



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011153710/04, 28.05.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.05.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.05.2009 JP 2009-129217;
14.09.2009 JP 2009-211831;
14.09.2009 JP 2009-211832;
14.09.2009 JP 2009-211833;
14.09.2009 JP 2009-211840

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2013 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 10.03.2015 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 2003-026797, А, 29.01.2003. JP 2007-092053, А, 12.04.2007. JP 2007-092054, А, 12.04.2007. JP 2004-091595, А, 25.03.2004. JP 06-192416, А, 12.07.1994. JP 2007-031630, А, 08.02.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.12.2011

(86) Заявка РСТ:
JP 2010/059137 (28.05.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/137703 (02.12.2010)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городиский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ОГАВА Сун (JP),
АЮБА Синити (JP),
СУМИНО Такахико (JP),
КУВАХАРА Хисаюки (JP),
ИСИИ Кентаро (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**МИЦУБИСИ ГЭС КЕМИКАЛ
КОМПАНИ, ИНК. (JP)**

(54) ПОЛИАМИДНАЯ СМОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к полиамидной смоле, способу ее получения, к композиции на основе полиамидной смолы, а также к формованному изделию. Полиамидная смола включает звенья диамина, содержащего 90 мол.% или больше звеньев параксиллендиамина, и звенья дикарбоновой кислоты, содержащей 90 мол.% или больше звеньев себадиновой кислоты и/или

звеньев азелаиновой кислоты. Полиамидная смола имеет концентрацию атомов фосфора от 50 до 1000 млн. ч. и величину η_{10} или меньше в испытании на разницу цветов в соответствии с JIS-K-7105. Способ получения полиамидной смолы включает стадию поликонденсации в расплаве диаминового компонента, содержащего 90 моль. % или больше параксиллендиамина и

компонента на основе дикарбоновой кислоты, содержащего 90 мол.% или больше себаценовой кислоты и/или азелаиновой кислоты, в присутствии содержащего атомы фосфора соединения. Композиция, используемая для получения формованного изделия, включает 100 мас.ч. вышеуказанной полиамидной смолы и от 0,01 до 2 мас.ч. зародышеобразующего агента. Изобретение позволяет получить полиамидную

смолу, которая обладает хорошей теплостойкостью, сопротивлением водопоглощению, химической стойкостью, высокими физико-механическими свойствами, при этом образует малое количество геля, характеризуется хорошим цветовым тоном и способностью к формованию. 4 н. и 10 з. п. ф-лы, 6 табл., 22 пр.

R U 2 5 4 4 0 1 3 C 2

R U 2 5 4 4 0 1 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 544 013**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
C08G 69/26 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011153710/04, 28.05.2010**

(24) Effective date for property rights:
28.05.2010

Priority:

(30) Convention priority:
28.05.2009 JP 2009-129217;
14.09.2009 JP 2009-211831;
14.09.2009 JP 2009-211832;
14.09.2009 JP 2009-211833;
14.09.2009 JP 2009-211840

(43) Application published: **10.07.2013** Bull. № 19

(45) Date of publication: **10.03.2015** Bull. № 7

(85) Commencement of national phase: **28.12.2011**

(86) PCT application:
JP 2010/059137 (28.05.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/137703 (02.12.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**OGAVA Sun (JP),
AJuBA Siniti (JP),
SUMINO Takakhiko (JP),
KUVAKhARA Khisajuki (JP),
ISII Kentaro (JP)**

(73) Proprietor(s):

**MITsUBISI GEhS KEMIKAL KOMPANI, INK.
(JP)**

(54) **POLYAMIDE RESIN**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polyamide resin, method of its obtaining, to composition based on polyamide resin, as well as to moulded product. Polyamide resin includes units of diamine, containing 90 mol % or more paraxylenediamine and units of dicarboxylic acid, containing 90 mol % or more units of sebacic acid and/or units of azelaic acid. Polyamide resin has concentration of phosphorus atoms from 50 to 1000 ppm and YI value 10 or lower in colour difference test in accordance with JIS-K-7105. Method of obtaining polyamide resin includes stage of polycondensation in melt of diamine component, containing 90 mol % or more of paraxylenediamine and

component based on dicarboxylic acid, containing 90 mol % or more sebacic acid and/or azelaic acid, in presence of compound, containing phosphorus atoms. Composition, used for obtaining moulded product, includes 100 wt. p. of said polyamide resin and from 0.01 to 2 wt. p. of nucleating agent.

EFFECT: invention makes it possible to obtain polyamide resin, possessing good heat resistance, water absorption resistance, chemical stability, high physical and mechanical properties, and at the same time forms little amount of gel, is characterised by good colour tone and mouldability.

14 cl, 6 tbl, 22 ex

RU 2 544 013 C2

RU 2 544 013 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к полиамидной смоле. В частности, настоящее изобретение относится к полиамидной смоле, содержащей параксидилендиаминовое звено и звено линейной алифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 6 до 18 атомов углерода, в качестве основных компонентов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Кристаллическая алифатическая полиамидная смола, обычно такая как нейлон 6 или нейлон 66, широко используется в области применения волокон, таких как одежда, а также в автомобильных деталях, деталях механизмов, электротехнических/электронных деталях и других, в качестве инженерных пластиков из-за их отличных характеристик жесткости, химической стойкости, электрических характеристик и других, и легкости из формования из расплава. Однако из-за низкой теплостойкости, недостаточной стабильности размеров, вызванной влиянием поглощения воды на них, и их недостаточной механической прочности, недостатком смолы является то, что диапазон ее применения в данных областях ограничен. В наши дни, в частности, применение для деталей автомобилей как передовой технологии замены металлов и технологии наружного крепления, связанной с областями использования электротехнических/электронных деталей, вместе со стремительно развивающимися полупроводниковыми технологиями, диктует необходимость обеспечения высоких эксплуатационных характеристик, и в связи с этим использование традиционных алифатических полиамидных смол часто оказывается затруднительным. Желательными являются полиамидные смолы с отличной термостойкостью, стабильностью размеров и физико-механическими свойствами.

Из них ароматический полиамид, полученный из метаксидилендиамина и адипиновой кислоты (далее в настоящем документе называемый нейлон MDX6), характеризуется высокой прочностью, высоким модулем упругости и низким водопоглощением по сравнению с другими традиционными алифатическими полиамидными смолами, и используется для автомобильных деталей и электротехнических/электронных деталей, в которых желательно заменить металлы, а также снизить массу вместе с уменьшением размера.

Скорость кристаллизации нейлона MDX6 является низкой по сравнению со скоростью кристаллизации нейлона 6 и нейлона 66. Соответственно, нейлон MDX6 трудно кристаллизуется в пресс-форме в ходе его инъекционного формования, и, следовательно, является проблематичным получение из него тонкостенных формованных деталей, а формованные изделия зачастую могут скручиваться. По этим причинам для использования нейлона MDX6 в качестве материала для формования его формуемость должна быть улучшена путем добавления в него нейлона 66, имеющего высокую скорость кристаллизации, или молотого талька для увеличения скорости его кристаллизации, или поднятия температуры формования. Например, патентный документ 1 раскрывает композицию полиамидной смолы, включающую нейлон MDX6, нейлон 66 и стекловолокно.

Однако введение нейлона 66 увеличивает физическое изменение в водопоглощающих средах по сравнению с чистым нейлоном MDX6, а введение молотого талька снижает механическую прочность и поэтому вводимое количество его ограничено.

Патентный документ 2 раскрывает полиамидную смолу, которая включает, с целью создания жесткой молекулярной структуры в полиамидной молекулярной цепи и, соответственно, увеличения кристалличности смолы, диамин, включающий от 15 до 65 мол.% параксидилендиамина и от 85 до 35 мол.% метаксидилендиамина и

дикарбоновую кислоту, включающую от 45 до 80 мол.% алифатической дикарбоновой кислоты и от 20 до 55 мол.% ароматической карбоновой кислоты, такой как терефталевая кислота и тому подобные, в качестве главных компонентов.

Полиамид, содержащий метаксилиленовую группу или параксилиленовую группу, может часто образовывать радикал в своей бензилметиленовой группе, и поэтому его теплостойкость является низкой по сравнению с последней у нейлона 6 или подобных полиамидов. Соответственно, к настоящему моменту было дано множество предложений, относящихся к улучшению теплостойкости при получении полимера или в ходе процесса экструзивного формования.

Например, для получения полиамида, имеющего низкое гелеобразование в ходе процесса получения первого, важно снизить насколько возможно тепловую предысторию в процессе получения полиамида и ускорить поликонденсацию таким образом, чтобы быстро достичь требуемой молекулярной массы. Для способа снижения тепловой предыстории в процессе получения полиамида эффективно добавлять в систему поликонденсации соединение, обладающее каталитическим действием, для быстрого ускорения реакции амидирования.

В качестве соединения, обладающего каталитическим эффектом при амидировании, широко известны соединения, содержащие атомы фосфора. Метод введения соединения, содержащего атомы фосфора, и соединения щелочного металла при поликонденсации полиамида был предложен ранее (например, смотри патентный документ 3). Соединение, содержащее атомы фосфора, не только ускоряет амидирование полиамида, но также действует как антиоксидант с предотвращением окрашивания полиамида благодаря присутствию кислорода в системе поликонденсации, и поэтому когда выбрано подходящее для добавления количество соединения, возможно получить полиамид, имеющий мало геля и отличный оттенок по цвету.

СПИСОК ЦИТИРОВАНИЙ

ПАТЕНТНАЯ ЛИТЕРАТУРА

[Патентный документ 1] JP-B-54-32458

[Патентный документ 2] Патент Японии № 3456501

[Патентный документ 3] JP-A-49-45960

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА

Однако в случае полиамида, который содержит в качестве основных своих компонентов параксилиленовые звенья и звенья линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, даже при добавлении гипофосфита натрия, который традиционно используют в качестве соединения, содержащего атомы фосфора, на стадии поликонденсации, амидирование не может быть ускорено, и поэтому возникают некоторые проблемы, связанные с тем, что требуется длительная реакция для получения полиамида с высокой молекулярной массой, и поэтому возникает гелеобразование, а добавленное соединение не может быть эффективным как антиоксидант и предотвращать окрашивания полиамида.

Проблема, которую требуется решить настоящим изобретением, заключается в получении полиамидной смолы, включающей в качестве основных своих компонентов параксилилендиамин и линейную алифатическую дикарбоновую кислоту, имеющую от 6 до 18 атомов углерода, и имеющей низкое содержание геля и отличный цветовой тон.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Настоящее изобретение относится к следующим пунктам с [1] по [4]

[1]. Полиамидная смола, включающая звено диамина, содержащее 70 мол.% или более параксилондиаминовых звеньев, и звено дикарбоновой кислоты, содержащее 70 мол.% или более звеньев линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода,

5 которая имеет концентрацию атомов фосфора от 50 до 1000 млн.ч. и величину YI 10 или менее в тесте на разницу цвета в соответствии с JIS-K-7105.

[2] Композиция полиамидной смолы, включающая 100 мас.ч. полиамидной смолы по пункту [1] и от 0,01 до 2 мас.ч. зародышеобразующего агента.

[3] Способ получения полиамидной смолы по пункту [1], включающий стадию
10 поликонденсации в расплаве диаминового компонента, содержащего 70 мол.% или более параксилондиамина, и компонента дикарбоновой кислоты, содержащего 70 мол.% или более линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, в присутствии содержащего атомы фосфора соединения (А),

15 где содержащее атомы фосфора соединение (А) является, по меньшей мере, одним, выбранным из группы, состоящей из гипофосфитов щелочноземельных металлов, фосфитов щелочных металлов, фосфитов щелочноземельных металлов, фосфатов щелочных металлов, фосфатов щелочноземельных металлов, пиррофосфатов щелочных металлов, пиррофосфатов щелочноземельных металлов, метафосфатов щелочных металлов и метафосфатов щелочноземельных металлов.

20 [4] Формованное изделие, содержащее полиамидную смолу по п. [1] или композицию полиамидной смолы по п. [2].

ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ОТ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Полиамидная смола согласно настоящему изобретению содержит мало геля и имеет
хороший цветовой тон. Помимо этого, полиамидная смола по настоящему изобретению
25 обладает различными отличными физико-механическими свойствами, такими как
теплостойкость, механические свойства (механическая прочность, жесткость,
ударопрочность), химическая стойкость, низкое водопоглощение, формуемость, низкая
масса, и может быть формована в виде пленок, листов, труб или волокон. Таким
образом, полиамидная смола по настоящему изобретению благоприятным образом
30 используется в различных промышленных, инженерных и бытовых товарах. Более
конкретно, полиамидная смола особенно предпочтительно используется для различных
электронных деталей и деталей поверхностного крепления, для которых требуется
высокая теплостойкость и низкое водопоглощение, малоразмерных тонкостенных
формованных изделий, для которых требуется высокая скорость кристаллизации,
35 высокая достигаемая степень кристаллизации и низкое водопоглощение, автомобильных
деталей, таких как отражатели автомобильных фар, смежных деталей двигателя и тому
подобных, от которых требуется теплостойкость и жесткость. Помимо того,
полиамидная смола по настоящему изобретению обладает также отличными свойствами
скольжения и поэтому ее предпочтительно использовать для различных элементов
40 скольжения, таких как направляющие, сцепления, втулки, спейсеры, роллеры,
эксцентрики. Кроме того, смола также обладает отличными характеристиками при
предварительной обработке, а зависимость вязкости от температуры при формовании
смолы низкая, и, следовательно, смола является предпочтительной в случаях формования
с раздувом.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Полиамидная смола

Полиамидная смола согласно настоящему изобретению включает звено диамина,
содержащее 70 мол.% или более параксилондиаминовых звеньев, и звено дикарбоновой

кислоты, содержащее 70 мол.% или более звеньев линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода. В данном случае, звено диамина означает составляющее звено, полученное из начального компонента диамина, а звено дикарбоновой кислоты означает составляющее звено, полученное из начального компонента дикарбоновой кислоты.

