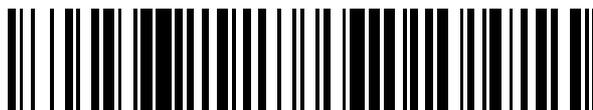


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 349**

51 Int. Cl.:

C08G 69/36 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08G 69/04 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
H05K 3/34 (2006.01)
H05K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10810855 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2516506**

54 Título: **Poliamida semiaromática, procedimiento para su preparación, composición que contiene poliamida y sus usos**

30 Prioridad:

24.12.2009 FR 0959598

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

04.02.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BRIFFAUD, THIERRY y
FERREIRO, VINCENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 441 349 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

Poliamida semiaromática, procedimiento para su preparación, composición que contiene poliamida y sus usos

[Campo de la invención]

5 La presente invención tiene por objeto una poliamida semiaromática, un procedimiento para su preparación, así como sus usos, especialmente en la fabricación de objetos diversos, tales como componentes electrónicos destinados a equipos eléctricos o electrónicos en el campo de los transportes por carretera, la circulación por carretera o ferrocarril, en el campo aeronáutico, de audio y vídeo, de juegos de vídeo y también en el sector industrial.

10 La invención se refiere también a una composición que contiene poliamida semiaromática así como a los usos de esta composición, especialmente en la fabricación de todo o parte de componentes electrónicos útiles en los sectores que se han enumerado más arriba.

[Técnica anterior y el problema técnico]

15 Actualmente, en el ámbito de la electrónica, la fabricación de circuitos electrónicos recurre cada vez más a la tecnología denominada de elementos instalados en la superficie o *surface-mount technology* (SMT, por sus siglas en inglés). Esta tecnología permite disponer los componentes electrónicos, de pequeño tamaño, directamente en una tarjeta de circuito impreso, previamente revestida de una composición de soldadura. Estos componentes electrónicos pueden ser especialmente conectores, conmutadores o incluso reflectores de diodos electroluminiscentes (Light emitting led o LED, por sus siglas en inglés).

20 La soldadura de este tipo de componentes electrónicos en la tarjeta de circuito impreso, que se realiza por medio de la composición de soldadura, se lleva a cabo pasando el conjunto por un horno de fusión.

25 Estas composiciones de soldadura están compuestas, con mucha frecuencia, de polímeros termoplásticos. Los polímeros de este tipo, evidentemente, deben seleccionarse de forma que resistan a las elevadas temperaturas de los hornos de fusión, y también para que no aparezcan deformaciones en los circuitos electrónicos. En particular, es preciso buscar polímeros que permitan evitar el fenómeno de "blistering", es decir la formación de ampollas, en la superficie de estos circuitos electrónicos.

Entre los polímeros termoplásticos que se pueden utilizar en la aplicación de esta tecnología SMT, el documento US 2004/0077769 describe una composición basada en poliamida que comprende:

- de 20 a 80 % en peso de un poliamida o de una mezcla de poliamidas con una temperatura de fusión superior a 280 °C,
- 30 - de 5 a 60 % en peso de al menos una carga o un refuerzo,
- de 5 a 35% en peso de al menos una carga o un agente retardante de la llama, y
- de 1 a 10% en peso de al menos un agente activador del agente retardante de la llama.

La poliamida de acuerdo con el documento US 2004/0077769 consiste en unidades repetitivas derivadas:

- 35 (i) del ácido tereftálico o uno de sus productos derivados y, de manera opcional, de uno o varios diácidos aromáticos o alifáticos adicionales, o de sus productos derivados,
- (ii) de una o varias diaminas alifáticas que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y, de manera opcional, de una o varias diaminas adicionales,
- (iii) y, de manera opcional, de uno o varios ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas

40 donde el ácido tereftálico comprende de 75 a 100% en moles de (i), teniendo la diamina o las diaminas alifáticas de 10 a 20 átomos de carbono que comprende(n) de 75 a 100% en moles de (ii), y el o los ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas, que comprende(n) de 0 a 25% en moles de (iii) con respecto a la cantidad total (i) + (ii) + (iii).

45 Tales poliamidas, denominadas poliamidas semiaromáticas debido a la presencia de al menos un núcleo aromático en uno de los motivos de dichos poliamidas, permiten de alcanzar realmente temperaturas de fusión superiores a 280°C. Un ejemplo de composición que comprende una poliamida semiaromática de fórmula 10.12/10.T, en una relación molar 10/90, muestra incluso una temperatura de fusión de 300 °C.

Dichas poliamidas semiaromáticas pueden ser satisfactorias no solo desde el punto de vista de los valores de temperaturas de fusión que se pueden alcanzar (superiores a 280 °C), pero también a causa de la débil captación de humedad que caracteriza estos productos.

