(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 828 753**

(51) Int. Cl.:
C08G 69/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/EP2014/062116**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198764**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729014 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020 EP 3008108**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de copoliamidas parcialmente aromáticas con elevado exceso de diamina**

(30) Prioridad:

12.06.2013 EP 13171658

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2021

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

WILMS, AXEL;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
RICHTER, FLORIAN;
CLAUSS, JOACHIM;
KORY, GAD;
SCHWIEGK, STEFAN y
SCHNELLER, ARNOLD

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 828 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de copoliamidas parcialmente aromáticas con elevado exceso de diamina

Fundamento de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copoliamidas parcialmente aromáticas con elevado exceso de una diamina en la carga de reacción.

Estado de la técnica

Las poliamidas pertenecen a los polímeros fabricados mundialmente en gran escala y sirven, aparte de los ámbitos de uso principales de láminas, fibras y materiales, a una multiplicidad de otros propósitos de aplicación. Un grupo importante de las poliamidas son poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, termoplásticas, parcialmente aromáticas, que han encontrado amplio uso como importantes plásticos industriales. Se distinguen en particular por su elevada estabilidad a la temperatura y son denominadas también como poliamidas de alta temperatura (HTPA). Un campo importante de uso de las HTPA es la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, en los que son adecuados en particular los polímeros a base de poliftalamida (PPA) para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (*lead free soldering*). Al respecto, las HTPA sirven entre otros para la fabricación de conectores, microinterruptores y microbotones y componentes de semiconductores, como carcasas de reflector de diodos de luz (LED). Otro campo importante de uso de las HTPA son las aplicaciones en automóviles en zonas de alta temperatura. Aquí son esenciales sobre todo una buena resistencia al envejecimiento por calor, elevada resistencia y tenacidad y resistencia del cordón de soldadura de los polímeros usados. Las HTPA amorfas o aquellas con muy bajas proporciones cristalinas son transparentes y son adecuadas en especial para aplicaciones, en las cuales es ventajosa la transparencia. Las HTPA parcialmente cristalinas se distinguen en general por una estabilidad duradera a temperatura ambiente elevada y son adecuadas por ejemplo para aplicaciones en las áreas del espacio del motor.

Las poliamidas para el uso en masas para moldeo para aplicaciones de alta temperatura, tienen que exhibir un complejo perfil de propiedades, en el que tienen que armonizarse buenas propiedades mecánicas también para una carga térmica de largo plazo, con una buena facilidad de procesamiento. En particular, estas poliamidas deberían exhibir un peso molecular suficientemente alto, simultáneamente con una polidispersidad (PD) no muy elevada. Además, deberían distinguirse por buenas propiedades del polímero, en particular buenas propiedades mecánicas, como estabilidad y tenacidad, una baja viscosidad del producto fundido y una baja fracción de polímero entrecruzado (proporción de gel).

El documento EP 550 315 A1 describe un procedimiento para la preparación de poliamidas parcialmente aromáticas, en el que se usan diaminas y ácidos dicarboxílicos en cantidades esencialmente estequiométricas.

El documento EP 0 693 515 A1 describe un procedimiento para la preparación de condensados previos de poliamidas parcialmente aromáticas parcialmente cristalinas o amorfas, que pueden ser procesadas de modo termoplástico, en un proceso de lote en varias etapas. Al respecto, se usan así mismo diaminas y ácidos dicarboxílicos en cantidades esencialmente estequiométricas.

El documento DE 41 42 978 describe un sistema compuesto de varias capas para empaques reutilizables, de por lo menos una capa protectora de copoliamida y por lo menos una capa de barrera de copoliamida, en el que la preparación de las copoliamidas usadas ocurre de manera discontinua. De acuerdo con los ejemplos de realización, la preparación de las copoliamidas ocurre en el producto fundido en un autoclave a presión, bajo exposición a nitrógeno. Este documento no enseña el uso del componente de diamina utilizado para la preparación de las copoliamidas, en la composición de reactivos con un exceso estequiométrico de 300 a 650 meq/kg.

El documento WO 2004/055084 describe copoliamidas parcialmente aromáticas parcialmente cristalinas, que pueden ser procesadas de modo termoplástico, que pueden ser preparadas mediante condensación de por lo menos los siguientes monómeros o sus condensados previos: a) ácido tereftálico b) al menos un ácido graso dimerizado con hasta 44 átomos de carbono y c) al menos una diamina alifática de la fórmula $H_2N\text{-}(CH_2)_X\text{-}NH_2$, en la que x es un número entero de 4-18. Para la preparación de las copoliamidas se remite en general a procedimientos conocidos. Tampoco este documento enseña ningún exceso de 300 a 650 meq/kg del componente de diamina en la composición de reactivos de las poliamidas.

El documento EP 384 859 describe la preparación de una poliamida parcialmente aromática, en el que se usan ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilpentametilendiaminas. Al respecto, los comonómeros de amina son usados en un exceso de 0,5 a 7 % respecto a la relación estequiométrica. para PA 6.T/6.I esto corresponde a un exceso de amina de aproximadamente 20 meq/kg de poliamida a 280 meq/kg de poliamida.

El documento US 5,270,437 describe un procedimiento para la preparación de poliamidas parcialmente aromáticas de alto peso molecular, en el cual se usa una mezcla de reacción que comprende un diácido aromático, al menos una cantidad estequiométrica de un componente de diamina, en el que el componente de diamina contiene por lo menos 10 % molar de 2-metilpentametilendiamina, y ácido fórmico.

El documento EP 1 860 134 describe una poliamida parcialmente aromática, en la que 60 a 100 % molar de las unidades de diamina se deriva de diaminas alifáticas con 9 a 13 átomos de carbono y la proporción de grupos amino terminales es de 60 a 120 meq/kg.

El documento JP 2011225830 describe un procedimiento para la preparación de poliamidas parcialmente aromáticas, en el cual reaccionan pentametilendiamina, tetrametilendiamina y metilpentametilendiamina con ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos a elevada temperatura y bajo presión elevada. Para preservar cantidades equimolares de grupos amino terminales y grupos ácido carboxílico terminales en el curso de la policondensación, y alcanzar un elevado peso molecular, se añade al principio un exceso de diamina, de modo que la relación molar de diamina a ácido dicarboxílico está en un intervalo de 1,002 a 1,15.

Además, existe una necesidad por copoliamidas parcialmente aromáticas para masas de poliamida para moldeo, que dispongan de un perfil mejorado de propiedades respecto a su facilidad de procesamiento y las propiedades mecánicas obtenidas, en especial a elevada temperatura.

La presente invención basa el objetivo en preparar copoliamidas parcialmente aromáticas con propiedades mejoradas. Deberían ser adecuadas en especial para la fabricación de masas de poliamida para moldeo, a partir de las cuales se fabriquen preferiblemente componentes para la industria de los automóviles, así como para el ámbito de la electricidad y la electrónica.

De modo sorprendente se encontró que en el uso de cantidades elevadas de una diamina alifática o cicloalifática en la carga de reacción, se obtienen copoliamidas con un perfil conveniente de propiedades, como se describió anteriormente. Esto es válido en particular entonces cuando el componente de ácido carboxílico comprende o consiste en ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y el componente de diamina comprende o consiste en hexametilendiamina. En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de PA 6.T/6.I.

En particular es sorprendente que la polidispersidad disminuye más fuertemente para el exceso usado de acuerdo con la invención de diamina, comparado con un exceso de diácido, para la misma cantidad molar de componente en exceso. A partir del estado conocido de la técnica, no se deduce un efecto ventajoso así de un exceso de diamina frente a un exceso de diácido.

Además, se encontró de manera sorprendente que el cociente del promedio aritmético de peso molecular M_n y polidispersidad PD es un índice bien adecuado para la idoneidad técnica de poliamidas parcialmente aromáticas. Para muchas aplicaciones de poliamidas parcialmente aromáticas, es ventajoso cuando M_n es elevado (para alcanzar buenas propiedades mecánicas) y también PD es tan bajo como sea posible (para alcanzar una buena tenacidad y buena fluidez como consecuencia de bajo de entrecruzamiento). Con ello, el cociente de los dos es de gran importancia técnica, puesto que enlaza mutuamente los dos parámetros, y puede alcanzarse un óptimo sólo con modos de operar de acuerdo con la invención. Cuanto más alto es este cociente, tanto más conveniente es el perfil de propiedades alcanzado. El efecto conveniente de una relación óptima de M_n/PD refleja la viscosidad de producto fundido alcanzada de la poliamidas parcialmente aromáticas, que depende no sólo de la masa molar, sino también muy fuertemente del valor de PD.

