

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 578**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 11843718 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2644637**

54 Título: **Resina de poliamida y método para moldear la misma**

30 Prioridad:

26.11.2010 JP 2010264058

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

20.11.2015

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**OGURO HATSUKI;
MITADERA JUN y
KUWAHARA HISAYUKI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 551 578 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

Resina de poliamida y método para moldear la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a resinas de poliamida y procesos para moldearlas, específicamente resinas de poliamida que tienen resistencia al calor y propiedades mecánicas excelentes y procesos para moldearlas.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las resinas de poliamida se usan ampliamente como plásticos de ingeniería que tienen fuerza mecánica excelente tal como resistencia al impacto y resistencia a la fricción/abrasión así como una resistencia al calor y una resistencia al aceite excelentes en los campos de las piezas para el automóvil, las piezas para equipo electrónico/eléctrico, las piezas para equipo de automatización de oficina, las piezas de máquinas, las piezas de materiales de construcción/alojamiento y similares y recientemente han encontrado aplicaciones amplias en aumento.

Se conocen muchas clases de resinas de poliamida incluyendo por ejemplo, poliamida 6 y poliamida 66, entre las que la adipamida de m-xilileno (en lo sucesivo a veces denominada "MXD6") derivada de la m-xililendiamina y el ácido adipico se posiciona como una resina de poliamida muy excelente debido a que contiene un anillo aromático en la cadena principal a diferencia de la poliamida 6 y la poliamida 66 de tal manera que tiene rigidez, baja absorción de agua y excelente resistencia al aceite así como una baja relación de contracción durante el moldeo y provoca poca contracción o deformación, lo que significa que también es adecuado para el moldeo de precisión. De esta manera, la MXD6 recientemente se ha usado más ampliamente como un material del moldeo, especialmente como material de moldeo de extrusión en diversos campos incluyendo piezas de equipo electrónico/eléctrico, piezas de vehículos tales como automóviles, piezas de máquinas generales, piezas de máquinas de precisión, bienes de ocio/deportes, ingeniería civil y materiales de construcción, etc.

Por otro lado, han aumentado recientemente las necesidades comerciales en las aplicaciones que requieren alta resistencia al calor, tales como reflectores en la iluminación LED y en piezas de montaje LED, que requieren alta resistencia al calor durante la fabricación o el uso de las mismas.

Los documentos de patentes 1 a 4 proponen usar diversas composiciones para estas aplicaciones. El documento de patente 1 desvela una composición que comprende una poliamida semicromática compuesta de ácido tereftálico y 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octadieno en combinación con óxido de titanio, hidróxido de magnesio y un relleno. Esta poliamida muestra un alto punto de fusión alrededor de 306 °C, por ejemplo, pero indeseablemente tiene problemas tales como dificultad moldeando y baja productividad debido a la capacidad de fluidez pobre, la susceptibilidad de la resina a la descomposición y la alta emisión de gas y similares.

En tales aplicaciones que requieren alta resistencia al calor, son deseables las resinas de poliamida que tienen un punto de fusión de 280 °C o más, especialmente mayor de 300 °C, pero las resinas de poliamida que tienen no solamente un punto de fusión alto sino también una capacidad de moldeo excelente no se han conseguido actualmente en un nivel industrialmente satisfactorio en el presente.

Las resinas de poliamida también se han descrito en el documento EP 2 130 853, el documento EP 2 327 737 A1 y el documento EP 2 505 597 A1.

Referencias

Documentos de patente

Documento de patente 1: JPA 2006-257314;
Documento de patente 2: JPA 2008-182172;
Documento de patente 3: JPA 2009-99533;
Documento de patente 4: JPA 2009-202567.

Sumario de la invención

Problemas a resolverse por la invención

Bajo las siguientes circunstancias, un objetivo de la presente invención es proporcionar una resina de poliamida que tenga alta resistencia al calor y que sea menos susceptible a la descomposición y excelente en capacidad de moldeo y propiedades mecánicas.

Medios para resolver los problemas

Como un resultado de estudios cuidadosos para alcanzar el objetivo anterior, los presentes inventores realizaron la presente invención en la base del descubrimiento de que las resinas de poliamida que comprenden un componente diamina que contiene p-xililendiamina como un constituyente principal combinado con m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido adípico como un componente principal opcionalmente combinado con ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta tal como ácido sebácico y que tiene un peso molecular específico y un punto de fusión en el que la relación molar del componente diamina al componente ácido dicarboxílico reaccionado es igual a o inferior a un valor específico cumplen el anterior objetivo.

De esta manera, un primer aspecto de la presente invención proporciona una resina de poliamida que comprende una unidad de diamina que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de xililendiamina y una unidad de ácido carboxílico que contiene un 70 % en moles o más de una unidad de ácido carboxílico alifático de cadena recta, en la que la unidad de xililendiamina se compone del 55 al 95 % en moles de p-xililendiamina y del 45 al 5 % en moles de m-xililendiamina;

la unidad de ácido dicarboxílico alifático de cadena larga se compone del 50 al 100 % en moles de ácido adípico y de 0 a menos del 50 % en moles de ácido sebácico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta;

la relación molar de unidades de diamina reaccionadas a unidades de ácido carboxílico reaccionadas (el número de moles de unidades de diamina reaccionadas/el número de moles de unidades de ácido dicarboxílico reaccionadas) es menos de 0,994; y

la resina de poliamina tiene un peso molecular medio en número de 10.000 a 25.000 y un punto de fusión de 285 °C o más.

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, que tiene una concentración de grupos amino terminales de 10 a 100 $\mu\text{eq/g}$.

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, que tiene una concentración de grupos carboxilo terminales de 50 a 200 $\mu\text{eq/g}$.

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, en la que la relación de la concentración de grupos amino terminales a la concentración de grupos carboxilo terminales ($[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$) es 0,6 o menos.

Un quinto aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, que tiene un punto de fusión mayor de 300 °C.

Un sexto aspecto de la presente invención proporciona una pieza resistente al calor obtenida moldeando la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto.

Un séptimo aspecto de la presente invención proporciona la pieza resistente al calor de acuerdo con el sexto aspecto, que es un reflector para LED, un cuadro de montaje de LED o un elemento disipador de calor.

Un octavo aspecto de la presente invención proporciona un proceso para moldear una resina de poliamida como se define en uno cualquiera del primer al quinto aspectos, en el que el proceso comprende moldear en estado fundido la resina de poliamida en un extrusor o en una máquina de moldeado para someter la resina de poliamida a una reacción de amidación adicional.

Un noveno aspecto de la presente invención proporciona el proceso para moldear una resina de poliamida de acuerdo con el octavo aspecto, en el que el peso molecular medio en número de la resina de poliamida después de moldear en estado fundido aumenta del 0,5 al 50 % con respecto al peso molecular medio en número antes del moldeado en estado fundido.

Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, pueden proporcionarse sistemáticamente resinas de poliamida que tienen alta resistencia al calor y que son menos susceptibles a la descomposición y excelentes en la capacidad de moldeado y las propiedades mecánicas.

Además, las resinas de poliamida de la presente invención pueden convertirse en moldeados de resina de poliamida que tienen excelente resistencia al calor y propiedades mecánicas por un proceso de moldeado que implica moldear en estado fundido para la reacción de amidación adicional en un extrusor o una máquina de moldeado para aumentar el peso molecular.

Los artículos moldeados obtenidos moldeando las resinas de poliamida de la presente invención se espera que se usen en los campos de las piezas altamente resistentes al calor en las que las resinas de poliamida no podían aplicarse hasta ahora, incluyendo, por ejemplo, reflectores para LED, cuadros de montaje de LED o elementos disipadores de calor.

La razón por la que tales características como la resistencia a la descomposición se proporcionan pueden atribuirse al hecho de que las resinas de poliamida de la presente invención se previenen de la descomposición inducida por el calor durante el moldeado seleccionando una baja relación del número de moles del componente diamina/el número de moles del componente ácido dicarboxílico de menos de 0,994 para contener grupos carboxilo terminales en exceso de grupos amino terminales al contrario que las resinas de poliamida convencionales que consisten en una diamina y un ácido dicarboxílico que se sintetizan polimerizando el componente diamina y el componente ácido dicarboxílico en alrededor de 1:1 para aumentar el peso molecular. También, se piensa que los moldeados altamente resistentes al calor que tiene propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia a la flexión pueden obtenerse porque la reacción de amidación se desarrolla adicionalmente en una máquina de moldeado para aumentar el peso molecular.

El mejor modo para llevar a cabo la invención

Las resinas de poliamida de la presente invención son resinas de poliamida que comprenden una unidad de diamina que contiene un 70 % en moles o más de una unidad de xililendiamina y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene un 70 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático de cadena recta, caracterizadas por que:

la unidad de xililendiamina se compone del 55 al 95 % en moles de p-xililendiamina y del 45 al 5 % en moles de m-xililendiamina;
 la unidad de ácido dicarboxílico alifático de cadena larga se compone del 50 al 100 % en moles de ácido adípico y de 0 a menos del 50 % en moles de ácido sebácico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta;
 la relación molar de unidades de diamina reaccionadas a unidades de ácido carboxílico reaccionadas (el número de moles de unidades de diamina reaccionadas/el número de moles de unidades de ácido dicarboxílico reaccionadas) es menos de 0,994; y
 la resina de poliamina tiene un peso molecular medio en número de 10.000 a 25.000 y un punto de fusión de 285 °C o más.

Las resinas de poliamida de la presente invención y los procesos para moldear las resinas de poliamida se explicarán ahora en detalle a continuación.

Como se usa en el presente documento, el término "hasta" significa que incluye los valores indicados antes de y después de ello como límites superior e inferior salvo que se especifique de otra manera.

La unidad de diamina de las resinas de poliamida de la presente invención deriva de un componente diamina que contiene un 70 % en moles o más de xililendiamina y la xililendiamina se compone del 55 al 95 % en moles de p-xililendiamina y del 45 al 5 % en moles de m-xililendiamina.

Si la xililendiamina es menos del 70 % en moles, la resistencia al calor y la resistencia química disminuyen. La xililendiamina es preferentemente el 80 % en moles, más preferentemente el 90 % en moles, incluso más preferentemente el 95 % en moles, especialmente el 98 % en moles.

Si la p-xililendiamina es menos del 50 % en moles (es decir, la m-xililendiamina es más del 50 % en moles) en la xililendiamina, la resistencia al calor y la cristalinidad disminuyen, pero si excede el 95 % en moles (es decir, la m-xililendiamina es menos del 5 % en moles), la capacidad de moldeado se deteriora.

La unidad de ácido dicarboxílico de las resinas de poliamida de la presente invención deriva de un componente ácido dicarboxílico que contiene un 70 % en moles o más de un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga y el ácido dicarboxílico alifático de cadena larga se compone del 50 al 100 % en moles de ácido adípico y de 0 a menos del 50 % en moles de ácido sebácico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta.

Si las proporciones están en estos intervalos, pueden obtenerse resinas de poliamida que tienen buena resistencia al calor y alta capacidad de moldeado.

Los ácidos dicarboxílicos preferidos para usar como ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta distintos del ácido adípico y del ácido sebácico son ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos de cadena recta que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico y similares y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

Las proporciones preferidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta consisten en 55 a 100 % en moles de ácido adípico, 45 a 0 % en moles de ácido sebácico y menos de 50 % en moles a 0 % en moles de otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta.

Los ejemplos de diaminas distintas de la p-xililendiamina y la m-xililendiamina que pueden usarse en el intervalo de menos del 30 % en moles de diaminas como diaminas de partida de las resinas de poliamida pueden incluir diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentandiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; diaminas acíclicas tales como 1,3-

bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decano (incluyendo isómeros estructurales del mismo) y bis(aminometil)tricolodcano (incluyendo isómeros estructurales del mismo); diaminas que tienen un anillo aromático tales como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina, p-xililendiamina y bis(aminometil)naftaleno (incluyendo isómeros estructurales del mismo) y similares; y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

Cuando se usa una diamina distinta de p-xililendiamina y de m-xililendiamina como una diamina de partida, debe usarse en una proporción de menos el 30 % en moles, preferentemente del 1 al 25 % en moles, en especial preferentemente del 5 al 20 % en moles de la unidad estructural de diamina.

Los ejemplos de los ácidos dicarboxílicos distintos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta que pueden usarse en el intervalo de menos el 30 % en moles de ácidos dicarboxílicos incluyen compuestos de ácido ftálico tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido ortoftálico; ácidos naftalendicarboxílicos isoméricos tales como ácido 1,2-naftalendicarboxílico, ácido 1,3-naftalendicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 1,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,7-naftalendicarboxílico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico, ácido 2,3-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico y similares; y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos. También pueden usarse ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido propiónico y ácido butírico; ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico y ácido piromelítico; anhídridos carboxílicos tales como anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico y similares.

Un ácido dicarboxílico preferido para usar como un ácido dicarboxílico distinto de los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta es el ácido isoftálico debido a la capacidad de moldeado. La proporción de ácido isoftálico es menos del 30 % en moles, preferentemente del 1 al 25 % en moles, en especial preferentemente del 5 al 20 % en moles de la unidad estructural de ácido dicarboxílico.