Se ha descrito, en particular en el documento WO 2006/135841, que estas poliamidas semiaromáticas pueden formar parte de compuestos para fabricar el elemento reflectante la luz generados por un diodo electroluminiscente (LED).

5 Sin embargo, aunque los valores de las temperaturas de fusión y captación de humedad que caracterizan a las poliamidas semiaromáticas descritos en los documentos US 2004/0077769 y WO 2006/135841 son compatibles con la aplicación de la tecnología SMT, en particular para el montaje de conectores, conmutadores o reflectores LED, el solicitante ha comprobado que, entre todas estas poliamidas, un importante número de ellas, entre las que se han ilustrado, no responden a ningún otro criterio esencial diferente al comportamiento durante la oxidación térmica.

10 Existe, por tanto, una necesidad real de encontrar poliamidas semiaromáticas, que se puedan utilizar en la producción de piezas de precisión en el ámbito de los conectores, conmutadores y reflectores de diodo electroluminiscente (LED), dichas poliamidas presentan simultáneamente:

- un buen comportamiento termomecánico, con temperaturas de fusión o de deformación bajo tensiones (Heat Distortion Temperature o "HDT" medidas según la norma ISO 75) de al menos 220°C, ventajosamente de al menos 275°C y, en particular, bajo una carga de 0,45 MPa,
- 15 - una captación de agua muy baja, con valores típicamente inferiores al 3%, es decir del 2,5%, para evitar los fenómenos de "blistering" o formación de ampollas, y
- un buen comportamiento frente a la oxidación térmica, permitiendo de este modo conservar al mismo tiempo muy buenas propiedades mecánicas y limitar el fenómeno de amarilleo.

[Breve descripción de la invención]

20 El solicitante ha descubierto que estas necesidades se pueden alcanzar de forma conjunta con una poliamida semiaromática constituida por:

- del 70 a 95% en moles de un primer motivo repetitivo (A) obtenido a partir de la policondensación de al menos una diamina alifática lineal que comprende de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36 átomos de carbono, y al menos un ácido dicarboxílico aromático, y
- 25 - de 5 a 30% en moles de un segundo motivo repetitivo (B) obtenido a partir de al menos una lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono y/o al menos un ácido aminocarboxílico constituido por de 9 a 12 átomos de carbono.

La invención tiene por objeto, por tanto, una poliamida semiaromática constituida por al menos dos motivos repetitivos separados, un primer motivo repetitivo (A) y un segundo motivo repetitivo (B), obteniéndose cada uno de estos motivos a partir de una selección específica de comonomeros.

30 La presente invención también tiene por objeto el procedimiento de preparación de dicha poliamida semiaromática.

La presente invención también tiene por objeto una composición que comprende al menos una poliamida semiaromática de acuerdo con la invención.

35 La presente invención tiene finalmente por objeto la utilización de la poliamida semiaromática y de la composición de acuerdo con la invención para constituir una estructura monocapa o multicapa. Más preferentemente, la utilización está prevista en la fabricación de piezas inyectadas, tales como conectores, conmutadores, reflectores LED u otros soportes de componentes eléctricos y/o electrónicos, que se podrán fabricar especialmente por la aplicación de la tecnología SMT.

[Descripción detallada de la invención]

40 Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención serán aún más evidentes tras la lectura de la descripción siguiente.

La nomenclatura utilizada para definir las poliamidas se describe en la norma ISO 1874-1:1992 "*Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation*", especialmente en la página 3 (tablas 1 y 2) y es bien conocida del experto en la técnica.

45 Además, se debe entender que la expresión "que incluye" utilizada en lo sucesivo de esta memoria descriptiva incluye los hitos citados.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, la invención se refiere a una poliamida semiaromática que consiste en:

- del 70 a 95% en moles de un primer motivo repetitivo (A) obtenido a partir de la policondensación de al menos una diamina alifática lineal que comprende de a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36 átomos de carbono, y al menos un ácido dicarboxílico aromático, y
- de 5 a 30% en moles de un segundo motivo repetitivo (B) obtenido a partir de al menos una lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono y/o al menos un ácido aminocarboxílico constituida por de 9 a 12 átomos de carbono.

El segundo motivo repetitivo (B) se obtiene a partir de:

- bien una lactama,
- bien un ácido aminocarboxílico,
- bien de una mezcla de 2, o más, de los componentes que se acaban de citar.

Esta selección del segundo motivo repetitivo (B) permite obtener una poliamida que tiene un índice de cristalinidad más elevado que el de una poliamida semiaromática cuyo segundo motivo repetitivo provenga de la condensación de una diamina con un ácido dicarboxílico, siendo por otra parte el primer motivo repetitivo (A) idéntico para ambas poliamidas semicristalinas.