Resumen de la invención

Un primer objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de una poliamida parcialmente aromática, en el cual

a) se prepara una composición de reactivos, que contiene

A) al menos un ácido dicarboxílico aromático sustituido o no sustituido, o un derivado de él y

B) al menos una diamina alifática o cicloalifática,

o una sal de al menos un compuesto A) y al menos un compuesto B),

b) se alimenta la composición de reactivos preparada en la etapa a), en al menos una zona de polimerización y soporta una polimerización a temperatura elevada y, al menos al comienzo de la polimerización, a presión elevada,

c) en el curso de la polimerización, se retira de la zona de polimerización una fase gaseosa que tiene agua,

con la condición de que el componente B) de diamina sea usado en la composición de reactivos con un exceso estequiométrico de 300 a 650 meq/kg, en lo cual para el caso en que en el curso de la polimerización se descargue de la zona de polimerización una parte del componente de diamina con la fase gaseosa que contiene agua, el exceso estequiométrico del componente B) de diamina en la composición de reactivos tiene que ser mayor que la parte del componente descargado de diamina.

Otro objetivo de la invención es una poliamida parcialmente aromática, obtenible mediante un procedimiento como es definido anteriormente y a continuación.

Otro objetivo de la invención es una masa de poliamida para moldeo, que contiene al menos una poliamida, obtenible mediante un procedimiento como se definió anteriormente y a continuación. Otro objetivo de la invención es un artículo moldeado fabricado a partir de una masa de poliamida para moldeo.

Otro objetivo de la invención es el uso de una poliamida parcialmente aromática o una masa para moldeo, como como se definió anteriormente y a continuación, para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones en automóviles en el intervalo de alta temperatura.

Descripción de la invención

En el marco de la invención, los "componentes capaces de formar de amidas" son los siguientes componentes A) a I) definidos en detalle a continuación.

En el marco de este documento, el dato de meq/kg se refiere al peso total de los componentes usados para formar amidas, menos el peso del agua producida en la formación de la amida. Para la determinación de la cantidad de agua se parte al respecto de una conversión completa de los componentes usados para la formación de la amida. Al respecto, se entienden por los componentes usados para la formación de la amida, los componentes A), B) y, en tanto estén presentes, C) a I). Con ello, es referencia la poliamida, como es obtenida asumiendo conversión completa de los monómeros de los componentes usados para la formación de la amida.

Para diaminas, es decir compuestos con dos grupos amino capaces de formar amida, es válido que 1 mmol/kg = 2 meq/kg.

Con ello, de acuerdo con la invención en la composición de reactivos se usa un exceso del componente B) de diamina, indicado en meq (miliequivalente) por kilogramo, respecto al componente de ácido dicarboxílico A). Al respecto, se considera una posible pérdida de diamina con la fase gaseosa que tiene agua separada en el curso de la polimerización. El exceso del componente B) de diamina respecto al componente de ácido dicarboxílico A) no cambia, cuando para la preparación de las poliamidas parcialmente aromáticas se usan adicionalmente lactamas G) y/o ω-aminoácidos H), puesto que estos componentes no cambian la relación de grupos amino a grupos ácido carboxílico. Lo mismo es válido para componentes I) polifuncionales con el mismo número de grupos amino y grupos ácido carboxílico por molécula. Los componentes E) y F) monofuncionales así como los componentes I) polifuncionales con diferente número de grupos amino y/o grupos ácido carboxílico por molécula son usados preferiblemente sólo en cantidades tan bajas, que persiste el exceso estequiométrico del componente B) de diamina respecto al componente de ácido dicarboxílico A).

De modo sorprendente, al respecto se ha probado como ventajoso cuando el componente B) de diamina es usado con un exceso de 300 a 650 meq/kg en la composición de reactivos, es decir con un correspondiente exceso respecto a la relación estequiométrica de grupos amino capaces de formar la amida, a los grupos carboxilo capaces de formar la amida. En lo sucesivo, un exceso así respecto a la relación estequiométrica de grupos amino capaces de formar la amida, a los grupos carboxilo capaces de formar la amida, es denominado brevemente también como "exceso estequiométrico". Si en el curso de la polimerización se descarga de la zona de polimerización una parte del componente de diamina con la fase gaseosa que tiene agua, entonces el exceso del componente B) de diamina en la composición de reactivos tiene que ser correspondientemente más alto.

De acuerdo con ello, la diferencia entre el exceso estequiométrico del componente B) de diamina en la composición de reactivos y la parte del componente de diamina descargada de la zona de polimerización con la fase gaseosa que tiene agua, es preferiblemente de 10 a 600 meq/kg. De modo particular preferiblemente la diferencia entre el exceso estequiométrico del componente B) de diamina en la composición de reactivos y la parte del componente de diamina descargada de la zona de polimerización con la fase gaseosa que tiene agua, es 50 a 500 meq/kg, en particular 100 a 400 meq/kg.

Para la determinación de la parte del componente B) de diamina, que es descargada de la zona de polimerización con la fase gaseosa que tiene agua, puede condensarse la corriente descargada o una cantidad parcial de ella exactamente definida y determinarse la fracción del componente B) de diamina mediante titulación con ácido, de acuerdo con procedimientos analíticos de medición conocidos. Si aparte del componente de diamina se descargan con la fase gaseosa otros componentes volátiles, estos pueden ser identificados y determinados cuantitativamente con procedimientos cromatográficos conocidos (por ejemplo electroforesis capilar o HPLC).

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se asegura que el exceso del componente B) de diamina es tan grande que claramente se excede una posible pérdida de diamina por evaporación y descarga de la zona de polimerización. con ello, en la mezcla de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención, sobre el curso total de la policondensación el contenido de componente B) de diamina en la mezcla de reacción, como diamina libre o como diamina integrada a la cadena de polímero, está claramente por encima del contenido estequiométrico de diamina, que es necesario para una conversión completa de la diamina con el ácido dicarboxílico. De modo sorprendente se encontró que con el exceso de amina usado de acuerdo con la invención en la composición de reactivos, se alcanza un peso molecular convenientemente elevado de la poliamida parcialmente aromática obtenida con simultánea polidispersidad (PD = M_w/M_n) convenientemente baja. Además, se encontró que entonces se alcanzan propiedades de polímero particularmente buenas, como buenas propiedades mecánicas (por ejemplo resistencia y

tenacidad), baja viscosidad de producto fundido y una baja proporción de gel, cuando el cociente del promedio aritmético de peso molecular M_n a PD es de al menos 7000.

Los monómeros de los componentes de ácido y de diamina, así como los componentes de lactama dado el caso usados, forman mediante la condensación unidades de repetición o grupos terminales en forma de amidas, que se derivan de los respectivos monómeros. Estos totalizan por regla general 95 % molar, en particular 99 % molar de todas las unidades de repetición y grupos terminales presentes en la copoliamida. Aparte de ello, la copoliamida puede exhibir también bajas cantidades de otras unidades de repetición, que pueden ser el resultado de reacciones de degradación o secundarias de los monómeros, por ejemplo de las diaminas.

Para la denominación de las poliamidas, en el marco de la invención se usan algunas veces códigos comunes de acuerdo con el estado de la técnica, que consisten en las letras PA así como números y letras que les siguen. Algunas de estas abreviaturas están estandarizadas en DIN EN ISO 1043-1. Las poliamidas, que se derivan de ácidos aminocarboxílicos del tipo H_2N-$(CH_2)_x$-COOH o las correspondientes lactamas, están caracterizadas como PA Z, en las que Z define el número de átomos de carbono en el monómero. De este modo, por ejemplo PA 6 representa el polímero de ε-caprolactama o del ácido ω-aminocaproico. Las poliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos de los tipos H_2N-$(CH_2)_x$-NH_2 y HOOC-$(CH_2)_y$-COOH, están caracterizadas como PAZ1Z2 en la que Z1 define el número de átomos de carbono en la diamina y Z2 el número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico. Para la denominación de copoliamidas se citan los componentes en el orden de su fracción de cantidad, separados por barras oblicuas. De este modo, por ejemplo PA 66/610 es la copoliamida de hexametilendiamina, ácido adípico y ácido sebácico.

Para los monómeros usados de acuerdo con la invención con un grupo aromático o cicloalifático, se usan las siguientes abreviaturas en letras: T = ácido tereftálico, I = ácido isoftálico, MXDA = m-xililendiamina, IPDA = isoforondiamina, PACM = 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), MACM = 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis-(ciclohexilamina).

En lo sucesivo, la expresión "alquilo C_1-C_4" comprende grupos alquilo C_1-C_4 de cadena recta y ramificados no sustituidos. Son ejemplos de grupos alquilo C_1-C_4 en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo (1,1-dimetiletilo).