Las resinas de poliamida de la presente invención tienen preferentemente una concentración de grupos amino terminales de 10 a 100 $\mu\text{eq/g}$, más preferentemente de 15 a 70 $\mu\text{eq/g}$, incluso más preferentemente de 20 a 50 $\mu\text{eq/g}$ y preferentemente tienen una concentración de grupos carboxilo terminales de 50 a 200 $\mu\text{eq/g}$, más preferentemente de 60 a 170 $\mu\text{eq/g}$, incluso más preferentemente de 70 a 150 $\mu\text{eq/g}$. Controlando la concentración de los grupos amino terminales y la concentración de los grupos carboxilo terminales en los intervalos anteriores, las resinas de poliamida tienden a mostrar un peso molecular en un intervalo adecuado, propiedades mecánicas mejores y resistencia a la descomposición y emisión de gas disminuida durante el moldeado, por lo tanto mejorando la capacidad de moldeado.

La relación de la concentración de grupos amino terminales a la concentración de grupos carboxilo terminales ($[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$) es preferentemente 0,7 o menos, más preferentemente 0,6 o menos, en especial preferentemente 0,5 o menos. Las resinas de poliamida con esta relación mayor de 0,6 tienden a ser pobres en la resistencia al calor y susceptibles a la decoloración o a la emisión de gas durante el moldeado.

La concentración de grupos amino terminales puede determinarse disolviendo 0,5 g de una resina de poliamida en 30 ml de una solución mezclada de fenol/metanol (4:1) con agitación de 20 a 30 °C y titulando la solución con ácido clorhídrico 0,1 N. De forma similar, la concentración de grupos carboxilo terminales puede calcularse como sigue: se disuelven 0,1 g de una resina de poliamida en 30 ml de alcohol bencílico a 200 °C y se añaden 0,1 ml de una solución roja de fenol en el intervalo de 160 °C a 165 °C. Esta solución se titula con una solución de titulación de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/l expresado como contenido de KOH) hasta que se alcanza el punto final en el que el color cambia de amarillo a completamente rojo.

Las resinas de poliamida de la presente invención tienen un punto de fusión de 285 °C o más, preferentemente de 290 °C o más, más preferentemente de 295 °C o más, incluso más preferentemente de 300 °C o más, en especial preferentemente de 305 °C o más. El límite superior preferentemente es aproximadamente 340 °C, más preferentemente 335 °C o menos, incluso más preferentemente 330 °C menos, especialmente 320 °C o menos. Seleccionando el punto de fusión en los intervalos anteriores, mejora la resistencia al calor.

El punto de transición vítrea de las resinas de poliamida está preferentemente en el intervalo de 60 °C a 120 °C, más preferentemente de 65 °C a 110 °C, especialmente de 70 °C a 100 °C.

Como se usa en el presente documento, el punto de fusión y el punto de transición vítrea de una resina de poliamida se refieren al punto de fusión y al punto de transición vítrea que pueden determinarse por calorimetría diferencial de barrido (DSC) fundiendo una muestra calentándola una vez para eliminar la influencia de la historia térmica en la cristalinidad y después calentándola de nuevo. Específicamente, una muestra de resina de poliamida se funde calentando de 30 °C a una temperatura igual a o superior a un punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min y después se enfría rápidamente. Después, la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min a una temperatura igual a o mayor al punto de fusión, con lo que pueden determinarse el punto de fusión y el punto de transición vítrea.

Las resinas de poliamida de la presente invención también tienen un peso molecular medio en número de 10.000 a

25.000, preferentemente de 11.000 a 24.000, incluso más preferentemente de 12.000 a 23.000. Cuando están en tales intervalos, los moldeados resultantes tienen buena fuerza mecánica y la capacidad de moldeado mejora.

5 El peso molecular medio en número se calcula en el presente documento a partir de la concentración de grupos amino terminales $[\text{NH}_2]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupos carboxilo terminales $[\text{COOH}]$ ($\mu\text{eq/g}$) de una resina de poliamida mediante la ecuación a continuación:

$$\text{Peso molecular medio en número} = 2.000.000/([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]).$$

10 Las resinas de poliamida de la presente invención tienen una relación molar de unidades de diamina reaccionadas a unidades de ácido dicarboxílico reaccionadas (el número de moles de unidades de diamina reaccionadas/el número de moles de unidades de ácido dicarboxílico reaccionadas; en lo sucesivo a veces denominada "relación molar de reacción") de menos de 0,994, preferentemente menos de 0,993, más preferentemente menos de 0,992, especialmente menos de 0,991 y el límite inferior es preferentemente 0,970 o más, más preferentemente 0,975 o más, incluso más preferentemente 0,980 o más, especialmente 0,985 o más.

15 Controlando la relación molar de reacción en menos de 0,994, las resinas de poliamida de la presente invención resisten la descomposición de las resinas durante el moldeado y tienen capacidad de fluidez uniforme. Esto también ayuda a la reacción de amidación que proceda en un intervalo óptimo pero no excesivamente durante el moldeado en estado fundido para la reacción de amidación adicional en un extrusor o una máquina de moldeado. Si la relación molar es 0,994 o más, las resinas pueden descomponerse fácilmente para emitir gas durante el moldeado.

20 La relación molar de reacción (r) en el presente documento se determina mediante la ecuación a continuación:

$$r = (1 - cN - b(C - N)) / (1 - cC + a(C - N))$$

25 en la que:

a: M1/2

b: M2/2

30 c: 18,015 (el peso molecular del agua)

M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)

M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)

N: la concentración de grupos amino terminales (eq/g)

35 C: la concentración de grupos carboxilo terminales (eq/g).

40 Entiéndase que cuando se sintetiza una resina de poliamida a partir de monómeros de diamina y de ácido dicarboxílico que tienen diferentes pesos moleculares, M1 y M2 se calculan dependiendo de las proporciones (relación molar) de los monómeros de partida. Entiéndase también que si el recipiente de síntesis es un sistema completamente cerrado, la relación molar de los monómeros cargados iguala la relación molar de reacción, pero la relación molar interna no siempre iguala la relación molar de reacción porque el sintetizador actual no puede ser un sistema completamente cerrado. Además, la relación molar interna no siempre iguala la relación molar de reacción debido a que los monómeros cargados pueden no reaccionar completamente. De esta manera, la relación molar de reacción se refiere a la relación molar de los monómeros ya reaccionados determinada a partir de las concentraciones de grupos terminales de una resina de poliamida acabada.

