 или 12, и полиамидных блок-сополимеров, содержащих гибкие сегменты на основе сложных полиэфиров, простых полиэфиров, полисилоксанов или полиолефинов, в которых содержание лактама в полиамидных блок-сополимерах составляет, по меньшей мере, 40 масс.%, а также их смесей.

В соответствии с изобретением смесь полиамид-эластомер предпочтительно содержит от 40 до 85 масс.%, в особенности предпочтительно от 50 до 78 масс.%, компонента (а) при расчете на сумму количеств компонентов от (а) до (с).

Термин «частично кристаллический» в отношении полиамида (а) в контексте изобретения обозначает полимер, который в одно и то же время имеет аморфные и кристаллические области (смотрите, например, публикацию Hans Batzer: «Polymere Werkstoffe in drei Bänden», Vol.I, chapter 4, pp.253 et seqq. and chapter 5, pp.277 et seqq.).

Полиамид (а) предпочтительно характеризуется концентрацией концевых аминогрупп в диапазоне от 20 до 120 мэкв./г, предпочтительно от 30 до 100 мэкв./г. Концентрация концевых карбоксильных групп в полиамиде (а) предпочтительно составляет не более 30 мэкв./г, в особенности предпочтительно не более 20 мэкв./г.

Полиамид (а), присутствующий в соответствии с изобретением, предпочтительно характеризуется вязкостью раствора (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 масс.%, 20°C) в диапазоне от 1,75 до 2,4, в частности от 1,8 до 2,3.

Эластомер б), который также называют микрогелем, получают в результате проведения эмульсионной полимеризации. Термин «эластомер» в соответствии с изобретением обозначает сшитый, а также частично сшитый, то есть разветвленный, полимерный материал, который предпочтительно характеризуется температурой стеклования, меньшей чем 10°C, предпочтительно меньшей чем 0°C.

Эластомер б) получают в результате проведения эмульсионной полимеризации, предпочтительно из

b1) ≥ 55 масс.%, по меньшей мере, одного сопряженного диена,

b2) от 5 до 45 масс.% акрилонитрила,

b3) при необходимости от 0 до 5 масс.% одного или нескольких

полифункциональных радикально полимеризуемых мономеров и

b4) при необходимости от 0 до 20 масс.% одного или нескольких радикально полимеризуемых мономеров, отличных от b1)-b3),

причем вышеупомянутые указания в масс.% относятся к совокупному количеству компонентов от b1) до b4).

Предпочтительно в качестве сопряженных диенов (b1) используют мономеры из группы, состоящей из бутадиена, изопрена, 2-хлорбутадиена и 2,3-дихлорбутадиена. В особенности предпочтительным является бутадиен.

В одном предпочтительном варианте реализации количество акрилонитрила в качестве компонента b2) находится в диапазоне от 10 до 40 масс.%, в особенности предпочтительно в диапазоне от 28 до 40 масс.%, при расчете на совокупное количество компонентов от b1) до b4).

Полифункциональный радикально полимеризуемый мономер (b3) предпочтительно выбирают из мономеров, имеющих две и более функциональных радикально полимеризуемых групп, таких как ди- или полиненасыщенные радикально полимеризуемые мономеры, в частности соединения, содержащие предпочтительно 2, 3 или 4 полимеризуемые двойные связи C=C, такие как, в частности, диизопропенилбензол, дивинилбензол, дивиниловый эфир, дивинилсульфон, диаллилфталат, триаллилцианурат, триаллилизотиоцианурат, 1,2-полибутадиен, N,N'-м-фениленмалеимид, 2,4-толуиленбис(малеимид), триаллилтримеллитат и полифункциональные акрилаты и метакрилаты C₂-C₁₀ полиспиртов, в частности этиленгликоля, пропандиола-1,2, бутандиола-1,4, гександиола, полиэтиленгликоля, содержащего от 2 до 20, в частности от 2 до 8, оксиэтиленовых звеньев, неопентилгликоля, бисфенола А, глицерина, триметилпропана, пентаэритрита, сорбита, совместно с ненасыщенными сложными полиэфирами алифатических ди- и полиолов, и их смесей.

Более предпочтительно полифункциональные радикально полимеризуемые мономеры (b3) выбирают из дивинилбензола, триметилпропантриметакрилата, триметилпропантриакрилата, этиленгликольдиметакрилата, этиленгликольдиакрилата, бутандиол-1,4-ди(мет)акрилата и их смесей.

Вышеупомянутые полифункциональные радикально полимеризуемые

мономеры (b3) во время получения эластомера (b), в частности, осуществляют сшивание.

Однако сшивание эластомера (b) также может быть проведено и без использования компонента b3) в результате проведения эмульсионной полимеризации компонентов b1) и b2) и последующего сшивания в присутствии радикального инициатора. Подходящие радикальные инициаторы выбирают из органических пероксидов, в частности дикумилпероксида, трет-бутилкумилпероксида, бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, ди-трет-бутилпероксида, 2,5-диметилгексан-2,5-дигидропероксида, 2,5-диметилгексин-3,2,5-дигидропероксида, дибензоилпероксида, бис(2,4-дихлорбензоил)пероксида, трет-бутилпербензоата, а также органических азосоединений, в частности азобисизобутиронитрила и азобисциклогексаниитрила, и ди- и полимеркаптосоединений, в частности димеркаптоэтана, 1,6-димеркаптогексана, 1,3,5-тримеркаптотриазина и полисульфидных каучуков, имеющих концевые меркаптогруппы, в частности имеющих концевые меркаптогруппы продуктов реакции между бисхлорэтилформалем и полисульфидом натрия, и тому подобного.

В отношении сшивания после полимеризации следует обратиться, в частности, к документу EP 1307504.

Кроме того, сшивание может проходить во время получения эластомера b) также и без добавления вышеупомянутых полифункциональных радикально полимеризуемых мономеров b3) в результате продолжения полимеризации до высоких значений конверсии, в частности до значений конверсии ≥ 70 моль%, предпочтительно ≥ 80 моль%, при расчете на совокупное количество использующейся смеси мономеров, предпочтительно при температурах $\geq 10^\circ\text{C}$, более предпочтительно $\geq 20^\circ\text{C}$, или в процессе подачи мономеров в результате проведения полимеризации при высоких значениях внутренней конверсии.

Еще одна возможность также заключается в проведении полимеризации в отсутствие регуляторов и/или при повышенной температуре, в частности при температурах $\geq 10^\circ\text{C}$. В данных условиях двойные связи, которые остаются в случае, когда диены также используются в качестве мономеров в полимеризате (b), также являются доступными для реакций сшивания.

При необходимости эластомер (b), использующийся в соответствии с изобретением, кроме того, может содержать от 0 до 20 масс.% радикально полимеризуемого мономера b4), который отличается от компонентов от b1) до b3). Предпочтительно радикально полимеризуемый мономер b4) выбирают из стирола, сложных эфиров акриловой и метакриловой кислоты, таких как этил(мет)акрилат, метил(мет)акрилат, н-пропил(мет)акрилат, н-бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, а также (мет)акрилатов, имеющих гидроксильные группы, таких как гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат и гидроксибутил(мет)акрилат, тетрафторэтилена, винилиденфторида, гексафторпропена, а также карбоновых кислот, содержащих двойные связи, в частности акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, аминокфункционализированных (мет)акрилатов, таких как сложные эфиры (первичный амин)алкил(мет)акриловых кислот, такие как аминокэтил(мет)акрилат, аминокпропил(мет)акрилат и аминокбутил(мет)акрилат, сложные эфиры (вторичный амин)алкил(мет)акриловых кислот, в частности трет-бутиламино(C2-C4)алкил(мет)акрилат, акролеина, N-винил-2-пирролидона, 2-винилпиридина, 4-винилпиридина, N-аллилмочевины и N-

аллилтиомочевины, (мет)акриламидов, таких как (мет)акриламид, однократно или двукратно N-замещенные (мет)акриламиды, и их смесей.

Предпочтительно эластомер b) состоит из нитрильного каучука (NBR), и его получают в результате проведения эмульсионной полимеризации, в которой в ходе полимеризации протекает сшивание. По окончании эмульсионной полимеризации нитрильный каучук имеет форму сшитых частиц, которые также называют микрогелем NBR.

Микрогели NBR, предпочтительные в соответствии с изобретением, в общем случае содержат повторяющиеся звенья, по меньшей мере, одного α,β -ненасыщенного нитрила, по меньшей мере, одного сопряженного диена и при необходимости одного или нескольких дополнительных сополимеризуемых мономеров.

Сопряженный диен может относиться к любому типу. Предпочтительно используют (C_4 - C_6) сопряженные диены. В особенности предпочтительными являются 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, пиперилен, 1,3-пентадиен или их смеси. В особенности предпочтительными являются 1,3-бутадиен и изопрен или их смеси. В особенности наиболее предпочтительным является 1,3-бутадиен.

В качестве α,β -ненасыщенного нитрила может быть использован любой известный α,β -ненасыщенный нитрил, предпочтительными являются (C_3 - C_5) α,β -ненасыщенные нитрилы, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил, 1-хлоракрилонитрил, этакрилонитрил или их смеси. В особенности предпочтительным является акрилонитрил.

Таким образом, в особенности предпочтительным нитрильным каучуком является сополимер акрилонитрила и 1,3-бутадиена.