Esta elección particular del segundo motivo repetitivo (B) permite igualmente mejorar la resistencia a la oxidación térmica, como muestran los valores que figuran en la Tabla 1 siguiente, donde:

- la homopoliamida o motivo "6.10" corresponde al producto de condensación de 1,6-hexanodiamina y ácido decanodioico; este motivo contiene, en promedio, 8 átomos de carbono;
- la homopoliamida o motivo "6.12" corresponde al producto de condensación de 1,6-hexanodiamina y ácido dodecanodioico; este motivo contiene, en promedio, 9 átomos de carbono;
- la homopoliamida o motivo "6.14" corresponde al producto de condensación de 1,6-hexanodiamina y ácido tetradecanodioico; este motivo contiene, en promedio, 10 átomos de carbono;
- la homopoliamida o motivo "10.10" corresponde al producto de condensación de 1,10-decanodiamina y ácido decanodioico; este motivo contiene, en promedio, 10 átomos de carbono;
- la homopoliamida o motivo "10.12" corresponde al producto de condensación de 1,10-decanodiamina y ácido dodecanodioico; este motivo contiene, en promedio, 11 átomos de carbono;
- la homopoliamida o motivo "11" corresponde al ácido amino-11-undecanoico y contiene, en promedio, 11 átomos de carbono.

Para evaluar dicha resistencia a la oxidación térmica, se llevaron a cabo ensayos de envejecimiento oxidante en aire caliente en tubos realizados a partir de cada una de las composiciones para obtener los diferentes motivos descritos anteriormente. Todos los tubos tienen un diámetro externo de 8 mm con un diámetro interno de 6 mm, es decir que tienen un espesor de 1 mm.

Los distintos tubos se pusieron a envejecer en aire a 150 °C, después se sometieron a un impacto de acuerdo con lo descrito en la norma DIN 73378, realizándose este impacto a temperatura ambiente (23 °C) y a -40 °C. Se presentan en la Tabla 1 siguiente las semividas (en horas) calculadas que corresponden al tiempo tras el cual se rompieron el 50% de los tubos ensayados.

Tabla 1

Motivo	23 °C	-40 °C
6.10	100	0
6.12	150	0
6.14	200	65
10.10	200	70
10.12	250	100
11	350	200

Se observa, por tanto, que los valores de oxidación térmica de las homopoliamidas procedentes de la policondensación de una diamina con un ácido dicarboxílico son bastante peores que los de una homopoliamida procedente de la policondensación de un ácido aminocarboxílico, especialmente si tienen un número de átomos de carbono equivalente (véanse los valores de los motivos "10.12" y "11", tanto a 23 °C como a -40 °C).

Esta nota se puede trasladar a la síntesis de las poliamidas semiaromáticas que incluyen al menos dos motivos

repetitivos independientes, que también se denominan "copoliámidas".

5 De forma sorprendente, El solicitante ha constatado que además de sus excelentes propiedades termomecánicas, de captación de agua muy baja y buena resistencia a la oxidación térmica, la poliamida semiaromática de acuerdo con la invención muestra una buena resistencia a los rayos UV. Esta última propiedad proporciona una doble ventaja, la de permitir la fabricación de objetos que presenten muy poco o ningún amarilleamiento con el tiempo, para objetos que tienen, adicionalmente, propiedades de reflectancia que tampoco se alteran con el tiempo.

Dichas propiedades son especialmente interesantes en la fabricación de piezas tales como reflectores de diodo electroluminiscente (*Light emitting led* o LED).

10 Como respaldo de esta observación, La Tabla 2 incluye los valores del Índice de amarillo (*Yellow Index* o "YI" medido de acuerdo con la norma ASTM E 313-05, D1925) medidos en probetas fabricadas a partir de algunas de las composiciones mencionadas anteriormente y puestas a envejecer en el aire a 150°C.

Tabla 2

Motivo	YI
6.10	60
10.10	50
11	35

Se observa, por tanto, un ligero amarilleamiento con la aplicación de un patrón "11".

15 En una variante ventajosa, La poliamida semiaromática de acuerdo con la invención está constituida por de 76 al 90% en moles del primer motivo repetitivo (A) y de 10 a 24% en moles del segundo motivo repetitivo (B).

En una variante ventajosa, La poliamida semiaromática de acuerdo con la invención está constituida por de 80 al 89% en moles del primer motivo repetitivo (A) y de 11 a 20% en moles del segundo motivo repetitivo (B).

El primer motivo repetitivo (A) de la poliamida semiaromática de acuerdo con la invención se obtiene a partir de la policondensación de al menos una diamina y de al menos un ácido dicarboxílico.