45 La relación molar de reacción de las resinas de poliamida también puede controlarse seleccionando apropiadamente las condiciones de reacción tales como la relación molar interna del ácido dicarboxílico y la diamina de partida, el periodo de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad a la que se añade la xililendiamina gota a gota, el grado del vacío en el recipiente, el tiempo de inicio de la despresurización y similares. Cuando las resinas de poliamida se preparan por el llamado proceso de la sal, puede lograrse una relación molar de reacción de menos de 0,994 específicamente seleccionando una relación de una diamina de partida/un ácido dicarboxílico de partida de menos de 0,994 y permitiendo que la reacción continúe suficientemente lejos, por ejemplo. En el caso de un proceso que implica la adición continua gota a gota de una diamina a un ácido dicarboxílico fundido, puede lograrse no solo seleccionado una relación de carga de menos de 0,994 sino también controlando la cantidad de la diamina a someterse a reflujo durante la adición gota a gota de la diamina y retirando la diamina añadida fuera del sistema de reacción. Específicamente, la diamina puede retirarse fuera del sistema controlando la temperatura en la columna de reflujo en un intervalo óptimo o controlando apropiadamente las formas y las cantidades de rellenos en la columna de reflujo tales como los llamados anillos de Raschig, anillos de Lessing y sillines. De manera alternativa, la diamina sin reaccionar también puede retirarse fuera del sistema acortando el periodo de reacción después de la adición gota a gota de la diamina. Además, la diamina sin reaccionar también puede retirarse fuera del sistema como sea apropiado controlando la velocidad a la que se añade la diamina gota a gota. Estos métodos permiten que la relación molar de reacción se controle en un intervalo predeterminado incluso si la relación de carga es mayor de 0,994.

65 Las resinas de poliamida de la presente invención se obtienen policondensando un componente diamina que contiene un 70 % en moles o más de xililendiamina y un componente ácido dicarboxílico que contiene un 70 % en

moles o más de ácido adípico, ácido sebácico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta y se preparan usando cualquiera de los procesos previamente conocidos y las condiciones de polimerización que incluyen, pero no se limitan específicamente a, polimerización en estado fundido a presión atmosférica, polimerización en estado fundido a alta presión y similares.

5 Por ejemplo, se preparan calentando una sal de poliamida compuesta por p-xililendiamina, m-xililendiamina y ácido adípico (y opcionalmente ácido sebácico y similares) en presencia de agua a presión para polimerizar en el estado fundido mientras que se retira el agua añadida y el agua condensada. También pueden prepararse añadiendo directamente p-xililendiamina y m-xililendiamina al ácido adípico (y opcionalmente ácido sebácico y similares) en el estado fundido para policondensarlos a presión atmosférica. En el último caso, la policondensación procede
10 añadiendo continuamente p-xililendiamina y m-xililendiamina mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura de reacción igual a o mayor de los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producidas para prevenir que el sistema de reacción se solidifique.

15 Cuando han de obtenerse las resinas de poliamida por policondensación, pueden añadirse lactamos tales como ϵ -caprolactamo, ω -laurilactamo y ω -enantolactamo; aminoácidos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminooheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, ácido 9-aminononanoico y ácido p-aminometilbenzoico y similares al sistema de reacción de policondensación en la medida en que el rendimiento no se afecte.

20 En la presente invención, las resinas de poliamida descritas anteriormente pueden convertirse en moldeados altamente resistentes al calor que tienen propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia a la flexión con un peso molecular aumentado moldeándolos en estado fundido en un extrusor o en una máquina de moldeado para permitir la reacción de amidación para proceder adicionalmente. El proceso de moldeado en estado fundido no se limita específicamente. Por ejemplo, pueden prepararse gránulos de resina a partir de una resina de poliamida de la
25 presente invención amasando en estado fundido adicionalmente una mezcla seca opcionalmente mezclada con otros ingredientes. Especialmente, el amasado en estado fundido se realiza preferentemente usando diversos extrusores convencionales tales como extrusores únicos o de tornillo doble, en especial extrusores de tornillo doble debido a la productividad, la versatilidad y similares. En este caso, el amasado en estado fundido se realiza preferentemente en condiciones controladas a una temperatura de 290 a 340 °C para un tiempo de residencia de 10 min o menos usando un tornillo que tiene al menos uno o más, preferentemente dos o más elementos de tornillo de
30 hélice inversa y/o discos de amasado en los que la resina de poliamida permanece parcialmente.

35 Cuando las resinas de poliamida se preparan en artículos moldeados de diversas formas por diversos procesos de moldeado convencionales tales como por ejemplo, moldeado por inyección, moldeado por compresión de inyección, moldeado en hueco, moldeado por extrusión, moldeado en láminas y similares, la reacción de amidación también puede dejarse proceder por amasado en estado fundido. Mediante estos procesos de moldeado, el peso molecular aumenta de tal manera que pueden obtenerse artículos moldeados altamente resistentes al calor que tienen excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a la flexión. Preferentemente, la temperatura de moldeado es de 290 a 340 °C y el tiempo de residencia es de 10 min o menos durante estos procesos.

40 Controlando la temperatura durante el amasado en estado fundido por un extrusor y la temperatura de moldeado durante el moldeado en los anteriores intervalos, la reacción de amidación de las resinas de poliamida se promueve de tal manera que el rendimiento de la reacción de amidación aumenta y el peso molecular tiende a aumentar. Esto mejora las propiedades mecánicas de los artículos moldeados preparados a partir de las resinas de poliamida.
45 Seleccionando un tornillo y una temperatura de extrusión en los intervalos anteriores, es menos probable que ocurra el amasado insuficiente por un extrusor o la descomposición de las resinas de tal manera que las resinas de poliamida tienden a prevenirse de la degradación y de la decoloración.

50 El rendimiento de la reacción de amidación de las resinas de poliamida antes del moldeado en estado fundido, es decir, las resinas de poliamida después de la polimerización es preferentemente de 0,985 a 0,998, más preferentemente de 0,990 a 0,997. El rendimiento de la reacción de amidación después del moldeado en estado fundido es preferentemente de 0,986 a 0,998. Si uno intenta lograr un rendimiento de la reacción de amidación de 0,998 o más en la polimerización, la resina de poliamida se someterá a una historia térmica excesiva durante la polimerización, con el resultado indeseable de que la resina de poliamida puede deteriorarse por el calor aplicado a
55 la resina de poliamida durante el posterior proceso de moldeado o la resina de poliamida puede decolorarse durante la polimerización. Controlando el rendimiento de la reacción de amidación en tales intervalos, pueden obtenerse resinas de poliamida que tienen buena capacidad de moldeado con menos emisión de gas durante el moldeado.

60 Como se usa en el presente documento, el rendimiento de reacción de amidación (P) se refiere a la relación de los monómeros reaccionados y puede calcularse a partir de la relación molar de reacción, el peso molecular medio en número y los pesos moleculares de agua y monómeros en los casos de las resinas de poliamida compuestas por una diamina y un ácido dicarboxílico y específicamente puede calcularse mediante la ecuación a continuación:

$$\text{Rendimiento de reacción de amidación (P)} = \frac{(M_n + r(M_n - M_1) - M_2)}{2r(M_n - c)}$$

65 en la que:

Mn: peso molecular medio en número
 r: relación molar de reacción
 c: 18,015 (el peso molecular del agua)
 5 M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)
 M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol).