Помимо сопряженного диена и α,β -ненасыщенного нитрила могут быть использованы один или несколько дополнительных сополимеризуемых мономеров, например, α,β -ненасыщенные моно- или дикарбоновые кислоты, их сложные эфиры или амиды.

В качестве α,β -ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот могут быть использованы фумаровая кислота, малеиновая кислота, акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота и итаконовая кислота. В данном случае предпочтительными являются малеиновая кислота, акриловая кислота, метакриловая кислота и итаконовая кислота. Такие нитрильные каучуки обычно также называют карбоксилированным нитрильным каучуком или сокращенно обозначают «XNBR».

В качестве сложных эфиров α,β -ненасыщенных карбоновых кислот используют алкиловые сложные эфиры, алкоксиалкиловые сложные эфиры, гидроксиалкиловые сложные эфиры или их смеси.

В особенности предпочтительные алкиловые сложные эфиры α,β -ненасыщенных карбоновых кислот включают метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, н-бутил(мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат и лаурил(мет)акрилат. В частности, используют н-бутилакрилат.

В особенности предпочтительные алкоксиалкиловые эфиры α,β -ненасыщенных карбоновых кислот представляют собой метоксиэтил(мет)акрилат, этоксиэтил(мет)акрилат и метоксиэтил(мет)акрилат. В частности, используют метоксиэтилакрилат.

В особенности предпочтительные гидроксиалкиловые эфиры α,β -ненасыщенных

карбоновых кислот представляют собой гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат и гидроксibuтил(мет)акрилат.

Кроме того, в качестве сложных эфиров α,β -ненасыщенных карбоновых кислот используют, например, полиэтиленгликоль(мет)акрилат, полипропиленгликоль(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, эпокси(мет)акрилат и уретан(мет)акрилат.

Другие возможные мономеры представляют собой винилароматические соединения, такие как стирол, α -метилстирол и винилпиридин.

Уровни содержания сопряженного диена и α,β -ненасыщенного нитрила в нитрильных каучуках, предпочтительно используемых в соответствии с изобретением, могут варьироваться в широких пределах. Уровень содержания или сумма количеств сопряженных диенов (диена) обычно находятся в диапазоне от 20 до 95 масс.%, предпочтительно в диапазоне от 40 до 90 масс.%, в особенности предпочтительно в диапазоне от 60 до 85 масс.%, при расчете на количество совокупного полимера. Уровень содержания или сумма количеств α,β -ненасыщенных нитрилов (нитрила) обычно находятся в диапазоне от 5 до 80 масс.%, предпочтительно от 10 до 60 масс.%, в особенности предпочтительно от 15 до 40 масс.%, при расчете на количество совокупного полимера. Уровни содержания мономеров в каждом случае в сумме составляют 100 масс.%.

Дополнительные мономеры могут присутствовать в количествах в диапазоне от 0 до 40 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 40 масс.%, в особенности предпочтительно от 1 до 30 масс.%, при расчете на количество совокупного полимера. В данном случае соответствующие уровни содержания сопряженных диенов (диена) и/или α,β -ненасыщенных нитрилов (нитрила) замещают уровнями содержания данных дополнительных мономеров, при этом уровни содержания всех мономеров в каждом случае в сумме составляют все еще 100 масс.%.

В случае использования в качестве дополнительных мономеров сложных эфиров (мет)акриловой кислоты обычно они присутствуют в количествах в диапазоне от 1 до 25 масс.%.

В случае использования в качестве дополнительных мономеров α,β -ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот обычно это делают при количествах, меньших чем 10 масс.%.

В микрогелях нитрильных каучуков, предпочтительно используемых в соответствии с изобретением, уровень содержания азота определяют в соответствии с документом DIN 53 625 согласно методу Кьедаля. Вследствие сшивания микрогели нитрильных каучуков являются нерастворимыми в метилэтилкетоне при 20°C на ≥ 85 масс.%.

Температуры стеклования сшитых нитрильных каучуков или микрогелей нитрильных каучуков обычно находятся в диапазоне от -70°C до +10°C, предпочтительно в диапазоне от -60°C до 0°C.

Предпочтительно эластомеры b), используемые в соответствии с изобретением, представляют собой нитрильные каучуки, которые содержат повторяющиеся звенья акрилонитрила, 1,3-бутадиена и при необходимости одного или нескольких других сополимеризуемых мономеров. Предпочтительными также являются нитрильные каучуки, которые содержат повторяющиеся звенья акрилонитрила, 1,3-бутадиена и одной или нескольких α,β -ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, их сложных эфиров или амидов, в частности повторяющиеся звенья алкилового эфира α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты, в особенности предпочтительно

метил(мет)акрилата, этил(мет)акрилата, пропил(мет)акрилата, н-бутил(мет)акрилата, трет-бутил(мет)акрилата, гексил(мет)акрилата, 2-этилгексил(мет)акрилата, октил(мет)акрилата или лаурил(мет)акрилата.

Получение эластомеров или микрогелей нитрильных каучуков, предпочтительных в качестве компонента b), использующегося в соответствии с изобретением, происходит в результате проведения эмульсионной полимеризации изобретения по способу, соответствующему изобретению.

В общем случае эмульсионные полимеризации проводят с использованием эмульгаторов. Для этой цели специалистам в соответствующей области техники известен и доступен широкий ассортимент эмульгаторов. В качестве эмульгаторов могут быть использованы, например, анионные эмульгаторы или нейтральные эмульгаторы. Предпочтительно используют анионные эмульгаторы, в особенности предпочтительно в форме солей, растворимых в воде.

В качестве анионных эмульгаторов могут быть использованы модифицированные смоляные кислоты, полученные в результате димеризации, диспропорционирования, гидрирования и модифицирования смесей смоляных кислот, которые содержат абиетиновую кислоту, неоабиетиновую кислоту, палюстровую кислоту, левопимаровую кислоту. В особенности предпочтительной модифицированной смоляной кислотой является диспропорционированная смоляная кислота (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition. Volume 31, pp.345-355).

В качестве анионных эмульгаторов также могут быть использованы жирные кислоты. Они содержат от 6 до 22 атомов С на одну молекулу. Они могут быть полностью насыщенными или могут содержать в молекуле одну или несколько двойных связей. Примеры жирных кислот включают каприновую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, олеиновую кислоту, линолевую кислоту, линоленовую кислоту. Карбоновые кислоты в своей основе обычно имеют масла или жиры, различающиеся по своему происхождению, такие как касторовое масло, хлопковое масло, арахисовое масло, льняное масло, кокосовый жир, пальмоядровое масло, оливковое масло, рапсовое масло, соевое масло, рыбий жир и говяжий жир и тому подобное (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, Volume 13, pp.75-108). Предпочтительные карбоновые кислоты производят из жирных кислот кокосового масла и говяжьего жира, и они являются частично или полностью гидрированными.

Такие карбоновые кислоты на основе модифицированных смоляных кислот или жирных кислот используют в форме растворимых в воде литиевых, натриевых, калиевых и аммониевых солей.

Предпочтительными являются натриевые и калиевые соли.

Дополнительные анионные эмульгаторы представляют собой сульфонаты, сульфаты и фосфаты, связанные с органическим остатком. Возможные органические остатки включают алифатические, ароматические, алкилированные, конденсированные ароматические соединения, а также ароматические соединения, содержащие метиленовые мостики, где содержащие метиленовые мостики и конденсированные ароматические соединения могут быть дополнительно алкилированными. Длина алкильных цепей находится в диапазоне от 6 до 25 атомов С. Длина алкильных цепей, связанных с ароматическими соединениями, находится в диапазоне от 3 до 12 атомов С.

Сульфаты, сульфонаты и фосфаты используют в форме литиевых, натриевых,

калиевых и аммониевых солей. Предпочтительными являются натриевые, калиевые и аммониевые соли.

Примеры таких сульфонов, сульфатов и фосфатов включают лаурилсульфат Na, алкилсульфат Na, алкиларилсульфат Na, включающие Na соли арилсульфоновых кислот, содержащих метиленовые мостики, включающие Na соли алкилированных нафталинсульфоновых кислот, а также включающие Na соли нафталинсульфоновых кислот, содержащих метиленовые мостики, которые также могут быть олигомеризованными, где степень олигомеризации находится в диапазоне от 2 до 10. Обычно алкилированные нафталинсульфоновые кислоты и содержащие метиленовые мостики (и при необходимости алкилированные) нафталинсульфоновые кислоты присутствуют в виде смесей изомеров, которые также могут иметь в молекуле более чем 1 группу сульфоновой кислоты (от 2 до 3 групп сульфоновой кислоты). В особенности предпочтительными являются лаурилсульфат Na, смеси алкилсульфонов Na, содержащих от 12 до 18 атомов C, алкиларилсульфонаты Na, диизобутиленнафталинсульфат Na, смеси полинафталинсульфонов, содержащих метиленовые мостики, а также смеси арилсульфонов, содержащих метиленовые мостики.

Нейтральные эмульгаторы производят из продуктов присоединения этиленоксида и пропиленоксида к соединениям, содержащим достаточно кислый водород. Они включают, например, фенол, алкилированный фенол и алкилированные амины. Средние степени полимеризации эпоксидов находятся в диапазоне от 2 до 20. Примеры нейтральных эмульгаторов представляют собой этоксилированные нонилфенолы, содержащие 8, 10 и 12 этиленоксидных звеньев. Нейтральные эмульгаторы обычно используют не сами по себе, а в комбинации с анионными эмульгаторами.