20 La diamina utilizada en la obtención de este primer motivo repetitivo (A) es una diamina alifática que comprende de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36 átomos de carbono. Esta diamina es lineal y tiene la fórmula $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$.

25 De forma ventajosa, la diamina alifática se selecciona entre nonanodiamina, decanodiamina, undecanodiamina, dodecanodiamina, tridecanodiamina, tetradecanodiamina, hexadecanodiamina, octadecanodiamina, octadecanodiamina, eicosanodiamina, docosanodiamina y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos. Todas las diaminas alifáticas lineales que se acaban de mencionar tienen la ventaja de ser recursos de origen biológico según lo indicado en la norma ASTM D6866.

Preferentemente, la diamina alifática comprende de 10 a 12 átomos de carbono y se selecciona entre decanodiamina, undecanodiamina y dodecanodiamina.

30 Para la obtención de este primer motivo repetitivo (A), se puede considerar el uso de una sola diamina alifática compuesta de 9 a 36, ventajosamente de 10 a 36, átomos de carbono, o una mezcla de dos, o más, diaminas alifáticas, comprendiendo obligatoriamente todas estas diaminas alifáticas de 9 a 36, ventajosamente de 10 a 36, átomos de carbono y siendo claramente distintas dos a dos.

35 El ácido dicarboxílico utilizado en la obtención de este primer motivo repetitivo (A) es un ácido dicarboxílico aromático.

Este ácido dicarboxílico se selecciona ventajosamente entre el ácido tereftálico (indicado como T), ácido isoftálico (indicado como I), diácidos naftalénicos y sus mezclas. Entre los ácidos naftalénicos, se puede citar concretamente el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico es el ácido tereftálico (indicado como T).

Para la obtención de este primer motivo repetitivo (A), se puede considerar el uso de un único ácido dicarboxílico aromático o una mezcla de dos, o más ácidos dicarboxílicos, siendo aromáticos todos estos ácidos dicarboxílicos, y claramente distintos dos a dos.

5 El segundo motivo repetitivo (B) de la poliamida semiaromática de acuerdo con la invención se obtiene a partir de al menos una lactama y/o al menos un ácido dicarboxílico.

La lactama utilizada en la obtención de este primer motivo repetitivo (B) es una lactama que comprende de 9 a 12 átomos de carbono.

De forma ventajosa, la lactama contiene de 10 a 12 átomos de carbono y de este modo se selecciona entre decanolactama, undecanolactama y laurilactama.

10 Preferentemente, la lactama es laurilactama, que contiene 12 átomos de carbono.

Para la obtención de este primer motivo repetitivo (B), se puede considerar el uso de una única lactama que contiene de 9 a 12 átomos de carbono o una mezcla de dos, o más lactamas, comprendiendo todas estas lactamas obligatoriamente de 9 a 12 átomos de carbono y siendo claramente distintas dos a dos.

15 El ácido aminocarboxílico utilizado en la obtención de este primer motivo repetitivo (B) es un ácido aminocarboxílico que comprende de 9 a 12 átomos de carbono, preferentemente un ácido aminocarboxílico lineal no ramificado. De este modo, se puede seleccionar entre el ácido 9-aminononanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 10-aminoundecanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

De forma ventajosa, este ácido aminocarboxílico contiene de 10 a 12 átomos de carbono.

20 Preferentemente, el ácido aminocarboxílico es el ácido 11-aminoundecanoico que contiene 11 átomos de carbono y que tiene además la ventaja de ser un recurso de origen biológico según lo indicado en la norma ASTM D6866.

Para la obtención de este primer motivo repetitivo (B), se puede considerar el uso de un único ácido aminocarboxílico que contiene de 9 a 12 átomos de carbono o una mezcla de dos, o más ácidos aminocarboxílicos, comprendiendo todos estos ácidos aminocarboxílicos obligatoriamente de 9 a 12 átomos de carbono y siendo claramente distintos dos a dos.

25 Para la obtención de este primer motivo repetitivo (B), se puede además considerar el uso de una mezcla de una o varias lactamas con uno o varios ácidos aminocarboxílicos, comprendiendo cada una de todas estas lactamas y ácidos aminocarboxílicos obligatoriamente de 9 a 12 átomos de carbono y siendo claramente diferentes dos a dos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, la invención se refiere a una poliamida semiaromática constituida por los motivos repetitivos primero y segundo (A) y (B), con las características particulares siguientes:

30 - obteniéndose el primer motivo repetitivo (A) a partir de la policondensación de una sola diamina alifática lineal que comprende de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36, átomos de carbono y de un solo ácido dicarboxílico aromático. De forma ventajosa, la diamina alifática incluye de 10 a 12 átomos de carbono y el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico.