Количество параксиллендиаминовых звеньев в диаминовом звене составляет предпочтительно 80 мол.% или более, более предпочтительно 90 мол.% или более, наиболее предпочтительно 100 мол.%. Количество звеньев линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, в звене дикарбоновой кислоты составляет предпочтительно 80 мол.% или более, более предпочтительно 90 мол.% или более, наиболее предпочтительно 100 мол.%.

Полиамидная смола по настоящему изобретению может быть получена поликонденсацией диаминового компонента, содержащего 70 мол.% или более параксиллендиамина и компонента дикарбоновой кислоты, содержащего 70 мол.% или более линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, в присутствии конкретного соединения, содержащего атомы фосфора.

Начальный диаминовый компонент полиамидной смолы по настоящему изобретению содержит параксиллендиамин в количестве 70 мол.% или более, предпочтительно 80 мол.% или более, более предпочтительно 90 мол.% или более, наиболее предпочтительно 100 мол.%. Когда количество параксиллендиамина в диаминовом компоненте составляет 70 мол.% или более, тогда получаемая полиамидная смола может иметь высокую температуру плавления и высокую степень кристаллизации, и поэтому полученная полиамидная смола может быть благоприятным образом использована в различных областях применениях как полиамидная смола с отличными характеристиками предварительной обработки, термостойкостью, химической стойкостью и тому подобными, и как имеющая низкое водопоглощение. В случае, когда концентрация параксиллендиамина в начальном диаминовом компоненте составляет менее 70 мол.%, термостойкость и химическая стойкость смолы снижается, а ее водопоглощение увеличивается.

Примеры других исходных диаминовых компонентов, отличных от параксиллендиамина, включают алифатические диамины, такие как 1,4-бутандиамин, 1,6-гександиамин, 1,8-октандиамин, 1,10-декандиамин, 1,12-додекандиамин, 2-метил-1,5-пентандиамин, 2,2,4-триметил-1,6-гександиамин, 2,4,4-триметил-1,6-гександиамин, 2-метил-1,8-октандиамин, 5-метил-1,9-нонандиамин; алициклические диамины, такие как 1,3-бис(аминометил)циклогексан, 1-4-бис(аминометил)циклогексан, циклогександиамин, метилциклогександиамин, изофорондиамин и их смеси, которыми, тем не менее, настоящее изобретение не ограничено.

Исходный компонент дикарбоновой кислоты полиамидной смолы по настоящему изобретению содержит линейную алифатическую дикарбоновую кислоту, имеющую от 6 до 18 атомов углерода, в количестве 70 мол.% или более, предпочтительно 80 мол.% или более предпочтительно 90 мол.% или более, особенно предпочтительно 100 мол.%. Когда количество линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, составляет 70 мол.% или более, тогда полученная полиамидная смола может обладать текучестью при ее переработке из расплава и может иметь высокую кристалличность и низкое водопоглощение, и поэтому полученная полиамидная смола может быть благоприятным образом использована в различных областях применениях, как полиамидная смола, обладающая отличной термостойкостью, химической стойкостью, формуемостью и стабильностью размеров. В случае, если

концентрация линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, в исходном компоненте дикарбоновой кислоты составляет менее 70 мол.%, теплостойкость, химическая стойкость и формуемость смолы снижается.

5 Примеры линейных алифатических дикарбоновых кислот, имеющих от 6 до 18 атомов углерода, включают адипиновую кислоту, пимелиновую кислоту, субериновую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, ундекановую дикислоту, додекановую дикислоту, тетрадекановую дикислоту, пентадекановую дикислоту, гексадекановую дикислоту и тому подобные. Из них предпочтительной является, по меньшей мере, одна, выбранная из группы, состоящей из адипиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, ундекановой дикислоты и додекановой дикислоты; более предпочтительной является себациновая кислота и/или азелаиновая кислота. Алифатическая дикарбоновая кислота, имеющая 5 или менее атомов углерода, имеет низкую температуру плавления и высокую температуру кипения, и может поэтому отгоняться из реакционной системы в ходе реакции поликонденсации и таким образом нарушить реакционное молярное отношение диамина и дикарбоновой кислоты, а физико-механические свойства и теплостойкость полученного полиамида могут поэтому ухудшиться. Алифатическая дикарбоновая кислота, имеющая 19 или более атомов углерода, значительно снижает температуру плавления полиамидной смолы, и смола больше не может обладать теплостойкостью.

20 Примеры других исходных дикарбоновых кислот, отличных от линейных алифатических дикарбоновых кислот, имеющие от 6 до 18 атомов углерода, включают малоновую кислоту, янтарную кислоту, 2-метиладипиновую кислоту, триметиладипиновую кислоту, 2,2-диметилглутаровую кислоту, 2,4-диметилглутаровую кислоту, 3,3-диметилглутаровую кислоту, 3,3-диэтилянтарную кислоту, 1,3-циклопентандикарбоновую кислоту, 1,3-циклогександикарбоновую кислоту, 1,4-циклогександикарбоновую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту, 1,5-нафталиндикарбоновую кислоту, 1,4-нафталиндикарбоновую кислоту, 2,7-нафталиндикарбоновую кислоту и их смеси, которыми, однако, настоящее изобретение не может быть ограничено.

30 Помимо вышеупомянутого диаминового компонента и компонента дикарбоновой кислоты, могут быть также использованы как компоненты сополимеризации с получением полиамидной смолы лактамы, такие как ϵ -капролактамы, лауролактамы; алифатические аминокислоты, такие как аминокaproновая кислота, аминокундекановая кислота, в интервале, не снижающем преимущества настоящего изобретения.

В качестве агента регулирования молекулярной массы при поликонденсации с получением полиамидной смолы по настоящему изобретению может быть использовано небольшое количество монофункционального соединения, обладающего реакционной способностью к концевым аминогруппам или карбоксильным группам полиамида.

40 Примеры подходящих для использования соединений включают алифатические монокарбоновые кислоты, такие как уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, валериановая кислота, капроновая кислота, лауриновая кислота, тридециловая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, триметилуксусная кислота; ароматические монокарбоновые кислоты, такие как бензойная кислота, толуиловая кислота, нафталинкарбоновая кислота; алифатические моноамины, такие как бутиламин, амиламин, изоамиламин, гексиламин, гептиламин, октиламин; ароматические моноамины, такие как бензиламин, метилбензиламин; и их смеси, которыми, однако, настоящее изобретение не может ограничиваться.

В случае если агент регулирования молекулярной массы используется при поликонденсации с получением полиамидной смолы по настоящему изобретению, то предпочтительное используемое количество его может меняться в зависимости от реакционной активности и температуры кипения агента регулирования молекулярной массы, условий реакции и тому подобных, но, в общем, от 0,1 до 10% по массе от общей массы исходного диаминового компонента и компонента дикарбоновой кислоты.

Когда добавляют содержащее атомы фосфора соединение в систему поликонденсации с получением полиамида, соединение действует как катализатор реакции поликонденсации и предотвращает окрашивание из-за кислорода, присутствующего в системе поликонденсации. В настоящем изобретении в процессе получения полиамида, который включает в качестве главных компонентов параксилондиаминовое звено и звено линейной алифатической дикарбоновой кислоты, имеющей от 6 до 18 атомов углерода, поликонденсация протекала в присутствии некоторых соединений, содержащих атомы фосфора, с получением таким образом полиамида, свободного от геля и имеющего хороший внешний вид.

Содержащее атомы фосфора соединение (А), которое добавляют в систему поликонденсации для полиамида по настоящему изобретению, является предпочтительно таким, что температура, при которой происходит реакция разложения, за исключением конденсации с дегидрированием, составляет (температура плавления композиции на основе смолы - 20°C) или более, более предпочтительно (температура плавления композиции на основе смолы - 10°C) или более, особенно предпочтительно температуру плавления или более композиции на основе смолы. Когда добавляют соединение, содержащее атомы фосфора, так, что температура, при которой происходит реакция разложения, составляет (температура плавления композиции на основе смолы - 20°C) или более, тогда соединение может подходящим образом обеспечить каталитический эффект первого в реакции поликонденсации и может подходящим образом обеспечить эффект первого как антиоксиданта для предотвращения окрашивания полиамида из-за кислорода, присутствующего в системе поликонденсации.

Содержащее атомы фосфора соединение (А) включает гипофосфиты щелочноземельных металлов, фосфиты щелочных металлов, фосфиты щелочноземельных металлов, фосфаты щелочных металлов, фосфаты щелочноземельных металлов, пирофосфаты щелочных металлов, пирофосфаты щелочноземельных металлов, метафосфаты щелочных металлов и метафосфаты щелочноземельных металлов.

В частности, можно назвать гипофосфит калия, гипофосфит магния, фосфит натрия, гидрофосфит натрия, фосфит калия, гидрофосфит калия, фосфит лития, гидрофосфит лития, фосфит магния, гидрофосфит магния, фосфит кальция, гидрофосфит кальция, фосфат натрия, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат натрия, фосфат калия, гидрофосфат калия, дигидрофосфат калия, фосфат магния, гидрофосфат магния, дигидрофосфат магния, фосфат кальция, гидрофосфат кальция, дигидрофосфат кальция, фосфат лития, гидрофосфат лития, дигидрофосфат лития, пирофосфат натрия, пирофосфат калия, пирофосфат магния, пирофосфат кальция, пирофосфат лития, метафосфат натрия, метафосфат калия, метафосфат магния, метафосфат кальция, метафосфат лития и их смеси. Из них, предпочтительными являются гипофосфит кальция, гипофосфит магния, фосфит кальция, гидрофосфат кальция, дигидрофосфат кальция; более предпочтителен гипофосфит кальция. Соединением, содержащим атомы фосфора (А), может быть кристаллогидрат.

Количество содержащего атомы фосфора соединения (А), которое добавляют в

систему поликонденсации для полиамидной смолы по настоящему изобретению, таково, что концентрация атомов фосфора в композиции полиамидной смолы может быть от 50 до 1000 млн.ч., предпочтительно от 50 до 400 млн.ч., более предпочтительно от 60 до 350 млн.ч., особенно предпочтительно от 70 до 300 млн.ч. Когда концентрация атомов фосфора в композиции смолы составляет менее 50 млн.ч., соединение может не до конца показывать свое действие как антиоксиданта, а композиция полиамидной смолы может в результате этого окрашиваться. В случае когда концентрация атомов фосфора в композиции смолы составляет более 1000 млн.ч., гелеобразование композиции на основе полиамидной смолы может ускоряться, а примеси, обусловленные содержащим атомы фосфора соединением (А), могут оставаться в формованных изделиях, и внешний вид формованных изделий может в результате ухудшиться.

Предпочтительно агент (В) регулирования скорости полимеризации добавляют в систему поликонденсации для полиамидной смолы по настоящему изобретению вместе с содержащим атомы фосфора соединением (А). Для предотвращения окрашивания полиамида при поликонденсации в систему должно быть добавлено достаточное количество содержащего атомы фосфора соединения (А), которое, однако, может вызвать гелеобразование полиамида; и поэтому для контроля скорости реакции амидирования в реакционную систему предпочтительно добавляют агент (В) регулирования скорости полимеризации.

Агент (В) регулирования скорости полимеризации включает гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, ацетаты щелочных металлов и ацетаты щелочноземельных металлов, а предпочтительными являются гидроксиды щелочных металлов и ацетаты щелочных металлов. В качестве агента (В) регулирования скорости полимеризации, который можно использовать в настоящем изобретении, можно назвать гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид рубидия, гидроксид цезия, гидроксид магния, гидроксид кальция, гидроксид стронция, гидроксид бария, ацетат лития, ацетат натрия, ацетат калия, ацетат рубидия, ацетат цезия, ацетат магния, ацетат кальция, ацетат стронция, ацетат бария и их смеси. Из них предпочтительными являются гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид магния, гидроксид кальция, ацетат натрия, ацетат калия, более предпочтительными являются гидроксид натрия, ацетат натрия, ацетат калия.

В случае когда агент (В) регулирования скорости полимеризации добавляют в систему поликонденсации, молярное отношение агента (В) регулирования скорости полимеризации к содержащему атомы фосфора соединению (А) ($=$ [молярное количество агента (В) регулирования скорости полимеризации]/[молярное количество атомов фосфора содержащего атомы фосфора соединения (А)])(далее в настоящем документе называемое как отношение (В)/(А)) предпочтительно регулируют таким образом, чтобы оно составляло от 0,3 до 1,0, более предпочтительно от 0,4 до 0,95, особенно предпочтительно от 0,5 до 0,9, с точки зрения баланса ускорения и замедления амидирования.

