



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 223 287** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 G 69/36, 69/48, C 08 L 77/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001132726/04 , 05.05.2000

(24) Дата начала действия патента: 05.05.2000

(30) Приоритет: 05.05.1999 FR 99/05885

(46) Дата публикации: 10.02.2004

(56) Ссылки: WO 99/03909 A1, 28.01.1999. RU 2134275 C1, 10.08.1999. RU 94037762 A1, 10.01.1996. WO 92/08749 A1, 29.05.1992. WO 95/06081 A, 02.03.1995. SU 577802 A, 23.12.1985.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.12.2001

(86) Заявка РСТ:
FR 00/01229 (05.05.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 00/68298 (16.11.2000)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25,
стр.3, ООО "Юридическая фирма
Городисский и Партнеры", пат.пов.
Н.Г.Лебедевой, рег.№ 0112

(72) Изобретатель: БУКЕРЕЛЬ Франк (FR),
САССИ Жан-Франсуа (FR)

(73) Патентообладатель:
РОИАНИЛ (FR)

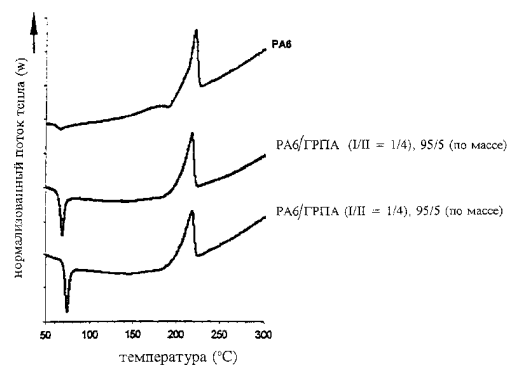
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЙ СОПОЛИАМИД, КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СОПОЛИАМИДА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО
СОПОЛИАМИДА**

(57)
Изобретение относится к гиперразветвленному сополиамиду, к способу получения гиперразветвленного сополиамида, который может быть использован в качестве модификатора вязкости в расплавленном состоянии термопластичных полимерных композиций, а также модификатора термомеханических свойств полимерных материалов и в качестве добавки к термопластичным матрицам для формирования нитей, волокон. Согласно первому варианту, гиперразветвленный сополиамид получают поликонденсацией между мономерами I: A-R-B_i, где A и B обозначают полимеризуемые реакционные функциональные группы, способные взаимодействовать между собой, R обозначает углеводородную группу и f обозначает общее число групп B в мономере; f₂≥2, предпочтительно 2≤f₂≤10, и бифункциональным мономером II: A'-R'-B' или

соответствующим лактамом, где A', B' и R' имеют те же значения, которые приведены выше для A, B и R. Мольное соотношение мономеров I/II соответствует 0,05<I/II. Одна из групп R и R' является алифатической, циклоалифатической или арилалифатической. В мономере I и II группа A является аминной группой, B - карбоксильной, а также мономером II может быть ε-капролактam. Также сополиамид может содержать в качестве структурных элементов моно- и полифункциональный мономер III: R'(B'')_n, где 1≤n≤100, образующий "сердцевину", и/или IV: R²-A'' как "ограничитель цепи", где A'', B'', R¹, R² имеют вышеуказанные значения. Согласно второму варианту, модифицируют концевые группы гиперразветвленного сополиамида, а также присоединяют ионы металлов путем комплексообразования или ионообмена. Изобретение позволяет стабилизировать дисперсии водных, органических и

минеральных продуктов, а также модифицировать поверхность, гидрофильно/гидрофобные, термомеханические и реологические свойства полимерных материалов. 9 с. и 22 з.п. ф-лы, 4 ил., 8 табл.



Фиг. 1

RU 2 2 2 3 2 8 7 C 2

RU 2 2 2 3 2 8 7 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 223 287** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl. ⁷ **C 08 G 69/36, 69/48, C 08 L 77/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001132726/04 ,
05.05.2000
(24) Effective date for property rights: 05.05.2000
(30) Priority: 05.05.1999 FR 99/05885
(46) Date of publication: 10.02.2004
(85) Commencement of national phase: 05.12.2001
(86) PCT application:
FR 00/01229 (05.05.2000)
(87) PCT publication:
WO 00/68298 (16.11.2000)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25,
str.3, ООО "Juridicheskaja firma
Gorodisskij i Partnery", pat.pov.
N.G.Lebedevoj, reg.№ 0112

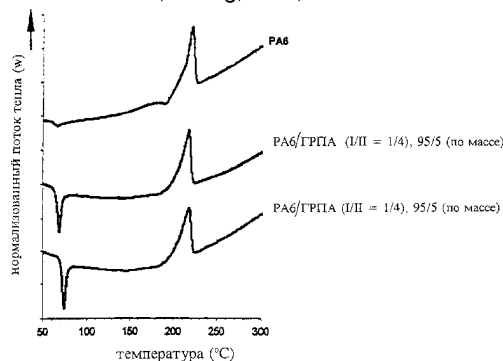
(72) Inventor: BUKEREL' Frank (FR),
SASSI Zhan-Fransua (FR)
(73) Proprietor:
RODIANIL (FR)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) HYPERBRANCHED COPOLYAMIDE, HYPERBRANCHED COPOLYAMIDE-BASED COMPOSITION, AND A METHOD FOR PREPARING HYPERBRANCHED COPOLYAMIDE

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: invention provides hyperbranched copolyamide, which can be used as viscosity modifier in molten thermoplastic polymer compositions, as modifier of thermomechanical properties of polymer materials, and as additive to thermoplastic fiber-forming matrixes. According to first embodiment of invention, copolyamide is prepared via polycondensation of (i) monomer $A-R-B_f$ wherein A and B represent polymerizable reactive functional groups capable of interacting with each other, R represents hydrocarbon group, and f total number of groups in monomer, $f \geq 2$ and preferably $2 \leq f \leq 10$, and (ii) bifunctional monomer $A'-R'-B'$ or corresponding lactam wherein A' , B' , and R' have the same designations, which are assigned above to A, B, and R. Molar ratio (i)/(ii) is below 0.05. One of groups R and R' is aliphatic, cycloaliphatic, or arylaliphatic. In monomers (i) and (ii), group A is amine group, B carboxylic group. Monomer (ii) can also be ϵ -caprolactam. Copolyamide may further contain, as structural motifs, mono- and polyfunctional monomers (iii):

core-forming monomer $R'(B'')_n$ wherein $1 \leq n \leq 100$ and/or (iv) chain-limiting monomer R^2 wherein A'' , B'' , R^1 , R^2 have above-indicated designations. According to second embodiment, terminal groups of hyperbranched copolyamide are modified and metal ions are bound using complexation or ion-exchange reactions. EFFECT: allowed stabilizing dispersions of aqueous, organic, and mineral products and modifying surface, hydrophilic/hydrophobic, thermomechanical, and rheological properties of polymeric materials. 21 cl, 4 dwg, 8 tbl, 16 ex

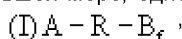


Фиг. 1

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть)р

Формула изобретения:

1. Гиперразветвленный сополиамид, полученный в результате взаимодействия по меньшей мере, одного мономера формулы I



в которой А обозначает полимеризуемую реакционную функциональную группу первого типа, В обозначает полимеризуемую реакционную функциональную группу второго типа, способную взаимодействовать с А, R является углеводородной группой, которая может включать гетероатомы, и f обозначает общее число реакционных функциональных групп В в расчете на мономер $f \geq 2$, предпочтительно $2 \leq f \leq 10$, и, по меньшей мере, одного бифункционального мономера формулы II



лактамы),

в которой А', В' и R' имеют те же значения, которые приведены выше соответственно для А, В и R в формуле I, отличающийся тем, что мольное соотношение мономеров I/II соответствует $0,05 \leq I/II$ и, по меньшей мере, один из радикалов R и R', по меньшей мере, одного из мономеров I или II является алифатическим, циклоалифатическим или арилалифатическим.

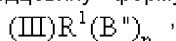
2. Гиперразветвленный сополиамид по п.1, отличающийся тем, что мольное соотношение мономеров I/II составляет $0,125 \leq I/II \leq 2$.

3. Гиперразветвленный сополиамид по п.1, отличающийся тем, что каждая из углеводородных групп R, R' соответственно мономеров I и II содержит i) по меньшей мере, один линейный или разветвленный алифатический радикал; ii) и/или, по меньшей мере, один циклоалифатический радикал; iii) и/или, по меньшей мере, один ароматический радикал, содержащий одно или несколько ароматических циклов; iv) и/или, по меньшей мере, один арилалифатический радикал; причем радикалы i), ii), iii) и iv); могут быть замешены и/или содержать гетероатомы, при этом А и А' являются реакционной функциональной группой типа амина, соли амина или типа кислоты, сложного эфира, галогенангидрида или амида кислоты; В и В' являются реакционной функциональной группой типа кислоты, сложного эфира, галогенангидрида или амида кислоты или типа амина, или соли амина.

4. Гиперразветвленный сополиамид по пп.1, 2 или 3, отличающийся тем, что, по крайней мере, часть бифункциональных мономеров II находится в форме предполимера.

5. Гиперразветвленный сополиамид по п.4, отличающийся тем, что полимеризуемые функциональные группы А, В, А', В' выбирают из группы, включающей карбоксильные и аминные функции.

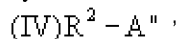
6. Гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он содержит мономеры, образующие "сердцевину" формулы III



в которой R¹ обозначает замещенный или незамещенный углеводородный радикал

типа силикона, нормального или разветвленного алкила, ароматического, алкиларильного, арилалкильного или циклоалифатического типа, которые могут содержать ненасыщенные связи и/или гетероатомы; В'' обозначает реакционную функциональную группу той же природы, что и В или В'; $n \leq 1$, преимущественно $1 \leq n \leq 100$.

7. Гиперразветвленный сополиамид по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что включает мономеры-"ограничители цепи" формулы IV



в которой R² обозначает замещенный или незамещенный углеводородный радикал типа силикона, нормального или разветвленного алкила, ароматического, алкиларильного, арилалкильного или циклоалифатического типа, которые могут содержать одну или несколько ненасыщенных связей и/или один или несколько гетероатомов; А'' обозначает реакционную функциональную группу той же природы, что и А или А'.

8. Гиперразветвленный сополиамид по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что мономер формулы I является мономером, в котором А является аминной функциональной группой, В карбоксильной функциональной группой, R ароматическим радикалом и $f = 2$.

9. Гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что мономер 1 выбирают из группы, в которую входят 5-аминоизофталевая кислота, 6-аминоундекандиовая кислота, 3-аминопимелиновая кислота, аспарагиновая кислота, 3,5-диаминобензойная кислота, 3,4-диаминобензойная кислота, лизин, и их смеси.

10. Гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что бифункциональным мономером формулы II являются ϵ -капролактамы и/или соответствующая аминокислота: аминокaproновая кислота, и/или п- или м-аминобензойная кислота, и/или 11-аминоундекановая кислота, и/или лауриллактамы и/или соответствующая аминокислота: 12-аминододекановая кислота.

11. Гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что мольное отношение мономеров IV к бифункциональным мономерам I составляет

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

предпочтительно

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

и еще более предпочтительно

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

и мольное соотношение функциональных мономеров III типа "ядра" к полифункциональным мономерам I составляет

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

предпочтительно

$$\frac{(II)}{(I)} \leq 1 / 2$$

и еще более предпочтительно

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1 / 3$$

12. Гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.6-11, отличающийся тем, что он имеет форму частиц, каждая из которых образована одной или несколькими древовидными структурами, и функционализован в фокальной точке одной или более древовидных структур с помощью мономеров III, которые несут одну или более желаемых функциональных групп, и/или на периферии древовидных структур с помощью мономеров IV, которые несут одну или более желаемых функциональных групп.

13. Способ получения гиперразветвленного сополиамида по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что он состоит в основном в проведении поликонденсации мономеров I между собой, и, с мономерами II, которые также взаимодействуют между собой, и, возможно, с мономерами III и/или IV; в соответствующих условиях температуры и давления, причем полимеризацию проводят в расплавленной фазе, в растворителе или твердой фазе, преимущественно, в расплавленной фазе или в растворителе, которым, предпочтительно, является мономер II.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что используется, по меньшей мере, один катализатор поликонденсации.

15. Соединение на основе гиперразветвленного сополиамида по пп.1-12, отличающееся тем, что оно является продуктом взаимодействия гиперразветвленного сополиамида по одному из пп.1-12, имеющего концевые функциональные группы, и химического соединения, связанного по меньшей мере, с частью этих концевых функциональных групп.

16. Соединение по п.15, отличающееся тем, что химические соединения имеют органическую основу и связаны с концевыми функциональными группами с помощью ковалентной связи.

17. Соединение по п.15, отличающееся тем, что соединения выбраны из ионов, ионов металлов, частиц на основе металлов или их оксидов и соединены с концевыми функциональными группами с помощью ионной или хелатной связи.

18. Способ получения соединений по любому из пп.15-17, отличающийся тем, что их получают путем обработки гиперразветвленного сополиамида после его синтеза.

19. Соединение на основе гиперразветвленного сополиамида по одному из пп.1-12, отличающееся тем, что оно содержит химические функциональные группы, отличные от амидных групп, которые несут, по меньшей мере, один из мономеров, выбранных из числа мономеров I, II, III и IV.

20. Способ получения соединения по п.19, отличающийся тем, что он состоит в основном в осуществлении поликонденсации мономеров I между собой и с мономерами II, которые также взаимодействуют между

собой, и, возможно, с мономерами III и/или IV, причем, по меньшей мере, один из мономеров несет химическую функциональную группу, отличную от химических функциональных групп, образующих амидные связи.

21. Гиперразветвленные сополиамиды по любому из пп.1-12, 15-17, 19 в качестве агентов, модифицирующих реологию в расплавленном состоянии для линейных или разветвленных полимеров, преимущественно полиамидов.

22. Гиперразветвленные сополиамиды по любому из пп.1-12, 15-17, 19 в качестве агентов, модифицирующих термомеханические свойства полимерных материалов, включающих преимущественно полиамиды и/или полиэфиры.

23. Гиперразветвленный сополиамид по одному из пп.1-12, 15-17, 19, в качестве добавки, в частности, добавки модифицирующей гидрофильно-гидрофобные свойства полимерных материалов, включающих полиамиды и/или полиэфиры.

24. Гиперразветвленный сополиамид по одному из пп.1-12, 15-17, 19 в качестве добавки, модифицирующей способность к крашению термопластичных материалов, преимущественно полиамидных или полиэфирных.

25. Гиперразветвленный сополиамид по п.22 или 24 в качестве модифицирующей добавки для полиамида-6.

26. Гиперразветвленный сополиамид по пп.12, 15-17, 19 в качестве стабилизатора дисперсии, преимущественно водных, минеральных и/или органических продуктов.

27. Термопластичная полимерная композиция, отличающаяся тем, что она содержит полимерную матрицу и, по меньшей мере, одну добавку, содержащую, по меньшей мере, один гиперразветвленный сополиамид по любому из пп.1-12, 15-17, 19.

28. Термопластичная полимерная композиция по п.27, отличающаяся тем, что добавка, содержащая гиперразветвленный сополиамид, находится в концентрации (в % на сухую массу, отнесенных к общей массе композиции) от 0,001 до 70, предпочтительно от 0,001 до 50 и еще более предпочтительно от 0,001 до 30.

29. Композиция по одному из п.27 или 28, отличающаяся тем, что матрица выполнена на основе полиамида 6.

30. Дисперсия или раствор, преимущественно водные, отличающиеся тем, что они содержат жидкую, преимущественно водную, дисперсионную (или растворяющую) среду, по меньшей мере, один диспергированный органический и/или минеральный продукт, и, по меньшей мере, один стабилизатор, содержащий, по меньшей мере, один гиперразветвленный функционализированный полиамид по пп.12, 15-17, 19.

31. Изделия, получаемые при формировании путем литья, литья под давлением, литья с раздувом, экструзии с раздувом, экструзии или прядения композиции по любому из пп.27-30, из которых особенно предпочтительны нити волокна, пленки и литые детали.

Изобретение относится к области гиперразветвленных полимеров, называемых также дендритными или фрактальными полимерами, состоящими из трехмерной сетки полифункциональных мономеров, образованной в результате взаимодействия мономеров друг с другом, например, по типу реакции конденсации, в частности реакции амидирования.

Настоящее изобретение касается гиперразветвленных сополиамидов типа сополиамидов, получаемых, в частности, взаимодействием полифункциональных, например трифункциональных и бифункциональных, мономеров, где каждый из мономеров содержит, по меньшей мере, две различные функциональные группы, участвующие в полимеризации.

Настоящее изобретение касается также использования этих гиперразветвленных полимеров, например, в качестве наполнителей или добавок к полимерным композициям, которые составляют другой объект настоящего изобретения.

Изобретение касается также способа получения указанного гиперразветвленного полиамида и композиции, содержащей указанный полиамид.

Гиперразветвленные полимеры имеют практически форму глобул с размером от нескольких нанометров до нескольких десятков

нанометров. Такие фрактальные полимеры обладают очень низкой кристалличностью, очень низкой сжимаемостью и отсутствием усадки. Обладая глобулярной структурой, эти полимеры имеют более низкую вязкость в расплавленном состоянии по сравнению с вязкостью линейных полимеров, имеющих идентичную молекулярную массу. Для некоторых фрактальных полимеров было показано, что они обладают свойством модифицировать реологию (т.е. вязкость в расплавленном состоянии) линейных полимеров с очень высокой молекулярной массой и высокой вязкостью, содержащихся в полимерных композициях.

В частности, в работе "Macromolecules, 25, 5561-5572 (1992)- Y.H.KIM and O.W.WEBSTER" описаны гиперразветвленные полифенилены, синтезированные из мономеров типа AB_2 [например, 5-дибромфенилборная кислота и реактив Гриньяра типа дигалогенфенильного соединения (катализатор Pd-Ni)]. Авторы KIM и WEBSTER отмечают, кроме того, понижение вязкости полистиролов в расплавленном состоянии, достигаемое вводом названных выше гиперразветвленных полифениленов.

Наряду с этим в работе "Polymeric materials science and engineering PMSE, vol.77, meeting September 8-11, 1997, American Chemical Society/KHADIR and GAUTHIER" описаны разветвленные полимеры, образованные гиперразветвленными макромолекулами с дендритной структурой. Эти гиперразветвленные полимеры получают взаимодействием частично хлорметилированного линейного полистирола с полистирольными анионами таким образом, чтобы образовалось ядро, к которому с помощью различных реакций и, в

частности, хлорметилированием, прививают последовательные разветвленные слои с образованием дендритных (или древовидных) полимеров. Авторы показывают, что древовидные полимеры являются модификаторами реологии линейных полимеров в расплавленном состоянии, таких как полистирол и полиметилметакрилат. В частности, эти полимеры могут в значительной мере уменьшать или увеличивать вязкость в расплавленном состоянии.

Этими гиперразветвленными полимерами, описанными в качестве модификаторов реологии полимеров в расплавленном состоянии, являются полифенилены и полистиролы, и это означает, что их можно использовать только с линейными полимерами, поскольку эти полимеры обладают функциональными группами, химически совместимыми с такими же функциональными группами указанных выше гиперразветвленных полимеров. Отсюда следует, что последние не являются химически совместимыми, например с полиамидами, и, следовательно, не могут выполнять для них роль модификаторов реологии.

Известны, кроме того, гиперразветвленные полиамиды (ГРПА).

В качестве иллюстраций таких полиамидов с дендритной структурой можно назвать заявку РСТ WO 92/08 749, в которой описываются полимеры типа гиперразветвленных полиамидов и полиэфиров, получаемых методом одностадийной полимеризации с использованием мономера формулы $A-R-B_2$. Получаемые при этом гиперразветвленные полимеры являются глобулярными сополимерами с высокой молекулярной массой, имеющими на своей периферии мно-

жество специфических функциональных групп. Реакционноспособные функциональные группы А и В, участвующие в полимеризации, находятся на ароматической группе, которая может быть представлена фенилами, нафтилами, бифенилами, простыми дифениловыми эфирами, дифенилсульфонами и бензофеноном. Сополимеры, описанные в упомянутой выше заявке РСТ, получают сополимеризацией трифункциональных ароматических мономеров А-В₂ возможно, с одним бифункциональным мономером А-В. Названными реакционноспособными полимеризуемыми функциональными группами являются группы ОН, СООН, NH₂.

В заявке ВО 97/26 294 описан гиперразветвленный полимер полиамидного типа, содержащий полифункциональные мономерные звенья типа AQV_x, где x больше или равен 2, а Q обозначает радикал 1,3,5-триазина, замещенный аминогруппами в положениях 2, 4 и 6, причем эти аминогруппы несут радикалы, содержащие реакционноспособные функциональные группы А и В, участвующие в полимеризации, которыми могут быть NH₂ и СООН.

В патентных заявках РСТ ВО 93/09162, ВО 95/06080 и ВО 95/06081 раскрыты фрактальные полимеры, привитые или непривитые, сшитые или несшитые и ассоциированные или неассоциированные с линейными полимерами. Этими фрактальными полимерами являются сополиамиды, получаемые, например, взаимодействием трифункциональных мономеров типа АВ₂ (например 5-аминоизофталевая кислота), бифункциональных мономеров типа АВ (например п-аминобензойная кислота) и полифункциональных мономеров типа В₃ (например бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота), взятых в не-

большом количестве по отношению к АВ₂ и АВ.