35 - obteniéndose el segundo motivo repetitivo (B) a partir de una sola lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono o de un solo ácido aminocarboxílico constituido por de 9 a 12 átomos de carbono. De forma ventajosa, la lactama es laurilactama y el ácido aminocarboxílico es el ácido 11-aminoundecanoico.

Entre las combinaciones posibles, las poliamidas semiaromáticas siguientes tienen un interés especialmente atractivo: se trata de copoliamidas de una de las fórmulas seleccionadas entre 10/9.T, 10/10.T, 10/11.T, 10/12.T, 11/9.T, 11/10.T, 11/11.T, 11/12.T, 12/9.T, 12/10.T, 12/11.T y 12/12.T.

40 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, la invención se refiere a una poliamida semiaromática constituida por los motivos repetitivos primero y segundo (A) y (B), con las características particulares siguientes:

- obteniéndose el primer motivo repetitivo (A) a partir de la policondensación de una sola diamina alifática lineal que comprende de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36, átomos de carbono y de un solo ácido dicarboxílico aromático.

45 De forma ventajosa, la diamina alifática incluye de 10 a 12 átomos de carbono y el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico.

- obteniéndose el segundo motivo repetitivo (B) a partir de al menos dos productos seleccionados entre una lactama

constituida por de 9 a 12 átomos de carbono o de un solo ácido aminocarboxílico constituido por de 9 a 12 átomos de carbono. De forma ventajosa, la lactama es laurilactama y el ácido aminocarboxílico es el ácido 11-aminoundecanoico.

5 Entre las combinaciones posibles, las poliamidas semiaromáticas siguientes tienen un interés especialmente atractivo: se trata de copoliamidas de una de las fórmulas seleccionadas entre 11/12/10.T, 11/12/11.T, 11/12/12.T.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, la invención se refiere a una poliamida semiaromática constituida por los motivos repetitivos primero y segundo (A) y (B), con las características particulares siguientes:

10 - obteniéndose el primer motivo repetitivo (A) a partir de la policondensación de una mezcla de dos diaminas alifáticas lineales diferentes que comprenden, cada una de ellas, de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36 átomos de carbono y de un solo ácido dicarboxílico aromático. De forma ventajosa, cada una de las dos diaminas alifáticas incluye de 10 a 12 átomos de carbono y el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico.
 - obteniéndose el segundo motivo repetitivo (B) a partir de una sola lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono o de un solo ácido aminocarboxílico constituido por de 9 a 12 átomos de carbono. De forma ventajosa, la lactama es laurilactama y el ácido aminocarboxílico es el ácido 11-aminoundecanoico.

15 Entre las combinaciones posibles, las poliamidas semiaromáticas siguientes tienen un interés especialmente atractivo: se trata de copoliamidas de una de las fórmulas seleccionadas entre 10/10.T/ 11.T, 10/10.T/12.T, 10/11.T/12.T, 11/10.T/11.T, 11/10.T/ 12.T, 11/11.T/12.T, 12/10.T/11.T, 12/10.T/12.T y 12/11.T/12.T.

De acuerdo con un quinto aspecto de la invención, la invención se refiere a una poliamida semiaromática constituida por los motivos repetitivos primero y segundo (A) y (B), con las características particulares siguientes:

20 - obteniéndose el primer motivo repetitivo (A) a partir de la policondensación de una sola diamina alifática lineal que comprende de 9 a 36 átomos de carbono, ventajosamente de 10 a 36, átomos de carbono y de dos ácidos dicarboxílicos aromáticos diferentes.
 De forma ventajosa, la diamina alifática incluye de 10 a 12 átomos de carbono y los dos ácidos dicarboxílicos aromáticos son el ácido tereftálico y el ácido isoftálico.
 25 - obteniéndose el segundo motivo repetitivo (B) a partir de una sola lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono o de un solo ácido aminocarboxílico constituido por de 9 a 12 átomos de carbono. De forma ventajosa, la lactama es laurilactama y el ácido aminocarboxílico es el ácido 11-aminoundecanoico.

30 Entre las combinaciones posibles, las poliamidas semiaromáticas siguientes tienen un interés especialmente atractivo: se trata de copoliamidas de una de las fórmulas seleccionadas entre 10/10.T/ 10.I, 11/9.T/9.I, 11/10.T/10.I, 11/11.T/11.I, 11/12.T/12.I, 12/9.T/9.I, 12/10.T/10.I, 12/11.T/11.I y 12/12.T/12.I.

Sin entrar en más detalles, la presente invención se refiere igualmente a poliamidas semiaromáticas constituidas por los motivos repetitivos primero y segundo (A) y (B), donde se combinan entre sí las características detalladas anteriormente para la(s) diamina(s) alifática(s) y el(los) ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s) del primer motivo repetitivo (A) y para la(s) lactamas y/o ácido(s) aminocarboxílico(s) del segundo motivo repetitivo (B).