10 El peso molecular medio en número de las resinas de poliamida después del moldeado en estado fundido aumenta preferentemente de un 0,5 a un 50 % con respecto al peso molecular medio en número antes del moldeado en estado fundido. La tasa de aumento de un peso molecular se define como la tasa de aumento (%) del peso molecular medio en número después del moldeado con respecto al peso molecular medio en número antes del moldeado, más preferentemente del 1 al 40 %, incluso más preferentemente del 3 al 30 %, especialmente del 5 al 20 %.

15 Los artículos moldeados obtenidos usando las resinas de poliamida de la presente invención incluyen diversos moldeados tales como películas, hojas, películas laminadas, hojas laminadas, tubos, tubos flexibles, tuberías, extrusiones de perfil, contenedores huecos, botellas, fibras, piezas de diversas formas y similares.

20 Los artículos moldeados obtenidos usando las resinas de poliamida de la presente invención pueden usarse como piezas para diversas aplicaciones que requieren resistencia al calor incluyendo piezas eléctricas/electrónicas, piezas de vehículos tales como automóviles, piezas de máquinas generales, piezas de máquinas de precisión y similares, especialmente pueden usarse convenientemente como reflectores para LED, cuadros de montaje de LED o elementos disipadores de calor o similares.

25 Las resinas de poliamida de la presente invención pueden contener un compuesto de fósforo para mejorar la estabilidad de procesamiento durante el moldeado en estado fundido o para prevenir las resinas de poliamida de la decoloración. Los compuestos de fósforo que contienen un metal alcalino o un metal alcalinotérreo se usan convenientemente, incluyendo por ejemplo sales de fosfato, sales de hipofosfito y sales de fosfito de sodio, magnesio, calcio y similares. Entre ellos, contienen preferentemente sales de hidrofosfito de metales alcalinos o alcalinotérreos porque son especialmente útiles para prevenir las resinas de poliamida de la decoloración. Cuando se usa un compuesto de fósforo, se contiene deseablemente en una resina de poliamida a 1 ppm o más y 200 ppm o menos, preferentemente a 5 ppm o más y 160 ppm o menos, incluso más preferentemente a 10 ppm o más y 100 ppm o menos expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida finalmente obtenida.

35 Además de los compuestos de fósforo descritos anteriormente, las resinas de poliamida de la presente invención pueden contener adicionalmente diversos materiales incluyendo, pero no limitados a, aditivos tales como lubricantes, agentes de mateado, estabilizantes del calor, estabilizantes del clima, absorbentes UV, agentes nucleantes, plastificantes, retardantes de la llama, agentes antiestáticos, inhibidores de la decoloración, agentes anti-gelificantes y similares en la medida en que los beneficios de la presente invención no se afecten.

40 Las resinas de poliamida de la presente invención contienen preferentemente un compuesto carbodiimida. Los compuestos carbodiimida preferentemente incluyen compuestos de policarbodiimida aromáticos, alifáticos o alicíclicos preparados por diversos procedimientos. Entre ellos, se prefieren los compuestos de policarbodiimida alifáticos o alicíclicos en términos de capacidad de amasado en estado fundido durante la extrusión o similares y se usan más preferentemente los compuestos de policarbodiimida alicíclicos.

45 Estos compuestos de carbodiimida pueden prepararse por condensación descarboxilativa de poliisocianatos orgánicos. Por ejemplo, pueden sintetizarse por condensación descarboxilativa de diversos poliisocianatos orgánicos a una temperatura de aproximadamente 70 °C o más en un disolvente inerte o sin usar un disolvente en presencia de un catalizador de carbodiimidación. El contenido de isocianato es preferentemente del 0,1 al 5 %, más preferentemente del 1 al 3 %. El contenido en los intervalos anteriores tiende a facilitar la reacción con las resinas de poliamida y a mejorar la resistencia a la hidrólisis.

55 Los poliisocianatos que pueden usarse como materiales de partida para sintetizar los compuestos carbodiimida incluyen, por ejemplo, diversos diisocianatos orgánicos tales como diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos y diisocianatos alicíclicos y mezclas de los mismos.

60 Los ejemplos de diisocianatos orgánicos incluyen específicamente diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de hexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de isofozona, dicitlohexilmetan-4,4-diisocianato, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, 1,3,5-triisopropilbencen-2,4-diisocianato, metileno-bis(4,1-ciclohexileno)diisocianato y similares y dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Entre ellos, se prefieren dicitlohexilmetan-4,4-diisocianato y metileno-bis(4,1-ciclohexileno)diisocianato.

65 Para proteger los extremos de los compuestos carbodiimida para controlar su grado de polimerización, también se usan preferentemente agentes de protección de extremos tales como monoisocianatos. Los monoisocianatos

incluyen, por ejemplo, isocianato de fenilo, isocianato de toliolo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo, isocianato de naftilo y similares y dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

Los agentes de protección de extremos no se limitan a los monoisocianatos mencionados anteriormente, sino que puede ser cualquier compuesto de hidrógeno activo capaz de reaccionar con los isocianatos. Los ejemplos de tales compuestos de hidrógeno activo pueden incluir compuestos alifáticos, aromáticos o alicíclicos que tienen un grupo -OH tales como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, éter de monometilo de polietilenglicol y éter de monometilo de polipropilenglicol; aminas secundarias tales como dietilamina y diciclohexilamina; aminas primarias tales como butilamina y ciclohexilamina; ácidos carboxílicos tales como ácido succínico, ácido benzoico y ácido ciclohexancarboxílico; tioles tales como mercaptano de etilo, mercaptano de alilo y tiofenilo; compuestos que tienen un grupo epoxi y similares y dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

Los catalizadores de carbodiimidación que pueden usarse incluyen, por ejemplo, óxidos de fosfoleno tales como 1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-etil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-2-fosfoleno-1-óxido e isómeros 3-fosfoleno de los mismos; catalizadores metálicos tales como titanato de tetrabutilo y similares, entre los que se prefiere el 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido debido a la reactividad. Pueden usarse dos o más de los catalizadores de carbodiimidación en combinación.

El contenido de los compuestos carbodiimida es preferentemente de 0,1 a 2 piezas en masa, más preferentemente de 0,2 a 1,5 piezas en masa, incluso más preferentemente de 0,3 piezas a 1,5 piezas en masa de 100 piezas en masa de una resina de poliamida. Si es menos de 0,1 piezas en masa, la resistencia a hidrólisis es insuficiente de tal manera que es más probable que ocurra un transporte desigual durante el amasado en estado fundido tal como la extrusión, dando lugar a un amasado en estado fundido insuficiente. Si excede las 2 piezas en masa, sin embargo, la viscosidad durante el amasado en estado fundido aumenta significativamente, que puede dar como resultado baja capacidad de amasado y capacidad de moldeado en estado fundido.