Для полимеризации с получением полиамидной смолы по настоящему изобретению в настоящем изобретении может быть использован любой из методов (а) поликонденсации в расплавленном состоянии, (b) поликонденсации в расплавленном состоянии с получением низкомолекулярного полиамида и последующей твердофазной полимеризацией путем его тепловой обработки в твердофазном состоянии, (с) поликонденсации в расплавленном состоянии с получением низкомолекулярного полиамида с последующей экструзионной полимеризацией и увеличением молекулярной массы полиамида в результате его присоединительной полимеризации в расплавленном

состоянии с использованием месильного экструдера, и тому подобные.

Метод поликонденсации в расплавленном состоянии конкретно не определен. Например, можно назвать метод поликонденсации путем нагрева под давлением водного раствора нейлоновой соли диаминового компонента и компонента дикарбоновой кислоты для их поликонденсации в расплавленном состоянии с удалением воды и сконденсировавшейся воды; и метод поликонденсации, включающий добавление компонента диамина прямо в дикарбоновую кислоту в расплавленном состоянии с последующей поликонденсацией их при нормальном давлении или в атмосфере водяного пара высокого давления. В случае, когда диамин прямо добавляют в дикарбоновую кислоту в расплавленном состоянии для полимеризации, диаминовый компонент может непрерывно вводиться в расплавленную фазу дикарбоновой кислоты с целью удержания реакционной системы в однородном жидком состоянии, а поликонденсация может протекать при контроле температуры реакции таким образом, что она не будет ниже температуры плавления образовавшегося олигоамида и полиамида. При получении продуктов согласно обоим вышеупомянутым методам поликонденсации, для промывки внутренних частей аппарата при смене различных получаемых продуктов могут использоваться триэтиленгликоль, этиленгликоль, метаксилилендиамин и тому подобные.

Полиамидную смолу, полученную поликонденсацией в расплаве, выгружают, а затем гранулируют и сушат перед использованием. Для дополнительного увеличения степени ее полимеризации смолу можно полимеризовать в твердой фазе. В качестве нагревательного аппарата, используемого для сушки или твердофазной полимеризации, предпочтительным является аппарат для нагрева и сушки непрерывного действия, а также барабанный нагревательный аппарат, такой как барабанная сушилка, коническая сушилка, ротационная сушилка или т.п., или конический нагревательный аппарат, оснащенный внутри вращающейся лопастью, такой как смеситель Nauta, которым, однако, настоящее изобретение не может быть ограничено. В настоящем изобретении можно использовать любой другой известный способ или аппарат. В частности, для твердофазной полимеризации полиамида предпочтительно использовать ротационную нагревательную установку барабанного типа из числа вышеупомянутых, так как в установке система может быть плотно изолирована от проникновения воздуха, а поликонденсация может быть легко осуществима с удалением кислорода, который может вызвать окрашивание.

Полиамидная смола по настоящему изобретению мало окрашивается и образует немного геля. Помимо того, полиамидная смола по настоящему изобретению имеет значение YI в тесте на разницу цветов в соответствии с JIS-K-7105 10 или менее, предпочтительно 6 или менее, более предпочтительно 5 или менее, особенно предпочтительно 1 или менее. Полиамид, у которого значение YI превышает 10, является нежелательным, так как дает желтоватый оттенок формованным изделиям при последующем формовании, а коммерческая ценность подобных изделий низкая.

Известно несколько показателей степени полимеризации полиамидной смолы, и относительная вязкость является одним из них, обычно используемых в данной области. Относительная вязкость полиамидной смолы по настоящему изобретению составляет предпочтительно от 1,8 до 4,2, более предпочтительно от 1,9 до 3,5, наиболее предпочтительно от 2,0 до 3,0, с точки зрения внешнего вида формованных изделий и формуемости смолы. Относительная вязкость, как использована в настоящем документе, представляет отношение времени падения (t) раствора, полученного растворением 1 г полиамида в 100 мл 96% серной кислоты, измеренное на вискозиметре Cannon-Fenske

при 25°C, к времени падения (t_0) одной 96% серной кислоты, измеренному таким же образом, и представляется следующей формулой (1):

$$\text{Относительная вязкость} = t/t_0 \quad (1)$$

Предпочтительно полиамид имеет среднечисловую молекулярную массу (M_n), измеренную методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ), от 10000 до 50000, более предпочтительно от 12000 до 40000, наиболее предпочтительно от 14000 до 30000. Когда M_n находится в пределах вышеприведенных значений, механическая прочность формованных изделий из смолы может оставаться стабильной, а с точки зрения формуемости, смола может иметь подходящую вязкость расплава, предпочтительную для формования.

Также предпочтительно, чтобы степень дисперсности (средневесовая молекулярная масса/среднечисловая молекулярная масса= M_w/M_n) смолы находилась в пределах от 1,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,5 до 3,5. Когда степень дисперсности лежит в пределах вышеприведенного интервала, текучесть и стабильность вязкости расплава смолы при плавлении может быть лучше, а технологичность при перемешивании расплава или формовании расплава ее может быть поэтому улучшена. Помимо этого, жесткость смолы является хорошей, а различные другие ее свойства, такие как сопротивление водопоглощению, химическая стойкость и сопротивление тепловому старению, также могут быть хорошими.

Композиция полиамидной смолы

Различные добавки, обычно используемые в полимерных материалах, могут быть введены в полиамидную смолу по настоящему изобретению, в пределах интервала содержания, не нарушающем эффект настоящего изобретения, в соответствии со свойствами, необходимыми для полиамидной смолы по настоящему изобретению, обеспечивая таким образом композицию на основе полиамидной смолы. Конкретные примеры добавок включают антиоксидант, краситель, светостабилизатор, матирующий агент, теплостабилизатор, стабилизатор сопротивления погодному старению, УФ поглотитель, зародышеобразующий агент, пластификатор, наполнитель, такой как нанонаполнитель, антипирен, мягчитель, антистатический агент, ингибитор окрашивания, ингибитор гелеобразования, агент, облегчающий съём изделий из пресс-форм и тому подобные. Не ограничиваясь вышеприведенными добавками, в смолу могут быть введены различные материалы.

(Антиоксидант)

Примеры антиоксиданта включают антиоксиданты на основе меди, антиоксиданты на основе затрудненных фенолов, антиоксиданты на основе затрудненных аминов, антиоксиданты на основе фосфора, антиоксиданты на основе серы и тому подобные.

(Зародышеобразующий агент)

В случае, когда композиция на основе смолы, содержащей полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для деталей поверхностного крепления, композиция предпочтительно содержит зародышеобразующий агент как добавку к ней. Зародышеобразующим агентом может быть любое соединение, обычно используемое как зародышеобразующий агент для полиамидной смолы.

Зародышеобразующий агент включает оксиды металлов, соли металлов неорганических кислот, соли металлов органических кислот, глины и тому подобные. Оксиды металлов включают оксид цинка, оксид магния, оксид железа, оксид сурьмы, оксид алюминия, диоксид кремния, оксид титана и тому подобные. Соли металлов неорганических кислот включают карбонат натрия, карбонат калия, карбонат кальция, карбонат цинка, карбонат магния, силикат кальция, силикат свинца, силикат магния,

фосфат кальция, фосфат свинца, сульфат кальция, сульфат бария и тому подобные. Соли металлов органических кислот включают сульфонаты, салицилаты, стеараты, бензоаты, оксалаты, тартраты и тому подобные. Глины включают тальк, слюду, каолин, угольный порошок, гипс и тому подобные.

5 Не определяя конкретно, количество добавляемого зародышеобразователя может быть любым, лежащим в диапазоне, не нарушающем свойства полимерной композиции. Предпочтительно общее добавляемое количество зародышеобразующего агента составляет от 0,01 до 2 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 0,02 до 1,0 мас.ч. Когда добавляемое количество находится в этом диапазоне, добавка может
10 улучшить теплостойкость и сопротивление водопоглощению полимерной композиции, не оказывая негативного влияния на механические свойства композиции.

(Наполнитель)

В качестве наполнителя в настоящем изобретении можно использовать любой наполнитель, имеющий другую морфологию, такой как порошкообразный, волокнистый
15 или тканеобразный наполнитель.

Примеры порошкового наполнителя включают оксид кремния, оксид алюминия, оксид титана, оксид цинка, нитрид бора, тальк, слюду, титанат калия, силикат кальция, карбонат кальция, сульфат бария, сульфат магния, борат алюминия, асбест, стеклянную
20 дробь, стеклянные хлопья, монтмориллонит, каолин, филлосиликаты, такие как набухающие минералы на основе фторслюды, глину, гипс, сажу, графит, дисульфид молибдена, политетрафтоэтилен и тому подобные.

Волокнистый наполнитель включает органические и неорганические волокнистые наполнители. Примеры органического волокнистого наполнителя включают все волокна на основе ароматических полиамидов (арамидные волокна), такие как волокна,
25 полученные из полипарафенилентерефталамидной смолы, полиметафенилентерефталамидной смолы, полипарафениленизофталамидной смолы, полиметафениленизофталамидной смолы, конденсата простого диаминодифенилового эфира и терефталевой кислоты или изофталевой кислоты; а также все ароматические жидкокристаллические сложные полиэфирные волокна, целлюлозные волокна и тому
30 подобные. Примеры неорганических волокнистых наполнителей включают стекловолокна, углеродные волокна, волокна бора и тому подобные. Данные волокнистые наполнители могут быть вторично переработаны в тканеобразные наполнители и тому подобные. Помимо этого, дополнительно могут быть названы металлические волокна из стали, нержавеющей стали, латуни, меди и тому подобные;
35 нитевидные, игольчатые кристаллы и другие из неорганических соединений, такие как титанат калия, борат алюминия, гипс, карбонат кальция, сульфат магния, сепиолит, ксонолит, волластонит.

Наполнитель может быть поверхностно обработан силановым модифицирующим агентом, титановым модификатором или тому подобными, для использования в
40 настоящем изобретении. Использование наполнителя, поверхностно обработанного таким модификатором, является предпочтительным как улучшающее механические свойства полученных формованных изделий. В качестве силанового модификатора особенно предпочтителен модификатор аминсиланового типа.

Может быть использован один или более различных типов данных наполнителей в
45 комбинациях. Комбинированное использование вышеупомянутого порошкового наполнителя и вышеупомянутого волокнистого наполнителя обеспечивает композицию на основе полиамидной смолы с прекрасной формуемостью, внешним видом, механическими свойствами и теплостойкостью.

В случае, когда полимерная композиция, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для элементов скольжения, в композиции предпочтительно использовать стекловолокна, углеродные волокна и нитевидные или игольчатые кристаллы неорганических соединений из вышеупомянутых.

5 Волокнистый наполнитель может быть поверхностно обработан для улучшения его адгезионной способности к смоле и может быть обработан связывающим агентом для улучшения обрабатываемости композиции и для ее связывания. Помимо волокнистого наполнителя, можно также использовать вместе с вышеупомянутыми наполнителями любой другой аморфный или неволокнистый наполнитель, имеющий малое соотношение
10 сторон и поэтому не обладающий усиливающим действием, для улучшения точности формования и гладкости поверхности формованных изделий.

Не определенное конкретно, количество наполнителя может находиться в интервале, не ухудшающем свойства полимерной композиции. С точки зрения формуемости, механических свойств, сопротивления тепловой деформации и тому подобных,
15 содержание наполнителя в полимерной композиции составляет предпочтительно от 1 до 200 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы, более предпочтительно от 1 до 150 мас.ч., особенно предпочтительно от 2 до 100 мас.ч.

(Антипирен)

Примеры антипиренов включают бромполимеры, оксид сурьмы, гидроксиды
20 металлов и тому подобные.

(Мягчитель)

В качестве мягчителя в настоящем изобретении используется твердый мягчитель. Конкретные примеры твердого мягчителя включают порошки фторсодержащих смол, таких как политетрафторэтилен (PTFE), сополимер тетрафторэтилен-этилен,
25 полиолефиновые смолы, такие как полиэтилен; графит, технический углерод, дисульфид молибдена, триоксид молибдена; полностью ароматические полиамидные смолы, такие как арамидные смолы; силоксан, сплавы меди и свинца, дисульфид вольфрама, сульфат кальция, сульфат магния, нитрид бора; и их смеси, которыми, однако, настоящее изобретение не может быть ограничено.

30 В случае, когда композиция на основе смолы, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для элементов скольжения, в композиции предпочтительно использовать фторсодержащие смолы, графит, дисульфид молибдена, электропроводный или пигментный гранулированный технический углерод, арамидные смолы и нитрид бора из вышеупомянутых соединений,
35 более предпочтительными являются фторсодержащие смолы, электропроводный или пигментный гранулированный технический углерод и графит. В качестве фторсодержащей смолы особенно предпочтительным является политетрафторэтилен.