35 Una ventaja de la poliamida semiaromática de acuerdo con la invención es que puede incluir monómeros procedentes de recursos obtenidos a partir de materias primas renovables, es decir que incluyen carbono orgánico procedente de biomasa y determinado de acuerdo con la norma ASTM D6866. Estos monómeros procedentes de materias primas renovables pueden ser concretamente 1,10-decanodiamina o incluso el ácido 11-aminoundecanoico.

40 La invención se refiere además a un procedimiento de preparación de una poliamida semiaromática tal como se ha definido más arriba.

Este procedimiento comprende una etapa de policondensación de comonómeros que dan lugar al primer motivo repetitivo (A) y al segundo motivo repetitivo (B) que constituyen la poliamida semiaromática de acuerdo con la invención.

45 Esta etapa de policondensación se puede llevar a cabo mediante un procedimiento continuo o "discontinuo".

Esta etapa de policondensación de comonómeros que dan lugar al primer motivo repetitivo (A) y al segundo motivo repetitivo (B) se puede llevar a cabo en presencia de agentes de terminación de la cadena, y esto, en cantidades predeterminadas en función de la poliamida semiaromática particular deseada.

Se describen a continuación distintas variantes del procedimiento de preparación de una poliamida semiaromática de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, obteniéndose dicha poliamida a partir de tres comonomeros, una sola lactama, una sola diamina alifática (en lo sucesivo designada como "diamina") y de un único ácido dicarboxílico aromático (en lo sucesivo designado como "diácido").

5 Evidentemente, lo que se va a describir se puede traducir a la preparación de una poliamida semiaromática de acuerdo con el segundo aspecto de la invención que utiliza un ácido aminocarboxílico en lugar de la lactama, y también a la preparación de una poliamida semiaromática de acuerdo con los restantes aspectos de la invención indicados anteriormente.

10 Según una primera realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, dicho procedimiento de preparación incluye una etapa única de reacción de policondensación entre la lactama y la combinación estequiométrica de la diamina y el diácido. Esta etapa se puede llevar a cabo en presencia de hipofosfito de sodio, y al menos un agente de terminación de cadena, agua y posiblemente de otros aditivos.

15 Según una segunda realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, dicho procedimiento de preparación comprende dos etapas. La primera etapa conduce a la obtención de un oligómero diácido, que se va a policondensar con la diamina en el curso de la segunda etapa, según la secuencia siguiente:

- una primera etapa de reacción entre el diácido y la lactama, en presencia de una sal de hipofosfito; y
- una segunda etapa de reacción del oligómero diácido formado en la primera etapa con la diamina.

El o los posibles agentes de terminación de cadena se introducen durante la primera y/o la segunda etapa.

20 Según una tercera realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, dicho procedimiento de preparación comprende dos etapas:

- una primera etapa de reacción entre la lactama y el diácido, y con de 10 al 90 % en peso de la diamina, en presencia de una sal de hipofosfito; y
- una segunda etapa de reacción del oligómero producido en la primera etapa con el resto de la diamina, en una o varias veces.

25 El o los agentes de terminación de cadena se introducen durante la primera y/o la segunda etapa.

Según una cuarta realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, dicho procedimiento de preparación comprende dos etapas:

- 30
- una primera etapa de reacción entre la lactama y el diácido, con toda la diamina, en presencia de una sal de hipofosfito; obteniéndose un oligómero por vaciado del reactor bajo presión de vapor de agua y cristalización del citado oligómero,
 - una segunda etapa de post-polimerización a presión atmosférica o al vacío del producto oligómero de la primera etapa.

El o los agentes de terminación de cadena se introducen durante la primera y/o la segunda etapa.

35 Este prepolímero puede recogerse directamente o con un almacenamiento intermedio en forma sólida (en forma de granulado o polvo por ejemplo), para finalizar la policondensación. Esta operación se denomina "aumento de la viscosidad". Este aumento de la viscosidad se puede llevar a cabo en un reactor de tipo extrusor bajo presión atmosférica o a vacío.

40 Los procedimientos de acuerdo con la presente invención se pueden llevar a la práctica en cualquier tipo de reactor utilizado habitualmente en polimerización, tales como reactores con agitadores en forma de ancla o cinta. Sin embargo, cuando el proceso incluye una segunda etapa, tal como se ha definido más arriba, también se puede llevar a cabo en un reactor horizontal o finalizador, denominado habitualmente como "terminador" por el experto en la técnica.

La presente invención también tiene por objeto una composición que comprende al menos una poliamida semiaromática tal como se ha definido más arriba.