Para los ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y ácidos monocarboxílicos mencionados a continuación, en cada caso los grupos carboxilo pueden estar presentes o no en forma de derivados. Para los ácidos dicarboxílicos, ninguno, uno o ambos grupo(s) carboxilo puede(n) estar presente(s) en forma de un derivado. Son derivados adecuados los anhídridos, ésteres, cloruros de ácido, nitrilos e isocianatos. Son derivados preferidos los anhídridos o ésteres. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos pueden estar presentes en forma monomérica o polimérica. Los ésteres preferidos son ésteres de alquilo y ésteres de vinilo, de modo particular preferiblemente ésteres de alquilo C_1-C_4, en particular los metilésteres o etilésteres. Los ácidos dicarboxílicos están presentes preferiblemente como mono- o dialquilésteres, de modo particular preferiblemente mono- o dialquil C_1-C_4 ésteres, de modo particular preferiblemente monometiléster, dimetiléster, monoetiléster o dietiléster. Los ácidos dicarboxílicos están presentes además preferiblemente como mono- o divinilésteres. Los ácidos dicarboxílicos están presentes además preferiblemente como ésteres mixtos, de modo particular preferiblemente ésteres mixtos con diferentes componentes de alquilo C_1-C_4, en particular metiletiléster.

Los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos son elegidos preferiblemente de entre, en cada caso, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico no sustituido o sustituido, ácidos naftalenodicarboxílicos o ácidos difenildicarboxílicos y los derivados y mezclas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente.

Los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos exhiben preferiblemente al menos un (por ejemplo 1, 2, 3 o 4) radicales alquilo C_1-C_4. En particular los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos exhiben 1 o 2 radicales alquilo C_1-C_4. Estos son elegidos preferiblemente de entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo, de modo particular preferiblemente metilo, etilo y n-butilo, en particular metilo y etilo y en especial metilo. Los ácidos dicarboxílicos A) aromáticos sustituidos pueden portar también otros grupos funcionales, que no interfieren con la formación de la amida, como por ejemplo ácido 5-sulfoisoftálico, sus sales y derivados. Para ello, un ejemplo preferido es la sal de sodio del dimetiléster de ácido 5-sulfoisoftálico.

Preferiblemente el ácido dicarboxílico A) aromático es elegido de entre ácido tereftálico no sustituido, ácido isoftálico no sustituido, ácidos naftalenodicarboxílicos no sustituidos, ácido 2-clorotereftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 5-metilisoftálico y ácido 5-sulfoisoftálico.

De modo particular preferiblemente, como ácido dicarboxílico A) aromático se usa ácido tereftálico, ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico.

Preferiblemente las poliamidas parcialmente aromáticas exhiben una fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos sobre todos los ácidos dicarboxílicos, de al menos 50 % molar, de modo particular preferiblemente de 70 % molar a 100 % molar. En una forma especial de realización, las poliamidas parcialmente aromáticas exhiben una fracción de ácido tereftálico o ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico, referida a todos los ácidos dicarboxílicos de al menos 50 % molar, preferiblemente de 70 % molar a 100 % molar.

Preferiblemente la composición de reactivos preparada en la etapa a), contiene como componente A), ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de 100:0 a 50:50, de modo particular preferiblemente de 90:10 a 60:40.

Las diaminas B) alifáticas o cicloalifáticas son elegidas preferiblemente de entre etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, heptametilendiamina, hexametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 2-metil-1,8-octametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,4-dimetiloctametilendiamina, 5-metilnonandiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetan y mezclas de ellas.

En una forma especial de realización, la diamina B) no es pentametilendiamina, tetrametilendiamina o metilpentametilendiamina.

De modo particular preferiblemente, la diamina B) es elegida de entre hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano y mezclas de ellas.

Preferiblemente el componente B) de diamina consiste en por lo menos 50 % en peso, de modo particular preferiblemente en por lo menos 75 % en peso, en particular en por lo menos 90 % en peso, en especial hasta por lo menos 92 % en peso, referido al peso total del componente B) de diamina, de hexametilendiamina.

En una realización especial, la composición de reactivos preparada en la etapa a) contiene hexametilendiamina como única diamina.

En una forma especial de realización, la composición de reactivos preparada en la etapa a) no contiene, adicionalmente a los componentes A) y B), ningún otro componente capaz de formar la amida.

En otra forma especial de realización, la composición de reactivos preparada en la etapa a) contiene al menos un otro componente capaz de formar la amida, que es elegido de entre

C) diaminas aromáticas sustituidas uno sustituidas,

D) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos,

E) ácidos monocarboxílicos,

F) monoaminas,

G) lactamas,

H) ω-aminoácidos,

I) compuestos que pueden formar cocondensados con A) a H), diferentes de ellos,

y mezclas de ellos.

Preferiblemente la fracción del componente C) es de 0 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 15 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

Preferiblemente la fracción del componente D) es de 0 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 15 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

Preferiblemente la fracción del componente E) es de 0 a 100 meq/kg, de modo particular preferiblemente 0 a 50 meq/kg, referida al peso total de los componentes usados para la formación de la amida, deduciendo el peso del agua producida en la formación de la amida.

Preferiblemente la fracción del componente F) es de 0 a 100 meq/kg, de modo particular preferiblemente 0 a 50 meq/kg, referida al peso total de los componentes usados para la formación de la amida, deduciendo el peso del agua producida en la formación de la amida.

Preferiblemente la fracción del componente G) es de 0 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 15 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

Preferiblemente la fracción del componente H) es de 0 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 15 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

Preferiblemente la fracción del componente I) es de 0 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 5 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

En el marco de la invención, el concepto de "diaminas aromáticas" denomina en general compuestos que exhiben al

menos un grupo aromático y al menos un grupo amino. Al respecto, el grupo amino no tiene que estar enlazado directamente al grupo aromático. Las diaminas C) aromáticas adecuadas son elegidas de entre bis-(4-amino-fenil)-metano, 3-metilbencidina, 2,2-bis-(4-aminofenil)-propano, 1,1-bis-(4-aminofenil)-ciclohexano, 1,2-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 1,4-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, 1,3-diaminotolueno(s), m-xililendiamina, N,N-dimetil-4,4'-bifenil-diamina, bis-(4-metil-aminofenil)-metano, 2,2-bis-(4-metilaminofenil)-propano o mezclas de ellos.

Los ácidos dicarboxílicos C) alifáticos o cicloalifáticos son elegidos preferiblemente de entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano-a,co-dicarboxílico, ácido dodecano-a,codicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico y mezclas de ellos.

La composición de reactivos preparada en la etapa a) puede contener al menos un ácido E) monocarboxílico. Los ácidos E) monocarboxílicos sirven al respecto para el enmascaramiento terminal de las poliamidas preparadas de acuerdo con la invención. Básicamente son adecuados todos los ácidos monocarboxílicos que son capaces, bajo las condiciones de reacción, de reaccionar con al menos una parte de los grupos amino disponibles para la condensación de poliamida. Son ácidos E) monocarboxílicos adecuados los ácidos monocarboxílicos alifáticos, ácidos monocarboxílicos alicíclicos y ácidos monocarboxílicos aromáticos. Entre ellos se cuentan ácido acético, ácido propiónico, ácidos n-, iso- o tert.-butírico, ácido valeriánico, ácido trimetilacético, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido piválico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácidos metilbenzoicos, ácido α-naftalenocarboxílico, ácido β-naftalenocarboxílico, ácido fenilacético, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúcico, ácidos grasos de soja, linaza, ricino y girasol, ácido acrilico, metacrilico, ácidos Versatic®, ácidos de Koch® y mezclas de ellas.

Si como ácidos E) monocarboxílicos se usan ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, puede ser sensato trabajar en presencia de inhibidores de polimerización comunes en el comercio.

De modo particular preferiblemente el ácido E) monocarboxílico es elegido de entre ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico y mezclas de ellos.

La composición de reactivos preparada en la etapa a) puede contener al menos una monoamina F). Las monoaminas F) sirven al respecto para el enmascaramiento de las poliamidas preparadas de acuerdo con la invención. Básicamente son adecuadas todas las monoaminas que, bajo las condiciones de reacción, son capaces de reaccionar con al menos una parte de los grupos ácido carboxílico disponibles para la condensación de la poliamida. Son monoaminas F) adecuadas las monoaminas alifáticas, monoaminas alicíclicas y monoaminas aromáticas. Entre ellas se cuentan metilamina, etilamina, butilamina, propilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, diciclohexilamina, anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina y mezclas de ellas.