Таким образом, эти трехмерные полимеры образованы из повторяющихся ароматических звеньев, имеющих на внешней стороне электрофильные или нуклеофильные группы (полимеризационно-активные функциональные группы А, В: СООН, NH₂). В упомянутых заявках РСТ описаны также звездчатые полимеры, состоящие из ядра, образованного названными выше фрактальными полимерами, к внешней стороне которых привиты линейные полимерные цепи.

Во французской патентной заявке № 2766197 был также предложен термопластичный сополиамид типа статистического древовидного полимера. Этот сополиамид образуется при реакции:

между полифункциональным мономером, содержащим по меньшей мере 3 полимеризуемые реакционные функциональные группы А-В₂ (NH₂, СООН), например 5-аминоизофталевой кислотой, 6-аминоундекановой кислотой,

и бифункциональными мономерами АВ (например ε-капролактамом), традиционно используемыми в производстве линейных полиамидов типа ПА6. Мольное отношение между полифункциональными мономерами АВ₂ и бифункциональными мономерами АВ лежит в пределах: $0,01 \leq \text{AB}_2/\text{AB} \leq 5$.

В этих условиях добавляемые к линейному полиамиду полиамиды типа статистического древовидного полимера, не могут оказывать эффект на реологию в расплавленном состоянии этих линейных полиамидов. Чтобы получить этот результат, необходимо, чтобы древовидные полиамиды были смешаны с линейными полиамидами на молекулярном уровне. Иными словами, необходимо,

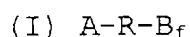
чтобы ГРПА были не твердыми, а термопластичными при температуре плавления линейных полиамидов, в которые их вводят с целью модифицирования вязкости в расплавленном состоянии.

Таким образом, следует сделать вывод, что настоящий уровень техники не предлагает удовлетворительного решения проблемы, которая заключается в необходимости располагать гиперразветвленными полиамидами, которые, с одной стороны, были бы совместимы с линейными или разветвленными полиамидами и, с другой стороны, смешивались бы или, по крайней мере, диспергировались на молекулярном уровне в расплавленных линейных или разветвленных полиамидах, в результате чего можно было бы располагать ГРПА, способными модифицировать реологию в расплавленном состоянии линейных или разветвленных полиамидов.

Представляет также интерес расширение семейства дендритных полимеров за счет новых полимерных структур гиперразветвленных трехмерных полиамидов, обладающих полезными свойствами для различных прикладных областей.

Одной из главных задач настоящего изобретения является решение названной выше проблемы путем создания нового гиперразветвленного полиамида типа полиамидов, получаемых взаимодействием между:

по меньшей мере одним мономером формулы I:



в которой А обозначает функциональную полимеризуемую группу первого типа, В обозначает функциональную полимеризуемую группу второго типа, способную взаимодействовать с А, R

является углеводородной группой, которая может включать гетероатомы, и f обозначает общее число реакционных функциональных групп В в расчете на мономер: $f \geq 2$, предпочтительно $2 \leq f \leq 10$,

и по меньшей мере одним бифункциональным мономером формулы II:



в которой A' , B' и R' имеют те же значения, которые приведены выше соответственно для A , B и R в формуле I;

отличающегося тем, что

молярное отношение I/II составляет:

$$0,05 < I/II$$

и преимущественно $0,125 \leq I/II \leq 2$;

и, по меньшей мере, один из радикалов R и R' , по меньшей мере, одного из мономеров I или II является алифатическим, циклоалифатическим или ариалифатическим.

Эти новые дендритные полимеры, а именно гиперразветвленные полиамиды (ГРПА), обладают оригинальной структурой, обусловленной наличием определенного количества бифункциональных мономеров $A'-R'-B'$.

Наличие неароматического углеводородного скелета, имеющего функциональные группы A , B или A' , B' соответственно в мономере I или II является признаком изобретения, позволяющим добиваться великолепных свойств гиперразветвленных полимеров.

Кроме того, эти полимеры обладают прекрасными характеристиками в качестве функционального наполнителя в полимерных

композициях. В частности, если речь идет, например, о гиперразветвленных полиамидах (ГРПА), то эти полимеры полностью совместимы и диспергируемы в расплавленном состоянии в линейных полиамидах, в частности в полиамиде 6, благодаря чему они могут в полной степени проявлять свои реовискозиметрические или рео-разжижающие эффекты. Гиперразветвленные полимеры согласно изобретению, в частности ГРПА, позволяют также улучшать механические свойства при растяжении (модуль упругости, удлинение и напряжение при разрыве) полимеров (например полиамида), в которые их вводят.

Наряду с этим, новые дендритные полимеры оказывают замедляющий эффект при кристаллизации и, следовательно, снижают кристаллизуемость полимера, к которому их добавляют в качестве функционального наполнителя. Это открывает возможность получения прозрачных сополимеров, имеющих наполнитель.

Гиперразветвленные полимеры согласно изобретению обладают также способностью повышать температуру стеклования линейных или разветвленных полимеров, к которым их добавляют.

Другим преимуществом дендритных полиамидных полимеров является простой и экономичный способ их получения.

В соответствии с предпочтительной концепцией изобретения, гиперразветвленный сополиамид характеризуется следующим:

каждое из углеводородных звеньев R, R' соответственно номеров I и II, содержит:

i) по меньшей мере, один линейный или разветвленный алифатический радикал;

ii) и/или, по меньшей мере, один циклоалифатический радикал;

iii) и/или, по меньшей мере, один ароматический радикал, содержащий один или несколько ароматических циклов;

причем эти радикалы i, ii, iii могут быть замещены и/или содержать гетероатомы;

группы А и А' являются реакционными функциональными группами типа аминной группы, остатка соли амина или типа кислотной группы, сложноэфирной группы, остатка галогенангидрида или амида кислоты;

группы В и В' являются реакционными функциональными группами типа кислотной группы, сложноэфирной группы, остатка галогенангидрида или амида кислоты или типа аминной группы, остатка соли амина.

Таким образом, наиболее предпочтительными полимеризуемыми функциональными группами А, В, А', В' являются группы, выбранные из карбоксильной и аминной функциональных групп.

Под карбоксильной функциональной группой подразумевается любая группа типа COOH , сложного эфира или ангидрида.

В том случае, когда А, А' является амином или солью амина, В, В' представляет собой кислоту, сложный эфир, галогенангидрид или амид кислоты и наоборот.

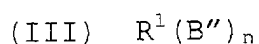
Следует отметить, что, начиная с мольного отношения $I/II = 0,5$, гиперразветвленный полимер по изобретению приобретает рео-разбавляющие свойства. Без углубления в теорию это можно объяснить тем, что при I/II менее 0,5 структура является отно-

сительно мало разветвленной, в то время как при I/II более 0,5 дендритная структура становится в большей степени глобулярной.

Согласно одному из предпочтительных вариантов изобретения, гиперразветвленный полимер может представлять собой смесь нескольких разных мономеров I и нескольких разных мономеров II, из которых по меньшей мере один является алифатическим, циклоалифатическим или арилалифатическим.

Наряду с полифункциональными мономерами I и бифункциональными мономерами II полимеры изобретения могут также содержать в качестве структурных элементов моно- и полифункциональные мономеры III типа «сердцевины» (или «ядра») и/или монофункциональные мономеры IV типа «ограничителя цепи».

Мономеры типа «сердцевины», которые могут быть включены в гиперразветвленный сополиамид и/или сложный эфир согласно изобретению, могут быть мономерами формулы III:



в которой:

R^1 обозначает замещенный или незамещенный углеводородный радикал типа силикона, нормального или разветвленного алкила, ароматического, алкиларильного, арилалкильного или циклоалифатического типа, которые могут содержать насыщенные связи и/или гетероатомы;

B'' обозначает реакционноспособную функциональную группу той же природы, что и B или B';

$n \geq 1$, преимущественно $1 \leq n \leq 100$.

Мономеры типа «ограничителя цепи», которые могут содер-

жаться в гиперразветвленных сополиамидах согласно изобретению, могут быть мономерами формулы IV:



в которой:

R^2 обозначает замещенный или незамещенный углеводородный радикал типа силикона, нормального или разветвленного алкила, ароматического, арилалкильного, алкиларильного или циклоалифатического типа, которые могут содержать ненасыщенные связи и/или гетероатомы;

и A'' обозначает реакционноспособную функциональную группу той же природы, что и A или A' .

Согласно предпочтительному варианту изобретения, по крайней мере, часть бифункциональных мономеров II находятся в форме предполимера.

То же самое может иметь место с мономерами III типа «сердцевины», а также с мономерами IV типа «ограничителя цепи».

Целесообразно, чтобы радикалы R^1 и R^2 содержали также функциональные группы, придающие гиперразветвленному полимеру особые свойства. Эти функциональные группы не взаимодействуют в процессе полимеризации ГРПА с функциями A , B , A' , B' .

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, $f = 2$, т.е. мономер I является трифункциональным: ARB_2 , где A обозначает аминную функциональную группу, B обозначает карбоксильную функциональную группу и R обозначает ароматический радикал.

Гиперразветвленный полимер, полученный в соответствии с изобретением из мономеров I и II, может быть уподоблен древо-видным структурам, имеющим фокальную точку, образованную группой A и периферийные группы с концевыми группами B. В случае их присутствия, мономеры III образуют ядра. Гиперразветвленный полимер может, преимущественно, содержать монофункциональные мономеры IV типа «ограничителя цепи», расположенные на периферии дендримеров согласно изобретению.

С другой стороны, бифункциональные мономеры II являются пространственными элементами в трехмерной структуре. Они позволяют регулировать плотность разветвления и именно им гиперразветвленные полимеры изобретения обязаны наличию у них особых свойств.

Мономеры III и IV позволяют регулировать молекулярную массу.

Например, мономер I преимущественно выбирают из группы, в которую входят:

- 5-аминоизофталевая кислота,
- 6-аминоундекановая кислота,
- 3-аминопимелиновая кислота,
- аспарагиновая кислота,
- 3,5-диаминобензойная кислота,
- 3,4-диаминобензойная кислота,
- лизин,
- и их смеси.

Примерами бифункционального мономера II преимущественно

являются:

-ε-капролакта́м и/или соответствующая аминокислота:
аминокапро́новая кислота,

- и/или п- или м-аминобензойная кислота,

- и/или 11-аминоундекановая кислота,

- и/или лауриллакта́м и/или соответствующая аминокислота:
12-аминододекановая кислота.

В более общем случае, бифункциональные мономеры формулы II могут быть мономерами, используемыми в производстве линейных термопластичных полиамидов. В частности, можно назвать ω-аминоалкановые соединения, углеводородная цепь которых содержит от 4 до 12 атомов углерода, или лактамы, являющиеся производными этих аминокислот, например ε-капролакта́м.

Можно также одновременно использовать несколько типов мономеров II. Использование несколько типов мономеров II может позволить изменять и регулировать температуру стеклования гиперразветвленных сополиамидов и/или композиций, содержащих матрицу на основе какого-либо термопластичного полимера, и упомянутый гиперразветвленный сополиамид.

Предпочтительным для осуществления изобретения бифункциональным мономером II является ε-капролакта́м.