Конкретно указанными примерами подходящих агентов, облегчающих съем изделий из пресс-форм, являются сложные эфиры длинноцепочечных спиртов и жирных кислот, сложные эфиры разветвленных спиртов и жирных кислот, глицериды, сложные эфиры полиспиртов и жирных кислот, сложные эфиры полимерных комплексов, высшие спирты, кетонные парафины, буроугольный воск, силиконовые масла, ненаполненные силиконовые каучуки и их смеси, которыми, однако, настоящее изобретение не должно ограничиваться.

45 В случае если композиция на основе смолы, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для элементов скольжения или для формования с раздувом, композиция на основе смолы, предпочтительно, содержит агент для улучшения съема изделий из пресс-форм в ходе формования. В

случае если композиция на основе смолы, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для элементов скольжения, в нее предпочтительно добавлять относительно большое количество агента, облегчающего съём изделий из пресс-форм, чтобы агент был также эффективен и для
5 улучшения скольжения элементов.

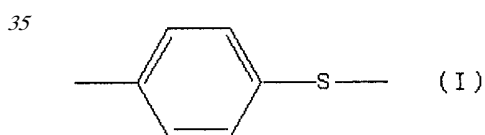
Не указанное конкретно, количество добавляемого агента для облегчения съема изделий из пресс-форм может лежать в интервале, не нарушающем свойства полимерной композиции. В общем, количество составляет предпочтительно от 0,01 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 0,1 до 2 мас.ч. В случае если полимерная
10 композиция, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для элементов скольжения, количество предпочтительно составляет от 0,05 до 7 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 0,5 до 5 мас.ч. В случае если полимерная композиция, содержащая полиамидную смолу, по настоящему изобретению является полимерной композицией для формования с
15 раздувом, количество предпочтительно составляет от 0,1 до 2 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 0,01 до 5 мас.ч.

В полиамидную смолу по настоящему изобретению может быть дополнительно добавлен любой другой полимер или т.п. Помимо этого, может быть также использован полимер с высокой температурой плавления, такой как нейлон 6Т, нейлон 22 и тому
20 подобные; в настоящем изобретении в виде комбинации могут быть использованы два или более различных типов последних.

Кроме того, в полимерную композицию, содержащую полиамидную смолу, по настоящему изобретению может быть введена, в пределах и не нарушая эффекта настоящего изобретения, термостойкая термопластичная смола или модифицированное
25 производное на основе такой смолы, как PPE (простой полифениленовый эфир), сульфид полифенилена, модифицированный полиолефин, PES (простой полиэфирсульфон), PEI (простой полиэфиримид), LCP (жидкокристаллический полимер), расплавленный жидкокристаллический полимер и тому подобные.

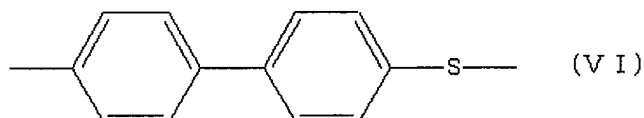
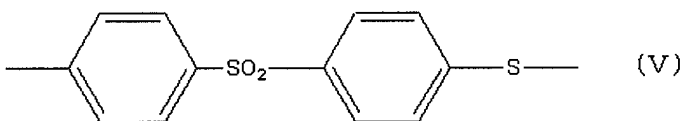
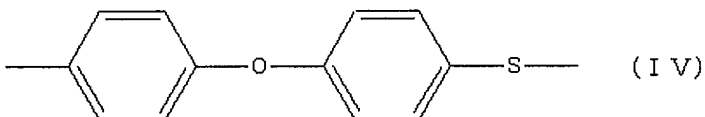
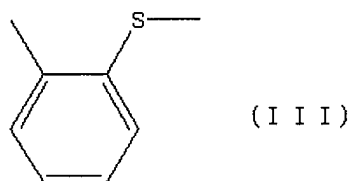
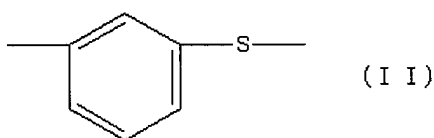
(Полифениленсульфид)

Полифениленсульфид, который может быть введен в полимерную композицию, содержащую полиамидную смолу, по настоящему изобретению, является полимером, который имеет составное звено, представленное следующей формулой (I),
30 предпочтительно в количестве 70 мол.% или более от всех его составных звеньев, более предпочтительно 90 мол.% или более.

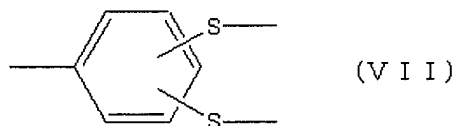


Полифениленсульфид, который может быть введен в полимерную композицию, содержащую полиамидную смолу, по настоящему изобретению, включает, помимо
40 самого полимера, имеющего составное звено, представленное вышеприведенной формулой (I), другие полимеры, содержащие одно или более составных звеньев, представленных следующими формулами от (II) до (VI):

45



Полифениленсульфид может дополнительно содержать трехфункциональное структурное звено, представленное следующей формулой (VII), в количестве 10 мол.% или менее от всех составляющих звеньев.



Составные звенья, представленные вышеупомянутыми формулами (I)-(VII), могут иметь заместитель, такой как алкильная группа, нитрогруппа, фенильная группа, алкоксильная группа, в своем ароматическом кольце.

Предпочтительно полифениленсульфид, который может быть включен в полимерную композицию, содержащую полиамидную смолу, по настоящему изобретению, имеет вязкость, как измерено реометром при нагрузке 20 кг и температуре 300°C, от 100 до 10000 пуаз, более предпочтительно от 200 до 5000 пуаз, особенно предпочтительно от 300 до 3000 пуаз. Полифениленсульфид может быть получен любым желаемым способом.

В композиции на основе смолы, содержащей полиамидную смолу, по настоящему изобретению, массовое отношение полиамидной смолы по настоящему изобретению к вышеупомянутому полифениленсульфиду составляет предпочтительно от 5/95 до 99,9/0,1, более предпочтительно от 5/95 до 95/5, особенно предпочтительно от 20/80 до 80/20, с точки зрения теплостойкости смолы.

(Модифицированный полиолефин)

В качестве модифицированного полиолефина в настоящем изобретении можно использовать полиолефин, полученный модификацией полиолефина сополимеризацией с α,β -ненасыщенной карбоновой кислотой или ее сложным эфиром или производным соли металла, или модификацией полиолефина путем прививки к нему карбоновой

кислоты, кислотного ангидрида и тому подобных. В частности, можно назвать сополимер этилен/пропилен, сополимер этилен/1-бутен, сополимер этилен/4-метил-1-пентен, сополимер этилен/1-гексен, сополимер этилен/1-октен, сополимер этилен/1-децен, сополимер пропилен/этилен, сополимер пропилен/1-бутен, сополимер пропилен/4-метил-1-пентен, сополимер пропилен/1-гексан, сополимер пропилен/1-октен, сополимер пропилен/1-децен, сополимер пропилен/1-додецен, сополимер этилен/пропилен/1,4-гексадиен, сополимер этилен/пропилен/дициклопентадиен, сополимер этилен/1-бутен/1,4-гексадиен, сополимер этилен/1-бутен/5-этилиден-2-норборен и тому подобные, которыми, однако, настоящее изобретение не может быть ограничено.

В композиции на основе смолы, содержащей полиамидную смолу, по настоящему изобретению количество введенного модифицированного полиолефина составляет от 0,5 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 1 до 45 мас.ч., особенно предпочтительно от 5 до 40 мас.ч., с точки зрения механической прочности, ударопрочности, теплостойкости и тому подобных показателей смолы.

(Расплавленный жидкокристаллический полимер)

Расплавленный жидкокристаллический полимер имеет свойство формирования жидкого кристалла в фазе расплава (то есть показывает оптическую анизотропию) и предпочтительно имеет характеристическую вязкость $[\eta]$, измеренную в пентафторфеноле при 60°C, от 0,1 до 5 дл/г.

Примеры расплавленного жидкокристаллического полимера включают сложный полиэфир, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты; сложный полиэфир, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты, звенья ароматической дикарбоновой кислоты и звенья ароматического диола; сложный полиэфир, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты, звенья ароматической дикарбоновой кислоты и звенья алифатического диола; сложный полиэфирамид, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты и звенья ароматической аминокарбоновой кислоты; сложный полиэфирамид, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты, звенья ароматической аминокарбоновой кислоты и звенья ароматического диамина; сложный полиэфирамид, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты, звенья ароматической аминокарбоновой кислоты, звенья ароматической дикарбоновой кислоты и звенья ароматического диола; сложный полиэфирамид, по существу включающий звенья ароматической гидроксикарбоновой кислоты, звенья ароматической аминокарбоновой кислоты и звенья алифатического диола, которыми, однако, настоящее изобретение не может быть ограничено.

Примеры звена ароматической гидроксикарбоновой кислоты, составляющего расплавленный жидкокристаллический полимер, включают, например, звенья, образованные р-гидроксibenзойной кислотой, m-гидроксibenзойной кислотой, 6-гидрокси-2-нафтойной кислотой, 7-гидрокси-2-нафтойной кислотой.

Примеры звена ароматической дикарбоновой кислоты, включают, например, звенья, образованные терефталевой кислотой, изофталевой кислотой, хлорбензойной кислотой, 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой, 2,6-нафталиндикарбоновой кислотой, 2,7-нафталиндикарбоновой кислотой, 4,4'-оксидibenзойной кислотой, дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислотой, дифенилсульфон-4,4'-дикарбоновой кислотой.

Примеры звена ароматической диолкислоты включают, например, звенья, образованные гидрохиноном, резорцином, метилгидрохиноном, хлоргидрохиноном,

фенилгидрохиноном, 4,4'-дигидроксибифенилом, 2,6-дигидроксинафталином, 2,7-дигидроксинафталином, простым 4,4'-дигидроксибифениловым эфиром, 4,4'-дигидроксибифенилметаном, 4,4'-дигидроксибифенилсульфоном.

Примеры звена алифатической диолкислоты, включают, например, звенья, полученные из этиленгликоля, пропиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,5-пентандиола, 1,6-гександиола, 1,7-гептандиола, 1,8-октандиола, 1,9-нонандиола, 1,10-декандиола, 1,11-ундекандиола, 1,12-додекандиола.

Примеры звена ароматической аминокарбоновой кислоты включают, например, звенья, образованные п-аминобензойной кислотой, м-аминобензойной кислотой, 6-амно-2-нафтойной кислотой, 7-амино-2-нафтойной кислотой.

Примеры звена ароматического диамина включают, например, звенья, образованные п-фенилендиамином, м-фенилендиамином, 4,4'-диаминобифенилом, 2,6-диаминонафталином, 2,7-диаминонафталином.

Предпочтительные примеры расплавленного жидкокристаллического полимера включают, например, сложный полиэфир, включающий звено п-гидроксibenзойной кислоты и звено 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты; сложный полиэфир, включающий звено п-гидроксibenзойной кислоты, звено 4,4'-дигидроксибифенила и звено терефталевой кислоты; сложный полиэфир, включающий звено п-гидроксibenзойной кислоты, звено этиленгликоля и звено терефталевой кислоты; сложный полиэфирамид, включающий звено п-гидроксibenзойной кислоты, звено 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты и звено п-аминобензойной кислоты.

В композиции на основе смолы, содержащей полиамидную смолу, согласно настоящему изобретению, количество введенного расплавленного жидкокристаллического полимера составляет предпочтительно от 0,1 до 200 мас.ч. на 100 мас.ч. полиамида, более предпочтительно от 0,5 до 150 мас.ч., особенно предпочтительно от 1 до 100 масс. ч., с точки зрения формуемости полимерной композиции и стабильности размеров, химической стойкости и тому подобных характеристик формованных изделий.

Способ введения добавок и других смол в полиамидную смолу конкретно не определен, но для этого подходит любой желаемый способ. Например, добавки могут быть введены в полиамидную смолу при поликонденсации с получением смолы, или заранее установленное количество добавки и другой смолы может быть введено в полиамидную смолу с последующим смешением их из расплава или сухим смешением.

Для смешения из расплава может быть использован любой удобный известный способ. Например, можно назвать способ смешения компонентов из расплава при нагреве с использованием одношнекового или двухшнекового экструдера, смесителя, смесительных вальцов, смесителя Vanbury, экструдера с отводом газов и тому подобными устройствами. Все материалы могут быть загружены в экструдер одновременно сверху, а затем смешаны в состоянии расплава внутри него. Также используется другой способ, где компонент смолы сначала загружают в устройство, расплавляют и смешивают из расплава с волокнистым наполнителем, загруженным сбоку, и смесь гранулируют. Также возможно использовать еще один способ, где сначала гранулируют различные типы компаундированных материалов, и полученные гранулы смешивают, или отдельно с ними может быть смешан порошковый компонент или жидкий компонент.

45 Формованное изделие

Полиамидная смола и полимерная композиция, содержащая смолу по настоящему изобретению, может быть сформована в формованные изделия желаемой конфигурации в соответствии с известным способом инъекционного формования, формования с

раздувом, экструзионного формования, прессования, растяжения, вакуумного формования или т.п. Смола и композиция на основе смолы могут быть сформованы не только как формованные изделия из технических термопластов, но также как пленки, листы, пустотелые контейнеры, волокна, трубки и другие конфигурации формованных изделий, и успешно используются для производства промышленных материалов, технических материалов, бытовых изделий и тому подобных.