Las lactamas g) adecuadas son ε-caprolactama, 2-piperidona (δ-valerolactama), 2-pirrolidona (γ-butirolactama), caprillactama, enantolactama, laurillactama y mezclas de ellas.

Son ω-aminoácidos H) adecuados ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico y mezclas de ellas. Preferiblemente la composición de reactivos preparada en la etapa a) no contiene lactamas H).

Los compuestos I) adecuados que pueden formar cocondensados con A) a H), diferentes de estos, son aminas, ácidos carboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos, al menos trivalentes etc.

Son aminas I) trivalentes adecuadas N'-(6-aminohexil)hexano-1,6-diamina, N'-(12-amino-dodecil)dodecano-1,12-diamina, N'-(6-aminohexil)dodecano-1,12-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]hexano-1,6-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]dodecano-1,12-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-hexano-1,6-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]dodecano-1,12-diamina, 3-[[[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]amino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-[[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metilamino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-(aminometil)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina. Preferiblemente la composición de reactivos preparada en la etapa a) no contiene aminas I) trivalentes.

Son compuestos I) adecuados además ácido 4-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-(6-aminohexil)-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico, ácido (6Z)-6-(6-aminohexilimino)-6-hidroxi-hexanocarboxílico, ácido 4-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico, ácido 4-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidoil]benzoico y mezclas de ellas.

La poliamida parcialmente aromática obtenida de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular M_n en un intervalo de 13000 a 25000 g/mol, de modo

particular preferiblemente de 15000 a 20000 g/mol.

La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un promedio ponderado de peso molecular M_w en un intervalo de 20000 a 140000 g/mol.

En el marco de esta invención, los datos del promedio aritmético de peso molecular M_n y del promedio ponderado de peso molecular M_w , se refieren a una determinación por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la calibración se usa PMMA como estándar de polímero con una baja polidispersidad.

La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una polidispersidad PD (= M_w/M_n) de máximo 3, de modo particular preferiblemente de máximo 2,5,.

La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un cociente de promedio aritmético de peso molecular M_n a PD (M_n/PD) de al menos 7000, preferiblemente de al menos 7500.

La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de grupos amina terminales (AEG) de 300 a 500 meq/kg.

La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de grupos ácido carboxílico terminales (CEG) de máximo 50 meq/kg.

En el marco de esta invención, la viscosidad relativa (RV) es determinada a 25 °C como solución en H_2SO_4 al 96 % en peso con una concentración de 1,0 g poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico. La determinación de la viscosidad relativa sigue al respecto el documento EN ISO 307. La poliamida parcialmente aromática obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una viscosidad relativa de 1,4 a 2,4, de modo particular preferiblemente 1,5 a 2,1.

Para la preparación de las poliamidas parcialmente aromáticas se alimenta la composición de reactivos preparada en la etapa a) a al menos una zona de polimerización y es sometida una polimerización a temperatura elevada y, al menos al comienzo de la polimerización, a presión elevada (= etapa b).

Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención pueden ser preparadas básicamente de acuerdo con procedimientos usuales conocidos por los expertos. La preparación de poliamidas parcialmente aromáticas comienza por regla general con la formación de una solución acuosa de sal de al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico. A la formación de la solución de sal sigue entonces una formación de oligómero en fase líquida acuosa. Para la formación del peso molecular pretendido tiene entonces que eliminarse el agua en el curso de otro procedimiento y elevarse la temperatura de reacción. Para el aumento adicional de peso molecular están a disposición en principio dos rutas alternativas. En la primera variante el oligómero formado es convertido a la fase sólida, mediante eliminación de agua, y sometido a una denominada polimerización en fase sólida (polimerización en estado sólido, SSP). En la segunda variante, bajo separación controlada de agua y elevación de la temperatura, ocurre una transformación de la solución acuosa en el producto fundido para la policondensación adicional. Para el aumento adicional de peso molecular puede entonces, en tanto sea necesario, seguir una polimerización posterior, por ejemplo en un extrusor.

A continuación se citan a modo de ejemplo algunos de los procedimientos posibles, en lo cual el contenido de la divulgación de este documento es incluido completamente en el contenido de la divulgación de la presente solicitud, respecto a la preparación de las copoliamidas parcialmente aromáticas.

Por ejemplo en el documento EP 0 693 515 A1 se describe un procedimiento adecuado. Al respecto, la preparación de condensados previos de poliamidas parcialmente aromáticas ocurre en un proceso de lote de varias etapas, que comprende las siguientes etapas a) a e):

a) una fase de formación de sal para la preparación de sal(es) de diamina(s) y ácido(s) dicarboxílico(s) y dado el caso reacción previa parcial hasta dar oligoamidas de bajo peso molecular, a temperaturas entre 120 °C y 220 °C y presiones de hasta 23 bar,

b) dado el caso la transferencia de la solución de la etapa a) a un segundo recipiente de reacción o un autoclave con agitación bajo las condiciones prevalentes al final de su preparación,

c) la fase de reacción durante la cual se promueve la transformación hasta los condensados previos, mediante calentamiento del contenido del reactor a una temperatura preestablecida y ajuste controlado de la presión parcial de vapor de agua a un valor preestablecido, el cual es mantenido mediante liberación controlada del vapor de agua o dado el caso alimentación controlada de vapor de agua desde un generador de vapor de agua conectado con el autoclave,

d) una fase estacionaria que se mantiene por al menos 10 minutos, en la cual la temperatura del contenido del reactor y la presión parcial de vapor de agua son ajustadas en cada caso a los valores que están previstos para la transformación del condensado previo en las subsiguientes etapas de proceso,

en la que en el caso de condensados previos de (co)poliamidas parcialmente cristalinas con un punto de fusión mayor que 280 °C, no se permite que la temperatura del contenido del reactor durante las fases c) y d) supere 265 °C y para las mencionadas (co)poliamidas parcialmente cristalinas durante las fases c) y d) deben respetarse determinadas condiciones límite exactamente definidas respecto a la dependencia de la por lo menos presión parcial de vapor de agua P_{H2O} (mínima) que va a aplicarse, respecto a la temperatura del contenido del reactor y la concentración de grupos amida del polímero, y

e) una fase de descarga, durante la cual el condensado previo, bien sea directamente en el estado líquido fundido o después de pasar a través del estado sólido y dado el caso otras etapas de procedimiento, es alimentado a un dispositivo de reacción final.

El documento EP 0976774 A2 describe un procedimiento para la preparación de poliamidas, que comprende las siguientes etapas:

i) policondensación de un componente de ácido dicarboxílico, que contiene ácido tereftálico, y un componente de diamina con un contenido de 1,9-nonanodiamina y/o 2-metil-1,8-octanodiamina de 60 a 100 % molar, en presencia de 15 a 35 % en peso de agua a una temperatura de reacción de 250 a 280 °C y una presión de reacción, que satisface la siguiente ecuación:

$$P_0 \geq P \geq 0{,}7\ P_0$$

en la que P_0 representa la presión de vapor de saturación de agua a la temperatura de reacción,

para obtener un policondensado primario,

(ii) descarga del policondensado primario de la etapa i) a un ambiente atmosférico con el mismo intervalo de temperatura y el mismo contenido de agua de la etapa i),

(iii) aumento de peso molecular, en el cual la descarga de la etapa ii) soporta una polimerización en fase sólida o una polimerización en estado fundido.

El documento EP 0 129 195 A1 describe un procedimiento para la preparación continua de poliamidas, en el cual en una zona de evaporación se calienta una solución acuosa de sales de ácidos dicarboxílicos y diaminas bajo presión elevada con evaporación simultánea del agua y formación de un prepolímero a una temperatura de 250 a 300 °C, a continuación se separan de manera continua el prepolímero y el vapor, se rectifican los vapores y se conducen de retorno las diaminas portadas, se conduce el prepolímero a una zona de policondensación y bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar se condensa a una temperatura de 250 a 300 °C, en lo cual se calienta la solución acuosa de sal bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar dentro de un tiempo de retención de máximo 60 segundos, con la condición de que en la descarga de la zona de evaporación, el grado de conversión sea por lo menos 93 % y el contenido de agua del prepolímero sea máximo 7 % en peso.

El documento EP 0 129 196 A1 describe un procedimiento comparable con el del documento EP 0 129 195 A1, en el cual la solución acuosa de sal en el primer tercio de una zona tubular de condensación previa equipada con accesorios, bajo una presión de 1 a 10 bar, es condensada hasta un grado de conversión de por lo menos 93 % y en los dos tercios restantes de la zona de condensación previa se ponen en contacto intenso mutuamente el prepolímero y la fase de vapor.