Что касается мономеров III, примерами их могут быть:

насыщенные алифатические дикарбоновые кислоты, имеющие от 6 до 36 атомов углерода, такие, например, как адипиновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, додекановая кислота;

ди (первичные) диаминны, преимущественно насыщенные алифатические, линейные или разветвленные, имеющие от 6 до 36 атомов углерода, такие, например, как гексаметилендиамин, триметилгексаметилендиамин, тетраметилендиамин, н-диаминоксилон;

полимерные соединения, такие как аминированные полиоксиды алкилены, поставляемые в продажу под маркой JEFFAMINE®;

или также аминированная силиконовая цепь, например моно- или диаминополидиметилсилоксан;

ароматические или алифатические моноамины;

ароматические или алифатические одноосновные кислоты; или

ароматические или алифатические триамины или трехосновные кислоты.

Предпочтительными мономерами III типа «сердцевины» являются: гексаметилендиамин и адипиновая кислота, JEFFAMINE® T403, поставляемый в продажу фирмой Huntsman, бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, 2,2,6,6-тетра (β-карбоксиэтил) циклогексанон.

Согласно другому предпочтительному признаку изобретения, мольное отношение мономеров IV к бифункциональным мономерам I составляет:

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

предпочтительно

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

и еще более предпочтительно

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

Что касается мольного отношения функциональных мономеров III типа «ядра» к полифункциональным мономерам I, оно может составлять:

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

предпочтительно

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

и еще более предпочтительно

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Гиперразветвленный сополиамид согласно изобретению может находиться преимущественно в форме частиц, каждая из которых образована одной или несколькими древовидными структурами. Еще одним полезным признаком такого полиамида является то, что они могут быть функционализированы:

в фокальной точке одной или более древовидных структур с помощью мономеров III, которые могут быть носителями заданной функции или функций,

и/или на периферии древовидных структур с помощью мономеров IV, которые могут быть носителями заданной функции или функций,

и/или, возможно, в самой структуре, где носителями заданных функций являются мономеры II.

Что касается синтеза полимеров, который является составной частью настоящего изобретения, следует уточнить, что гиперразветвленные сополиамиды согласно изобретению могут быть получены с помощью способа, отличающегося тем, что он состоит преимущественно в проведении поликонденсации между мономерами I и мономерами II, которые взаимодействуют между собой и, возможно, с мономерами III и/или IV в подходящих температурных условиях и при подходящем давлении.

Названная полимеризация проводится в расплавленной фазе, в растворителе или в твердой фазе, преимущественно в расплавленной фазе или в растворителе, причем предпочтительно, чтобы роль растворителя выполнял мономер II.

Процесс синтеза гиперразветвленных полимеров согласно изобретению может быть осуществлен в присутствии, по меньшей мере, одного катализатора поликонденсации и, возможно, по меньшей мере одного антиоксидантного соединения. Такие катализаторы и антиоксидантные соединения специалистам известны. В качестве примера катализаторов можно назвать соединения фосфора такие как фосфорная кислота, фосфористая кислота, фосфорноватистая кислота, фенилфосфоновые кислоты такие как 2-(2'-пиридил)этилфосфоновая кислота, фосфиты такие как трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит. В качестве примера антиоксиданта можно назвать антиоксиданты на основе би-затрудненных фенольных соединений, таких как N,N'-гексаметилен-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-гидроциннаамид), 5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенилсульфид.

Полимеризацию путем поликонденсации проводят, например, в условиях и в соответствии с последовательностью операций аналогичных тем, которые используют в производстве линейного полиамида на основе мономеров II.

Одним из объектов настоящего изобретения являются функционализированные соединения на основе гиперразветвленного сополиамида.

Согласно первому варианту осуществления, функционализацию проводят с использованием мономеров, несущих желаемые химические функции или группы. В качестве примера можно назвать этокси- и сульфонатные функции или группы. Функциями или группами являются функции или звенья, отличающиеся от амидных функций, и они находятся по меньшей мере на одном из мономеров из числа мономеров I, II, III или IV. Эти функционализированные соединения могут быть получены с использованием реакции поликонденсации мономеров I между собой и с мономерами II, которые также взаимодействуют между собой и, возможно, с мономерами III и/или IV, причем по меньшей мере один из мономеров несет химическую функциональную группу, отличную от химических функциональных групп, реагирующих с образованием амидных связей.

Согласно второму варианту осуществления, конкретные функциональные группы получают путем обработки гиперразветвленного сополиамида после его синтеза. Речь может, например, идти об образовании ковалентной или ионной связи или об образовании комплекса между функциональной группой на конце цепи и химическим соединением. Химическое соединение является, таким обра-

зом, связанным с по крайней мере частью концевых функциональных групп. Возможно также присоединить ионы металлов к гиперразветвленным сополиамидам, например путем комплексообразования или ионообмена, или можно модифицировать концевые группы цепей с помощью химических реакций. В качестве примера можно назвать химические соединения с органической основой, связанные с концевыми функциональными группами ковалентной связью. Можно также назвать соединения из числа ионов, ионов металлов, частиц на основе металлов или оксидов металлов, связанных с концевыми функциональными группами с помощью ионной или хелатной связи.

Можно вводить, например, во взаимодействие концевые аминные функциональные группы, которые несут, например, мономеры II, с эпоксидными соединениями, акриловыми или метакриловыми соединениями, малеиновым ангидридом.

Реакции функционализации по второму варианту осуществления изобретения могут быть осуществлены в расплавленной среде или в растворе.

На практике, в качестве примера, гидрофильную функциональную группу можно ввести с помощью полиоксиалкиленовых радикалов, происходящих от аминополиоксиалкиленов марки JEFFAMINE®. Эти функциональные группы преимущественно несут мономеры III или IV.

Можно также использовать мономеры, содержащие по меньшей мере одну сульфонатную группу либо на концах молекулярных цепей, либо внутри молекулярных цепей. В качестве примера моно-

меров можно назвать сульфобензойную кислоту и соответствующий сульфинат натрия, сульфобензиламины и соответствующий сульфинат натрия, сульфоизофталевую кислоту или соответствующий сульфинат натрия.

Многочисленные полезные свойства гиперразветвленных сополиамидов согласно изобретению открывают многочисленные возможности для их применения.

Одной из областей их применения является использование в качестве агентов, модифицирующих реологию в расплавленном состоянии линейных или разветвленных полимеров, например полиамидов. Полиамидом преимущественно является полиамид типа полиамидов, получаемых полимеризацией лактамов, например полиамид 6.

Таким образом, гиперразветвленные сополиамиды согласно изобретению могут обладать реовискозиметрическим и реоразжижающим эффектом в отношении термопластичных полимерных композиций. Отсюда следует, что первым аспектом применения согласно изобретению является применение гиперразветвленных сополиамидов, определенных выше, или полученных способом, который описан выше, в качестве агента, модифицирующего реологию в расплавленном состоянии в отношении линейных или разветвленных полимеров, преимущественно полиамидов.

В соответствии с предпочтительным вариантом изобретения, гиперразветвленные (со)полиамиды применяют в качестве агента, модифицирующего реологию в расплавленном состоянии, особенно пригодного для линейных или разветвленных полиамидов.

Гиперразветвленные сополиамиды согласно изобретению позволяют, таким образом, приспособить текучесть термопластичных полимеров в расплавленном состоянии к условиям различных способов формования: литье под давлением, дутье, экструзия с раздувом, прессование, изготовление пленок, экструзия.

Можно также назвать, не ограничивая этим изобретение, такую область применения гиперразветвленных полимеров в качестве реомодификаторов, как производство волокон, нитей, пленок (например, экструзией) и литых деталей.

Еще одна важная область применения гиперразветвленных полимеров согласно изобретению связана с их способностью модифицировать термомеханические свойства полимеров, в частности термопластичных полимеров, например полиамидов или полиэфиров.

Действительно, было выяснено, что после введения в термопластичные полимеры гиперразветвленных полиамидов наблюдается тенденция к замедлению кинетики кристаллизации термопластичных полимеров. Это замедление может быть таким, что позволяет получать аморфный продукт, которому с помощью термообработки можно снова вернуть способность кристаллизоваться. Такое торможение кристаллизации выражается в уменьшении кристалличности и, следовательно, в увеличении прозрачности получаемого термопластичного полимера.

Еще один эффект, отмеченный для гиперразветвленных сополиамидов согласно изобретению после их введения в термопластичные полимеры, состоит в повышении температуры стеклования.

Отсюда следует, что вторым аспектом применения разветв-

ленных сополиамидов, определенных выше, и/или полученных способом, описанным выше, является применение их в качестве агента, модифицирующего термомеханические свойства полимерных материалов, содержащих, предпочтительно, полиамиды и/или полиэфиры.

Эти свойства ГРПА согласно изобретению могут быть использованы для адаптирования термопластичных полимеров к различным техническим условиям формования: литье под давлением, дутье, экструзия с раздувом, изготовление пленок, экструзия, прядение.

В частности, такое применение может быть подходящим для производства волокон, нитей или пленок из термопластичных полимеров, например из полиамидов и/или полиэфиров.

Для других областей применения гиперразветвленных сополиамидов согласно изобретению предусматривается их использование в функционализированной форме. Такие функционализированные гиперразветвленные полиамиды описаны выше.

Функциональными группами, которые могут нести гиперразветвленные полиамиды, являются, например, фторсодержащие радикалы, остатки жирных цепей, силиконовые радикалы, радикалы, обладающие защитой от УФ излучения, антиоксидантными свойствами, свойствами ПАВ, смягчающими свойствами, противозагрязняющими, стабилизирующими, гидрофобными и/или гидрофильными свойствами, или радикалы со свойствами, позволяющими инкапсулировать и/или транспортировать активные начала, например агрохимическую природу или красящую и/или пигментирующую природу.

Отсюда следует, что изобретение касается также применения функционализованного гиперразветвленного сополиамида, такого, который описан выше и/или получен способом, который также описан выше, в качестве добавки к материалам. Он может быть, в частности, использован в качестве добавки, модифицирующей гидрофильные/гидрофобные свойства полимерных материалов, содержащих, например, полиамиды и/или полиэфиры.

Изобретение касается, в частности, применения гиперразветвленного сополиамида в качестве добавки в виде смеси к термопластичному материалу, преимущественно полиэфирному или полиамидному и, еще более предпочтительно, к полиамиду 6 с целью повышения гидрофильности и/или улучшения антистатических свойств нитей, волокна или филаментов, формируемых в расплавленном состоянии из смеси. Это является третьим конкретным аспектом применения.

Четвертый аспект применения гиперразветвленных сополиамидов согласно изобретению вытекает из существующей возможности функционализировать гиперразветвленные полимеры, например в «сердцевине» и/или «на периферии», с помощью различных специфических функциональных групп А, В, А', В'. Так, было установлено, что гиперразветвленные полимеры согласно изобретению, функционализированные определенным образом, обладают способностью стабилизировать дисперсии, преимущественно водные, органических и минеральных продуктов. В частности, речь может идти о дисперсиях пигментов таких как TiO_2 . Для выполнения этой функции важно, чтобы гиперразветвленные сополиамиды согласно

изобретению были функционализированы таким образом, чтобы они стали растворимыми или диспергируемыми в жидкой среде дисперсии и, в частности, в воде, если речь идет о водных дисперсиях.