Las resinas de poliamida de la presente invención también contienen preferentemente un estabilizador. Los estabilizantes incluyen preferentemente, por ejemplo, estabilizantes orgánicos tales como estabilizantes de fósforo, estabilizantes de fenol con impedimento estérico, estabilizantes de amina con impedimento estérico, estabilizantes de azufre orgánico, estabilizantes de oxanilida y estabilizantes de amina aromática secundaria; y estabilizantes inorgánicos tales como compuestos de cobre y haluros. Los estabilizantes de fósforo incluyen preferentemente compuestos de fosfito y compuestos de fosfonita.

Los compuestos de fosfito incluyen, por ejemplo, difosfito de distearilpentaeritritol, difosfito de dinonilfenilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-etilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-isopropilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-t-octilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol y similares, entre los que se prefieren difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

Los compuestos de fosfonita incluyen, por ejemplo, difosfonita de tetraquis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,5-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,3,4-trimetilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,3-dimetil-5-etilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,6-di-t-butil-5-etilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,3,4-tributilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonita de tetraquis(2,4,6-tri-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno y similares, entre los que se prefiere difosfonita de tetraquis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno.

Los estabilizantes de fenol con impedimento estérico incluyen, por ejemplo, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-β-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, dietiléster de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2-tiodietilbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, N,N'-hexametilenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida) y similares. Entre ellos, se prefieren n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-β-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y N,N'-hexametilenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida).

Los estabilizantes de amina con impedimento estérico incluyen, por ejemplo, compuestos de amina con impedimento estérico bien conocidos que tienen un esqueleto de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Los ejemplos específicos de compuestos de amina con impedimento estérico incluyen 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acrililoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilacetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etilcarbamiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexilcarbamiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilcarbamiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)carbonato,

bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)oxalate, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)malonate, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)adipato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tereftalato, 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etano, α,α' -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)oxi-p-xileno, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tolileno-2,4-dicarbamato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilen-1,6-dicarbamato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benzen-1,3,5-tricarboxilato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benzen-1,3,4-tricarboxilato, 1-[2-(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)butil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y β,β,β' -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecan]dietanol, el producto de condensación de succinato de dimetilo y 1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1,3-bencendicarboxamida-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) y similares.

Los compuestos de amina con impedimento estérico disponibles en el mercado incluyen los productos disponibles de ADEKA CORPORATION bajo las marcas comerciales "ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-67, LA-63P, LA-68LD, LA-77, LA-82, LA-87"; los productos disponibles de Ciba Specialty Chemicals Inc. bajo las marcas comerciales "TINUVIN 622, 944, 119, 770, 144"; el producto disponible de Sumitomo Chemical Company bajo la marca comercial "SUMISORB 577"; los productos disponibles de American Cyanamid Company bajo las marcas comerciales "CYASORB UV-3346, 3529, 3853"; y el producto disponible de Clariant (Japón) K.K. bajo la marca comercial "Nylostab S-EED", etc.

Los estabilizantes de azufre orgánico incluyen, por ejemplo, compuestos de tioato orgánico tales como tiodipropionato de didodecilo, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo, tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y tio-bis(N-fenil- β -naftilamina); compuestos de mercaptobencimidazol tales como 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol y sales metálicas de 2-mercaptobenzimidazol; compuestos de ditiocarbamato tales como sales metálicas de ácido dietilditiocarbámico y sales metálicas de ácido dibutilditiocarbámico; y compuestos de tiourea tales como 1,3-bis(dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributiltiourea; así como monosulfuro de tetrametiltiuramo, disulfuro de tetrametiltiuramo, ditiocarbamato de dibutilo y níquel, xantato de isopropilo de níquel, tritiofosfito de trilaurilo y similares.

Entre ellos, los compuestos de mercaptobenzimidazol, los compuestos de ditiocarbamato, los compuestos de tiourea y los compuestos de tioato orgánico se prefieren, entre los que los compuestos de mercaptobenzimidazol y los compuestos de tioato orgánico son más preferidos. Especialmente, los compuestos de tioéter que tienen una estructura tioéter pueden usarse convenientemente porque aceptan el oxígeno de los materiales oxidados para reducirlo. Específicamente, son más preferidos 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbenzimidazol, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo y tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol, entre los que se prefieren más todavía tiodipropionato de ditetradecilo, tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y 2-mercaptometilbenzimidazol, y se prefiere especialmente tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol. Los compuestos de azufre orgánico tienen normalmente un peso molecular de 200 o más, preferentemente de 500 o más y normalmente hasta 3.000.

Los estabilizantes de oxanilida incluyen preferentemente 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-diterc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxanilida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etoxanilida y mezclas de los mismos con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas, mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas y similares.

Los estabilizantes de amina aromática secundaria incluyen preferentemente compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina, compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina y compuestos que tienen un esqueleto de dinaftilamina, más preferentemente compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina y compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina. Específicamente los compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina incluyen p,p'-dialquildifenilamina (en la que el grupo alquilo contiene de 8 a 14 átomos de carbono), difenilamina octilada, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluensulfonilamida)difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina y N-fenil-N'-(3-metacrililoxi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina; los compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina incluyen N-fenil-1-naftilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina; y los compuestos que tienen un esqueleto de dinaftilamina incluyen 2,2'-dinaftilamina, 1,2'-dinaftilamina y 1,1'-dinaftilamina. Entre ellos, se prefieren más 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y N,N'-difenil-p-fenilendiamina, entre los que se prefieren especialmente N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina.

Los estabilizantes inorgánicos incluyen preferentemente compuestos de cobre y haluros.

Los compuestos de cobre son sales de cobre de diversos ácidos inorgánicos u orgánicos excluyendo los haluros descritos a continuación. El cobre puede ser cuproso o bien cúprico y los ejemplos específicos de sales de cobre incluyen cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, fosfato de cobre, estearato de cobre así como minerales naturales tales como hidrotalcita, stichtita y pirolita.

Los haluros usados como estabilizantes inorgánicos incluyen, por ejemplo, haluros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos; haluros de amonio y haluros de amonio cuaternario de compuestos orgánicos; y los haluros orgánicos tales como haluros de alquilo y haluros de alilo, los ejemplos específicos de los que incluyen yoduro de amonio, bromuro de amonio de estearil trietilo, yoduro de amonio de bencil trietilo y similares. Entre ellos, las sales de los haluros de metales alcalinos tales como cloruro potásico, cloruro sódico, bromuro potásico, yoduro potásico y yoduro sódico se prefieren.