Предпочтительными являются включающие Na соли и включающие K соли диспропорционированной абиетиновой кислоты и частично гидрированной жирной кислоты таллового жира, а также их смеси, лаурилсульфат натрия, алкилсульфонаты Na, алкилбензолсульфат натрия, а также алкилированные и содержащие метиленовые мостики нафталинсульфоновые кислоты.

Эмульгаторы используют в количестве в диапазоне от 0,2 до 15 массовых частей, предпочтительно от 0,5 до 12,5 массовых частей, в особенности предпочтительно от 1,0 до 10 массовых частей, при расчете на 100 массовых частей смеси мономеров.

Эмульсионную полимеризацию в общем случае проводят при использовании вышеупомянутых эмульгаторов. В случае получения по завершении полимеризации латексов, которые имеют тенденцию к преждевременной автокоагуляции вследствие определенной нестабильности, вышеупомянутые эмульгаторы также могут быть добавлены и для пост-стабилизации латексов. Это может стать необходимым, в частности, перед удалением непрореагировавших мономеров в результате переработки при использовании водяного пара, а также перед хранением латекса или проведением распылительной сушки.

Регуляторы молекулярной массы

Предпочтительно эмульсионную полимеризацию проводят таким образом, чтобы, в частности, нитрильный каучук, предпочтительный в соответствии с изобретением, в ходе полимеризации сшивался. Поэтому в данном варианте использование регуляторов молекулярной массы в общем случае не требуется. Однако регуляторы молекулярной массы, тем не менее, могут быть использованы, однако, их природа не является критическим фактором. Таким образом, регулятор

обычно используют в количестве в диапазоне от 0,01 до 3,5 массовой части, предпочтительно от 0,05 до 2,5 массовой части, при расчете на 100 массовых частей смеси мономеров. В качестве регуляторов молекулярной массы могут быть использованы, например, меркаптансодержащие карбоновые кислоты, меркаптансодержащие спирты, ксантогендисульфиды, тиурамдисульфиды, галогенированные углеводороды, разветвленные ароматические или алифатические углеводороды, а также линейные или разветвленные меркаптаны. Данные соединения обычно содержат от 1 до 20 атомов углерода (смотрите публикации Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610-49 (Uranek, C. A.): «Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization» и D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd. London, 1975, pp.329-381).

Примеры меркаптансодержащих спиртов и меркаптансодержащих карбоновых кислот включают моноэтиленгликоль и меркаптопропионовую кислоту.

Примеры ксантогендисульфидов включают диметилксантогендисульфид, диэтилксантогендисульфид и диизопропилксантогендисульфид.

Примеры тиурамдисульфидов включают тетраметилтиурамдисульфид, тетраэтилтиурамдисульфид и тетрабутилтиурамдисульфид.

Примеры галогенированных углеводородов включают тетрахлоруглеводород, хлороформ, метилиодид, диодметан, дифтордиодметан, 1,4-диодбутан, 1,6-диодгексан, этилбромид, этилиодид, 1,2-дибромтетрафторэтан, бромтрифторэтан, бромдифторэтан.

Примеры разветвленных углеводородов включают те, от которых легко может быть отщеплен радикал Н. Их примеры представляют собой толуол, этилбензол, кумол, пентафенилэтан, трифенилметан, 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен, дипентен, а также терпены, такие как лимонен, α -пинен, β -пинен, α -каротин и β -каротин.

Примеры линейных или разветвленных меркаптанов включают n -гексилмеркаптан или также меркаптаны, содержащие 12-16 атомов углерода и, по меньшей мере, три третичных атома углерода, где сера связана с одним из данных третичных атомов углерода. Данные меркаптаны могут быть использованы либо индивидуально, либо в смесях. Например, подходящими являются соединения, полученные в результате присоединения сероводорода к олигомеризованному пропену, в частности тетрамерному пропену, или к олигомеризованному изобутену, в частности тримерному изобутену, которые в литературе зачастую называют третичным додецилмеркаптаном («t-DDM»),

Такие алкилтиолы или смеси (изомеров) алкилтиолов либо коммерчески доступны, либо могут быть получены специалистами в соответствующей области техники в соответствии со способами, которые в достаточной степени описаны в литературе (смотрите, например, документы JP 07-316126, JP 07-316127 и JP 07-316128, а также GB 823,823 и GB 823,824),

Отдельные алкилтиолы или их смеси обычно используют в количестве в диапазоне от 0,05 до 3 массовых частей, предпочтительно от 0,1 до 1,5 массовой части, при расчете на 100 массовых частей смеси мономеров.

Дозирование молекулярной массы полимеризации или смеси регуляторов молекулярной массы проводят либо в начале полимеризации, либо по частям в ходе полимеризации, при этом предпочтительным является добавление по частям всех или отдельных компонентов смеси регуляторов в ходе полимеризации.

Обычно для иницирования эмульсионной полимеризации используют

инициаторы полимеризации, которые распадаются на радикалы (инициаторы радикальной полимеризации). Они включают соединения, содержащие звено -О-О- (пероксосоединения) или звено -N=N- (азосоединения).

Пероксосоединения включают перекись водорода, пероксодисульфаты, пероксодифосфаты, гидроперекиси, перкислоты, сложные эфиры перкислот, ангидриды перкислот и пероксиды, содержащие два органических остатка. Подходящими солями пероксодисерной кислоты и пероксодифосфорной кислоты являются натриевые, калиевые и аммониевые соли. Подходящие гидроперекиси включают, например, трет-бутилгидропероксид, кумолгидропероксид и п-ментангидропероксид. Подходящие пероксиды, содержащие два органических остатка, включают дибензоилпероксид, 2,4-дихлорбензоилпероксид, ди-трет-бутилпероксид, дикумилпероксид, трет-бутилпербензоат, трет-бутилперацетат и тому подобное. Подходящие азосоединения включают азобисизобутиронитрил, азобисвалеронитрил и азобисциклогексаннитрил.

Перекись водорода, гидроперекиси, перкислоты, сложные эфиры перкислот, пероксодисульфат и пероксодифосфат также используют и в комбинации с восстановителями. Подходящие восстановители включают сульфенаты, сульфинаты, сульфоксилаты, дитионит, сульфит, метабисульфит, дисульфит, сахар, мочевины, тиомочевину, ксантогенаты, тиоксантогенаты, соли гидразиния, амины и производные аминов, такие как анилин, диметиланилин, моноэтаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин. Системы инициаторов, состоящие из окислителя и восстановителя, называют окислительно-восстановительными системами. В случае использования окислительно-восстановительных систем зачастую дополнительно используют соли в виде соединений переходных металлов, таких как железо, кобальт, никель, в комбинации с подходящими комплексообразователями, такими как этилендиамтетраацетат натрия, нитрилотриацетат натрия и тринатрийфосфат или тетракалийдифосфат.

Предпочтительные окислительно-восстановительные системы включают, например: 1) пероксодисульфат калия в комбинации с триэтаноламином, 2) пероксодифосфат аммония в комбинации с метабисульфитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 3) п-ментангидропероксид/формальдегидсульфоксилат натрия в комбинации с сульфатом Fe-II ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), этилендиаминоацетатом натрия и тринатрийфосфатом; 4) кумолгидропероксид/формальдегидсульфоксилат натрия в комбинации с сульфатом Fe-II ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), этилендиаминоацетатом натрия и тетракалийдифосфатом.

Количество окислителя предпочтительно находится в диапазоне от 0,001 до 1 массовой части при расчете на 100 массовых частей мономера. Молярное количество восстановителя находится в диапазоне от 50% до 500% при расчете на молярное количество используемого окислителя.

Молярное количество комплексообразователя зависит от количества используемого переходного металла и обычно является эквимоллярным ему.

Для проведения полимеризации все или отдельные компоненты системы инициатора дозированным образом добавляют в полимеризационную смесь в начале или в ходе полимеризации.

Предпочтительным является добавление всех или отдельных компонентов системы активатора по частям в ходе полимеризации. Скорость реакции можно регулировать за счет последовательного добавления.

Время полимеризации в общем случае находится в диапазоне от 5 ч до 30 ч и по

существу зависит от уровня содержания акрилонитрила в смеси мономеров, от системы активатора и от температуры полимеризации.

Температура полимеризации в общем случае находится в диапазоне от 0 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 80°C.

При достижении конверсии в диапазоне от 50 до 100%, предпочтительно в диапазоне, большем чем 85%, полимеризацию в общем случае прекращают.

Для сшивания нитрильного каучука в ходе полимеризации целью ставится достижение по возможности наибольших конверсий при полимеризации. По этой причине можно обойтись и без использования агентов обрыва цепи полимеризации. Тем не менее, в случае использования агентов обрыва цепи подходящими для использования будут являться, например, диметилдитиокарбамат, нитрит Na, смеси диметилдитиокарбамата и нитрита Na, гидразин и гидроксиламин, а также соли, произведенные из них, такие как сульфат гидразиния и сульфат гидроксиламмония, диэтилгидроксиламин, диизопропилгидроксиламин, растворимые в воде соли гидрохинона, дитионит натрия, фенил- α -нафтиламин и ароматические фенолы, такие как трет-бутилбензкатехин, или фенотиазин.

Количество воды, использующейся при эмульсионной полимеризации, находится в диапазоне от 70 до 300 массовых частей, предпочтительно в диапазоне от 80 до 250 массовых частей, в особенности предпочтительно в диапазоне от 90 до 200 массовых частей, при расчете на 100 массовых частей смеси мономеров.