Формованные изделия, включающие полиамидную смолу или композицию на основе смолы, содержащую смолу по настоящему изобретению, успешно используются в различных областях применения деталей электротехнической/электронной промышленности, элементов скольжения, формованных с раздувом, автомобильных деталей и тому подобных.

Конкретные примеры электротехнических/электронных деталей включают коннекторы, переключатели, ПК и ЖК корпуса, гнезда, реле, резисторы, конденсаторы, емкости, каркасы катушек и другие электротехнические/электронные детали, отливаемые на печатных платах.

Конкретные примеры элементов скольжения включают подшипники, шестерни, вкладыши подшипников, спейсеры, роллеры, эксцентрики и различные другие элементы скольжения.

Конкретные примеры автомобильных деталей включают опоры двигателя, крышки двигателя, рычаг переключения передач, регуляторы окон, отражатели головных фар, стойки дверных зеркал.

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение описано более подробно с ссылкой на следующие примеры и сравнительные примеры; однако, настоящее изобретение не должно быть ограничено данными примерами. В примерах анализировали образцы и проводили измерения в соответствии со следующими методами.

(1) Относительная вязкость полиамида:

1 г полиамида точно взвешивали и растворяли в 100 мл 96% серной кислоты при температуре от 20 до 30°C при встряхивании. После полного растворения 5 мл раствора быстро заливали в вискозиметр Cannon-Fenske и оставляли в термостате при 25°C в течение 10 минут и измеряли время его истечения (t). Помимо этого, также измеряли тем же образом время истечения (t₀) 96% серной кислоты. Относительную вязкость полиамида вычисляли из t и t₀ по следующей формуле (1):

Относительная вязкость = t/t_0 (1)

(2) Величина YI полиамидных гранул:

Величину YI измеряли методом отраженных волн в соответствии с JIS-K-7105. Гранулы, имеющие большую величину YI, считали как более желтые. В качестве устройства для измерения величины YI использовали измеритель цветовой разницы Color Difference Meter (Модель Z-Σ80, Color Measuring System), произведенный Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

(3) Концентрация атомов фосфора:

Концентрацию атомов фосфора измеряли методом флуоресцентного рентгеновского анализа. В качестве измерительного устройства использовали ZSX primus (торговое название), произведенный Rigaku Corporation. Условия при анализе были следующими: трубка, Rh 4 кВт; атмосферное, вакуум; окошко для анализа, пленка из сложного полиэфира толщиной 5 мкм; режим измерения EZ сканирование; диаметр измерения, 30 ммФ. Расчет данных проводили при использовании программного обеспечения SQX, произведенного Rigaku Corporation.

(4) Концентрация концевых аминогрупп и концентрация концевых карбоксильных групп в полиамиде:

Концентрация концевых аминогрупп ($[NH_2]_{\text{мкэкв/г}}$):

5 Точно взвешивали от 0,05 до 0,5 г полиамида и растворяли в 30 мл фенола/этанола= 4/1 (по объему) при температуре от 20 до 50°C при встряхивании. После полного растворения раствор подвергали нейтрализационному титрованию водным раствором N/100 соляной кислоты с перемешиванием, таким образом определяя концентрацию концевых аминогрупп в полиамиде.

Концентрация концевых карбоксильных групп ($[COOH]_{\text{мкэкв/г}}$):

10 Точно взвешивали от 0,05 до 0,5 г полиамида и растворяли в 30 мл бензилового спирта в токе азота при температуре от 160 до 180°C при перемешивании. После полного растворения раствор охлаждали до 80°C или ниже в токе азота и при размешивании добавляли к нему 10 мл метанола, раствор подвергали нейтрализационному титрованию водным раствором N/100 гидроксида натрия, таким образом определяя концентрацию концевых карбоксильных групп в полиамиде.

(5) Гельпроникающая хроматография (ГПХ):

ГПХ проводили при помощи Shodex GPC SYSTEM-11 (торговое название), произведенного Showa Denko К.К. В качестве растворителя использовали гексафторизопропанол (HFIP). 10 мг образца полиамида растворяли в 10 г HFIP и использовали для измерения. Что касается условий измерения, то использовали две измерительные колонки GPC Standart Column (размер колонки 300 x 8,0 мм I.D.), HFIP-806M (торговое название), произведенную Showa Denko К.К., и две стандартные колонки сравнения HFIP-800 (торговое название), произведенные Showa Denko К.К.; температура колонок составляла 40°C, скорость истечения растворителя была 1,0 мл/мин. В качестве стандартного образца использовали рММА (полиметилметакрилат); а в качестве программного обеспечения для обработки данных SIC-480П (торговое название), произведенное Sowa Denko К.К., использовали для расчета среднечисловой молекулярной массы (M_n) и средневесовой молекулярной массы (M_w).

(6) DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия)

30 Температуру плавления, температуру кристаллизации и теплоту плавления и теплоту кристаллизации измеряли в соответствии с JIS-K-7121, K-7122. В качестве прибора использовали калориметр DSC-60 (торговое название), произведенный Shimadzu Corporation.

(7) Вязкость расплава, сохранение вязкости расплава

35 В качестве измерительного устройства использовали Capillograph D-1 (торговое название), произведенное Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. Условия измерений были следующими: размер головки был 1 ммф x 10 мм длина, кажущаяся скорость сдвига была 100/сек, температура измерения составляла 300°C, а содержание воды в образце было 1000 млн.ч. или менее.

40 Что касается температурной зависимости вязкости расплава, то вязкость образца измеряли при температуре, равной (температура плавления смолы + 10°C), и при температуре, равной (температура плавления смолы + 20°C), используя упомянутое ниже устройство.

Измерительное устройство: реометр ARES (торговое название, производимый Rheometric Scientific, Inc.)

45 Пластины: параллельные пластины (верхняя пластина, 25 мм, нижняя пластина 40 мм)

Длина зазора: 0,5 мм

Количество образца: 400 мг

Частота измерений: 10 рад./с.

(8) Физико-механические свойства формованного изделия

Используя машину для литья под давлением (Fanuc 100α, торговое название, производимая FANUC Corporation), образец расплавляли при температуре на 20°C превышающей температуру его плавления, и формовали методом литья под давлением при давлении 600 кгс/см² и времени впрыска 1,0 секунда при температуре пресс-формы 120°C, в результате чего получали формованные образцы, как указано в таблице 1. Полученные литьевым формованием образцы подвергали отжигу в сушилке с горячим воздухом при 160°C в течение 1 часа, а затем испытывали, как показано в таблице 1, в атмосфере абсолютно сухого воздуха.

Таблица 1

Параметр испытания	Метод испытания	Размер образца для испытания
Предел прочности при разрыве	JIS K-7113 (в соответствии с ISO 527)	JIS No1 Двусторонняя лопаточка, толщина 3 мм (ISO 3167, двусторонняя лопаточка)
Модуль упругости при растяжении	То же	То же
Относительное удлинение при разрыве	То же	То же
Температура деформации под нагрузкой	Метод А, в соответствии с ASTM D648, нагрузка 18,6 кгс/см ²	127 x 12.7 x 6.4 мм
	Метод В, в соответствии с ISO 75	80 x 10 x 4 мм
Ударная вязкость	В соответствии с ISO 179	80 x 10 x 4 мм

(9) Показатель водопоглощения

Образец для испытаний дискового типа, имеющий диаметр 50 мм (приблизительно 2 дюйма) и толщину 3 мм, полученный на машине для литьевого формования в тех же условиях, что и выше в п. (8), анализировали с измерением его массы в абсолютно сухой атмосфере, затем его опускали в кипящую при нормальном давлении воду и измеряли изменение его массы во времени. Водопоглощение в момент времени, при котором изменения не происходило, брали за равновесную величину водопоглощения. Кроме того, образец для испытаний при растяжении, полученный как в п. (8), погружали в кипящую воду в тех же условиях, что и выше, а затем определяли его предел прочности при разрыве. Определяли сохранение прочности и сохранение эластичности образца в абсолютно сухой атмосфере.

(10) Теплостойкость при спайке

Образец для испытаний погружали в припой, нагретый до 260°C, на 10 секунд, и на обработанном таким образом образце оценивали деформацию и состояние поверхности по следующей шкале оценок.

А: Образец для испытаний не деформирован совсем, и состояние поверхности образца для испытаний не изменилось.

В: Образец для испытаний расплавился и деформировался, или поверхность образца для испытаний была повреждена набуханием.

(11) Способность к скольжению

На машине для испытаний на скольжение типа Suzuki образец тестировали на способность к скольжению в режиме «полимерное кольцо по полимерному кольцу». Поверхность скольжения полировали Emery #1200 и устанавливали на нижнюю сторону

устройства. Площадь контакта составляла 2 см^2 , давление на поверхность составляло 0,49 МПа, скорость составляла 100 м/с, время скольжения составляло 8 часов; и в этих условиях измеряли удельный объем износа.

Пример 101

5 В реактор, имеющий внутренний объем 50 литров и оснащенный мешалкой, частичным конденсатором, холодильником, термометром, капельным устройством, каналом для ввода азота и прядильной головкой, подавали тщательно взвешенные 8950 г (44,25 моль) себациновой кислоты (торговое название, Sebacic Acid TA, производимая Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.), 12,54 г (0,074 моль) гипофосфита кальция как
10 соединения (А), содержащего атом фосфора, и 6,45 г (0,079 моль) ацетата натрия как агента (В) регулирования скорости полимеризации (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А) составляло 0,5). Реактор полностью продували азотом, а затем повышали в нем давление до 0,3 МПа азотом, и при перемешивании нагревали до 160°C для равномерного растворения себациновой
15 кислоты. Затем по каплям, при перемешивании приливали 6026 г (44,25 моль) параксилондиамин (производства Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) в течение 170 минут. В течение этого времени внутренняя температура реактора непрерывно повышалась до 281°C . На стадии покапельного добавления реагента давление поддерживали при 0,5 МПа, а образовавшуюся воду удаляли из системы через частичный
20 конденсатор и холодильник. Температуру в частичном конденсаторе регулировали в интервале от 145 до 147°C . После введения параксилондиамина давление в системе сбрасывали со скоростью 0,4 МПа/ч до нормального давления в течение 60 минут. В течение этого времени внутренняя температура повышалась до 299°C . После этого давление в системе сбрасывали со скоростью 0,002 МПа/мин до 0,08 МПа в течение 20
25 минут. Затем реакцию продолжали под давлением 0,08 МПа до тех пор, пока крутящий момент на мешалке не достигал заранее заданного уровня. Время реакции под давлением 0,08 МПа составляло 10 минут. После этого давление в системе повышали азотом, и полимер отбирали через прядильную головку и гранулировали, в результате чего получали приблизительно 13 кг полиамида (РА101). Суммарное время реакции после
30 введения параксилондиамина составляло 90 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА101) составила 2,47, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 20000, M_w/M_n было равно 2,6, величина YI составила 0,7 и концентрация атомов фосфора составила 330 млн.ч.

Пример 102

35 Приблизительно 13 кг полиамида (РА102) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,28 г (0,037 моль) и что количество ацетата натрия составляло 3,03 г (0,037 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,5). Суммарное время реакции после введения
40 параксилондиамина составляло 110 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА102) составила 2,46, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 28000, M_w/M_n было равно 2,8, величина YI составила 2,3 и концентрация атомов фосфора составила 169 млн.ч.

Пример 103

45 Приблизительно 13 кг полиамида (РА103) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 3,13 г (0,018 моль) и что количество ацетата натрия составляло 1,51 г (0,018 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора

гипофосфита кальция, (B)/(A), составляло 0,5). Суммарное время реакции после введения параксилондиамин составило 120 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА103) составила 2,40, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 23000, M_w/M_n было равно 2,6, величина YI составила 5,3 и концентрация атомов фосфора составила 77 млн.ч. После использования для получения полимера устройство промывали метаксилондиамином при нагревании. Никакой смолы в устройстве не оставалось.

Пример 104

Используя устройство, промытое в примере 103, получали приблизительно 13 кг полиамида (РА104) поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,28 г (0,037 моль) и что количество ацетата натрия составляло 6,28 г (0,077 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (B)/(A), составляло 1,0). Суммарное время реакции после введения параксилондиамин составило 150 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА104) составила 2,15, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 20000, M_w/M_n было равно 3,0, величина YI составила 3,1 и концентрация атомов фосфора составила 152 млн.ч. После использования для получения полимера устройство промывали метаксилондиамином при нагревании. Никакой смолы в устройстве не оставалось.

Пример 105

Используя устройство, промытое в примере 104, получали приблизительно 13 кг полиамида (РА105) поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,28 г (0,037 моль) и что количество ацетата натрия составляло 1,51 г (0,018 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (B)/(A), составляло 0,25). Суммарное время реакции после введения параксилондиамин составило 80 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА105) составила 2,41, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 25000, M_w/M_n было равно 2,4, величина YI составила 2,1 и концентрация атомов фосфора составила 170 млн.ч. После использования для получения полимера устройство промывали метаксилондиамином при нагревании. Никакой смолы в устройстве не оставалось.