El documento WO 02/28941 describe un procedimiento continuo para la polimerización hidrolítica de poliamidas, que comprende:

a) polimerización de una solución acuosa de sal de diácidos y diaminas, bajo condiciones de presión y temperatura que sean adecuadas para formar una mezcla de reacción en varias fases, en la que sin embargo el tiempo de reacción es elegido de modo que se evita una separación de fases,

b) introducción de calor en la mezcla de reacción con simultánea disminución de la presión, para eliminar el agua sin que ocurra una formación de sólidos,

c) polimerización adicional de la mezcla de reacción desprovista de agua, hasta el peso molecular pretendido.

El documento US 4,019,866 describe un procedimiento y un dispositivo para la preparación continua de poliamida. De acuerdo con el procedimiento, los reactivos que forman la poliamida son bombeados continuamente a una zona de reacción, que está construida de modo que se hace posible un calentamiento rápido y mezcla uniforme. Los reactivos son calentados y mezclados de manera homogénea en la zona de reacción por un tiempo de retención determinado previamente, a una temperatura elevada y una presión elevada, y de este modo se forman un vapor y un prepolímero. El vapor formado es separado continuamente del prepolímero y el prepolímero es retirado de la zona de reacción. El dispositivo usado está acondicionado en forma de columna y comprende una zona de rectificación, una primera y una segunda zonas de reacción. En la primera zona de reacción se evapora parcialmente una solución de sal que forma la poliamida y reacciona parcialmente, y en la segunda zona de reacción se continúa la reacción a una presión inferior a la de la primera zona de reacción. El vapor de la primera zona de reacción escapa a través de la zona de rectificación.

El documento EP 0 123 377 A2 describe un procedimiento de condensación que, entre otros, sirve para la preparación de poliamidas. De acuerdo con ello, se descomprime una solución de sal o un prepolímero en un reactor de evaporación a una presión relativa (sobrepresión) de 0 a 27,6 bar, el tiempo de permanencia en el reactor de evaporación es de 0,1 a 20 segundos. En una realización especial ocurre primero una polimerización previa a una temperatura de 191 a 232 °C y un contenido de solvente (contenido de agua) de menos de 25 % en peso: la solución de sal resultante es entonces llevada a una presión relativa de 103,4 a 206,8 bar, justo entonces se eleva la temperatura a un valor por encima de la temperatura de fusión y se descomprime la solución. El polímero puede ser alimentado a un extrusor de doble huso y allí es sometido a una polimerización en un tiempo de residencia de aproximadamente 45 segundos a 7 minutos.

El documento DE 4329676 A1 describe un procedimiento para la policondensación continua de copoliamidas parcialmente aromáticas de alto peso molecular, en particular amorfas, en el que primero se prepara un condensado previo a partir de una mezcla acuosa de reacción, bajo calentamiento y a una presión de por lo menos 15 bar, a continuación con elevación de la temperatura y la presión se prepara un prepolímero, y finalmente mediante condensación en un extrusor de descompresión se prepara la copoliamida. Al respecto, ya en la etapa de condensación previa se disminuye el contenido de agua y al final de la condensación previa es de aproximadamente 5 a 40 % en peso. La preparación del prepolímero ocurre luego a 220 a 350 °C y una presión de por lo menos 20 bar. La polimerización posterior es ejecutada luego en un extrusor de doble huso con zonas de descompresión.

Preferiblemente la polimerización en la etapa b), comprende la alimentación de la composición de reactivos preparada en la etapa a) a una primera zona de polimerización (zona de oligomerización) y el sometimiento a una oligomerización a una temperatura de 150 a 290 °C y una presión absoluta de al menos 5 bar. Preferiblemente la temperatura en la primera zona de polimerización está en un intervalo de 150 a 250 °C.

En una primera variante adecuada, de la primera zona de polimerización ya desde el comienzo de la polimerización, se retira una fase gaseosa que tiene agua. Con el uso de correspondientes diaminas de bajo punto de ebullición, en especial de hexametilendiamina, la fase gaseosa así separada contiene, aparte de vapor de agua, fracciones de los componente B) de diamina usados.

En una segunda variante, la fase temprana de la formación de oligómeros ocurre sin intercambio de materia con el ambiente, es decir en particular sin la eliminación inmediata de una fase gaseosa que tiene agua. Luego se somete una fracción de las diaminas B) de la composición de reactivos ya a una condensación con formación de amida, antes de retirar una fase gaseosa que contiene agua de la primera zona de polimerización. De acuerdo con esta segunda variante, el contenido del componente B) de diamina en la fase gaseosa así separada es menor que el de la primera variante.

Preferiblemente la mezcla de reacción de la primera zona de reacción, después de terminar la formación de oligómeros, es sometida a una descompresión para obtener una fase gaseosa que tiene agua y una fase que contiene los oligómeros de poliamida. también la fase gaseosa que tiene agua obtenida en esta descompresión puede contener una parte del componente B) de diamina.

El aumento adicional de peso molecular puede ocurrir entonces de acuerdo con procedimientos corrientes, como se describió anteriormente.

Para la preparación de las poliamidas de acuerdo con la invención puede usarse al menos un catalizador. Los catalizadores adecuados son elegidos preferiblemente de entre compuestos orgánicos y/o inorgánicos de fósforo, estaño o plomo y sus mezclas.

Como catalizadores, son compuestos adecuados de estaño por ejemplo óxido de estaño (II), hidróxido de estaño (II), sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos mono o polivalentes, por ejemplo dibenzoato de estaño (II), di(2-etilhexanoato) de estaño (II), oxalato de estaño (II), óxido de dibutil estaño, ácido butilestánico (C_4H_9-SnOOH), dibutil-estaño-dilaurato, etc. Son compuestos adecuados de plomo por ejemplo óxido de plomo (II), hidróxido de plomo (II), acetato de plomo (II), acetato básico de plomo (II), carbonato de plomo (II), etc.

Son catalizadores preferidos los compuestos de fósforo como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico y/o sus sales con cationes mono a trivalentes, como por ejemplo Na, K, Mg, Ca, Zn o Al y/o sus ésteres como por ejemplo trifenilfosfato, trifenilfosfito o tris-(nonilfenil)-fosfito. De modo particular como catalizador se prefiere el ácido hipofosforoso y sus sales como hipofosfito de sodio.

Preferiblemente los catalizadores son usados en una cantidad de 0,005 a 2,5 partes en peso, referida al peso total de los componentes A) a I).

De modo particular preferiblemente se usa el ácido hipofosforoso y/o una sal, en una cantidad de 0,01 a 1,5 partes en peso, de modo particular preferiblemente de 0,05 a 1 parte en peso, referida a la cantidad total de los componentes A) a I).

Para la regulación de la masa molar puede usarse al menos un regulador de cadena, que es elegido preferiblemente de entre ácidos monocarboxílicos y monoaminas. Preferiblemente el regulador de cadena es elegido de entre ácido

acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valeriánico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propanoico, ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propanoico, ácido 2-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenciltio) acético, ácido 3,3-bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil)butanoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)propilamina, metilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-amina, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-amina, 4-amino-2,6-di-tert-butilfenol y mezclas de ellos. Como reguladores pueden usarse también otros compuestos monofuncionales, que pueden reaccionar con un grupo amino o ácido, como anhídridos, isocianatos, halogenuros de ácido o ésteres. El regulador de cadena puede ser añadido a la mezcla de reacción antes o al comienzo de la oligomerización y/o al prepolímero antes de la polimerización posterior . La cantidad corriente de uso del regulador de cadena está en un intervalo de 5 a 200 mmol por kg de polímero, preferiblemente 10 a 100 mmol por kg de polímero.

En una forma especial de realización, para la preparación de las copoliamidas de acuerdo con la invención se prepara una composición acuosa de ácido tereftálico a), ácido isoftálico b), hexametilendiamina c) y al menos una diamina d) cíclica y se someten a una formación de sal. En caso de desearse, a esta solución pueden añadirse otros componentes, como catalizadores, reguladores de cadena y aditivos diferentes de ellos. Los aditivos adecuados son descritos en detalle a continuación, para las masas para moldeo de poliamida. Entre los aditivos, que pueden ser añadidos también ya en la preparación de la poliamidas de acuerdo con la invención, se cuentan por ejemplo antioxidantes, agentes protectores contra la luz, agentes corrientes auxiliares de procesamiento, agentes de formación de núcleo y aceleradores de cristalización. Estos pueden ser añadidos a la poliamidas de acuerdo con la invención, en general en toda etapa de la preparación. También es posible usar ya en la preparación de las poliamidas de acuerdo con la invención sustancias de relleno y de refuerzo. Las sustancias de relleno y de refuerzo son añadidas preferiblemente antes y/o durante la subsiguiente polimerización posterior. De este modo, estos pueden ser añadidos por ejemplo a las copoliamidas de acuerdo con la invención, en la polimerización posterior en un extrusor o amasador. En este caso, es ventajoso cuando el extrusor exhibe elementos de mezcla adecuados, como bloques de amasado.