В ходе эмульсионной полимеризации в водную фазу могут быть добавлены соли для уменьшения вязкости во время полимеризации, для регулирования значения pH и в качестве буферов pH. Типичными солями являются соли одновалентных металлов в форме гидроксида калия и натрия, сульфата натрия, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, хлорида натрия и хлорида калия. Предпочтительными являются гидроксид натрия и калия, гидрокарбонат натрия и хлорид калия. Количества данных электролитов находятся в диапазоне от 0 до 1 массовой части, предпочтительно от 0 до 0,5 массовой части, при расчете на 100 массовых частей смеси мономеров.

Полимеризация может быть проведена либо периодически, либо непрерывно в последовательности из реакторов с механическим перемешиванием.

Для получения равномерного прохождения процесса полимеризации в начале полимеризации используют только часть системы инициатора, а остаток дозированным образом добавляют впоследствии в ходе полимеризации. Обычно полимеризацию начинают при количестве в диапазоне от 10 до 80 масс.%, предпочтительно 30-50 масс.%, от совокупного количества инициатора. Также возможным является и добавление отдельных компонентов системы инициатора дозированным образом впоследствии.

В случае необходимости получения химически однородных продуктов акрилонитрил или бутадиен будут добавлять дозированным образом впоследствии при выходе композиции за пределы азеотропного соотношения бутадиен/акрилонитрил. Предпочтительно добавление впоследствии проводят для типов NBR, характеризующихся уровнями содержания акрилонитрила в диапазоне от 10 до 34, а также для типов, содержащих от 40 до 50 масс.% акрилонитрила, (W.Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1). Добавление дозированным образом впоследствии проводят - как указывается в документе DD 154702 - предпочтительно под управлением компьютера на основании компьютерной программы.

Для удаления непрореагировавших мономеров и летучих компонентов латекс,

подвергнутый воздействию агентов обрыва цепи, подвергают отгонке с водяным паром. В данном случае используют температуры в диапазоне от 70°C до 150°C, при этом при температурах <100°C давление уменьшают.

Перед удалением летучих компонентов может быть проведена пост-стабилизация латекса с использованием эмульгатора. Для этого целесообразно использовать вышеупомянутые эмульгаторы в количествах в диапазоне от 0,1 до 2,5 масс.%, предпочтительно от 0,5 до 2,0 масс.%, при расчете на 100 массовых частей нитрильного каучука.

До или во время распылительной сушки к латексу могут быть добавлены один или несколько противостарителей. Подходящими для использования в этих целях являются фенольные, аминовые или другие противостарители.

Подходящий фенольный противостаритель включает алкилированные фенолы, стирированный фенол, пространственно-затрудненные фенолы, такие как 2,6-ди-трет-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-п-керезол (ВНТ), 2,6-ди-трет-бутил-4-этилфенол, пространственно затрудненные фенолы, имеющие сложноэфирные группы, пространственно затрудненные фенолы, имеющие группы простого тиоэфира, 2,2'-метиленис(4-метил-6-трет-бутилфенол) (ВРН), а также пространственно затрудненные тиобисфенолы.

В случае незначительности обесцвечивания каучука также будут использовать и аминовый противостаритель, например смеси диарил-п-фенилендиаминов (DTPD), октилированного дифениламина (ODPA), фенил- α -нафтиламина (PAN), фенил- β -нафтиламина (PBN), предпочтительно тех, которые в своей основе имеют фенилендиамин. Примеры фенилендиаминов включают N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD), N-1,4-диметилпентил-N'-фенил-п-фенилендиамин (7PPD), N,N'-бис-1,4-(1,4-диметилпентил)-п-фенилендиамин (77PD) и тому подобное.

Другие противостарители включают фосфиты, такие как трис(нонилфенил)фосфит, заполимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохиолин (TMQ), 2-меркаптобензимидазол (MBI), метил-2-меркаптобензимидазол (ММБИ), цинк-метилмеркаптобензимидазол (ZММБИ). Фосфиты в общем случае используют в комбинации с фенольными противостарителями. TMQ, MBI и ММБИ главным образом используют для тех типов NBR, которые вулканизуют при использовании пероксидов.

Эластомерами b), использующимися в соответствии с изобретением, в общем случае являются эластомеры или микрогели, которые не сшивали при использовании высокоэнергетического излучения, поскольку его использование могло бы привести к возникновению проблем в отношении совместимости с полиамидной матрицей и, таким образом, к получению ухудшенных механических свойств.

Как, к своему удивлению, установили изобретатели, смеси полиамид-эластомер будут обладать желательными свойствами в случае проведения переработки эластомера или микрогелей b) в результате распылительной сушки латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации. Распылительную сушку латексов в общем случае проводят в обычных колоннах с распылительным орошением. В данном случае латекс, который предпочтительно нагревают до температуры в диапазоне от 30 до 100°C, подают в колонну с распылительным орошением насосами и распыляют через сопла, расположенные в верхней части колонны, предпочтительно при давлениях в диапазоне от 50 до 500 бар, предпочтительно от 100 до 300 бар. В противотоке подают горячий воздух с температурой на входе

предпочтительно в диапазоне от 100 до 200°C, благодаря чему вода испаряется. Порошок оседает в нижнюю часть, и в основании колонны извлекают высушенный порошок. В виде сухих порошков, также в верхней части колонны, предпочтительно вдувают разделители и другие при необходимости используемые добавки, такие как противостарители, антиоксиданты, оптические отбеливатели и тому подобное. Латексы, подаваемые в колонну с распылительным орошением, предпочтительно характеризуются концентрациями твердого вещества в диапазоне от 10 до 60, более предпочтительно от 20 до 50 масс.%, еще более предпочтительно от 30 до 50 масс.%, при расчете на количество латекса (согласно определению в соответствии с документом ISO 126 : 2005).

Благодаря данному типу переработки, в частности, получают сферические или почти сферические агломераты частиц микрогеля, средний диаметр которых предпочтительно не превышает 300 мкм, более предпочтительно 200 мкм, еще более предпочтительно 100 мкм (смотрите, например, фигуру 1).

Таким образом, использующийся в соответствии с изобретением эластомер (b), который перемешивают в данной форме с полиамидом (a) и при необходимости дополнительно с полиамидом (c) и при необходимости другими добавками, предпочтительно состоит из почти сферических частиц, которые предпочтительно имеют средний диаметр в диапазоне от 2 до 300 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 2 до 200 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 5 до 150, в частности в диапазоне от 5 до 100 мкм. Другие способы переработки латексов микрогелей, такие как, в частности, коагулирование, совместное коагулирование с другим латексным полимером, а также коагулирование латексов при замораживании, фильтрование, последующее промывание гранул, высушивание и последующее размалывание, приводят к получению сравнительно грубых частиц микрогеля неправильной формы, в общем случае имеющих намного больший средний диаметр (смотрите фигуры 2 и 3).

Предпочтительно при переработке латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации, в результате распылительного высушивания дополнительно могут быть использованы коммерчески доступные разделители.

Предпочтительно разделители выбирают из кремниевых кислот, в частности, характеризующихся площадью удельной поверхности, согласно определению в соответствии с методом BET большей чем 5 м²/г, карбоната кальция, карбоната магния, силикатов, таких как тальк и слюда, солей жирных кислот, таких как, в частности, соли щелочных и щелочноземельных металлов, такие как соли жирных кислот, содержащих более чем 10 атомов углерода, такие как, в частности, кальциевые и магниевые соли таких жирных кислот, такие как стеарат кальция, стеарат магния и стеарат алюминия-цинка, фосфата кальция, оксида алюминия, сульфата бария, оксида цинка, диоксида титана, полимеров, характеризующихся высокой температурой стеклования, например большей чем 60°C, таких как сложные полиэфиры, полиолефины и крахмал, гидрофильных полимеров, таких как поливиниловый спирт, полиалкиленоксидные соединения, в частности, полиэтиленоксидные соединения, такие как полиэтиленгликоли или простые эфиры полиэтиленгликолей, полиакриловая кислота, поливинилпирролидон и производные целлюлозы, фторуглеродных полимеров и смесей вышеупомянутых разделителей.

Предпочтительно во время переработки эластомерного латекса в качестве разделителя добавляют карбонат кальция.

Однако эластомер (b) также может быть переведен в желательную выгодную для

использования форму (подвергнутый распылительной сушке микрогель) и, таким образом, введен в полиамидную матрицу и без добавления отдельного разделителя.

В соответствии с изобретением смесь полиамид-эластомер предпочтительно содержит от 5 до 40 масс.%, в особенности предпочтительно от 10 до 30 масс.%, эластомера (b) при расчете на сумму количеств компонентов от (a) до (c).

В частности, в качестве полиамида (c) могут присутствовать как частично кристаллические (как это было определено ранее) полиамиды, так и аморфные или микрокристаллические полиамиды.

В одном предпочтительном варианте реализации полиамидный формовочный материал помимо компонента (a) также содержит вплоть до 20 масс.%, в частности вплоть до 15 масс.%, при расчете на сумму количеств компонентов от a) до c), по меньшей мере, одного аморфного или микрокристаллического полиамида (компонента c) на основе алифатических, циклоалифатических или ароматических диаминов, дикарбоновых кислот и/или аминокарбоновых кислот, предпочтительно содержащих от 6 до 36 атомов углерода, и смесей таких гомополиамидов и/или сополиамидов. В данном варианте реализации формовочные материалы предпочтительно содержат от 2 до 20 масс.%, в частности от 3 до 15 масс.%, компонента (c) при расчете на сумму количеств компонентов от a) до c).