Использование ГРПА согласно изобретению для стабилизации пигментов типа TiO_2 имеет особую ценность в области приготовления красок, получаемых в виде водных дисперсий этих пигментов.

Отсюда следует, что изобретение относится также к применению гиперразветвленного функционализованного сополиамида, описанного выше, в качестве стабилизатора дисперсии преимущественно водной, минеральных или органических продуктов.

Согласно пятому аспекту применения, гиперразветвленные, возможно функционализированные сополиамиды согласно изобретению, используют в качестве добавки к термопластичным матрицам, предпочтительно для формования нитей, волокон или филаментов с целью модификации их свойств в отношении крашения и пигментирования. С этой целью предпочитают использовать гиперразветвленные сополиамиды, концевыми функциональными группами которых являются группы типа аминов. Особенно предпочтительны концевые функциональные группы типа аминов, носителями которых являются алифатические радикалы. Такие соединения могут быть получены путем использования аминокислоты, преимущественно алифатической, в качестве мономера II, и мономера I, содержащего одну аминогруппу и две кислотных группы. Нити, волокно и филаменты на основе полиэфира или полиамида, содержащие описанный выше гиперразветвленный сополиамид, обладают, например, улучшенным

средством к краскам и умеренной устойчивостью окраски к стирке. В качестве таких видов применения можно, более конкретно, упомянуть процессы кубового крашения с использованием кислотных красителей.

Было обнаружено, что гиперразветвленные сополиамиды согласно изобретению, когда их используют в качестве добавки к матрице на основе полиамида, имеют тенденцию мигрировать к поверхности этой матрицы. Концентрация гиперразветвленного сополиамида на поверхности формуемого материала выше, чем в его сердцевине.

Шестой аспект применения состоит в использовании гиперразветвленных сополиамидов в качестве модификаторов поверхности термопластичных материалов, преимущественно полиэфирных или полиамидных. Композиции, содержащие матрицу и добавку на основе гиперразветвленных сополиамидов, могут быть сформованы из гранул с помощью экструзии, дутья, литья под давлением, литья с раздувом, прессования. Получаемые при этом изделия могут обладать улучшенной окрашиваемостью, особой способностью к металлизации или иметь внешнюю поверхность, обеспечивающую их совместимость с внешней средой.

Изобретение относится также к композиции на полимерной основе, содержащей, по меньшей мере:

- одну полимерную матрицу и
- по меньшей мере, одну добавку, содержащую, по меньшей мере, один гиперразветвленный сополиамид, описанный выше, и/или полученный способом, описанным выше.

Полимерная матрица может быть выбрана из эластомеров и термопластичных полимеров. С успехом используется матрица на основе полиамида, например полиамида 6 или полиамида 66. Композиции могут, кроме того, содержать наполнители, такие как частицы кремнезема, стекловолокно, минеральные наполнители, например матирующий агент такой как диоксид титана.

Концентрация такой добавки в расчете на общую массу композиции составляет преимущественно от 0,001 до 70%, предпочтительно от 0,001 до 50% и, еще более предпочтительно, от 0,001 до 30%.

Согласно одному из предпочтительных вариантов изобретения, добавка к названной композиции термопластичного полимера содержит функционализированный ГРПА, описанный выше.

Наконец, изобретение включает также дисперсию или раствор, преимущественно водный, который связан с четвертым аспектом применения ГРПА согласно изобретению и отличается тем, что дисперсия или раствор содержит:

- жидкую среду, преимущественно водную, для диспергирования или растворения;
- по меньшей мере, один диспергированный органический и/или минеральный продукт;
- по меньшей мере, один стабилизатор, содержащий, по меньшей мере, один определенный выше гиперразветвленный функционализированный полиамид.

Названные выше композиции с добавками ГРПА согласно изобретению обычно могут также содержать другие ингредиенты, вы-

бренные из группы, которая включает усиливающие наполнители, набивные наполнители, антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, пигменты, красители, огнестойкие агенты, добавки, улучшающие отливку и извлечение из формы, и поверхностно-активные агенты.

Согласно изобретению, названные выше композиции получают смешением, например в одно- или двухшнековом экструдере, полимерной матрицы, преимущественно термопластичной, например, из линейного или разветвленного полиамида, и ГРПА согласно изобретению с возможным дополнением другими традиционными добавками. Эту смесь обычно готовят в расплавленном состоянии. Согласно общепринятому способу приготовления, смесь экструдируют в форме колец, которые затем нарезают на гранулы. После этого изготавливают литые детали путем расплавления полученного гранулята и направляют композицию в расплавленном состоянии в соответствующие устройства для литья, литья под давлением, экструзии или прядения.

В случае изготовления нитей, волокна и моноплетей, композиция, получаемая на выходе из экструдера, может непосредственно направляться на прядильную установку.

Таким образом, готовят, преимущественно, композицию, содержащую линейный полиамид в качестве матрицы и добавку (от 0,01 до 70% на сухую массу), состоящую из гиперразветвленного полиамида согласно изобретению.

Другим объектом настоящего изобретения являются изделия, получаемые формованием, преимущественно литьем, литьем под

давлением, литьем с раздувом, экструзией, экструзией с раздувом или прядением, одной из полимерных композиций, к которой добавлены описанные выше ГРПА. Наиболее предпочтительными изделиями являются нити, волокна, пленки и детали, полученные методом раздува или отливки.

Гиперразветвленные полимеры согласно изобретению обладают также тем преимуществом, что они могут быть использованы в качестве промотора адгезии, фиксатора и инкапсулирующего средства для активных начал (агрохимия), агента совместимости для смеси нескольких полимеров, являющиеся основой для ввода функциональных групп, обеспечивающих поперечную сшивку, моющие свойства, умягчающие свойства, противозагрязняющие свойства (гидрофобность/гидрофильность), антикоррозионность или смазочные свойства.

Остальные детали и преимущества изобретения в большей степени станут понятными при знакомстве с примерами, приведенными ниже исключительно в качестве иллюстрации.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: синтез гиперразветвленного сополиамида с концевыми кислотными карбоксильными группами путем поликонденсации в расплавленной фазе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (молекула, образующие «сердцевину» типа $R^1-B''_3$, где $B'' = COOH$), 5-аминоизофталевой кислоты (молекулы, образующие разветвления типа $A-R-B_2$, где $A = NH_2$ и $B = COOH$) и ϵ -капролактама (вставка типа $A'-R'-B'$, где $A' = NH_2$ и $B' = COOH$)

Реакцию проводят при атмосферном давлении в автоклаве

объемом 7,5 л, обычно используемом для синтеза в расплавленной фазе полиэфиров или полиамидов.

Мономеры загружают полностью в начале опыта. В реактор последовательно вводят 1811,5 г (10 моль) 5-аминоизофталевой кислоты, 84 г (0,4 моль) 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, 1131,6 г (10 моль) ϵ -капролактама и 1,35 г 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты. Реактор продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

Реакционную массу постепенно в течение 100 мин нагревают от 20 до 200°C, затем в течение 60 мин от 200 до 245°C. Когда температура массы достигает 100°C, включают перемешивание со скоростью вращения 50 об/мин. Перегонка начинается при температуре массы 160°C и продолжается до температуры 243°C. При 245°C перемешивание останавливают и создают в реакторе повышенное давление азота. После этого постепенно открывают донный вентиль и полимер сливают в заполненное водой ведро из нержавеющей стали.

Воду, содержащуюся в 221,06 г собранного отгона оттитровывают на кулонометре Карла Фишера. Содержание воды в отгоне составляет 81,1%, что соответствует общей глубине процесса 99,3%.

Полученный гиперразветвленный сополиамид растворим при комнатной температуре в таком количестве водного гидроксида натрия, которое необходимо для нейтрализации концевых кислот-

ных функций.

Пример 2: синтез гиперразветвленного сополиамида с концевыми кислотными карбоксильными и алкилен-полиоксидными группами путем сополиконденсации в расплавленной фазе 5-аминоизофталевой кислоты (молекула, образующая разветвления типа $A-R-B_2$, где $A = NH_2$ и $B_2 = COOH$), ϵ -капролактама (вставка типа $A'-R'-B'$, где $A' = NH_2$ и $B' = COOH$) и Jeffamine M 1000 (сополимер оксиэтилена и оксипропиленамина, молекула, прерывающая цепь типа R^2-A'' , где $A'' = NH_2$).

Использованная установка и последовательность операций в значительной степени идентичны описанным в примере 1.

В автоклав последовательно загружают 2470,6 г (2,1 моль) Jeffamine M 1000, 543,45 г (3 моль) 5-аминоизофталевой кислоты, 339,5 г (3 моль) ϵ -капролактама и 0,53 г 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты. Реактор продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

В отличие от примера 1 скорость перемешивания доводят до 100 об/мин, а конечную температуру до 260°C. Полимер выгружают через донный клапан после охлаждения до 120°C.

Полученный полимер растворим в воде.

Пример 3: синтез гиперразветвленного сополиамида с аминными группами путем сополиконденсации в расплавленной фазе Jeffamine® T403 (молекула «сердцевины» типа $R^1-B''_3$, где $B'' = NH_2$), 3,5-диаминобензойной кислоты (молекула, образующая раз-

ветвления типа A-R-B₂, где A = COOH и B = NH₂) и ε-капролактама (вставка типа A'-R'-B', где B' = NH₂ и A' = COOH)

Реакцию проводят при атмосферном давлении и легкой продувке азотом в 1-л автоклаве, обычно используемом для синтеза в расплавленной фазе полиэфиров и полиамидов.

Мономеры загружают полностью в начале опыта. В реактор последовательно вводят 322,5 г (2,12 моль) 3,5-диаминобензойной кислоты, 239,9 г (2,12 моль) ε-капролактама, 37,3 (0,085 моль) Jeffamine® Т 403, 4 г 5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенилсульфида (Ultranox® 236) и 1,1 мл 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты. Реактор продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

Реакционную массу постепенно в течение 100 мин нагревают от 20 до 200°C, затем в течение 60 мин от 200 до 230°C и далее 180 мин при 230°C. Когда температура массы достигает 100°C, включают перемешивание со скоростью вращения 50 об/мин. Перегонка начинается при температуре массы 215°C. После нагревания в течение 180 мин при 230°C перемешивание останавливают и создают в реакторе повышенное давление азота. После этого постепенно открывают донный вентиль и полимер сливают в заполненное водой ведро из нержавеющей стали.