Пример 106

Используя устройство, промытое в примере 105, получали приблизительно 13 кг полиамида (РА106) поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,20 г (0,036 моль) и что количество ацетата натрия составляло 3,60 г (0,044 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (B)/(A), составляло 0,6). Суммарное время реакции после введения параксилондиамин составило 110 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА106) составила 2,30, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 22000, M_w/M_n было равно 2,5, величина YI составила 2,5 и концентрация атомов фосфора составила 150 млн.ч. После использования для получения полимера устройство промывали метаксилондиамином при нагревании. Никакой смолы в устройстве не оставалось.

Пример 107

Используя устройство, промытое в примере 106, получали приблизительно 13 кг

полиамида (РА107) поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,20 г (0,036 моль) и что количество ацетата натрия составляло 5,20 г (0,063 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,9). Суммарное время реакции после введения параксилелендиамина составляло 150 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА107) составила 2,12, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 18000, M_w/M_n было равно 3,1, величина YI составила 3,5 и концентрация атомов фосфора составила 148 млн.ч.

10 Пример 108

Приблизительно 13 кг полиамида (РА108) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 6,28 г (0,037 моль), тип и количество агента (В) регулирования скорости полимеризации изменяли до 3,72 г (0,038 моль) ацетата калия (молярное отношение ацетата калия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,5). Суммарное время реакции после введения параксилелендиамина составляло 90 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА108) составила 2,32, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 22000, M_w/M_n было равно 2,6, величина YI составила 2,5 и концентрация атомов фосфора составила 155 млн.ч.

20 Пример 109

Приблизительно 13 кг полиамида (РА109) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что тип и количество соединения, содержащего атомы фосфора, изменяли до 18,40 г (0,073 моль) 25 монокристаллогидрата дигидрофосфата кальция (M_w : 252,07) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора монокристаллогидрата дигидрофосфата кальция, (В)/(А), составляло 0,5) и что время реакции под давлением 0,08 МПа изменяли до 20 минут. Суммарное время реакции после введения параксилелендиамина составляло 90 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА109) составила 2,35, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 23000, M_w/M_n было равно 2,5, величина YI составила 8,5 и концентрация атомов фосфора составила 300 млн.ч.

30 Пример 110

В реактор, имеющий внутренний объем 50 литров и оснащенный мешалкой, 35 частичным конденсатором, холодильником, термометром, капельным устройством, каналом для ввода азота и прядильной головкой, подавали тщательно взвешенные 8329 г (44,25 моль) азелаиновой кислоты, 6,46 г (0,038 моль) гипофосфита кальция как соединения (А), содержащего атом фосфора, и 3,12 г (0,038 моль) ацетата натрия как агента (В) регулирования скорости полимеризации (молярное отношение ацетата натрия 40 к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А) составляло 0,5). Реактор полностью продували азотом, а затем повышали в нем давление до 0,3 МПа азотом, и при перемешивании нагревали до 160°C для равномерного растворения азелаиновой кислоты. Затем по каплям, при перемешивании приливали 6026 г (44,25 моль) параксилелендиамина в течение 170 минут. В течение этого времени внутренняя 45 температура реактора непрерывно повышалась до 270°C. На стадии покапельного добавления реагента давление поддерживали при 0,5 МПа, а образовавшуюся воду удаляли из системы через частичный конденсатор и холодильник. Температуру в частичном конденсаторе регулировали в интервале от 145 до 147°C. После введения

параксилилендиамин давления в системе сбрасывали со скоростью 0,4 МПа/ч до нормального давления в течение 60 минут. В течение этого времени внутренняя температура повышалась до 280°C. После этого давление в системе сбрасывали со скоростью 0,002 МПа/мин до 0,08 МПа в течение 20 минут. Затем реакцию продолжали под давлением 0,08 МПа до тех пор, пока крутящий момент на мешалке не достигал заранее заданного уровня. Время реакции под давлением 0,08 МПа составляло 20 минут. После этого давление в системе повышали азотом, и полимер отбирали через прядильную головку и гранулировали, в результате чего получали приблизительно 13 кг полиамида (РА110). Суммарное время реакции после введения параксилилендиамин составляло 100 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА110) составила 2,25, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 21000, M_w/M_n было равно 2,5, величина YI составила 1,5 и концентрация атомов фосфора составила 168 млн.ч.

Пример 111

Приблизительно 13 кг полиамида (РА111) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 110, за исключением того, что тип и количество соединения (А), содержащего атомы фосфора, изменяли до 10,07 г (0,073 моль) монокристаллогидрата фосфита кальция ($CaHPO_3 \cdot H_2O$, M_w : 138,07) и количество ацетата натрия составляло 4,42 г (0,054 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора монокристаллогидрата фосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,7). Суммарное время реакции после введения параксилилендиамин составляло 100 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА111) составила 2,35, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 22000, M_w/M_n было равно 2,6, величина YI составила 3,2 и концентрация атомов фосфора составила 300 млн.ч.

Справочный пример 101

Проводили такую же поликонденсацию в расплаве, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипосульфита кальция изменяли до 12,54 г (0,074 моль) и что количество ацетата натрия составляло 1,51 г (0,018 ммоль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А) составляло 0,1). После добавления параксилилендиамин давление в системе сбрасывали со скоростью 0,4 МПа/ч и внутреннюю температуру повышали до 299°C; однако, наряду со снижением давления до нормального давления в течение 60 минут, крутящий момент на устройстве перемешивания быстро возрастал, и производственный контроль становился невозможным. Соответственно, процесс сброса давления прекращали, и продукт отбирали в состоянии повышенного давления азота. Относительная вязкость полученного полиамида составляла 2,72, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 52000, M_w/M_n было равно 2,8, величина YI составляла 2,1 и концентрация атомов фосфора составляла 310 млн.ч.

Справочный пример 102

Проводили такую же поликонденсацию в расплаве, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипосульфита кальция изменяли до 6,28 г (0,037 моль) и что количество ацетата натрия составляло 12,54 г (0,153 моль) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А) составляло 2,1). После добавления параксилилендиамин реакцию продолжали, но крутящий момент не мог возрасти в достаточной степени, и продукт отбирали через 240 минут. Относительная вязкость полученного полиамида составляла 1,85, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 9000, M_w/M_n было равно 2,5, величина YI составляла 8,2 и концентрация атомов фосфора составляла 132 млн.ч.

Сравнительный пример 101

Приблизительно 13 кг полиамида (РА112) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что гипофосфит кальция и ацетат натрия не добавляли. Суммарное время реакции после добавления

5 параксипилендиамин составляло 180 минут.

Относительная вязкость полиамида (РА112) составила 2,31, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 21000, M_w/M_n было равно 3,0, величина YI составила 24,8 и концентрация атомов фосфора составила 0 млн.ч.

Сравнительный пример 102

10 Приблизительно 13 кг полиамида (РА113) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, что и в примере 101, за исключением того, что тип и количество

содержащего атомы фосфора соединения (А) изменяли до 15,58 г (0,147 моль) монокристаллогидрата гипофосфита натрия (молярное отношение ацетата натрия к

15 атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,5). Суммарное время

реакции после введения параксипилендиамин составляло 180 минут. Относительная вязкость полиамида (РА113) составила 2,30, среднечисловая молекулярная масса M_n составила 16500, M_w/M_n было равно 3,8, величина YI составила 35,0 и концентрация атомов фосфора составила 28 млн.ч.

Сравнительный пример 103

20 Проводили такую же поликонденсацию в расплаве, что и в примере 101, за исключением того, что количество гипофосфита кальция изменяли до 49,65 г (0,292 моль) и что количество ацетата натрия составляло 23,95 г (0,292 г) (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,5).

После добавления параксипилендиамин давление в системе сбрасывали со скоростью

25 0,4 МПа/ч и внутреннюю температуру повышали до 299°C; однако, наряду со снижением давления до нормального давления в течение 60 минут, крутящий момент на устройстве

перемешивания быстро возрастал через 30 минут, и производственный контроль становился невозможным. Соответственно, процесс сброса давления прекращали, и продукт отбирали в условиях повышенного давления азота. Относительная вязкость

30 полученного полиамида составляла 2,42, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 40000, M_w/M_n было равно 2,7, величина YI составляла 0,5 и концентрация атомов фосфора составляла 1210 млн.ч.

35

40

45

Таблица 2

	Дикарбоновая кислота	Диамин	Содержащее атомы фосфора соединения (А)			Агент регулирования скорости полимеризации (В)		Отношение (В)/(А) (моль)	Концентрация атомов фосфора в смоле (млн.ч.)	Величина η
			Название вещества	Добавленное количество (в расчете на атомы фосфора) (моль)	Добавленное количество (моль)	Название вещества	Добавленное количество (моль)			
Пример101	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.074	0.147	CH ₃ COONa	0.079	0.5	330	0.7
Пример102	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.037	0.5	169	2.3
Пример103	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.018	0.037	CH ₃ COONa	0.018	0.5	77	5.3
Пример104	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.077	1.0	152	3.1
Пример105	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.018	0.25	170	2.1
Пример106	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.036	0.073	CH ₃ COONa	0.044	0.6	150	2.5
Пример107	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.036	0.073	CH ₃ COONa	0.063	0.9	148	3.5
Пример108	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COOK	0.038	0.5	155	2.5
Пример109	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	0.073	0.146	CH ₃ COONa	0.079	0.5	300	8.5
Пример110	Азелаиновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.038	0.076	CH ₃ COONa	0.038	0.5	168	1.5
Пример111	Азелаиновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.073	0.073	CH ₃ COONa	0.054	0.7	300	3.2
Справочный пример101	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.074	0.147	CH ₃ COONa	0.018	0.1	310	2.1
Справочный пример102	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.153	2.1	132	8.2
Сравнительный пример101	Себациновая кислота	PXDA	-	-	-	-	-	-	0	24.8
Сравнительный пример102	Себациновая кислота	PXDA	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.147	0.147	CH ₃ COONa	0.079	0.5	28	35.0
Сравнительный пример103	Себациновая кислота	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.292	0.584	CH ₃ COONa	0.292	0.5	1210	0.5

PXDA: параксиллилендиамин

Отношение (В)/(А): [молярное отношение агента регулирования скорости полимеризации (В)]/[молярное отношение атомов фосфора содержащего атомы фосфора соединения (А)]

Полиамидная смола, полученная в сравнительном примере 101, в которой не использовали содержащее атомы фосфора соединение, требовало значительно большего времени поликонденсации, образовывало гель и, помимо этого, окрашивалось. В

полиамидной смоле, полученной в сравнительном примере 102, в которой в качестве содержащего атомы фосфора соединения использовали гипофосфит натрия, только 8% использованного в нем фосфора могло эффективно существовать в полиамиде, и соединение практически не могло действовать как антиоксидант и предотвращать окрашивание полиамида, и поэтому полиамид оказался плохим с точки зрения внешневидовых качеств (в примерах 101-103, от 90 до 95% фосфора существовало в смоле). В сравнительном примере 103, в котором содержащее атомы фосфора соединение было введено в избытке, так что концентрация атомов фосфора в полиамидной смоле могла превышать 1000 млн.ч., реакция поликонденсации ускорялась настолько, что регулирование реакции оказывалось невозможным.

В отличие от этого, в примерах 101-111 были получены полиамидные смолы, которые образовывали немного геля без окрашивания и имели хороший внешний вид.

При получении полиамида предпочтительно использовать щелочное соединение в качестве агента регулирования скорости полимеризации для регулирования эффекта ускорения реакции соединением, содержащим атомы фосфора. В настоящем изобретении молярное отношение агента регулирования скорости полимеризации (В) к содержащему атомы фосфора соединению (А), (В)/(А), составляет предпочтительно от 0,3 до 1,0. Когда отношение (В)/(А) составляет менее 0,3, эффект регулирования реакции агентом регулирования скорости полимеризации (В) недостаточен и поэтому существует случай, когда поликонденсация ускоряется слишком сильно, и агент не может регулировать скорость реакции (справочный пример 101); но когда отношение (В)/(А) составляет более 1,0, тогда реакция поликонденсации будет замедляться слишком сильно под действием агента регулирования скорости полимеризации (В), и поэтому существует случай, когда реакция не может протекать подходящим образом (справочный пример 102).

Пример синтеза 201

В реактор, имеющий внутренний объем 50 литров и оснащенный мешалкой, частичным конденсатором, холодильником, термометром, капельным устройством, каналом ввода азота и прядительной головкой, загружали тщательно взвешенные 8,950 г (44,25 моль) себациновой кислоты, 12,54 г (0,074 моль) гипофосфита кальция в качестве содержащего атомы фосфора соединения (А) и 6,45 г (0,079 моль) ацетата натрия в качестве агента (В) регулирования скорости полимеризации (молярное отношение ацетата натрия к атомам фосфора гипофосфита кальция, (В)/(А), составляло 0,5). Реактор полностью продували азотом, а затем повышали в нем давление до 0,3 МПа азотом, и при перемешивании нагревали до 160°C для равномерного растворения себациновой кислоты. Затем по каплям, при перемешивании приливали 6026 г (44,25 моль) параксилондиамин в течение 170 минут. В течение этого времени внутренняя температура реактора непрерывно повышалась до 281°C. На стадии покапельного добавления реагента давление поддерживали при 0,5 МПа, а образовавшуюся воду удаляли из системы через частичный конденсатор и холодильник. Температуру в частичном конденсаторе регулировали в интервале от 145 до 147°C. После введения параксилондиамин давление в системе сбрасывали со скоростью 0,4 МПа/ч до нормального давления в течение 60 минут. В течение этого времени внутренняя температура повышалась до 299°C. После этого давление в системе сбрасывали со скоростью 0,002 МПа/мин до 0,08 МПа в течение 20 минут. Затем реакцию продолжали под давлением 0,08 МПа до тех пор, пока крутящий момент на мешалке не достигал заранее заданного уровня. Время реакции под давлением 0,08 МПа составляло 10 минут. После этого давление в системе повышали азотом, и полимер отбирали через

прядильную головку и гранулировали, в результате чего получали приблизительно 13 кг полиамида (РА201).