Las combinaciones de los compuestos de cobre y los haluros, especialmente la combinación de los compuestos de cobre y las sales de haluros de metales alcalinos se prefieren porque proporcionan efectos excelentes en la resistencia a la decoloración inducida por calor y la resistencia a la intemperie (resistencia a la luz). Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de cobre solo, el moldeado puede decolorarse en marrón rojizo por el cobre, que no se prefiere para usar en algunas aplicaciones. Sin embargo, la decoloración en marrón rojizo puede prevenirse combinando el compuesto de cobre con un haluro.

En la presente invención, los estabilizantes de azufre inorgánico, los estabilizantes de amina aromática secundaria y los estabilizantes inorgánicos se prefieren especialmente entre los estabilizantes descritos anteriormente en términos de estabilidad de procesamiento durante el moldeado en estado fundido, la resistencia al envejecimiento térmico, la apariencia de los artículos moldeados y la prevención de la decoloración. El contenido de estos estabilizantes es normalmente de 0,01 a 1 piezas en masa, preferentemente de 0,01 a 0,8 piezas en masa por 100 piezas en masa de una resina de poliamida.

Las resinas de poliamida de la presente invención también contienen preferentemente rellenos inorgánicos incluyendo rellenos de vidrio (fibras de vidrio, fibras de vidrio molido (fibras molidas), copos de vidrio, perlas de vidrio, etc.), fibras de silicato cálcico (wollastonita, etc.), mica, talco caolín, filamentos de titanato potásico, nitruro de boro, fibras de carbono y similares en la medida en que no se afecte el objetivo de la presente invención y pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero la presente invención no debería construirse estando limitada solamente a los siguientes ejemplos.

(Ejemplo 1)

Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno así como una hebra matriz se cargaron con 8,767 kg (60 mol) pesados de forma precisa de ácido adípico, 17,01 g de hidrofosfito de calcio ($\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$) (350 ppm expresados como la concentración de átomo fosforoso en la resina de poliamida) y 8,75 g de acetato sódico y se purgó concienzudamente con nitrógeno y después se presurizó con nitrógeno a 0,3 MPa y se calentó a 170 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido adípico.

A esto se añadió gota a gota 8,172 kg (60 mol) de una mezcla 1:9 de diamina de m-xililendiamina y p-xililendiamina con agitación y se controló la presión a 0,5 MPa. Durante eso, el interior del sistema se calentó continuamente a 330 °C mientras que el agua condensada generada y alguna cantidad de la mezcla de diamina sin reaccionar se retiraron fuera del sistema a través del condensador parcial y del condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controló en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de que se completara la adición gota a gota de la mezcla de xililendiamina, se continuó la reacción de polimerización en estado fundido a una temperatura interna de 330 °C. Después de que se completara la adición gota a gota de la diamina, se disminuyó la presión a una velocidad de 0,4 MPa/h hasta presión atmosférica durante 60 minutos. Después, la presión se disminuyó a una velocidad de 0,002 MPa/min hasta 0,08 MPa durante 20 min. Después, la reacción se continuó a 0,08 MPa hasta que el esfuerzo de torsión del agitador alcanzó un valor predeterminado. El periodo de reacción a 0,08 MPa fue de 10 min. Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió de la hebra matriz y se granuló para dar aproximadamente 20 kg de una resina de poliamida. Los gránulos resultantes se secaron al vacío a 150 °C durante 7 horas.

El punto de fusión (T_m), el punto de transición vítreo (T_g), el peso molecular medio en número (M_n), la relación molar de reacción (r), la concentración de grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$), la concentración de grupos carboxilo terminales ($[\text{COOH}]$) y la relación entre ellas ($[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$) y el rendimiento de la reacción de amidación de esta resina de poliamida fueron como se describe en la Tabla 1.

Los métodos de evaluación de estos parámetros son como sigue:

(1) Punto de fusión (T_m) y punto de transición vítreo (T_g): El punto de fusión y el punto de transición vítreo se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando DSC-60 disponible de SHIMADZU CORPORATION como sigue: la muestra de resina de poliamida se fundió calentando desde 30 °C hasta una temperatura igual a o superior al punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min y después se enfrió rápidamente y después se calentó a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura igual a o superior al punto de fusión.

(2) Peso molecular medio en número (Mn): El peso molecular medio en número se calculó mediante la ecuación a continuación a partir de la concentración de grupos amino terminales [NH₂] (μeq/g) y la concentración de grupos carboxilo terminales [COOH] (μeq/g) de la resina de poliamida determinada por las titulaciones de neutralización descritas a continuación.

$$\text{Peso molecular medio en número} = 2.000.000/([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]).$$

(3) Relación molar de reacción (r):

La relación molar de reacción se determinó mediante la ecuación a continuación descrita anteriormente:

$$r = (1-cN-b(C-N))/(1-cC+a(C-N))$$

en la que:

a: M1/2

b: M2/2

c: 18,015

M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)

M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)

N: la concentración de grupos amino terminales (eq/g)

C: la concentración de grupos carboxilo terminales (eq/g).

(4) Concentración de grupos amino terminales ([NH₂]):

En 30 ml de una solución mezclada de fenol/etanol (4:1) se disolvieron 0,5 g pesados de forma precisa de la resina de poliamida con agitación de 20 a 30 °C y después la resina de poliamida se disolvió completamente, la solución se tituló ácido clorhídrico 0,01 N para determinar la concentración.

(5) Concentración de grupos carboxilo terminales ([COOH]):

En 30 ml de alcohol bencílico se disolvieron 0,1 g pesados de forma precisa de la resina de poliamida con agitación a 200 °C en una corriente de nitrógeno durante aproximadamente 15 min y después de que la resina de poliamida se disolviera completamente, la solución se enfrió a 165 °C en una corriente de nitrógeno y se añadieron 0,1 ml de una solución roja de fenol con agitación. La solución se mantuvo de 160 a 165 °C y se tituló con una solución de titulación de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/l expresados como contenido de KOH) hasta que se alcanzó el punto final en el que el color de la solución cambió de amarillo a completamente rojo y se determinó la concentración en ese punto.

(6) Concentración de grupos amino terminales/concentración de grupos carboxilo terminales ([NH₂]/[COOH]):

Se calcula a partir de ambas concentraciones descritas anteriormente.

(7) Rendimiento de la reacción de amidación (P):

Se determina a partir de la ecuación a continuación descrita anteriormente.

$$\text{Rendimiento de reacción de amidación (P)} = (Mn+r(Mn-M1)-M2)/(2r(Mn-c))$$

en la que:

Mn: peso molecular medio en número

r: relación molar de reacción

c: 18,015 (el peso molecular del agua)

M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)

M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol).

(Ejemplos 2 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 3) Las resinas de poliamida se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 salvo por que las proporciones de m-xililendiamina y p-xililendiamina y las proporciones de ácido sebácico y ácido adípico fueron como se describió en la Tabla 1.