Esta composición preparada para la fabricación de las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de agua de 5 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 25 % en peso, referido al peso total de la solución.

La preparación de la composición acuosa puede ocurrir en un dispositivo común de reacción, por ejemplo un recipiente con agitación. Preferiblemente la mezcla de los componentes ocurre con calentamiento. Preferiblemente la preparación de la composición acuosa ocurre bajo condiciones en las cuales esencialmente no ocurre una oligomerización. Preferiblemente la temperatura para la preparación de la composición acuosa en la etapa a) está en un intervalo de 80 a 170 °C, de modo particular preferiblemente de 100 a 165 °C. Preferiblemente la preparación de la composición acuosa ocurre a presión ambiente o bajo presión elevada. Preferiblemente la presión está en un intervalo de 0,9 a 50 bar, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 bar. En una realización especial, la preparación de la composición acuosa ocurre a la presión propia de la mezcla de reacción. La preparación de la composición acuosa puede ocurrir en una atmósfera de gas inerte. Son gases inertes adecuados por ejemplo nitrógeno, helio o argón. En muchos casos no es necesaria una condición totalmente inerte, sino que ya es suficiente una purga del dispositivo de reacción con un gas inerte, antes del calentamiento de los componentes. En una aproximación adecuada para la preparación de la composición acuosa, se coloca en el dispositivo de reacción el componente de diamina disuelto en al menos una parte del agua. A continuación se añaden los otros componentes, preferiblemente bajo agitación y se ajusta el contenido de agua a la cantidad deseada. Se calienta bajo agitación la mezcla de reacción, hasta que surge una solución clara homogénea. La composición acuosa así obtenida es usada para la oligomerización preferiblemente esencialmente a la temperatura de preparación, es decir sin un enfriamiento intermedio.

La oligomerización puede ocurrir de acuerdo con procedimientos comunes conocidos por los expertos, con formación de prepolímeros y la polimerización posterior para el aumento de peso molecular. Anteriormente se mencionaron ya algunos ejemplos de tales procedimientos.

Las copoliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención pueden ser sometidas, antes de su procesamiento hasta dar masas para moldeo de poliamida, a un moldeo para obtener partículas de poliamida. Preferiblemente la poliamida es moldeada primero hasta una o varias cuerdas. Para ello pueden usarse dispositivos conocidos por los expertos, por ejemplo extrusor, que exhiben en el lado de la descarga por ejemplo placas perforadas, boquillas o placas de boquillas. Preferiblemente la poliamida parcialmente aromática es moldeada en estado fluido hasta dar cuerdas y es sometida a una granulación como producto de reacción fluido en forma de cuerda, o después del enfriamiento.

Masas para moldeo de poliamida

Otro objetivo de la invención es una masa para moldeo de poliamida, que contiene al menos una copoliamida parcialmente aromática de acuerdo con la invención.

Se prefiere una masa para moldeo de poliamida, que contiene:

A) 25 a 100 % en peso de al menos de una copoliamida, parcialmente aromática como se definió anteriormente,
B) 0 a 75 % en peso de al menos un material de relleno y de refuerzo,
C) 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,

en el que los componentes A) a C) totalizan 100 % en peso.

El concepto de "material de relleno y material de refuerzo" (= componente B) es entendido ampliamente en el marco de la invención y comprende material de relleno en partículas, material en fibras y cualquier forma de transición. Los materiales de relleno en partículas pueden exhibir un amplio ancho de banda de tamaño de partículas, que abarca de partículas en forma de polvo a grano grueso. Como materiales de relleno entran en consideración materiales de relleno o materiales de refuerzo orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo pueden usarse materiales inorgánicos de relleno, como caolín, tiza, wolastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, grafito, partículas de vidrio, por ejemplo esferas de vidrio, material de relleno en nanoescala, como nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*), negro de humo, silicatos en capas en nanoescala, óxido de aluminio (Al_2O_3) en nanoescala, dióxido de titanio (TiO_2) en nanoescala, grafeno, compuestos metálicos y/o aleaciones con magnetismo duradero o magnetizables, silicatos en capas y dióxido de silicio (SiO_2) en nanoescala. Los materiales de relleno pueden tener también tratamiento de superficie.

Como silicatos en capas pueden usarse en las masas para moldeo de acuerdo con invención por ejemplo caolines, serpentina, talco, mica, vermiculita, ilita, esmectita, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de ellos. Los silicatos en capas pueden tener o no tratamiento de superficie.

Además, pueden usarse uno o varios materiales de fibra. Estos son elegidos preferiblemente de entre fibras de refuerzo inorgánicas conocidas, como fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de ácido silícico, fibras de cerámica y fibras de basalto; fibras orgánicas de refuerzo, como fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nylon, fibras de polietileno y fibras naturales, como fibras de madera, fibras de cáñamo, fibras de lino y fibras de sisal.

En particular se prefiere el uso de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras metálicas o fibras de titanato de potasio.

En especial se usan fibras de vidrio de corte. En particular el componente B) comprende fibras de vidrio y/o de carbono, en las que se usan preferiblemente fibras cortas. Estas exhiben preferiblemente una longitud en el intervalo de 2 a 50 mm y un diámetro de 5 a 40 µm. De modo alternativo pueden usarse fibras sinfin (fibras para hilar). Son adecuadas fibras con superficie de sección transversal circular y/o no circular, en las que en este último caso la relación de dimensiones del eje de corte transversal principal al eje de corte transversal secundario es en particular > 2, preferiblemente está en el intervalo de 2 a 8 y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 3 a 5.

En una forma especial de realización, el componente B) comprende las denominadas "fibras planas de vidrio". Estas son en especial una superficie con un sección transversal oval o elíptica o una con sección transversal elíptica dotada con cuello(s) (denominadas fibras en "capullo" o fibras "*cocoon*") o rectangulares o casi rectangulares. Al respecto preferiblemente se usa fibras de vidrio con secciones transversales no circulares y una relación de dimensiones del eje de corte transversal principal al eje de corte transversal secundario mayor a 2, preferiblemente de 2 a 8, en particular de 3 a 5.

Para el refuerzo de las masas para moldeo de acuerdo con la invención, pueden emplearse también mezclas de fibra de vidrio con sección transversal circular y no circular. En una realización especial predomina la fracción de fibras de vidrio planas, como se definió anteriormente, es decir totalizan más de 50 % en peso de la masa total de la fibras.

Cuando como componente B) se usan fibras para hilar de fibra de vidrio, éstas exhiben preferiblemente un diámetro de 10 a 20 µm, preferiblemente de 12 a 18 µm. Al respecto, la sección transversal de la fibra de vidrio puede ser redonda, oval, elíptica, casi rectangular o rectangular. De modo particular preferiblemente se usan las denominadas fibras de vidrio planas con una relación de ejes de sección transversal de 2 a 5. En particular se usan fibras E de vidrio. Sin embargo, pueden usarse también otros tipos de fibras de vidrio, como por ejemplo fibras de vidrio A, -C, -D, -M, -S, -R o cualquier mezcla de ellas o mezclas con fibras E de vidrio.

Las masas para moldear de poliamida de acuerdo con la invención pueden ser fabricadas mediante procedimientos conocidos para la fabricación de granulados en barra reforzados con fibra larga, en particular mediante procedimiento de pultrusión, en el cual la cuerda de fibra sinfín (fibra para hilar) es empapada completamente con el polímero fundido y a continuación es enfriada y cortada. El granulado en barras reforzado con fibra larga obtenido de este modo y forma, que exhibe preferiblemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, en particular de 4 a 12 mm, puede ser procesado adicionalmente con los procedimientos de procesamiento usuales, como por ejemplo moldeo por inyección o compresión, hasta artículos moldeados.

Las masas para moldeo de poliamida de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 25 a 75 % en peso, de modo particular preferiblemente 33 a 60 % en peso, de por lo menos un material B) de relleno de refuerzo, referido al peso total de la masa para moldear de poliamida.

Los aditivos C) adecuados son estabilizantes contra el calor, agentes ignífugos, agentes protectores contra la luz

(estabilizantes contra UV, sustancias que absorben UV o bloqueadores de UV), lubricantes, colorantes, agentes de formación de núcleo, pigmentos metálicos, lentejuelas metálicas, partículas recubiertas con metal, antiestáticos, aditivos conductores, agentes para desmoldeo, aclaradores ópticos, antiespumantes, etc.