Концентрация концевых аминогрупп в полиамиде (РА201) составляла 41 мкэкв/г, а концентрация концевых карбоксильных групп составляла 72 мкэкв/г. Относительная вязкость полученного полиамида составляла 2,11, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 17100, M_w/M_n составляло 2,5, величина YI составляла -4,8, а концентрация атомов фосфора составляла 300 млн.ч.

Пример 201

Используя машину для литьевого формования (Fanuc 100a, торговое название, произведено FANUC corporation), полиамид (РА201) расплавляли при температуре цилиндра 305°C и при температуре пресс-формы 120°C, его подвергали литьевому формованию в формованные литьевые образцы, имеющие размер, указанный в таблице 1. Полученные таким образом литьевые формованные образцы отжигали в сушилке с горячим воздухом при 160°C в течение 1 часа, а затем измеряли их физико-механические свойства. Температуру деформации под нагрузкой формованных изделий измеряли в соответствии с вышеупомянутым методом А.

Пример синтеза 202

Полиамид (РА202) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, как и в примере синтеза 201, за исключением того, что тип и количество дикарбоновой кислоты изменяли до 8,329 г (44,25 моль) азелаиновой кислоты.

Концентрация концевых аминогрупп в полиамиде (РА202) составляла 43 мкэкв/г, а концентрация концевых карбоксильных групп составляла 82 мкэкв/г. Относительная вязкость полученного полиамида составляла 2,07, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 16000, M_w/M_n было равно 2,5, величина YI составляла -3,2, а концентрация атомов фосфора составляла 290 млн.ч.

Пример 202

Литьевые формованные образцы получали и тестировали их физико-механические свойства таким же образом, как и в примере 201, за исключением того, что полиамид (РА201) заменяли полиамидом (РА202).

Пример синтеза 203

Полиамид (РА203) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, как и в примере синтеза 201, за исключением того, что диаминовый компонент заменяли на 5423 г (39,82 моль) параксиллендиамина (произведенного Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) и 603 г (4,43 моль) метаксиллендиамина (произведенного Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) (90 мол.% диаминового компонента составлял параксиллендиамин и 10 мол.% его составлял метаксиллендиамин).

Концентрация концевых аминогрупп в полиамиде (РА203) составляла 48 мкэкв/г, а концентрация концевых карбоксильных групп составляла 81 мкэкв/г. Относительная вязкость полученного полиамида составляла 2,11, среднечисловая молекулярная масса M_n составляла 16300, M_w/M_n было равно 2,7, величина YI составляла -1,0, а концентрация атомов фосфора составляла 310 млн.ч.

Пример 203

Литьевые формованные образцы получали и тестировали их физико-механические свойства таким же образом, как и в примере 201, за исключением того, что полиамид (РА201) заменяли полиамидом (РА203).

Сравнительный пример 201

Используя машину для литьевого формования (Fanuc 100a, торговое название, произведено FANUC corporation), смолу нейлона 46 (торговое название, STANYL,

произведена DSM в Нидерландах) плавил при температуре цилиндра 310°C и при температуре пресс-формы 120°C ее подвергали литьевому формованию в формованные литьевые образцы, имеющие размер, указанный в таблице 1. Полученные таким образом литьевые формованные образцы тестировали на их физико-механические свойства таким же образом, что и в примере 201.

Сравнительный пример 202

Литьевые формованные образцы получали и тестировали их физико-механические свойства таким же образом, как и в примере 201, за исключением того, что полиамид (PA201) заменяли смолой нейлона 66 (торговое название, AMILAN; марка, CM3001-N, произведена Toray Industries, Inc.).

У смол и формованных изделий примеров 201-203 и сравнительных примеров 201-203 измеряли их физико-механические свойства. Результаты показаны в таблице 3. Среднюю молекулярную массу и относительную вязкость смолы нейлон 46 и смолы нейлон 66, использованных в сравнительных примерах 201 и 202, не измеряли.

Таблица 3

	Пример 201	Пример 202	Пример 203	Сравнительный пример 201	Сравнительный пример 202
Полиамид	PA201	PA202	PA203	STANYL	AMILAN
Диаминовый компонент	PXDA	PXDA	PXDA 90 моль.%, MXDA 10 моль.%	Тетраметилена-диамин	Гексаметилен-диамин
Компонент дикарбоновой кислоты	Себациновая кислота	Азелаиновая кислота	Себациновая кислота	Адипиновая кислота	Адипиновая кислота
Средневесовая молекулярная масса Mw	43000	40000	44000	-	-
Среднечисловая молекулярная масса Mn	17100	16000	16300	-	-
Mw/Mn	2.5	2.5	2.7	-	-
Относительная вязкость	2.11	2.07	2.11	-	-
Температура плавления Tm (°C)	292	281	271	295	265
Предел прочности при разрыве, (МПа)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
Модуль упругости при растяжении, (ГПа)	3.38	3.21	3.30	3.84	1.8
Относительное удлинение при разрыве, (%)	12	11	13	7	25
Температура деформации под нагрузкой, (°C)	125	122	112	190	75
Равновесное водопоглощение, (%)	2.8	3.0	2.8	12	8.4
Теплостойкость при пайке, (250°C)	A	A	A	A	B
Теплостойкость при пайке, (260°C)	A	A	A	B	B
Теплостойкость при пайке, (270°C)	A	A	A	B	B

STANYL: торговое название, произведен DSM, смола нейлон 46

AMILAN: торговое название, произведен Toray Industries, Inc., смола нейлон 66

Как видно из таблицы 3, формованные изделия сравнительных примеров 201 и 202, в которых использовали смолу нейлон 46 и смолу нейлон 66, имели высокое равновесное водопоглощение, а теплостойкость при сварке у них была низкой. Смола нейлон 46,

которая до настоящего момента рассматривалась как смола для электронных деталей, является смолой, полученной из тетраметилендиамина и адипиновой кислоты, и показывает отличную теплостойкость и механические свойства; однако, так как доля амидных групп в ней выше, чем в других обычных полиамидных смолах, таких как смола нейлон 6 и смола нейлон 66, у смолы есть недостаток в виде ее высокого водопоглощения. Соответственно, хотя смола нейлон 46 может иметь отличную теплостойкость и механические свойства в сухом состоянии, в реальных условиях использования снижение теплостойкости и механических свойств увеличивается по сравнению с другими обычными полиамидными смолами, так как водопоглощение первой выше. Помимо этого, высокое водопоглощение означает, что из-за этого будет велико изменение размеров, и, следовательно, точность размеров смолы находится на неудовлетворительном уровне, а использование смолы в деталях, которые требуют высокой точности, будет затруднительным. Помимо этого, в зависимости от состояния водопоглощения, поверхность формованных деталей из этой смолы может набухать при креплении и к субстрату в соответствии с системой поверхностного крепления, а эксплуатационные свойства и надежность деталей будут поэтому очень снижены.

В отличие от этого, формованные изделия примеров 201-203 имели низкое водопоглощение и были прекрасными по теплостойкости при сварке, и, помимо того, они дополнительно обладали прекрасной теплостойкостью и механическими свойствами.

20 Пример 301

0,2 мас.ч. талька (торговое название Micron White 5000A, произведен Hayashi Co., Ltd.) в качестве зародышеобразующего агента смешивали в сухом состоянии с полиамидом (PA201), а затем перемешивали расплав в двухшнековом экструдере. Используя машину для литья под давлением (торговое название Fanuc 100α, произведена FANUC Corporation), плавку проводили при температуре цилиндра 305°C и при температуре пресс-формы 120°C и подвергали инжекционному формованию в формованные литые образцы, имеющие размер, указанный в таблице 1. У полученных таким образом литых формованных образцов измеряли физико-механические свойства таким же образом, как в примере 201.

30 Пример 302

Литые формованные образцы получали и измеряли их физико-механические свойства таким же образом, как в примере 301, за исключением того, что полиамид (PA201) заменили полиамидом (PA202).

Пример 303

35 Литые формованные образцы получали и измеряли их физико-механические свойства таким же образом, как в примере 301, за исключением того, что полиамид (PA201) заменили полиамидом (PA203).

Сравнительный пример 301

40 0,2 мас.ч. талька (торговое название Micron White 5000A, произведен Hayashi Co., Ltd.) в качестве зародышеобразующего агента смешивали в сухом состоянии со смолой нейлон 46 (торговое название STANYL, произведена DSM в Нидерландах), а затем перемешивали расплав в двухшнековом экструдере. Используя машину для литья под давлением (торговое название Fanuc 100α, произведена FANUC Corporation), плавку проводили при температуре цилиндра 310°C и при температуре пресс-формы 120°C и подвергали инжекционному формованию в формованные литые образцы, имеющие размер, указанный в таблице 1. У полученных таким образом литых формованных образцов измеряли физико-механические свойства таким же образом, как в примере 201.

Измеряли параметры физико-механические свойств смол и формованных изделий примеров 301-303 и сравнительного примера 301. Результаты представлены в таблице 4. Среднюю молекулярную массу и относительную вязкость смолы нейлон 46 и смолы нейлон 66, использованных в сравнительном примере 301, не измеряли.

Таблица 4

	Пример 301	Пример 302	Пример 303	Сравнительный пример 301
Полиамид	PA201	PA202	PA203	STANYL
Диаминовый компонент	PXDA	PXDA	PXDA 90 моль.%, MXDA 10 моль.%.	Тетраметилен-диамин
Компонент дикарбоновой кислоты	Себациновая кислота	Азелаиновая кислота	Себациновая кислота	Адипиновая кислота
Средневесовая молекулярная масса, Mw	43000	40000	44000	-
Среднечисловая молекулярная масса, Mn	17100	16000	16300	-
Mw/Mn	2.5	2.5	2.7	-
Относительная вязкость	2.11	2.07	2.11	-
Температура плавления, Tm, (°C)	292	281	271	295
Зародышеобразующий агент (масс. ч.)	Talc 0.2	Talc 0.2	Talc 0.2	Talc 0.2
Предел прочности при разрыве, (МПа)	88.6	87.5	86.5	99.0
Модуль упругости при растяжении, (ГПа)	3.38	3.21	3.30	3.84
Температура деформации под нагрузкой, (°C)	125	122	112	190
Равновесное водопоглощение, (%)	2.6	2.8	2.6	12
Теплостойкость при сварке, (260°C)	A	A	A	B

PXDA: параксилондиамин

MXDA: метаксилондиамин

STANYL: торговое название, произведен DSM, смола нейлон 46

Как ясно из таблицы 4, формованные изделия сравнительного примера 301, в котором использовали смолу нейлон 46, имели высокое равновесное водопоглощение, а теплостойкость при сварке была низкой. В отличие от этого, формованные изделия примеров 301-303 имели низкое водопоглощение и имели прекрасную теплостойкость при сварке, и, помимо этого, они дополнительно обладали прекрасной теплостойкостью и механическими свойствами.

Пример синтеза 401

Полиамид (PA401) получали поликонденсацией в расплаве таким же образом, как в примере синтеза 101, за исключением того, что тип и количество дикарбоновой кислоты изменяли на 8329 г (44,25 моль) азелаиновой кислоты (торговое название EMEROX 1144, произведена Cognis).

Относительная вязкость полиамида (PA401) составляла 2,22, среднечисловая молекулярная масса составляла 17000, Mw/Mn было равно 2,5, величина YI составляла -1,8, а концентрация атомов фосфора составляла 300 млн.ч.

Пример 401

Полиамид (РА101) сушили при пониженном давлении при 150°C в течение 7 часов и формовали литьем под давлением при температуре цилиндра 300°C и при температуре пресс-формы 120°C с использованием машины для инъекционного формования (Fanuc i100, торговое название, произведена FANUC Corporation), в результате чего получали образцы для испытаний, имеющие размеры, показанные в таблице 1. Измеряли параметры физико-механических свойств полученных таким образом образцов для испытаний. Температуру деформации под нагрузкой формованных изделий измеряли в соответствии с вышеупомянутым методом А. Результаты измерений приведены в

10 таблице 5.

Пример 402

Образцы для испытаний получали и проводили измерения параметров их физико-механических свойств таким же образом, как в примере 401, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА401). Результаты измерений приведены в

15 таблице 5.

Пример 403

Образцы для оценки получали и измеряли их физические свойства таким же образом, как в примере 401, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА203). Результаты оценки приведены в таблице 5.

20 Сравнительный пример 401

Полиамид 6Т (полигексаметилентерефталамид, торговое название, Amodel, произведен Solvay) подвергали инъекционному формованию при температуре цилиндра 340°C и температуре пресс-формы 130°C, используя для этого машину для литья под давлением (Fanuc i100, торговое название, произведена FANUC Corporation), в результате

25 чего получали образцы для испытаний, имеющие размер, показанный в таблице 1.

Определяли параметры физико-механических свойств полученных таким образом образцов для испытаний таким же образом, как и в примере 401. Результаты измерений представлены в таблице 5.

Сравнительный пример 402

Образцы для испытаний получали и проводили измерения параметров их физико-механических свойств таким же образом, как в примере 401, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли смолой нейлон 66 (торговое название, AMILAN, марка, SM3001-N, произведена Toray Industries, Inc.). Результаты измерений приведены в таблице

35 5.

35

40

45

Таблица 5

	Пример 401	Пример 402	Пример 403	Сравнительный пример 401	Сравнительный пример 402
Полиамид	PA101	PA401	PA203	Amodel	AMILAN
Физико-механические свойства формованных изделий					
Предел прочности при разрыве, (МПа)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
Модуль упругости при растяжении, (ГПа)	3.4	3.2	3.3	4.9	1.8
Относительное удлинение при разрыве, %	12	11	13	2	25
Температура деформации под нагрузкой, (°C)	125	122	112	120	75
Равновесное водопоглощение, (%)	2.8	3.0	2.8	6.4	8.4
Удельный объем износа (*)	0.4	0.6	0.7	3.2	2.4

(*) мм³/кгс•км

Amodel: торговое название, произведена Soilvay, Полиамид 6Т

AMILAN: торговое название, произведена Toray Industries, Inc., смола нейлон 66

Как ясно из таблицы 5, формованные изделия сравнительных примеров 401 и 402, в которых использовали полиамид 6Т или смолу нейлон 66, имели высокий удельный объем износа, и их способность к скольжению была низкой, и, помимо этого, наблюдали высокое равновесное водопоглощение. Полиамид 6Т, включающий в качестве основного компонента полиамид, образованный 1,6-гександиамином и терефталевой кислотой, который до настоящего времени исследовали как смолу для элементов скольжения и как смолу для изделий, полученных формованием с раздувом, имеет температуру плавления 370°C или близко и поэтому должен формоваться из расплава при температуре, превышающей температуру разложения полимера, то есть полиамидная смола не может быть использована на практике.

В отличие от этого, формованные изделия примеров 401-403 имели отличную способность к скольжению и имели низкое водопоглощение и, помимо этого, обладали отличными механическими свойствами. Как показано выше в таблице 3, температура плавления полиамида, полученного полимеризацией себаценовой кислоты и параксилондиамин, составляла 292°C, температура плавления полиамида, полученного полимеризацией азелаиновой кислоты и параксилондиамин, составляла 281°C, и температура плавления полиамида, полученного полимеризацией себаценовой кислоты и 90 мол.% параксилондиамин с 10 мол.% метаксилондиамин, составляла 271°C; то есть температура плавления всех данных полиамидов ниже, чем температура плавления полиамида 6Т. Соответственно, полиамид в настоящем изобретении является возможным для практического использования как смола для изготовления элементов скольжения и как смола для изготовления изделий методом формования с раздувом.

Пример 501

Полиамид (PA101) сушили при пониженном давлении при 150°C в течение 7 часов и подвергали инъекционному формованию при температуре цилиндра 300°C и температуре пресс-формы 80°C при использовании пресса для инъекционного формования (Fanuc i100, торговое название, производимый FANUC Corporation) с получением образцов для испытаний размером, показанным в таблице 1. Полученные таким образом образцы испытывали на их физико-механические свойства. Температуру

деформации под нагрузкой формованных изделий измеряли в соответствии с вышеупомянутым методом В. Результаты измерений представлены в таблице 6.

Пример 502

Получали образцы для испытаний и оценивали их физико-механические свойства так же, как и в примере 501, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА401). Результаты измерений представлены в таблице 6.

Пример 503

Получали образцы для испытаний и оценивали их физико-механические свойства так же, как и в примере 501, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА203). Результаты измерений представлены в таблице 6.

Сравнительный пример 501

Полиамид 6Т (полигексаметилентерефталамид, торговое название Amodel, производимый Solvay) подвергали инъекционному формованию при температуре цилиндра 340°C и температуре пресс-формы 80°C при использовании пресса для инъекционного формования (Fanuc i100, торговое название, производимый FANUC Corporation) с получением образцов для испытаний, имеющих размер, показанный в таблице 1. Полученные таким образом образцы испытывали на их физико-механические свойства так же, как в примере 501. Результаты измерений представлены в таблице 6.

Пример 504

Образцы для испытаний получали так же, как и в примере 501, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА103), и определяли ударную прочность и равновесное водопоглощение формованных изделий. Результаты представлены в таблице 6. В результате, полиамид (РА101) и полиамид (РА103) оба являются полиамидами, полученными полимеризацией себациновой кислоты и параксилондиамин, и их ударная прочность и равновесное водопоглощение оба были почти на одном уровне.

Вязкость после плавления в течение 6 минут и вязкость после плавления в течение 30 минут полиамида (РА103) были сравнимы, и определяли сохранение их вязкости. Вязкость после плавления в течение 6 минут составляла 600 Па·с, а вязкость после плавления в течение 30 минут составляла 525 Па·с; то есть изменение вязкости расплава было незначительным, и сохранение вязкости расплава составляло 84%. Кроме того, вязкость расплава полиамида (РА103) измеряли при 300°C и 310°C и определяли температурную зависимость вязкости расплава. При 300°C вязкость расплава составляла 115 Па·с, а при 310°C она составляла 97 Па·с. Соответственно, температурная зависимость вязкости расплава также была незначительной.

Пример 505

Образцы для испытаний получали так же, как и в примере 501, за исключением того, что полиамид (РА101) заменяли полиамидом (РА104), и определяли ударную прочность и равновесное водопоглощение формованных изделий. Результаты представлены в таблице 6. В результате, полиамид (РА101) и полиамид (РА104) оба являются полиамидами, полученными полимеризацией себациновой кислоты и параксилондиамин, и их ударная прочность и равновесное водопоглощение оба были почти на одном уровне.

Вязкость после плавления в течение 6 минут и вязкость после плавления в течение 30 минут полиамида (РА104) были сравнимы, и определяли сохранение их вязкости. Вязкость после плавления в течение 6 минут составляла 476 Па·с, а вязкость после плавления в течение 30 минут составляла 388 Па·с; то есть изменение вязкости расплава было незначительным, и сохранение вязкости расплава составляло 84%. Кроме того,

вязкость расплава полиамида (РА104) измеряли при 300°C и 310°C и определяли температурную зависимость вязкости расплава. При 300°C вязкость расплава составляла 103 Па·с, а при 310°C она составляла 90 Па·с. Соответственно, температурная зависимость вязкости расплава также была незначительной.

Таблица 6

		Пример 501	Пример 502	Пример 503	Пример 504	Пример 505	Сравнительный пример 501	
	Полиамид	РА101	РА401	РА203	РА103	РА104	Amodel	
Физико-механические свойства формованных изделий								
	Предел прочности при разрыве, (МПа)	88.6	87.5	86.5	-	-	99.0	
	Модуль эластичности при растяжении, (ГПа)	3.4	3.2	3.3	-	-	2	
	Температура деформации под нагрузкой, (°C)	125	122	112	-	-	120	
	Ударная прочность (кДж/м ²)	14	13.5	14.5	14.1	13.9	12	
	Равновесное водопоглощение (% по массе)	2.8	3.0	2.8	2.9	2.8	3.2	
	Вязкость расплава	после плавления в течение 6 мин (Па·с)	-	-	-	600	476	-
		после плавления в течение 30 мин (Па·с)	-	-	-	525	388	-
		Сохранение вязкости расплава	-	-	-	84%	87%	-
Температурная зависимость вязкости расплава	300°C (Па·с)	-	-	-	115	103	-	
	310°C (Па·с)	-	-	-	97	90	-	

Amodel: торговое название, производимый Solvay, полиамид 6Т.

Как видно из таблицы 6, формованное изделие сравнительного примера 501, в котором использован полиамид 6Т, имел низкий модуль эластичности при растяжении и низкую ударную прочность и имел плохие характеристики заготовки. В отличие от этого, формованные изделия примеров 501-505 были отличными по ударной прочности и отличными по характеристикам заготовок и, помимо этого, были отличными по другим различным свойствам, таким как физико-механические свойства, теплостойкость и сопротивление водопоглощению.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Полиамидная смола по настоящему изобретению обладает отличной способностью к формованию и имеет хорошую теплостойкость, сопротивление водопоглощению и химическую стойкость и отличные физико-механические свойства. Кроме того, его цветовой тон является хорошим, и смола образует мало геля. Соответственно, полиамидная смола по настоящему изобретению может быть благоприятным образом использована для производства промышленных, технических и бытовых изделий, таких как детали автомашин, изделия для электротехники/электроники, детали оборудования. В частности, смола является отличной по теплостойкости при сварке и может быть благоприятным образом использована как смола для деталей поверхностно крепления и как смола для электронных деталей. Кроме того, смола является отличной по способности к скольжению и может быть благоприятным образом использована для

элементов скольжения. Кроме того, смола является отличной по характеристикам заготовок, и температурная зависимость вязкости ее расплава является незначительной, и поэтому смола может быть благоприятным образом использована для производства формованных изделий с раздувом.

5

Формула изобретения

1. Полиамидная смола, включающая звенья диамина, содержащего 90 мол.% или больше звеньев параксиллендиамина, и звенья дикарбоновой кислоты, содержащей 90 мол.% или больше звеньев себаценовой кислоты и/или звеньев азелаиновой кислоты, которая имеет концентрацию атомов фосфора от 50 до 1000 млн. ч. и величину \bar{YI} 10 или меньше в испытании на разницу цветов в соответствии с JIS-K-7105.

10

2. Полиамидная смола по п.1, которая имеет относительную вязкость, попадающую в интервал величин от 1,8 до 4,2.

3. Полиамидная смола по п.1, которая имеет среднечисловую молекулярную массу (M_n), измеренную методом гелипроникающей хроматографии, в интервале от 10000 до 50000 и степень дисперсности (средневесовая молекулярная масса/среднечисловая молекулярная $Масса=M_w/M_n$) в интервале от 1,5 до 5,0.

15

4. Композиция на основе полиамидной смолы, используемая для получения формованного изделия включающая 100 мас.ч. полиамидной смолы по любому из пп. 1-3 и от 0,01 до 2 мас.ч. зародышеобразующего агента.

20

5. Способ получения полиамидной смолы по любому из пп. 1-3, который включает стадию поликонденсации в расплаве диаминового компонента, содержащего 90 мол.% или больше параксиллендиамина и компонента на основе дикарбоновой кислоты, содержащего 90 мол.% или больше себаценовой кислоты и/или азелаиновой кислоты, в присутствии содержащего атомы фосфора соединения (А),

25

где содержащее атомы фосфора соединение (А) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из гипофосфитов щелочноземельных металлов, фосфитов щелочных металлов, фосфитов щелочноземельных металлов, фосфатов щелочных металлов, фосфатов щелочноземельных металлов, пирофосфатов щелочных металлов, пирофосфатов щелочноземельных металлов, метафосфатов щелочных металлов и метафосфатов щелочноземельных металлов.

30

6. Способ получения полиамидной смолы по п.5, где содержащее атомы фосфора соединение (А) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из гипофосфита кальция, гипофосфита магния, фосфита кальция и дигидрофосфата кальция.

35

7. Способ получения полиамидной смолы по п.5, где поликонденсация в расплаве протекает в присутствии содержащего атомы фосфора соединения (А) и агента (В) регулирования скорости полимеризации и молярное отношение агента (В) регулирования скорости полимеризации к содержащему атомы фосфора соединению (А) ($[(\text{молярное количество агента (В) регулирования скорости полимеризации})/((\text{молярное количество атомов фосфора содержащего атомы фосфора соединения (А)})]$) в системе поликонденсации составляет от 0,3 до 1,0.

40

8. Способ получения полиамидной смолы по п.5, где агент (В) регулирования скорости полимеризации представляет собой по меньшей мере один агент, выбранный из группы, состоящей из гидроксидов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, ацетатов щелочных металлов и ацетатов щелочноземельных металлов.

45

9. Способ получения полиамидной смолы по п.8, где агент (В) регулирования скорости

полимеризации представляет собой по меньшей мере один агент, выбранный из группы, состоящей из гидроксида натрия, ацетата натрия и ацетата калия.

10. Формованное изделие, содержащее полиамидную смолу по любому из пп. 1-3, или композицию на основе полиамидной смолы по п.4.

5 11. Формованное изделие по п.10, которое предназначено для электротехнических деталей или электронных деталей.

12. Формованное изделие по п.10, которое предназначено для элементов скольжения.

13. Формованное изделие по п.10, которое предназначено для формования с раздувом.

14. Формованное изделие по п.10, которое предназначено для деталей автомашин.

10

15

20

25

30

35

40

45