В качестве предпочтительно аморфных или микрокристаллических полиамидов (компонента c) и/или сополиамидов, использующихся в соответствии с изобретением, предпочтительными являются следующие системы.

Полиамид на основе алифатических, циклоалифатических или ароматических диаминов, дикарбоновых кислот, лактамов и/или аминокарбоновых кислот, предпочтительно содержащих от 6 до 36 атомов углерода, или смесь таких гомополиамидов и/или сополиамидов. Предпочтительно циклоалифатические диамины представляют собой МАСМ, изофорондиамин (IPD) и/или РАСМ, имеющие или не имеющие дополнительных заместителей. Алифатической дикарбоновой кислотой предпочтительно является алифатическая дикарбоновая кислота, содержащая от 2 до 36, предпочтительно от 8 до 20, атомов углерода, скомпонованных линейно или с разветвлением, в особенности предпочтительно содержащая 10, 12, 13, 14, 16 или 18 атомов углерода.

В данном случае МАСМ соответствует обозначению по ISO для бис(4-амино-3-метилциклогексил)метана, который коммерчески доступен под торговым наименованием 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан как Laromin C260 type (CAS Nr. 6864-37-5), предпочтительно характеризуясь температурой плавления в диапазоне от -10°C до 0°C. Число, такое как, например, у МАСМ12, в данном случае обозначает алифатическую линейную C12 дикарбоновую кислоту (DDS, додекандиоевую кислоту), с которой проводят поликонденсацию диамина МАСМ.

IPS обозначает изофталевую кислоту, а РАСМ соответствует обозначению по ISO для бис(4-аминоциклогексил)метана, который коммерчески доступен под торговым наименованием 4,4'-диаминодициклогексилметан как Dicykan type (CAS Nr. 1761-71-3), предпочтительно характеризуясь температурой плавления в диапазоне от 30°C до 45°C.

Гомополиамид, выбираемый из группы МАСМ12, МАСМ13, МАСМ14, МАСМ16, МАСМ18, РАСМ12, РАСМ13, РАСМ14, РАСМ16, РАСМ18, и/или сополиамид, выбираемый из группы МАСМ12/РАСМ12, МАСМ13/РАСМ13, МАСМ14/РАСМ14, МАСМ16/РАСМ16, МАСМ18/РАСМ18. Возможны также и смеси таких полиамидов.

Полиамиды на основе ароматических дикарбоновых кислот, содержащих от 8 до 18, предпочтительно от 8 до 14, атомов углерода, или смесь таких гомополиамидов и/или сополиамидов, предпочтительно на основе PXDA (п-ксилолдиамин) и/или MXDA (м-ксилолдиамин), в частности на основе лактамов и/или аминокарбоновых кислот, где ароматические дикарбоновые кислоты предпочтительно представляют собой TPS (терефталевая кислота), нафталиндикарбоновую кислоту и/или IPS (изофталевая кислота).

Полиамиды, выбираемые из группы MACM9-18, PACM9-18, MACMI/12, MACMI/MACMT, MACMI/MACMT/12, 6I6T/MACMI/MACMT/12, 3-6T, 6I6T, TMDT, 6I/MACMI/MACMT, 6I/PACMI/PACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 6I, 12/PACMI или 12/MACMT, 6/PACMT, 6/6I, 6/IPDT или их смеси, где 50 моль% IPS могут быть заменены на TPS.

Вышеупомянутые предпочтительно аморфные или микрокристаллические полиамиды (компонент с) предпочтительно характеризуются температурой стеклования, большей чем 40°C, более предпочтительно большей чем 60°C, еще более предпочтительно большей чем 90°C, в особенности предпочтительно большей чем 110°C, в частности большей чем 130°C, а наиболее предпочтительно большей чем 150°C. Относительная вязкость раствора предпочтительно находится в диапазоне от 1,3 до менее чем 1,75 (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 масс.%), более предпочтительно в диапазоне от 1,4 до 1,70, в частности от 1,5 до 1,70.

Полиамиды с) предпочтительно характеризуются теплотой плавления в диапазоне от 4 до 40 Дж/г, в частности в диапазоне от 4 до 25 Дж/г (согласно определению по методу дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК)), аморфные полиамиды характеризуются теплотой плавления, меньшей чем 4 Дж/г.

Предпочтительно используют микрокристаллические полиамиды на основе диаминов MACM и PACM. Примеры таких полиамидов включают системы РА MACM9-18/PACM9-18, при этом в соответствии с изобретением используют РА MACM12/PACM12, характеризующийся уровнем содержания PACM, большим чем 55 моль % (при расчете на совокупное количество диамина).

Композиция полиамид-эластомер, соответствующая изобретению, может содержать от 0 до 100 массовых частей одной или нескольких обычных добавок при расчете на 100 массовых частей компонентов от а) до с). Это значит то, что в случае наличия, например, 0 массовых частей обычных добавок на 100 массовых частей компонентов от а) до с) композиция в общем случае будет состоять из 100 масс.% компонентов от а) до с) или что в случае наличия, например, 100 массовых частей обычных добавок на 100 массовых частей компонентов от а) до с) композиция в общем случае будет состоять из 50 масс.% компонентов от а) до с).

Предпочтительно композиция полиамид-эластомер, соответствующая изобретению, состоит из компонентов от а) до с) и обычных добавок, присутствие которых необязательно. Это значит то, что композиция полиамид-эластомер, соответствующая изобретению, может, в частности, содержать от 0 до 50 масс.% добавок и от 50 до 100 масс.% компонентов от а) до с) при расчете на совокупное количество композиции полиамид-эластомер.

Присутствующими при необходимости добавками в общем случае являются коммерчески доступные добавки. Их выбирают, в частности, из вышеупомянутых разделителей, противостарителей, таких как антиоксиданты, и оптических отбеливателей, антипиренов, светостабилизаторов, зародышеобразователей,

противогрибковых средств, противомикробных средств, добавок, препятствующих гидролизу, и тому подобного, что предпочтительно добавляют во время получения компонента b). Кроме того, они могут представлять собой обычные добавки, такие как неорганические или органические наполнители, такие как, например, стекловолокно, неорганические или органические пигменты, такие как, например, технический углерод, или красители, антистатики, антиадгезивы и тому подобное.

В принципе вышеупомянутые добавки могут быть добавлены к композиции полиамид-эластомер на любой стадии ее получения, включая получение отдельных компонентов от а) до с). Таким образом, как уже разъяснялось, вышеупомянутые разделители целесообразно добавлять при получении компонента b) во время распылительной сушки, где, в частности, дополнительно могут быть добавлены и противостарители, такие как антиоксиданты.

Кроме того, в соответствии с изобретением предлагается формованное изделие, которое может быть получено из описанной ранее смеси полиамид-эластомер.

Такие формованные изделия предпочтительно характеризуются относительным удлинением при разрыве, равным, по меньшей мере, 20%, предпочтительно, по меньшей мере, 30%, по отношению к первоначальному значению и согласно измерению при использовании стержней для испытаний на растяжение в смеси вода/гликоль (60:40) при 135°C и для времени хранения 500 ч.

В сухом состоянии формованные изделия предпочтительно характеризуются относительным удлинением при разрыве, равным, по меньшей мере, 150%.

Кроме того, формованные изделия характеризуются высокой степенью гибкости, о чем с очевидностью свидетельствует модуль упругости при растяжении в диапазоне от 300 до 1500 МПа в случае стержней для испытаний по ISO в сухом состоянии.

Предпочтительно формованное изделие характеризуется ударной вязкостью для образца с надрезом, равной, по меньшей мере, 10 кДж/м² при -30°C, согласно измерению при использовании стержней для испытаний по ISO.

Формованное изделие предпочтительно демонстрирует степень набухания в масле IRM 903 не более 3% в соответствии с испытанием 4d при температуре 125°C.

Значение MVR (объемная скорость потока расплава) при 275°C и нагрузке 21,6 кг предпочтительно находится в диапазоне от 50 до 200 см³/10 мин.

Параметры, указанные ранее, определяют в соответствии с методами или стандартами, упомянутыми в примерах.

Смесь полиамид-эластомер, соответствующую изобретению, используют, в частности, при получении формованных изделий или гладких, гофрированных или частично гофрированных одно- или многослойных труб, которые находятся в контакте с жидкими средами, содержащими воду, масло, гликоль, метанол, этанол и/или топливо. Они включают, в частности, в автомобильной промышленности вентиляционные системы для картеров, одно- и многослойные трубы в области отрицательного, а также положительного давления, а также трубы для охлаждающих жидкостей, которые находятся в контакте с водой и/или маслом, или проводящие масло трубы или трубы, находящиеся в контакте с маслом.

Предмет, соответствующий изобретению, будет разъяснен более подробно при обращении к следующим далее примерам и фигурам без ограничения его конкретными вариантами реализации, продемонстрированными в настоящем документе.

Пример 1

В представленной далее таблице 1 композиции смеси, соответствующей изобретению, продемонстрированы в сопоставлении с двумя смесями, известными на предшествующем уровне техники (сравнительными примерами 1 и 2).

Таблица 1			
	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Пример 1
Полиамид типа А	70,8	70,8	70,8
Полиамид типа В	8	8	8
Микрогель типа А (не соответствующий изобретению)	20		
Микрогель типа В (не соответствующий изобретению)		20	
Микрогель типа С (соответствующий изобретению)			20
Black MB на основе PA12	1,2	1,2	1,2

Для получения смесей использовали следующие далее исходные материалы.