Пример 4: синтез гиперразветвленного сополиамида с концевыми аминными группами путем сополиконденсации в расплавленной фазе L-лизина (молекула, образующая разветвления типа A-R-B₂,

где $A = \text{COOH}$ и $B = \text{NH}_2$) и ϵ -капролактама (вставка типа $A'-R'-B'$, где $B' = \text{NH}_2$ и $A' = \text{COOH}$)

Использованная установка и последовательность операций в значительной степени идентичны описанным в примере 3.

В автоклав последовательно загружают 337,7 г (2,31 моль) L-лизина, 261,4 г (2,31 моль) ϵ -капролактама, 0,83 г 5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенилсульфида (Ultranox® 236) и 600 мл 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты. Реактор продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

Реакционную массу постепенно в течение 100 мин нагревают от 20 до 120°C, затем в течение 120 мин от 120 до 200°C и, наконец, 60 мин при 200°C. Когда температура массы достигает 80°C, включают перемешивание со скоростью вращения 50 об/мин. Перегонка начинается при температуре массы 160°C. После нагревания в течение 60 мин при 200°C перемешивание останавливают и создают в реакторе повышенное давление азота. После этого постепенно открывают донный клапан и опорожняют реактор.

Пример 5: синтез гиперразветвленного сополиамида со концевыми кислотными карбоксильными группами путем сополиконденсации в расплавленной фазе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (молекула «сердцевины» типа $R^1-B''_3$, где $B'' = \text{COOH}$), 5-аминоизофталевой кислоты (молекула, образующая разветвления типа $A-R-B_2$, где $A = \text{NH}_2$ и $B = \text{COOH}$), ϵ -капролактама и м-аминобензойной кислоты (вставки типа $A'-R'-B'$, где $A' = \text{NH}_2$ и

В' = COOH)

Использованная установка и последовательность операций в значительной степени идентичны описанным в примере 3.

Мономеры загружают полностью в начале опыта. В реактор последовательно вводят 130,4 г (0,72 моль) 5-аминоизофталевой кислоты, 9,2 г (0,044 моль) 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, 163 г (1,44 моль) ϵ -капролактама, 197,5 г (1,44 моль) м-аминобензойной кислоты и 190 мл 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты. Реактор продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

Реакционную массу постепенно в течение 100 мин нагревают от 20 до 200°C, затем в течение 60 мин от 200 до 242°C и, наконец, 10 мин при 242°C. Когда температура массы достигает 90°C, включают перемешивание со скоростью вращения 50 об/мин. Перегонка начинается при температуре массы 208°C. После нагревания в течение 10 мин при 242°C перемешивание останавливают и создают в реакторе повышенное давление азота. После этого постепенно открывают донный клапан и полимер сливают в заполненное водой ведро из нержавеющей стали.

Пример 6: синтез гиперразветвленного сополиамида с концевыми аминными группами и фокальными полиалкиленоксидными функциями путем сополиконденсации в расплавленной фазе Jeffamine® M 1000 (прерывающая цепь молекула типа R²-A'', где A'' = NH₂), 3,5-диаминобензойной кислоты (молекула, образующая разветвления типа A-R-B₂, где A = COOH и B = NH₂) и ϵ -капролактама (вставка

типа $A'-R'-B'$, где $B' = NH_2$ и $A' = COOH$)

Реакцию проводят при атмосферном давлении и легкой продувке азотом в лабораторной системе, состоящей из нижнего 300-мл стеклянного реактора, нагреваемого на бане из сплава Вуда, и верхнего 100-мл реактора с двойной рубашкой, обогреваемой циркулирующим маслом.

В нижний реактор загружают 96,85 г (0,087 моль) Jeffamine® М 1000, 0,13 г 5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенилсульфида (Ultrinox® 236) и 170 мл 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорноватистой кислоты.

В верхний реактор загружают 48,76 г (0,32 моль) 3,5-диаминобензойной кислоты и 54,39 г (0,48 моль) ϵ -капролактама.

Всю систему продувают путем четырех последовательных операций вакуумирования и восстановления атмосферного давления с использованием сухого азота.

Нижний реактор нагревают до 230°C и запускают перемешивание (скорость 150 об/мин). Температуру верхнего реактора доводят до 120°C и запускают перемешивание (скорость 50 об/мин). После этого 3,5-диаминобензойная кислота растворяется в расплавленном ϵ -капролактаме. Образовавшийся раствор стекает под действием силы тяжести в нижний реактор в течение 5 час. Одновременно происходит отгонка продукта. После завершения стекания раствора в нижнем реакторе осуществляют перемешивание в течение 1 час 30 мин. После этого реакционную массу охлаждают и полимер выгружают через отверстие в установке.

Пример 7: синтез гиперразветвленного сополиамида с конце-

выми малеимдными группами путем реакции малеинового ангидрида с гиперразветвленным сополиамидом с концевыми аминогруппами

Реакцию проводят под азотом в трехгорлой колбе с капельной воронкой, холодильником и механическим перемешиванием.

7,84 г малеинового ангидрида растворяют в 40 мл N,N-диметилформамида и вводят в капельную воронку. 10 г описанного в примере 3 гиперразветвленного сополиамида с концевыми аминогруппами растворяют в 90 мл N,N-диметилформамида. Содержимое капельной воронки прибавляют при комнатной температуре в течение 60 мин. После этого реакционную массу перемешивают 4 часа при комнатной температуре, добавляют 24 мл уксусного ангидрида и 2,1 г ацетата натрия и доводят температуру колбы до 90°C. По истечении 30 мин при 90°C реакционная масса застудневает. Нагревание продолжают еще 120 мин, после чего содержимое колбы выливают на толченый лед. Отфильтровывают твердый продукт каштанового цвета, промывают его 5%-ным (по массе) раствором бикарбоната натрия, затем водой и, наконец, метанолом. Конечный продукт сушат при 60°C в вакууме лопастного насоса.

Данные ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием показывают наличие полос, характеризующих амиды, и исчезновение полос аминов, присутствующих первоначально в гиперразветвленном сополиамиде перед его модифицированием.

Пример 8: синтез гиперразветвленного сополиамида с концевыми четвертично-аммониевыми группами и фокальными полиалкиленоксидными группами модифицированием концевых групп гиперразветвленного сополиамида с концевыми аминогруппами и фокальными

полиалкиленоксидными группами

Реакцию проводят под азотом в стеклянном лабораторном реакторе с механическим перемешиванием.

32,39 г 70%-ного (по массе) водного раствора эпоксипропилтриметиламмоний хлорида (QUAB® 151), 30 г описанного в примере 6 гиперразветвленного сополиамида и 20 мл деминерализованной воды загружают в реактор. Смесь перемешивают и нагревают при 70°C в течение 24 час.

После этого реакционную массу разбавляют 30 мл деминерализованной воды, переносят в делительную воронку и 4 раза проводят жидкость-жидкостную экстракцию диэтиловым эфиром (общий объем 50 мл). Водную фазу переливают в круглодонную колбу и упаривают в вакууме на роторном испарителе.

Пример 9: влияние отношения $A-R-B_2/A'-R'-B'$ и природы концевых групп на свойства гиперразветвленных полиамидов

Различные гиперразветвленные полимеры синтезированы по прописям, приведенным в примерах 1 и 3. Во всех случаях мономером $A'-R'-B'$ является ϵ -капролактam.

Температуры стеклования измеряли с помощью дифференциального калориметрического анализа.

Оценку растворимости в выбранном растворителе производили до 10% мас.

Результаты собраны в приведенной ниже таблице 1.

Таблица I

A-R'-B ₂ / A'-R'-B' (моль/моль)	Концевые группы COOH A-R-B ₂ = 5-аминоизофта- левая кислота		Концевые группы NH ₂ A-R-B ₂ = 3,5-диаминобен- зойная кислота	
	Температура застудневания	Раствори- тели	Температура застудневания	Раствори- тели
1/1	183,7°C	ДМАц, НМП 1 н. NaOH	154,9°C	ДМАц, НМП 1 н. HCl
1/2	116°C	ДМАц, НМП 1 н. NaOH	не определено	не опре- делено
1/3	96,5°C	ДМАц, НМП	не определено	не опре- делено
1/4	81,2°C	ДМАц + 5% мас LiCl	82,4°C	ДМАц + 5% мас LiCl

Сокращения: ДМАц = N,N-диметилацетамид, НМП = N-

метилпирролидон

Пример 10: Получение смесей гиперразветвленных сополиамид (A-R-B₂/A'-R'-B' = 1/1) + поли(ε-капролактама) (РА6) + стекловолокно

Гиперразветвленный сополиамид примера 1 (обозначаемый ГРПА®) грубо размалывают и примешивают в определенных соотношениях к гранулам поли(ε-капролактама) (РА6). Композиции, содержащие 50% мас. стекловолокна и матрицу РА6, к которой добавляют изменяемые количества гиперразветвленного сополиамида, готовят смешиванием в расплавленном состоянии при температуре 250°C на двухшнековом экструдере.

Свойства композиций сведены в приведенной ниже таблице II

Таблица II

Матрица	Ударное испытание с вырубкой (кДж/м ²)	Модуль Юнга (Н/мм ²)	Усилие разрыва (Н/мм ²)	MFI (1) 275°C, 325 г (г/10мин)	Спиральный тест (2) (см)
РА 6	18,8	14335	217,2	1,3	26,5
РА 6/ ГРПА® 95/5 (по мас- се)	16,1	13361	221,5	2,2	41
РА 6/ ГРПА® 90/10 (по мас- се)	14,8	14624	240,4	5,7	39
РА 6/ ГРПА® 80/20 (по мас- се)	15,2	Не опре- делено	Не опре- делено	13,6	62,3

(1) индекс текучести (MFI) определен согласно стандарту ASTM D 1238

(2) Этот тест состоит в продавливании композиции в спиральную форму с толщиной 1 мм и шириной 40 мм с помощью пресса BATTENFELD (180 т) при температуре 270°C, температуре формы 80°C и давлении впрыскивания 80 кг/см². Продолжительность продавливания 1,5 сек. Результат выражается в длине формы, равномерно заполненной композицией.

Приведенные результаты ясно показывают, что у композиций, к которым добавлен гиперразветвленный сополиамид ГРПА®, индекс текучести в расплавленном состоянии значительно повышен без видимого ухудшения механических свойств.

Пример 11: получение смесей гиперразветвленный сополиамид + поли(ε-капролактан) (РА6) путем изменения в сверхразветвленном сополиамиде соотношения A-R-B₂/A'-R'-B'

Условия смешения идентичны условиям смешения в примере 10. В композициях отсутствует стекловолокно.

Рассматриваемые здесь гиперразветвленные сополиамиды различаются по соотношениям в них $A-R-B_2/A'-R'-B'$. Их все получают из 5-аминоизофталевой кислоты, 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и ϵ -капролактама по прописи, аналогичной приведенной в примере 1.