Los resultados de evaluación de las resinas de poliamida resultantes se muestran en la Tabla 1 a la Tabla 2.

(Evaluación de moldeado de las resinas de poliamida de los Ejemplos 1 a 5 y de los Ejemplos comparativos 1 a 3)

Después, cada resina de poliamida obtenida en los Ejemplos 1 a 5 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 anteriores se mezcló con 20 ppm de estearato de calcio como un estabilizador en un volteo y después se procesó en una máquina de moldeado de inyección modelo 100T disponible de FANUC Ltd. en condiciones de un cilindro de temperatura controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 20 a 30 °C y una temperatura de la hebra de 60 a 90 °C para preparar un espécimen ISO que tiene un grosor de 4 mm.

El espécimen se sometió adicionalmente a tratamiento por calor manteniéndolo a 150 °C durante 1 h.

El espécimen obtenido se analizó para el módulo de flexión de elasticidad (GPa) de acuerdo con JIS K7171 usando

un Estrógrafa disponible de Toyoseiki Seisaku-sho, Ltd. a una temperatura de ensayo de 23 °C y una humedad de ensayo del 50 % de HR.

El peso molecular medio en número del espécimen obtenido se determinó también mediante el método descrito anteriormente.

- 5 El aumento en porcentaje (%) del peso molecular medio en número después del moldeado con respecto al peso molecular medio en número antes de moldear también se determinó.

Los resultados se muestran en la Tabla 1 a la Tabla 2.

[Tabla 1]

			Ejemplos				
			1	2	3	4	5
Ácido sebácico		% en mol					10
Ácido adípico		% en mol	100	100	100	100	90
m-xililendiamina		% en mol	10	20	30	40	10
p-xililendiamina		% en mol	90	80	70	60	90
Antes de moldear	Tg	°C	97	95	94	93	94
	Tm	°C	320	309	299	288	311
	Relación molar de reacción	-	0,9919	0,9939	0,9937	0,9930	0,9850
	Grupos amino terminales	µeq/g	31,0	45,0	35,0	38,0	20,0
	Grupos carboxilo terminales	µeq/g	97,0	95,0	86,0	95,0	140
	[NH ₂]/[COOH]	-	0,32	0,47	0,41	0,40	0,14
	Mn	-	15625	14286	16529	15038	12500
	Rendimiento de reacción de amidación	-	0,9962	0,9944	0,9957	0,9953	0,9975
Después de moldear	Mn	-	16342	16295	17440	15527	12600
	Aumento en porcentaje de Mn	%	4,6	14,1	5,5	3,3	0,8
	Módulo de flexión de elasticidad	GPa	5,0	4,9	4,7	4,6	4,8

10

[Tabla 2]

			Ejemplos comparativos		
			1	2	3
Ácido sebácico		% en mol	100	100	
Ácido adípico		% en mol			100
m-xililendiamina		% en mol		100	100
p-xililendiamina		% en mol	100		
Antes de moldear	Tg	°C	75	60	85
	Tm	°C	280	191	240
	Relación molar de reacción	-	0,9998	0,9938	1,0124
	Grupos amino terminales	µeq/g	52,9	40,0	122
	Grupos carboxilo terminales	µeq/g	54,0	81,0	22,0
	[NH ₂]/[COOH]	-	0,98	0,49	5,55
	Mn	-	18709	16529	13889
	Rendimiento de reacción de amidación	-	0,9920	0,9939	0,9851

Después de moldear	Mn	-	17920	17000	13200
	Aumento en porcentaje de Mn	%	-4,2	2,9	-5,0
	Módulo de flexión de elasticidad	GPa	2,9	3,2	4,5

Aplicabilidad industrial

- 5 Las resinas de poliamida de la presente invención tienen alta resistencia al calor, excelente capacidad de moldeo y también excelentes propiedades mecánicas y pueden convertirse en moldeados de resina de poliamida que tienen excelente resistencia al calor y propiedades mecánicas mediante un proceso de moldeo que implica moldeo en estado fundido para una reacción de amidación adicional en un extrusor o en una máquina de moldeo para aumentar el peso molecular de tal manera que pueden usarse ampliamente en los campos de piezas altamente resistentes al calor o similares en las que las resinas de poliamida no podían aplicarse hasta ahora y, por lo tanto,
- 10 encontrarán amplia aplicabilidad industrial.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliamida que comprende una unidad de diamina que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de xililendiamina y una unidad de ácido carboxílico que contiene un 70 % en moles o más de una unidad de ácido carboxílico alifático de cadena recta; en la que la unidad de xililendiamina se compone del 55 al 95 % en moles de p-xililendiamina y del 45 al 5 % en moles de m-xililendiamina; la unidad de ácido dicarboxílico alifático de cadena larga se compone del 50 al 100 % en moles de ácido adípico y de 0 a menos del 50 % en moles de ácido sebácico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta; la relación molar de unidades de diamina reaccionadas a unidades de ácido carboxílico reaccionadas (el número de moles de unidades de diamina reaccionadas/el número de moles de unidades de ácido dicarboxílico reaccionadas) es menos de 0,994; y la resina de poliamida tiene un peso molecular medio en número de 10.000 a 25.000 y un punto de fusión de 285 °C o más; en la que el punto de fusión se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) fundiendo una muestra de resina de poliamida calentando de 30 °C a una temperatura igual a o superior a un punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min y después se enfría rápidamente y a continuación, la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min a una temperatura igual a o mayor al punto de fusión; y en la que el peso molecular medio en número se calcula en el presente documento a partir de la concentración de grupos amino terminales [NH₂] (μeq/g) y la concentración de grupos carboxilo terminales [COOH] (μeq/g) de una resina de poliamida mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Peso molecular medio en número} = 2.000.000/([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]).$$

2. La resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una concentración de grupos amino terminales de 10 a 100 μeq/g.
3. La resina de poliamida de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que tiene una concentración de grupos carboxilo terminales de 50 a 200 μeq/g.
4. La resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación de la concentración de grupos amino terminales a la concentración de grupos carboxilo terminales ([NH₂]/[COOH]) es 0,6 o menos.
5. La resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un punto de fusión mayor de 300 °C.
6. Una pieza resistente al calor obtenida moldeando la resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. La pieza resistente al calor de acuerdo con la reivindicación 6, que es un reflector para LED, un cuadro de montaje de LED o un elemento disipador de calor.
8. Un proceso para moldear una resina de poliamida como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el proceso comprende moldear en estado fundido la resina de poliamida en un extrusor o en una máquina de moldeado para someter la resina de poliamida a una reacción de amidación adicional.
9. El proceso para moldear una resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el peso molecular medio en número de la resina de poliamida después de moldear en estado fundido aumenta del 0,5 al 50 % con respecto al peso molecular medio en número antes del moldeado en estado fundido.