Полиамид типа А: полиамид 12 при $\eta_{\text{отн.}}=2,11$, NH₂: 52 мэкв./г, COOH: 15 мэкв./г.

Полиамид типа В: полиамид 12 при $\eta_{\text{отн.}}=1,65$, NH₂: 105 мэкв./г, COOH: 10 мэкв./г.

Микрогель типа А (не соответствующий изобретению): сополимер из бутадиена: 68,8%, акрилонитрила: 26,7%, НЕМА (гидроксиэтилметакрилат): 1,5%, ТМРТМА (триметилпропантриметакрилат): 3,0%, получение в соответствии с положениями документа ЕР 1152030 А2; конверсия при полимеризации: 99%; переработка в результате коагулирования при использовании водного раствора хлорида кальция, высушивания и последующего размалывания совместно с разделителем карбонатом кальция (добавленным во время размалывания - 5 масс.% при расчете на совокупную массу микрогеля и разделителя) (фигура 3).

Микрогель В (не соответствующий изобретению) и С получали из идентичного латекса. Латекс получали в результате проведения сополимеризации мономеров бутадиена и акрилонитрила при массовом соотношении 62/38 и в присутствии 0,37 массовой части трет-додецилмеркаптана (Phillips Petroleum Corp.) без добавления сшивателей и без добавления другого мономера. Полимеризацию начинали при 30°C в результате добавления пероксодисульфата аммония (0,025 массовой части) и триэтаноламина (0,018 массовой части). Полимеризацию проводили отчасти адиабатически. При 45°C и конверсии при полимеризации 90% проводили постаktivацию с использованием 0,018 массовой части пероксодисульфата аммония. Обрыв цепи проводили при конверсии при полимеризации 97% в результате добавления 0,08% массовой части диэтилгидроксиламина. После удаления остаточных мономеров и других летучих компонентов в результате отгонки с водяным паром латекс характеризовался уровнем содержания твердого вещества 48,5 масс.%, значением рН 10,6 и средним диаметром частиц 198 нм; уровень содержания геля и показатель набухания (в каждом случае согласно определению в толуоле) представляли собой: 90,5 масс.% и 7,6. Температура стеклования составляла -18°C, а ширина стадии стеклования составляла 7°C. Перед переработкой к латексу добавляли 1,15 масс.% антиоксиданта Wingstay L (бутилированный продукт реакции между п-крезолом и дициклопентадиеном от компании Eliokem).

Микрогель типа В (не соответствующий изобретению): переработка в результате коагулирования при использовании водного раствора хлорида кальция, высушивания и последующего размалывания при одновременном добавлении разделителя карбоната кальция (5 масс.% при расчете на совокупную массу микрогеля и разделителя) (фигура 2).

Микрогель типа С (соответствующий изобретению): латекс перерабатывали

распылительной сушкой при одновременном добавлении разделителя хлорида кальция (5 масс.% при расчете на совокупную массу микрогеля и разделителя) (фигура 1). (Микрогель Baymod N VPKA 8641, коммерчески доступный в компании Lanxess Deutschland GmbH).

Полиамид (а) и (с), а также микрогель (b) совместно дозировали в питающий механизм двухчервячного экструдера (ZSK 30, Coperion) и смешивали при температурах цилиндра в диапазоне от 200 до 280°C, скорости вращения червяка 180 об/мин и производительности 12 кг/ч. Пряди, покидающие отверстия экструдера, охлаждали в водяной бане, а после этого гранулировали. После высушивания при 80°C формовочные массы подвергали литьевому формованию, получая формованные изделия и образцы для испытаний.

Формовочные материалы исследовали следующим образом.

MVR (объемная скорость потока расплава) при 275°C в соответствии с документом ISO 1133.

SZ: ударная вязкость и ударная вязкость для образца с надрезом в соответствии с документом ISO 179/1eU (Charpy).

Модуль упругости при растяжении, предел прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с документом ISO 527 при использовании стержней для испытаний по ISO, стандарт ISO/CD 3167, type A1 170×20/10×4 мм при температуре 23°C. Механические величины определяли в сухом состоянии.

Относительную вязкость ($\eta_{\text{отн.}}$) определяли при 20°C при использовании 0,5%-ного раствора в м-крезоле в соответствии со стандартом DIN EN ISO 307.

		Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	P 12 (тип A)	Пример 1
MVR (275°C/5 кг)	см ³ /10 мин	20	ни	27	ни
MVR (275°C/21,6 кг)	см ³ /10 мин	205	135	но	165
Модуль упругости	МПа	1110	1130	1600	1150
Предел прочности при растяжении	МПа	39	41	45	45
Относительное удлинение при разрыве	%	210	240	230	250
Ударная вязкость в новом испытании по Шарли, 23°C	кДж/м ²	бр	бр	бр	бр
Ударная вязкость в новом испытании по Шарпи, -30°C	кДж/м ²	бр	бр	бр	бр
Ударная вязкость для образца с надрезом в новом испытании по Шарпи, 23°C	кДж/м ²	90	80	8	100
Ударная вязкость для образца с надрезом в новом испытании по Шарли, -30°C	кДж/м ²	12	11	6	15
Набухание в масле	масс.%	3,6	2,1	1,1	1,8
Период полупревращения (испытание на гидролиз)	ч	115	210	но	350

но: не определено,

ни: не измеримо,

бр: без разрушения.

В дополнение к этому, в сопоставлении с результатами для смесей из сравнительных примеров определяли стойкость к гидролизу. Для этой цели проводили хранение в смеси вода-гликоль с соотношением компонентов смеси 60 к 40 при 135°C и определяли время хранения. В качестве гликоля использовали

коммерчески доступную присадку для системы охлаждения Navoline XLC. Для хранения использовали стержни для испытания на растяжения, имеющие толщину 4 мм. Как можно видеть на фигуре 4, в сопоставлении со смесями, известными на предшествующем уровне техники, смесь, соответствующая изобретению, характеризуется значительно более высоким остаточным относительным удлинением при разрыве (по отношению к первоначальному значению). В результате использования микрогеля, подвергнутого распылительному высушиванию в соответствии с изобретением, период полупревращения в испытании на гидролиз в среднем мог бы быть удвоен.

Формула изобретения

1. Смесь полиамид - эластомер для получения формованных изделий, содержащая:

а) от 30 до 95 мас.%, по меньшей мере, одного частично кристаллического полиамида, характеризующегося вязкостью раствора, большей или равной 1,75, (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас.%, 20°C),

б) от 5 до 50 мас.%, по меньшей мере, одного эластомера, полученного эмульсионной полимеризацией по меньшей мере одного сопряженного диена, по меньшей мере одного α , β -ненасыщенного нитрила и при необходимости одного или нескольких дополнительных сополимеризуемых мономеров, с последующей распылительной сушкой латекса, полученного в ходе эмульсионной полимеризации,

с) при необходимости от 0 до 20 мас.% одного или нескольких полиамидов, характеризующихся вязкостью раствора, меньшей, чем 1,75, (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас.%, 20°C),

причем вышеупомянутые указания в мас.% относятся к совокупному количеству компонентов от (а) до (с),

и, при расчете на 100 мас.ч. компонентов от (а) до (с), от 0 до 100 мас.ч. одной или нескольких добавок.

2. Смесь полиамид - эластомер по п.1, отличающаяся тем, что эластомер б) получен в результате проведения эмульсионной полимеризации из

b1) ≥ 55 мас.%, по меньшей мере, одного сопряженного диена,

b2) от 5 до 45 мас.% акрилонитрила,

b3) при необходимости от 0 до 5 мас.% одного или нескольких полифункциональных радикально полимеризуемых мономеров и

b4) при необходимости от 0 до 20 мас.% одного или нескольких полифункциональных радикально полимеризуемых мономеров, отличных от b1)-b3),

причем вышеупомянутые указания в мас.% относятся к совокупному количеству компонентов от b1) до b4).

3. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что она содержит от 0 до 10 мас.ч. одного или нескольких разделителей при расчете на 100 мас.ч. эластомера б).

4. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что частично кристаллический полиамид (а) выбран из группы, состоящей из полиамидов PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T их сополиамидов, а также их смесей и полиамидных блок-сополимеров, содержащих гибкие сегменты на основе сложных полиэфиров, простых полиэфиров, полисилоксанов или полиолефинов, в которых уровень содержания полиамида в полиамидных блок-сополимерах составляет, по меньшей мере, 40 мас.%, а также их

смесей.

5. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (а) характеризуется концентрацией концевых аминогрупп от 20 до 120 мэкв./г, в частности от 30 до 100 мэкв./г.

6. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (а) характеризуется концентрацией концевых карбоксильных групп, составляющей, не более 30 мэкв./г, в частности не более 20 мэкв./г.

7. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что частично кристаллический полиамид (а) характеризуется вязкостью раствора (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас.%, 20°C) от 1,75 до 2,4, в частности от 1,8 до 2,3.

8. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что сопряженный диен (b1) выбран из группы, состоящей из бутадиена, изопрена, 2-хлорбутадиена и 2,3-дихлорбутадиена.

9. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что радикально полимеризуемый мономер b4), отличный от b1)-b3), выбран из группы, состоящей из стирола, сложных эфиров акриловой и метакриловой кислоты, таких как этил(мет)акрилат, метил(мет)акрилат, н-пропил(мет)акрилат, н-бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, а также (мет)акрилатов, имеющих гидроксильные группы, таких как гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат и гидроксibuтил(мет)акрилат, тетрафторэтилена, винилиденфторида, гексафторпропена, а также карбоновых кислот, содержащих двойные связи, в частности акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, аминокфункционализированных (мет)акрилатов, таких как сложные эфиры (первичный амин)алкил(мет)акриловых кислот, такие как аминоэтил(мет)акрилат, аминопропил(мет)акрилат и аминобутил(мет)акрилат, сложные эфиры (вторичный амин)алкил(мет)акриловых кислот, в частности, трет-бутиламино(C₂-C₄)алкил(мет)акрилат, акролеина, N-винил-2-пирролидона, 2-випилпиридина, 4-винилпиридина, N-аллилмочевины и N-аллилтиомочевины, (мет)акриламидов, таких как (мет)акриламид, однократно или двукратно N-замещенные (мет)акриламида, и их смесей.

10. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что полифункциональный радикально полимеризуемый мономер b3) выбран из:

ди- или полиненасыщенных радикально полимеризуемых мономеров, в частности соединений, содержащих предпочтительно от 2 до 4 полимеризуемых двойных связей C=C, таких как, в частности, диизопропенилбензол, дивинилбензол, дивиниловый эфир, дивинилсульфон, диаллилфталат, триаллилцианурат, триаллилизотианурат, 1,2-полибутадиен, N,N'-м-фениленмалеимид, 2,4-толуиленбис(малеимид), триаллилтримеллитат и полифункциональные акрилаты и метакрилаты C₂-C₁₀ полиспиртов, в частности, этиленгликоля, пропандиола-1,2, бутандиола-1,4, гександиола, полиэтиленгликоля, содержащего от 2 до 20, в частности от 2 до 8, оксиэтиленовых звеньев, неопентилгликоля, бисфенола А, глицерина, триметилпропана, пентаэритрита, сорбита, совместно с ненасыщенными сложными полиэфирами алифатических ди- и полиолов, и их смесей.

11. Смесь полиамид - эластомер по п.10, отличающаяся тем, что полифункциональный радикально полимеризуемый мономер (b3) выбран из дивинилбензола, триметилпропантриметакрилата, триметилпропантриакрилата, этиленгликольдиметакрилата,

этиленгликольдиакрилата, бутандиол-1,4-ди(мет)акрилата и их смесей.

12. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что эластомер b) получен в результате сшивания после эмульсионной полимеризации в присутствии одного или нескольких радикальных инициаторов, выбранных из группы, состоящей из:

органических пероксидов, в частности дикумилпероксида, трет-бутилкумилпероксида, бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, ди-трет-бутилпероксида, 2,5-диметилгексан-2,5-дигидропероксида, 2,5-диметилгексин-3,2,5-дигидропероксида, дибензоилпероксида, бис(2,4-дихлорбензоил)пероксида, трет-бутилпербензоата, а также органических азосоединений, в частности азобисизобутиронитрила и азобисциклогексаниитрила, и ди-и полимеркаптосоединений, в частности димеркаптоэтана, 1,6-димеркаптогексана, 1,3,5-тримеркаптотриазина и полисульфидных каучуков, имеющих концевые меркаптогруппы, в частности имеющих концевые меркаптогруппы продуктов реакции между бисхлорэтилформалем и полисульфидом натрия.

13. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что эластомер b) получен без добавления полифункционального радикально полимеризуемого мономера b3) в результате проведения полимеризации при температурах $\geq 10^{\circ}\text{C}$ и при значениях конверсии ≥ 70 моль.% при расчете на совокупное количество использующейся смеси мономеров.

14. Смесь полиамид - эластомер по п.3, отличающаяся тем, что разделитель выбран из группы, состоящей из: неорганических и органических разделителей, таких как кремниевые кислоты, в частности, характеризующиеся площадью удельной поверхности, согласно определению в соответствии с методом BET, большей, чем $5 \text{ м}^2/\text{г}$, карбонат кальция, карбонат магния, силикаты, такие как тальк и слюда, соли жирных кислот, такие как, в частности, соли щелочных и щелочноземельных металлов, такие как соли жирных кислот, содержащих более чем 10 атомов углерода, такие как, в частности, кальциевые и магниевые соли таких жирных кислот, такие как стеарат кальция, стеарат магния и стеарат алюминия-цинка, фосфат кальция, оксид алюминия, сульфат бария, оксид цинка, диоксид титана, полимеры, характеризующиеся высокой температурой стеклования, например, большей, чем 60°C , такие как сложные полиэфиры, полиолефины и крахмал, гидрофильные полимеры, такие как поливиниловый спирт, полиалкиленоксидные соединения, в частности, полиэтиленоксидные соединения, такие как полиэтиленгликоли или простые эфиры полиэтиленгликолей, полиакриловая кислота, поливинилпирролидон и производные целлюлозы, фторуглероды.

15. Смесь полиамид - эластомер по п.2, отличающаяся тем, что количество акрилонитрила b2) в эластомере b) находится от 10 до 40 мас.%, предпочтительно от 28 до 35 мас.%, при расчете на количество компонентов от b1) до b3).

16. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что в ней содержится от 5 до 40 мас.%, в частности от 10 до 30 мас.%, эластомера (b).

17. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (c) характеризуется вязкостью раствора (согласно измерению для раствора в м-крезоле, 0,5 мас.%, 20°C) от 1,4 до менее чем 1,75, в частности от 1,5 до 1,7.

18. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (c) представляет собой полиамид, не содержащий лактам.

19. Смесь полиамид-эластомер по п.п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (c)

представляет собой аморфный или поликристаллический полиамид.

20. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (с) выбран из группы полиамидов, содержащих алифатические, циклоалифатические или ароматические диамины, дикарбоновые кислоты и/или аминокарбоновые кислоты, в частности, содержащие от 6 до 36 атомов углерода, и смесей таких гомополиамидов и/или сополиамидов.

21. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (с) выбран из группы, состоящей из МАСМ12, МАСМ13, МАСМ14, МАСМ16, МАСМ18, РАСМ12, РАСМ13, РАСМ14, РАСМ16, РАСМ18, сополиамидов МАСМ12/РАСМ12, МАСМ13/РАСМ13, МАСМ14/РАСМ14, МАСМ16/РАСМ16, МАСМ18/РАСМ18 и смесей таких полиамидов.

22. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полиамид (с) характеризуется температурой стеклования, большей или равной 110°C, предпочтительно большей или равной 130°C, а в особенности предпочтительно большей или равной 150°C.

23. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, которая характеризуется значением MVR (объемная скорость потока расплава) при 275°C и нагрузке 21,6 кг от 50 до 200 см³/10 мин (DIN ISO 1133:1991).

24. Смесь полиамид - эластомер по п.1 или 2, отличающаяся тем, что получаемое формованное изделие характеризуется остаточным относительным удлинением при разрыве, равным, по меньшей мере, 20% от первоначального значения, после хранения стержней для испытаний на растяжение в смеси вода/гликоль (60:40) при 135°C в течение хранения 500 ч.

25. Формованное изделие, полученное из смеси полиамид - эластомер по любому из пп.1-24.

26. Формованное изделие по п.25, которое характеризуется остаточным относительным удлинением при разрыве, равным, по меньшей мере, 20% от первоначального значения, после хранения стержней для испытаний на ударную вязкость при растяжении в смеси вода/гликоль (60:40) при 135°C и времени хранения 500 ч.

27. Формованное изделие по п.25, которое характеризуется относительным удлинением при разрыве в сухом состоянии, равным, по меньшей мере, 150%.

28. Формованное изделие по п.25, которое характеризуется модулем упругости при растяжении от 300 до 1500 МПа в случае стержней для испытаний по ISO в сухом состоянии.

29. Формованное изделие по п.25, которое характеризуется ударной вязкостью для образца с надрезом, равной, по меньшей мере, 10 кДж/м² при -30°C, согласно измерению при использовании стержней для испытаний по ISO.

30. Формованное изделие по п.25, которое демонстрирует степень набухания в масле IRM 903 не более 3% в соответствии с испытанием 4d при температуре 125°C.

31. Формованное изделие по любому из пп.25-30 в форме картера или в форме гладких, гофрированных или частично гофрированных одно- или многослойных труб, например труб для охлаждающих жидкостей.

32. Применение смеси полиамид - эластомер по любому из пп.1-24 для получения формованных изделий в автомобильной промышленности, которые находятся в контакте с жидкими средами, содержащими воду, масло, гликоль, метанол, этанол и/или топливо.

33. Применение по п.32 для получения вентиляционных систем для картеров,

одно- и многослойных труб, работающих в области отрицательного, а также положительного давления, труб для охлаждающих жидкостей, а также проводящих масло труб или труб, находящихся в контакте с маслом.