Вязкость в расплавленном состоянии измеряют с помощью капиллярного реометра GOTTFERT 2002: движущийся с изменяемой скоростью поршень проталкивает расплавленный при температуре 260°C продукт через капилляр длиной $L = 30$ мм и радиусом $R = 1$ мм. Соответствующий дебит продукта обозначают Q . Измеряют давление P на входе капилляра. Для расчета кажущейся вязкости используют следующие отношения:

кажущаяся нагрузка на стенку : $\tau_a = R \cdot P / 2L$

кажущийся градиент сдвига у стенки : $\gamma_a = 4Q / \pi^3$

кажущаяся вязкость у стенки : $\eta_a = \tau_a / \gamma_a$

Перед измерением образцы сушат 16 час при 110°C в вакууме (0,1 мбар). Время расплавления полимера перед измерением составляет 5 мин. Измерение производят в атмосфере аргона.

Результаты измерений капиллярной реометрии на градиент сдвига 50 c^{-1} сведены в приведенной ниже таблице III:

Таблица III

Композиция	Кажущаяся вязкость при 50 c^{-1} (в Па.с)
РА 6	290
РА 6/ГРПА ($A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/1$) 90/10 (по массе)	97
РА 6/ГРПА ($A-R-B_2/A'-R'-B' =$	409

1/4) 90/10 (по массе)

Эти результаты ясно показывают, что гиперразветвленный сополиамид может оказывать на композицию рео-разжижающий или, наоборот, реовискозиметрический эффекты в зависимости от соотношения $A-R-B_2/A'-R'-B'$.

Пример 12: изучение термомеханического поведения смесей гиперразветвленного сополиамида + РА6

Композиции примера 11 прессуют в прямоугольные бруски. Эти образцы сушат перед исследованиями 16 час при 110°C в вакууме (0,1 мбар). Исследование термомеханического поведения материалов проводят на приборе RHEOMETRICS RMS 800 в прямоугольном торсионе в интервале температур от -100 до $+200^{\circ}\text{C}$.

Результаты сведены в приведенной ниже таблице IV.

Таблица IV

Композиция	Модуль упругости при 23°C (МПа)	Температура стеклования ($^{\circ}\text{C}$)
РА6	1004	69,1
РА 6/ГРПА ($A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/1$) 90/10 (по массе)	1038	87,1
РА 6/ГРПА ($A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/4$) 90/10 (по массе)	1004	73,4

Результаты показывают, что добавление гиперразветвленного сополиамида четко повышает температуру стеклования матрицы РА6.

Пример 13: влияние введения гиперразветвленного сополиамида на кристаллизацию РА6

Смеси, аналогичные смесям примера 11, но содержащие 5% мас гиперразветвленного сополиамида, исследованы с помощью дифференциального калориметрического анализа на приборе PERKIN

ELMER DSC PYRIS 1. Пропись анализа приведена ниже:

- стадия 1: нагрев от 30 до 310°C со скоростью 10°C/мин,
- стадия 2: нагревание в течение 5 мин при 310°C,
- стадия 3: извлечение образца из печи калориметра и немедленное погружение в жидкий азот,
- стадия 4: установление в печи температуры 30°C,
- стадия 5: повторное помещение капсулы в печь и подъем температуры от 30 до 310°C со скоростью 10°C/мин.

Различные параметры, измеренные на стадии 5, представлены в приведенной ниже таблице V, а сравнительные термограммы, зарегистрированные между 50 до 300°C представлены на фиг.1.

Таблица V

Композиция	Температура кристаллизации (°C)	энтальпия кристаллизации (Дж/г)	Температура плавления (°C)	энтальпия плавления (Дж/г)
РА 6	66,2	-7,5	221,8	68,2
РА 6/ГРПА (А-R-B2/A' - R' - B' = 1/1) 95/5 (по массе)	74,5	-28,9	218,0	61,1
РА 6/ГРПА (А-R-B2/A' - R' - B' = 1/4) 95/5 (по массе)	70,3	-28,5	219,3	61,1

Контрольный образец РА6 характеризуется очень узким пиком кристаллизации при подъеме температуры. Он успевает почти полностью закристаллизоваться, несмотря на быстрое охлаждение в жидком азоте. Напротив, оба продукта, содержащих гиперразветвленный сополиамид, характеризуются широким пиком кристаллизации, который представляет по площади половину пика плавления. Следовательно, степень их кристалличности после погружения значительно меньше по сравнению со степенью

значительно меньше по сравнению со степенью кристалличности контрольного образца.

Эти результаты показывают, что гиперразветвленный сополиамид действует как агент, задерживающий кристаллизацию матрицы РА6. Гиперразветвленная добавка позволяет, таким образом, получить слабо закристаллизованную матрицу РА6, кристалличность которой может быть регенерирована при нагреве. Уменьшение кристалличности выражается в большей прозрачности литых деталей или нитей, экструдированных из композиций, содержащих гиперразветвленный сополиамид.

Пример 14: поверхностная сегрегация гиперразветвленных сополиамидов в смесях гиперразветвленный сополиамид + поли(ε-капролактан) (РА6)

Композицию примера 11, содержащую 10% мас гиперразветвленного сополиамида, полученного в примере 1, и 90% мас РА6 прессуют в гантелеобразные образцы. Поперечные срезы этих образцов с толщиной, равной приблизительно 10 мкм, выполняют с помощью микротомы и наблюдают в оптическом микроскопе при УФ-возбуждении, используя фильтр, задерживающий излучение в синей области. Устанавливают, что вся площадь поперечного сечения образца флуоресцирует, причем более интенсивно у края, на глубину приблизительно 25 мкм.

Это наблюдение указывает на то, что концентрация гиперразветвленного полимера на поверхности образца выше, чем в его сердцевине. Таким образом, в условиях формования гиперразветвленная добавка, первоначально гомогенно перемешанная с матри-

цей РА, обладает тенденцией к миграции на поверхность образца.

Пример 15: изготовление и оценка нитей из композиций полимеров, содержащих полиамидную матрицу (РА6) и ГРПА по изобретению в качестве добавки

15.А. Используемые композиции

(i) Сравнительные испытания 15,1 и 15,2

Испытание	Матрица	Индекс вязкости IV	ГРПА
15.1	РА6	130	Пример 9 с (I)/(II) = 1/1
15.2	РА6	150	Пример 9 с (I)/(II) = 1/1

Матрица РА6 является полимером, поставляемым в продажу фирмой NYLTECH под названием SNIAMID 130CP®.

(ii) Испытания 15,3-15,6 с композициями, содержащими 95 или 98 % мас матрицы РА6, у которой $I'_{IV} = 150$, поставляемой фирмой NYLTECH под названием SNIAMID 150CP® и 5 или 2 % мас ГРПА примера 9 с (I)/(II) = 1/1.

Испытание	[ГРПА] (%)	Концевая группа	(I)/(II)
15.3	2	COOH	1/1
15.4	2	NH ₂	1/1
15.5	5	COOH	1/1
15.6	5	NH ₂	1/1

15.В. Производство невытянутых нитей из названных композиций

Невытянутые нити были получены низкоскоростным прядением из расплава при воздушном охлаждении. Температура прядения в зоне плавления составляет от 235 до 245°C.

Между сравнительными композициями 15,1, 15,2 и композициями, содержащими ГРПА (15,3-15,6), никакой значительной разницы в поведении во время прядения выявлено не было.

В результате прядения получают бобины с невытянутой монопнитью с диаметром 250 μ m.

нитью с диаметром 250 мкм.

15.С. Производство вытянутых нитей из невытянутых

нитей 15.1-15.6, полученных в 15.В

Нити, полученные в 15.В, после этого однократно вытягивают на специальном вытяжном стенде между двумя валками, причем температуру нити перед вытяжкой регулируют температурой первого валка, в то время как температура второго валка равна 25°C.

Вытягивание может быть осуществлено в широких температурных пределах: от 77 до 155°C.

В приведенной ниже таблице VI представлены рабочие условия, используемые для различных вытягиваемых нитей. Для каждого типа невытянутой нити указана температура T (°C), при которой производится вытяжка, а также используемая степень вытяжки (λ) (отношение скорости второго валка к скорости первого валка):

Таблица VI

невытянутая нить	T (°C)	λ	ссылка
испытание 15.1	77	4.23	8.11
испытание 15.1	"	4.76	8.12
испытание 15.1	103	4.49	8.13
испытание 15.1	"	5.08	8.14
испытание 15.1	116	3.93	8.15
испытание 15.1	"	4.41	8.16
испытание 15.2	131	4.93	8.21
испытание 15.2	143	4.56	8.22
испытание 15.2	"	4.75	8.23
испытание 15.3	77	4.06	8.31
испытание 15.3	"	4.38	8.32
испытание 15.3	116	4.96	8.33
испытание 15.3	143	4.85	8.34
испытание 15.3	"	5.14	8.35
испытание 15.3	155	3.70	8.36
испытание 15.3	"	4.00	8.37
испытание 15.4	77	4.56	8.40
испытание 15.4	"	4.91	8.41
испытание 15.4	116	4.71	8.42
испытание 15.4	"	5.06	8.43

испытание 15.4	145	4.38	8.44
испытание 15.4	"	4.78	8.45
испытание 15.4	"	5.21	8.46
испытание 15.4	155	4.37	8.47
испытание 15.4	"	4.72	8.48
испытание 15.4	"	4.54	8.49
испытание 15.5	117	4.08	8.51
испытание 15.5	"	4.42	8.52
испытание 15.5	"	4.72	8.53
испытание 15.5	143	3.79	8.54
испытание 15.5	"	4.17	8.55
испытание 15.5	"	4.54	8.56
испытание 15.6	117	4.39	8.61
испытание 15.6	"	4.75	8.62
испытание 15.6	"	4.92	8.63
испытание 15.6	143	4.25	8.64
испытание 15.6	"	4.62	8.65
испытание 15.6	"	4.94	8.66

После вытяжки получают мононити с диаметром от 100 до 120 μm в зависимости от используемой степени вытяжки.

Между сравнительными композициями испытаний 15.1, 15.2 (РА6) и композициями настоящего изобретения, содержащими от 2 до 5% гиперразветвленного сополиамида, не отмечается никакой особой разницы в отношении способности к вытягиванию.

В частности, их доступные максимальные степени вытягивания сопоставимы (от 5,2 до 5,9 в зависимости от температуры).

В то же время, к этим разным композициям могут быть приложены сопоставимые степени вытягивания: от 3,7 до 5,2 в зависимости от желаемого конечного значения вытягивания при разрыве.

15.D. Характеристика вытянутых нитей

Вытянутые нити далее охарактеризовывают с точки зрения механических свойств на обычной разрывной машине марки ERICHSEN.

Используют следующие условия измерений:

- начальная длина образца между зажимами 50 мм,
- пневматические зажимы,
- скорость перемещения зажимов 50 мм/мин,
- измерения в климатизированной камере при 23°C и 50% относительной влажности с предварительным кондиционированием вытянутых нитей в течение 48 час перед анализом,
- измерение напряжения при разрыве путем деления разрывной силы (Н) на начальное сечение (мм²),
- измерение модуля ломкости при 5%-ном удлинении,
- среднее значение по данным на 6-12 образцах.