45 Una composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un aditivo habitual de las poliamidas.

Entre dichos aditivos, se pueden citar concretamente las cargas, fibras, agentes retardantes de las llamas, activadores de los retardantes, colorantes, estabilizantes (tales como estabilizantes UV), plastificantes, modificadores de impacto, agentes tensioactivos, pigmentos, blanqueadores, antioxidantes, ceras naturales y sus mezclas.

- 5 De forma ventajosa, los aditivos representan hasta el 90%, ventajosamente de 1 a 60%, preferentemente de 10 a 40% y, más preferentemente, aproximadamente un 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las cargas previstas en el marco de la presente invención incluyen las nanocargas, tales como nanotubos de carbono, cargas minerales convencionales, tales como el caolín, magnesita, talco, wollastonita, escorias.

- 10 Entre las fibras previstas en el marco de la presente invención, se pueden citar las fibras de vidrio y fibras de carbono. Las fibras de vidrio utilizadas más generalmente tienen una dimensión ventajosamente comprendida entre 0,20 y 25 mm. Se puede incluir en lo anterior un agente de acoplamiento para mejorar la adhesión de fibras a la poliamida semiaromática, tales como silanos o titanatos, conocidos por el experto en la materia. También se pueden utilizar cargas aniónicas, tales como grafito o fibras de aramida (poliamidas totalmente aromáticas).

- 15 Preferentemente, las fibras de vidrio están presentes en la composición generalmente en un contenido de 10 a 50%, preferentemente de aproximadamente un 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Una composición de acuerdo con la invención puede comprender, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición:

- 20 - al menos un 40% en peso de la poliamida según la invención,
- de 10 a 60 % en peso de fibras de vidrio,
- de 0 a 30%, preferentemente de 0 al 8% en peso del agente retardante de llama, que comprende posiblemente un activador del retardante.

- 25 Entre los agentes retardantes de la llama conocidos, se pueden citar el cianurato de melamina y el fósforo, sus derivados tales como el fósforo rojo (documento US 3.778.407), los fosfitos, los fosfatos y fosfinatos. Se pueden citar igualmente los agentes retardantes de la llama y los activadores de los retardantes descritos en el documento FR 2.900.409 que están especialmente adaptados a las preparaciones basadas en poliamidas semiaromáticas.

Se ha de señalar que, mediante la adición de aditivos fosforados, algunos de los cuales pueden ser además agentes retardantes de la llama, se mejora adicionalmente la reflectancia de las piezas obtenidas a partir de la composición de la invención.

- 30 Entre los pigmentos susceptibles de introducción en una composición de acuerdo con la invención, se pueden citar los pigmentos blancos tales como el dióxido de titanio.

En efecto, los pigmentos blancos permiten también mejorar la reflectancia de las piezas obtenidas a partir de dichas composiciones de acuerdo con la invención. Las composiciones correspondientes presentan de este modo un interés fundamental para su uso en la fabricación de piezas tales como los reflectores LED.

- 35 De manera ventajosa, la proporción en peso de los pigmentos, especialmente de los pigmentos blancos, está comprendida entre 10 y 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

De este modo, una composición de acuerdo con la invención puede comprender igualmente, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición:

- 40 - al menos un 40% en peso de la poliamida según la invención,
- de 10 a 40% en peso de los pigmentos, tales como el dióxido de titanio,
- de 0 a 60 % en peso de fibras de vidrio,
- de 0 a 30%, preferentemente de 0 al 8% en peso del agente retardante de llama, que comprende posiblemente un activador del retardante.

Una composición de acuerdo con la invención puede comprender igualmente además al menos un segundo polímero.

- 45 De forma ventajosa, este segundo polímero se puede seleccionar entre una poliamida semicristalina, una poliamida amorfa, una copoliamida semicristalina, una copoliamida amorfa, una polieteramida, una poliesteramida, un poliéster aromático, una arilamida y sus mezclas.

Este segundo polímero también se puede seleccionar entre almidón, que puede estar modificado y/o formulado, celulosa o sus derivados tales como acetato de celulosa o los éteres de celulosa, poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico) y los polihidroxialcanoatos.

5 En particular, este segundo polímero puede ser una o varias poliolefinas funcionales o no funcionales, reticuladas o no reticuladas.

Las composiciones que comprenden una poliamida semiaromática de acuerdo con la invención se pueden preparar por cualquier procedimiento que posibilite la obtención de una mezcla homogénea, tal como la extrusión en estado fundido, la compactación o incluso un amasador de rodillos.

10 Más concretamente, la composición de acuerdo con la invención se prepara por mezcla en estado fundido de todos los componentes en un procedimiento denominado directo.

De forma ventajosa, la composición se puede obtener en forma de granulados por composición en una herramienta conocida por el experto en la técnica tal como una extrusora de doble husillo, amasadoras simultáneas o con mezclador interno.