5

10

15

20

25

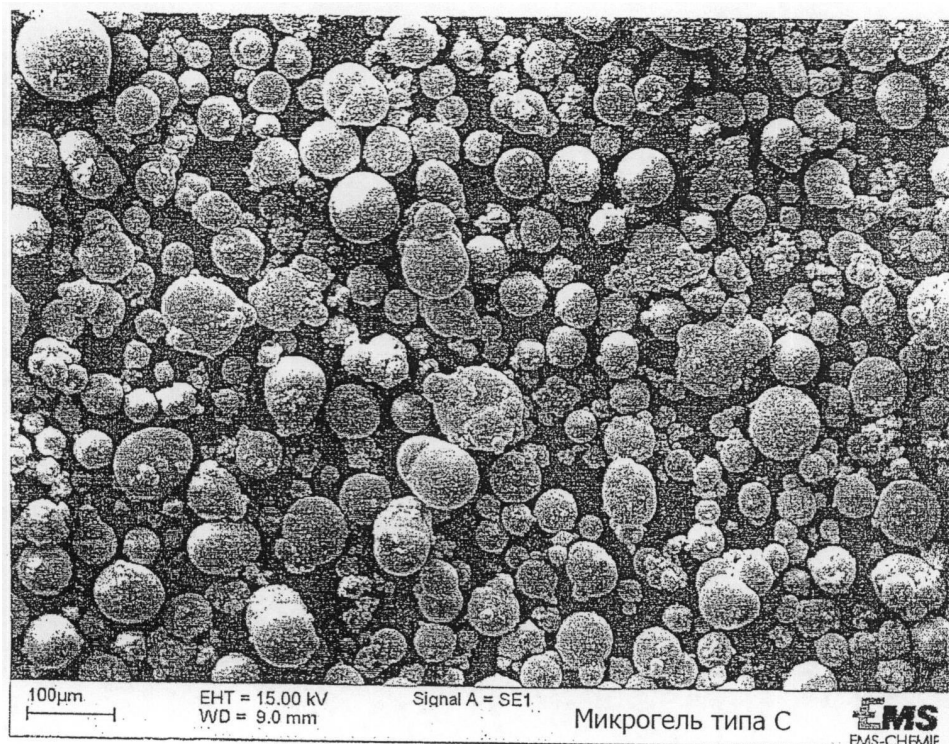
30

35

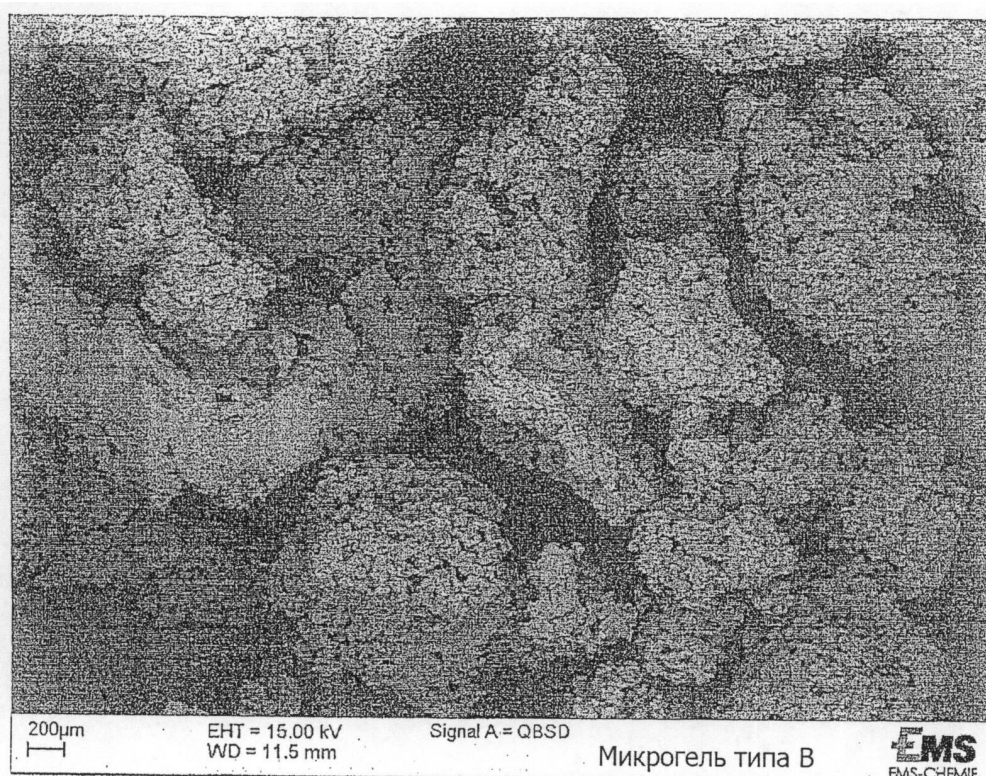
40

45

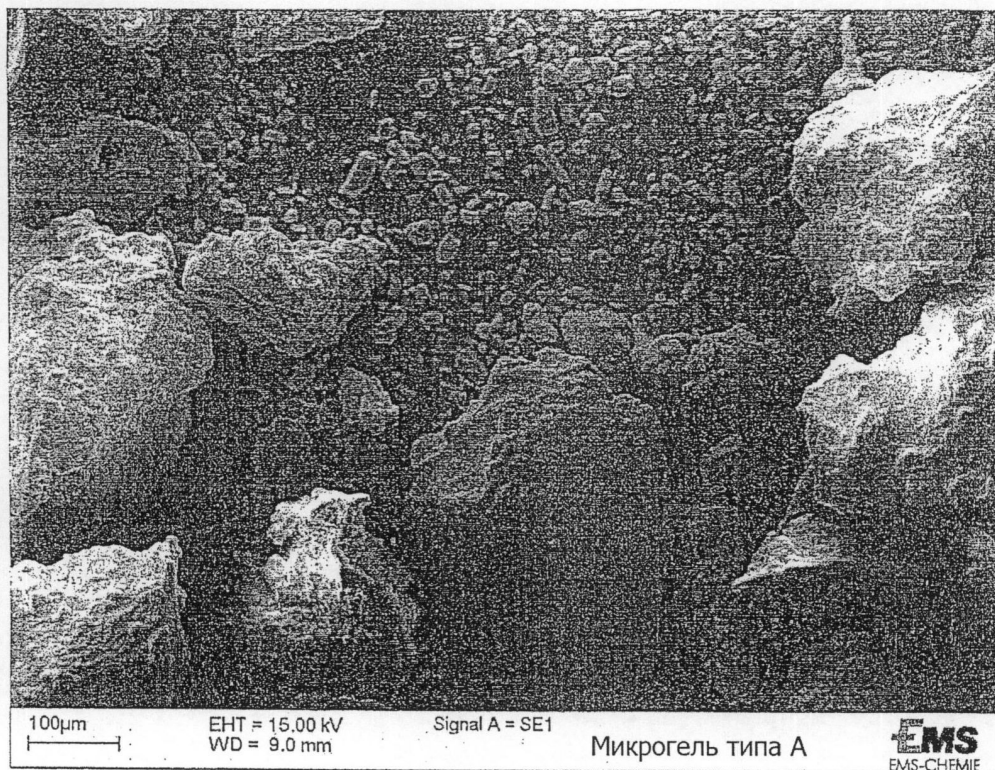
50



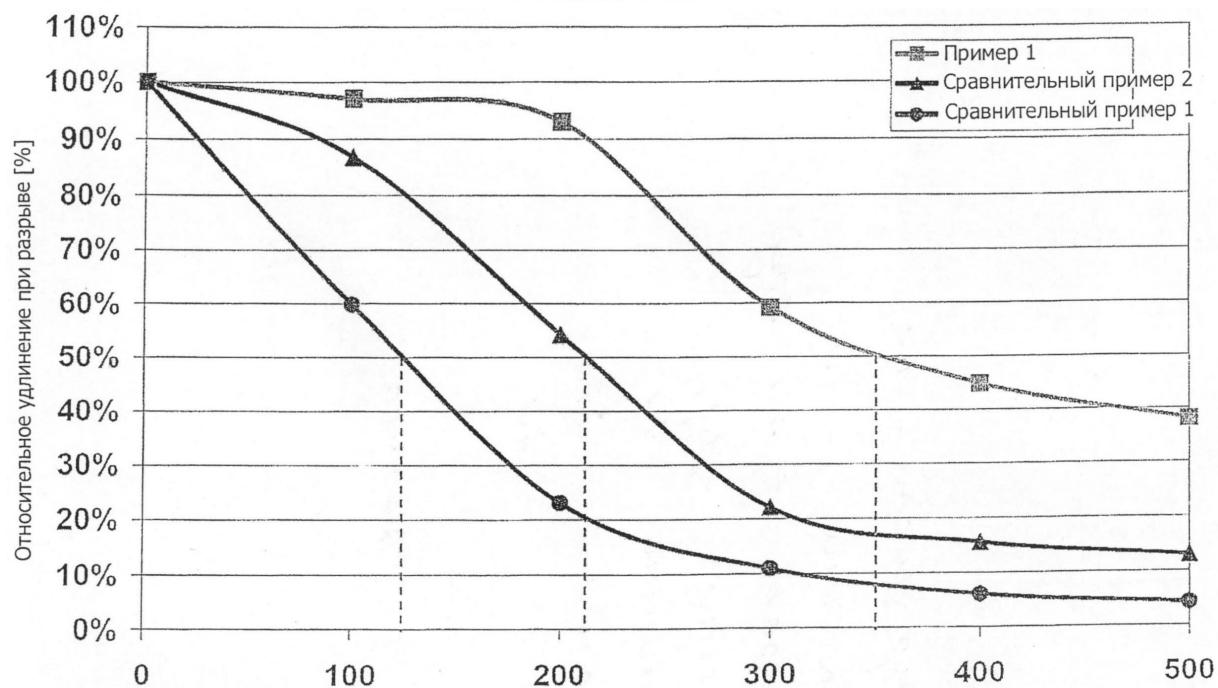
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4