Como componente C) las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 0,01 a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,02 a 2 % en peso, en particular 0,1 a 1,5 % en peso de por lo menos un estabilizante contra el calor.

Preferiblemente los estabilizantes contra el calor son elegidos de entre compuestos de cobre, aminas secundarias aromáticas, fenoles con impedimento estérico, fosfitos, fosfonitos y mezclas de ellas.

En tanto se use un compuesto de cobre, la cantidad de cobre es preferiblemente de 0,003 a 0,5, en particular 0,005 a 0,3 y de modo particular preferiblemente 0,01 a 0,2 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

En tanto se usen estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1,5 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

En tanto se usen estabilizantes a base de fenoles con impedimento estérico, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

En tanto se usen estabilizantes a base de fosfitos y/o fosfonitos, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

Compuestos de cobre mono o divalente, por ejemplo sales de cobre mono o divalente con ácidos orgánicos o inorgánicos o fenoles mono o divalentes, los óxidos de cobre mono o divalente o los compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, con aminas, con amidas, con lactamas, con cianuros o con fosfinas, preferiblemente sales de Cu(I) o Cu(II) de los hidrácidos de halógeno, de ácido cianhídrico o las sales de cobre de los ácidos alifáticos carboxílicos. De modo particular se prefieren los compuestos monovalentes de cobre CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu_2O, así como los compuestos divalentes de cobre $CuCl_2$, $CuSO_4$, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II).

Los compuestos de cobre son comunes en el mercado o su preparación es conocida por los expertos. El compuesto de cobre puede ser usado como tal o en forma de concentrados. Al respecto, por concentrados se entiende un polímero, preferiblemente de la misma naturaleza química que el componente A), el cual contiene la sal de cobre en concentración más elevada. El uso de concentrados es un procedimiento corriente y es aplicado de modo particular frecuentemente entonces cuando deben dosificarse muy bajas cantidades de un aditivo. De manera ventajosa se usan los compuestos de cobre en combinación con otros halogenuros de metal, en particular halogenuros alcalinos como NaI, KI, NaBr, KBr, en los que la relación molar de halogenuro de metal a halogenuro de cobre es 0,5 a 20, preferiblemente 1 a 10 y de modo particular preferiblemente 3 a 7.

Los ejemplos preferidos de modo particular para estabilizantes utilizables de acuerdo con la invención, a base de aminas aromáticas secundarias, son productos de adición de fenilendiamina con acetona (Naugard A), productos de adición de fenilendiamina con ácido linolénico, 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina (Naugard ® 445), N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o más de ellos.

Los ejemplos preferidos para estabilizantes utilizables de acuerdo con la invención a base de fenoles con impedimento estérico son N,N'-hexametilen-bis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-tert-butilfenil)-butanoico)-glicoléster, 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di.tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-tert.-butilfenol), trietilenglicol-3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato o mezclas de dos o más de estos estabilizantes.

Los fosfitos y fosfonitos preferidos son trifenilfosfito, difenilalquilfosfito, fenildialquilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, distearilfentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, diisodecilpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, diisodeciloxipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris-(tert-butilfenil))pentaeritritoldifosfito, tristearilsorbitoltrifosfito, tetrakis-(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil- 12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metilfosfito y bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilfosfito. En particular se prefieren tris[2-tert-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-tert-butil)-fenil-5-metil]fenilfosfito y tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito (Hostanox ® PAR24: producto comercial de la firma BASF SE).

Una forma preferida de realización del estabilizante contra el calor consiste en la combinación de estabilizantes orgánicos contra el calor (en particular Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido a base de Bisfenol A (en particular Epikote 1001) y un estabilizante de cobre a base de CuI y KI. Una mezcla estabilizante obtenible comercialmente, consistente en estabilizantes y epóxidos orgánicos, es por ejemplo Irgatec NC66 de BASF SE. En particular se prefiere un estabilizante contra el calor, exclusivamente a base de CuI y KI. Aparte de la adición de cobre

o compuestos de cobre, se excluye el uso de otros compuestos de metales de transición, en particular sales metálicas u óxidos metálicos de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del Sistema Periódico. Además, preferiblemente a las masas para moldeo de acuerdo con la invención no se añaden metales de transición de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del Sistema Periódico, como por ejemplo hierro o acero en polvo.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 0 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 20 % en peso, referido al peso total de los componentes A) a C), de por lo menos un agente ignífugo como aditivo C). Cuando las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen por lo menos un agente ignífugo, entonces está presente preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a C). Como agentes C) ignífugos entran en consideración agentes ignífugos que tienen halógenos y libres de halógenos y sus agentes sinérgicos (véase también Gächter/Müller, 3a edición 1989 editorial Hanser, capítulo 11). Los agentes ignífugos libres de halógenos preferidos son fósforo rojo, sales de ácidos fosfínico o difosfínico, y/o agentes ignífugos que tienen nitrógeno como melamina, cianurato de melamina, sulfato de melamina, borato de melamina, oxalato de melamina, fosfato de melamina (prim, sec.) o sec. pirofosfato de melamina, ácido neopentilglicolbórico melamina, guanidina y los derivados de ellos conocidos por los expertos, así como fosfato de melamina polimérico (Nr. CAS: 56386-64-2 o 218768-84-4 así como EP 1095030), polifosfato de amonio, trishidroxietilisocianurato (dado el caso también polifosfato de amonio en mezcla con trishidroxietilisocianurato) (EP 584567). Otros agentes ignífugos que tienen N o que tienen P o condensados de PN adecuados como agentes ignífugos, pueden ser tomados del documento DE 10 2004 049 342 , así mismo los agentes sinérgicos usuales para ello, como óxidos o boratos. los agentes ignífugos adecuados que tienen halógenos son por ejemplo policarbonatos oligoméricos bromados (BC 52 Great Lakes) o polipentabromobencilacrilatos con N mayor a 4 (FR 1025 Dead Sea Bromine), productos de reacción de tetrabromo-bis-fenol-A con epóxidos, estirenos oligoméricos o poliméricos bromados, Dechloran, que son utilizados usualmente con óxidos de antimonio como agentes sinérgicos (para detalles y otros agentes ignífugos: véase DE-A-10 2004 050 025).

Como antiestáticos pueden usarse en las masas para moldeo de acuerdo con la invención, por ejemplo hollín y/o nanotubos de carbono. Sin embargo, el uso de hollín puede servir para el mejoramiento del color negro de las masas para moldeo. No obstante, las masas para moldeo pueden estar también libres de pigmentos metálicos.

Artículos moldeados

Además, la presente invención se refiere a artículos moldeados, que son fabricados usando las copoliamidas de acuerdo con la invención o masas para moldeo de poliamida de acuerdo con la invención.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para un uso para la fabricación de partes moldeadas, para componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones en automóviles en el intervalo de alta temperatura.

Una forma especial de realización son los artículos moldeados en forma de o como parte de un componente para el ámbito de los automóviles, en particular elegido de entre tapas de culata, tapas de motor, carcasas para enfriadores de aire de carga, aletas de enfriador de aire de carga, tubos de admisión, colectores de admisión, conectores, engranajes, ruedas de ventilador, depósitos de agua de refrigeración, carcasas o piezas de carcasa para intercambiadores de calor, enfriadores de refrigerante, enfriadores de aire de carga, termostatos, bombas de agua, radiadores, piezas de fijación.

Otra forma especial de realización son los artículos moldeados como o como parte de un componente eléctrico o electrónico activo o pasivo, una placa conductora, una parte de una placa conductora, un componente de una carcasa, una lámina, una conducción, en particular en forma de o como parte de un interruptor, un enchufe, una hembrilla, un distribuidor, un relé, una resistencia, un condensador, una bobina o un cuerpo de bobina, una lámpara, un diodo, un LED, un transistor, un conector, un regulador, un circuito integrado (IC), un procesador, un controlador, una memoria y/o un sensor.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención son adecuadas además en especial para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (*lead free soldering*), para la fabricación de conectores, microinterruptores, microbotones y componentes semiconductores, en particular carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED).

Una forma especial de realización son los artículos moldeados como elementos de sujeción de componentes eléctricos o electrónicos, como separadores, pernos, tiras, guías deslizantes, tuercas y tornillos.

En particular se prefiere una parte moldeada en forma de o como parte de un zócalo, un conector, un enchufe o una hembrilla. Preferiblemente la parte moldeada comprende elementos funcionales, que requieren una tenacidad mecánica. Son ejemplos de tales elementos funcionales bisagras de película, mosquetones (*Snap-in*) y lengüetas de resorte.