15 La composición de acuerdo con la invención obtenida según el procedimiento de preparación descrito anteriormente se puede transformar posteriormente para un uso o transformación posterior conocida por el experto en la técnica mediante herramientas tales como una prensa de inyección o incluso un extrusor.

La invención se refiere por tanto también a un artículo obtenido por inyección, extrusión, extrusión-soplado, coextrusión, multiinyección a partir de al menos una composición tal como se ha definido más arriba.

20 El procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con la invención también puede utilizar una extrusora de doble husillo que alimenta, sin granulación intermedia, una prensa de inyección o una extrusora según un dispositivo de aplicación conocido por el experto en la materia.

La presente invención también se refiere al uso de una poliamida semiaromática tal como se ha descrito más arriba o de una composición como la que se ha descrito más arriba para constituir un polvo, gránulos, una estructura monocapa o al menos una capa de una estructura multicapa.

25 La poliamida semiaromática descrita más arriba o la composición descrita más arriba que comprende una poliamida de ese tipo se puede utilizar en la obtención de piezas.

Entre dichas piezas, se pueden citar especialmente las piezas inyectadas tales como los conectores, conmutadores, reflectores de diodo electroluminiscente (LED), soportes de componentes eléctricos y electrónicos, piezas de ese tipo que pueden estar destinadas al sector industrial en general, y a la industria eléctrica y electrónica, en particular.

30 Dichas piezas se pueden obtener especialmente mediante tecnología SMT a partir de la poliamida semiaromática o de la composición de acuerdo con la invención. Esta poliamida semiaromática o esta composición pueden, en particular, utilizarse como composición de soldadura.

35 Dichas piezas, tanto electrónicas como no electrónicas, también se pueden utilizar de manera general en el transporte de fluidos, en el sector del automóvil, especialmente las piezas integradas en el motor o bajo el capó del motor, y en el sector industrial en general.

REIVINDICACIONES

1. Poliamida semiaromática constituida por:
 - del 70 a 95% en moles de un primer motivo repetitivo (A) obtenido a partir de la policondensación de al menos una diamina alifática lineal que comprende de 10 a 36 átomos de carbono y al menos un ácido dicarboxílico aromático, y
 - de 5 a 30% en moles de un segundo motivo repetitivo (B) obtenido a partir de al menos una lactama constituida por de 9 a 12 átomos de carbono y/o al menos un ácido aminocarboxílico constituida por de 9 a 12 átomos de carbono.
2. Poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** está constituida por de 76 al 90% en moles del primer motivo repetitivo (A) y de 10 a 24% en moles del segundo motivo repetitivo (B).
3. Poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** está constituida por de 80 al 89% en moles del primer motivo repetitivo (A) y de 11 a 20% en moles del segundo motivo repetitivo (B).
4. Poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la diamina alifática lineal comprende de 10 a 12 átomos de carbono.
5. Poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el ácido dicarboxílico aromático se selecciona entre ácido tereftálico (indicado como T), ácido isoftálico (indicado como I), ácidos naftalénicos y sus mezclas.
6. Poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico (indicado como T).
7. Poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la lactama comprende de 10 a 12 átomos de carbono, preferentemente 12 átomos de carbono.
8. Poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el ácido aminocarboxílico comprende de 10 a 12 átomos de carbono, preferentemente 11 átomos de carbono.
9. Poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** tiene una de las fórmulas siguientes: 10/10.T, 11/10.T, 12/10.T, 10/11.T, 11/11.T, 12/11.T, 10/12.T, 11/12.T, 12/12.T, 10/10.T/11.T, 11/10.T/12.T, 12/10.T/12.T, 10/10.T/10.I, 11/10.T/10.I y 12/10.T/10.I.
10. Procedimiento de preparación de la poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** comprende una etapa de policondensación de comonómeros que dan lugar al primer motivo repetitivo (A) y al segundo motivo repetitivo (B).
11. Composición que comprende al menos una poliamida semiaromática de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada por que** comprende, además, al menos un aditivo elegido entre cargas, fibras (de carbono y/o vidrio), agentes retardantes de las llamas, activadores de los retardantes, colorantes, estabilizantes, plastificantes, modificadores de impacto, agentes tensioactivos, pigmentos, blanqueadores, antioxidantes, ceras naturales y sus mezclas.
13. Uso de una poliamida semiaromática tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición tal como ha definido en la reivindicación 11 o 12 para constituir todo o parte de una pieza electrónica, especialmente destinada a la industria eléctrica o electrónica.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la pieza electrónica es un conector, un conmutador o un reflector de diodos electroluminiscentes (Light emitting led o LED, por sus siglas en inglés).
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 para la aplicación de la tecnología citada de los elementos instalados en la superficie (SMT).