Таблица VII (результаты)

тянутая нить	σ_r (МПа)	ε_r (%)	E (ГПа)
15.11	845	16.9	3.877
15.12	761	20.0	3.859
15.13	695	22.5	3.373
15.14	936	19.5	4.267
15.15	578	28.8	2.844
15.16	535	31.8	2.518
15.21	804	20.3	3.752
15.22	607	30.6	2.841
15.23	867	21.7	3.881
15.31	521	33.5	3.021
15.32	592	23.8	3.411
15.33	768	22.1	3.680
15.34	660	24.3	3.478
15.35	733	20.7	3.783
15.36	502	34.2	3.421
15.37	596	26.6	3.838
15.40	612	32.1	3.149
15.41	679	25.9	3.167
15.42	725	30.1	3.685
15.43	800	23.8	3.942
15.44	617	33.7	3.668
15.45	692	27.0	4.015
15.46	872	19.2	4.519
15.47	645	24.7	4.180
15.48	651	26.7	3.897
15.49	820	21.5	4.773
15.51	557	27.6	4.358
15.52	614	24.9	4.568
15.53	740	22.7	5.447

15.54	507	24.6	4.417
15.55	510	33.8	4.029
15.56	660	22.4	5.189
15.61	654	29.1	4.956
15.62	586	26.5	4.488
15.63	808	22.0	5.647
15.64	552	34.2	4.228
15.65	749	23.8	5.562
15.66	907	24.9	6,439

σ_r : напряжение при разрыве

ε_r : удлинение при разрыве

E : модуль

На трех приложенных фигурах 2, 3, 4 приведены также соответствующие данные:

фиг.2: зависимость модуля от напряжения при разрыве $E = f(\sigma_r)$,

фиг.3: зависимость напряжения при разрыве от удлинения при разрыве $(\sigma_r) = f(\varepsilon_r)$,

фиг.4: зависимость модуля от удлинения при разрыве $E = f(\varepsilon_r)$.

Подпись к этим фигурам является следующей:

+ чистый РА6 (испытания 8.11-8.16 и 8.21-8.23)

Δ РА6 с 2% ГРПА-СООН (испытания 8.31-8.37)

◇ РА6 с 2% ГРПА-NH₂ (испытания 8.40-8.49)

□ РА6 с 5% ГРПА-СООН (испытания 8.51-8.56)

◆ РА6 с 5% ГРПА-NH₂ (испытания 8.61-8.66)

ГРПА = гиперразветвленный полиамид с отношением (I)/(II) = 1/1.

Отличительным свойством продуктов, получаемых в рамках настоящего изобретения, является то, что они позволяют дости-

гать компромиссы, отличные от тех, которые достижимы при использовании только одного РА6.

Результаты, представленные кривыми на фиг.2-4, показывают, что продукты, получаемые согласно изобретению, создают компромисс механических свойств, который отличен от компромисса, создаваемого только с помощью одного РА6.

Таким образом, становится ясным, что компромисс между напряжением и удлинением при разрыве может быть сохранен при значительном увеличении значения модуля.

Пример 16: готовят композицию, содержащую 98 вес. частей полиамида 6 и 2 вес. части гиперразветвленного сополиамида (ГРПА) из примера 4, с помощью двухшнекового экструзионного устройства. Композицию формуют в гранулы на выходе из экструдера (РА6 + ГРПА).

Гранулы погружают в красильную ванну со следующими характеристиками:

- краска: полярный синий Rawl 150%
- концентрация: 1%
- соотношение ванны: 1/50
- рН 6.

Температуру ванны повышают до 98°C со скоростью 1°C/мин, после чего ванну выдерживают в течение 30 мин при 98°C. Температуру ванны затем понижают со скоростью 2°C/мин.

Подобный эксперимент осуществляют для полиамида 6, не содержащего гиперразветвленный сополиамид (РА6).

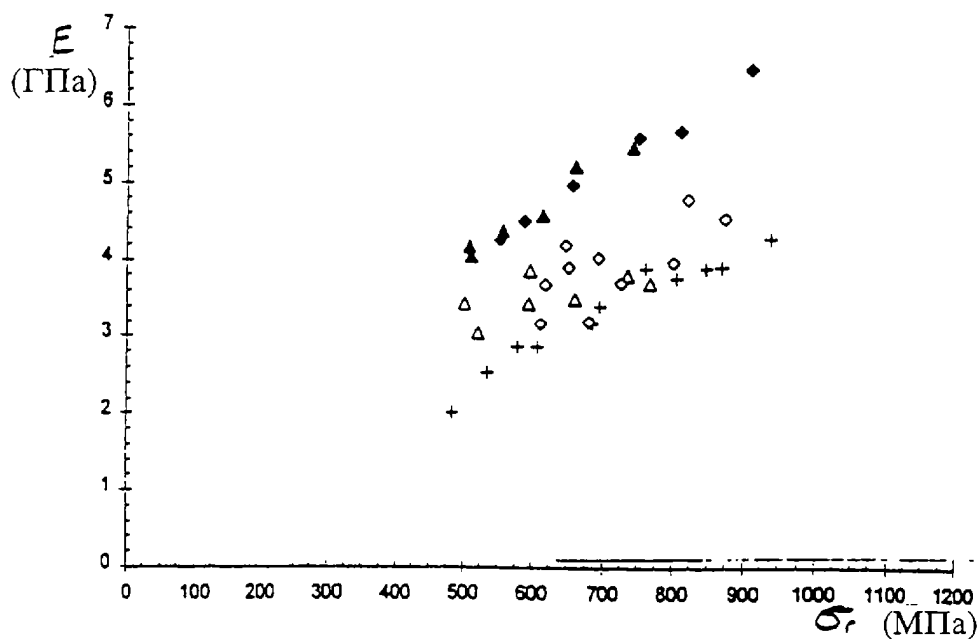
С помощью колориметрического измерения ванны до и после

крашения определяют потери красителя в ванне.

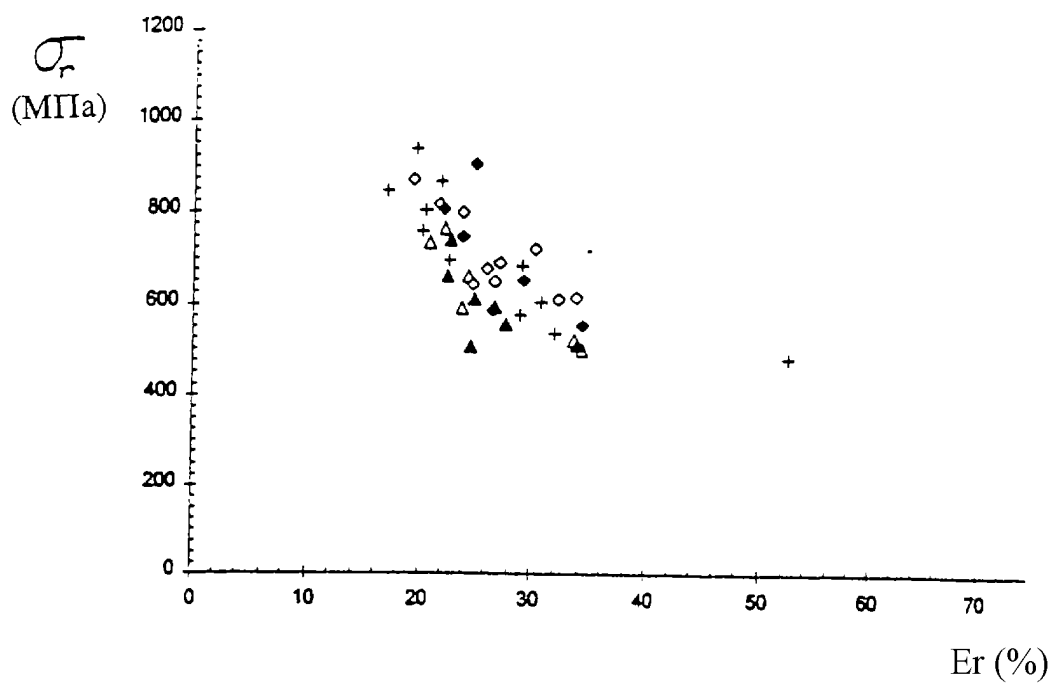
Измеряют также концентрацию концевых аминогрупп в гранулах перед крашением. Результаты представлены в таблице VIII.

Таблица VIII

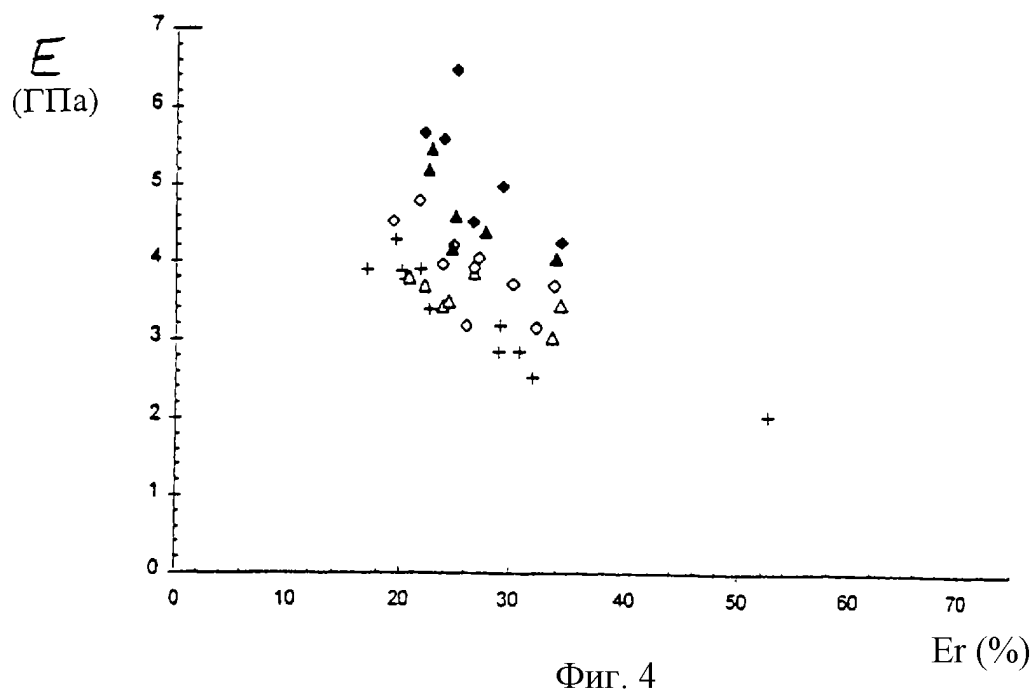
	РА6 + ГРПА	РА6
Концевые аминогруппы	126 мг/кг	42 мг/кг
Потеря красителя	95%	44%



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

RU 2 2 2 3 2 8 7 C 2

RU 2 2 2 3 2 8 7 C 2