En el espacio interior de automóviles es posible un uso para tableros, interruptores de la columna de dirección, piezas de asiento, reposacabezas, consolas centrales, componentes de transmisión y módulos de puertas, en el espacio

exterior de automóviles para manijas de puertas, componentes de espejos exteriores, componentes de limpiaparabrisas, carcasas de protección de limpiaparabrisas, rejillas ornamentales, rieles de techo, estructuras de techo corredizo, cubiertas de motor, tapas de culata, tubos de aspiración, limpiaparabrisas y partes exteriores de la carrocería.

Para el ámbito de la cocina y del hogar, es posible el uso de poliamidas con fluidez mejorada, para la fabricación de componentes para aparatos de cocina, como por ejemplo freidoras, planchas, botones, así como aplicaciones en el ámbito de jardinería-recreación, por ejemplo componentes para sistemas de riego o aparatos para el jardín y manijas de puertas.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar la invención, sin limitarla de ninguna manera.

Ejemplos

La preparación de las poliamidas ocurre mediante condensación en el producto fundido en un autoclave a presión con agitación. Para ello se pesaron las cantidades correspondientes de ácido tereftálico, ácido isoftálico y hexametilendiamina (HMD al 70% en agua). La cantidad de agua adicionada con la HMD fue de 15 % en peso, y como catalizador se añadió 0,03 % en peso de hipofosfito de sodio. Para una carga estequiométrica (exceso de hexametilendiamina: 0 meq/kg) se emplean de modo correspondiente las siguientes cantidades de uso:

164,753 g de ácido tereftálico
70,608 g de ácido isoftálico
235,198 g de hexametilendiamina (al 70% en agua)
0,13 g de hipofosfito de sodio

Para los ensayos en la siguiente tabla, se ajustaron las cantidades de hexametilendiamina de modo correspondiente al exceso o déficit indicado (valores negativos).

Se colocaron en los autoclaves con agitación los materiales de carga a temperatura ambiente, se purgaron estos varias veces con nitrógeno y se cerraron. Se elevó a 260 °C la temperatura en el recipiente mediante calentamiento de la pared del mismo, en un periodo de 35 minutos, en lo cual la presión aumentó a 40 bar. Desde una temperatura de 150 °C se agitó la carga de reacción con 60 rpm. Luego, bajo calentamiento adicional mediante una válvula de descompresión se redujo la presión en el curso de 20 minutos a 0 bar de sobrepresión. Simultáneamente en este intervalo de tiempo se eleva adicionalmente la temperatura en el recipiente, de 260 °C a 330 °C. La fase gaseosa descargada del recipiente en el curso de la disminución de presión, fue conducida mediante un enfriador de condensado, recolectada como condensado líquido, pesada y mediante titulación ácida se determinó la fracción de componentes volátiles de amina. Mediante GPC (estándar: PMMA) se analizó el promedio aritmético de peso molecular M_n y la polidispersidad (PD) del polímero retirado.

Tabla 1

Nr. de ejemplo	Exceso de HMD [meq/kg]	Contenido de base en el condensado [meq/kg]	Diferencia de exceso de HMD menos contenido de base en el condensado [meq/kg]	M_n	PD	M_n/PD	Viscosidad del producto fundido eta[a)] [Pa·s]
V1	-310	83	-393	10300	2,9	3552	670
V2	-210	95	-305	10600	3	3533	-
V3	-110	110	-220	13300	3,3	4030	-
V4	190	131	59	27300	7,6	3592	20000
5	490	198	292	17300	2,2	7864	105
6	590	230	360	15800	1,8	8778	-
V7	690	252	438	14200	2,1	6762	-
V = ejemplo de comparación a) 330 °C, 10 rad/s							

Los ejemplos 5 y 6 de acuerdo con la invención, con una diferencia de exceso de HMD menos contenido de base en el condensado de 292 o 360 meq/kg, se distinguen por una baja polidispersidad así como una relación óptima de M_n a PD mayor que 7000. Además, el ejemplo 5 se distingue por un muy buen comportamiento de fluidez en estado fundido, en comparación con los ejemplos V1 y V4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una poliamida parcialmente aromática, en el cual

a) se prepara una composición de reactivos, que contiene

A) al menos un ácido dicarboxílico aromático sustituido o no sustituido, o un derivado de él y

B) al menos una diamina alifática o cicloalifática,

o una sal de al menos un compuesto A) y al menos un compuesto B),

b) se alimenta la composición de reactivos preparada en la etapa a), en al menos una zona de polimerización y soporta una polimerización a temperatura elevada y, al menos al comienzo de la polimerización, a presión elevada,

c) en el curso de la polimerización, se retira de la zona de polimerización una fase gaseosa que tiene agua,

con la condición de que el componente B) de diamina sea usado en la composición de reactivos con un exceso estequiométrico de 300 a 650 meq/kg, en lo cual para el caso en que en el curso de la polimerización se descargue de la zona de polimerización una parte del componente B) de diamina con la fase gaseosa que contiene agua, el exceso estequiométrico del componente B) de diamina en la composición de reactivos tiene que ser mayor que la parte del componente descargado de diamina.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diferencia entre el exceso estequiométrico del componente B) de diamina en la composición de reactivos y la parte del componente B) de diamina descargada con la fase gaseosa que tiene agua de la zona de polimerización, está en el intervalo de 10 a 600 meq/kg, preferiblemente 50 a 500 meq/kg, en particular 100 a 400 meq/kg.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición de reactivos preparada en la etapa a), adicionalmente a los componentes A) y B), no contiene otros componentes capaces de formar la amida.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición de reactivos preparada en la etapa a) contiene al menos un otro componente capaz de formar la amida, que es elegido de entre

C) diaminas aromáticas sustituidas o no sustituidas,

D) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos,

E) ácidos monocarboxílicos,

F) monoaminas,

G) lactamas,

H) ω-aminoácidos,

I) compuestos diferentes de A) a H), cocondensables con ellos,

y mezclas de ellos.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que como ácido dicarboxílico A) aromático se usa ácido tereftálico, ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de reactivos preparada en la etapa a) contiene como componente A) ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación de cantidad molar de 100:0 a 50:50, preferiblemente de 90:10 a 60:40.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente B) de diamina consiste en por lo menos 50 % en peso, preferiblemente en por lo menos 75 % en peso, en particular en por lo menos 90 % en peso, en especial en por lo menos 92 % en peso, referido al peso total del componente B) de diamina, de hexametilendiamina.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliamida es 6.T/6.I.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliamida parcialmente aromática obtenida exhibe un promedio aritmético de peso molecular M_n en un intervalo de 13000 a 25000 g/mol, preferiblemente de 15000 a 20000 g/mol.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliamida parcialmente aromática obtenida exhibe una polidispersidad PD de máximo 3,0, preferiblemente de máximo 2,5.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliamida parcialmente aromática obtenida exhibe un cociente del promedio aritmético de peso molecular M_n a PD, de al menos 7000, preferiblemente de al menos 7500.

12. Poliamida parcialmente aromática, obtenible mediante un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Masa para moldear de poliamida, que contiene al menos una poliamida, obtenible mediante un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene:

A) 25 a 100 % en peso al menos de una copoliamida, obtenible mediante un procedimiento como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 11,

B) 0 a 75 % en peso de al menos un material de relleno y de refuerzo,

C) 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,

en el que los componentes A) a C) dan como resultado conjuntamente 100 % en peso.

14. Artículo moldeado fabricado a partir de una masa para moldear de poliamida de acuerdo con la reivindicación 13, en forma de o como parte de un componente para el ámbito de los automóviles, en particular elegido de entre tapas de culata, tapas de motor, carcasas para enfriadores de aire de carga, aletas de enfriador de aire de carga, tubos de admisión, conectores de admisión, conectores, engranajes, ruedas de ventilador, tanques de agua de refrigeración, carcasas o partes de carcasa para intercambiadores de calor, enfriadores de refrigerante, enfriadores de aire de carga, termostatos, bombas de agua, radiadores, piezas de desmontaje en forma de o como parte de componentes eléctricos o electrónicos, en particular elegidas de entre placas conductoras y partes de ellas, componentes de la carcasa, láminas, cables, interruptores, distribuidores, relés, resistencias, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, LEDs, transistores, conectores, controladores, chips de memoria y sensores.

15. Uso de una poliamida parcialmente aromática, obtenible mediante un procedimiento como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11 o de una masa para moldeo como se definió en la reivindicación 13, para la fabricación de componentes electrónicos y eléctricos y para aplicaciones en automóviles en el intervalo de alta temperatura, preferiblemente para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (*lead free soldering*), para la fabricación de conectores, microinterruptores, microbotones y componentes semiconductores, en particular carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED).