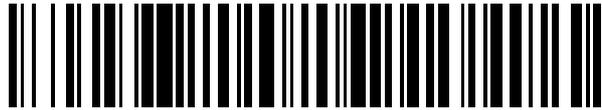


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 183**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/26** (2006.01)

**C08L 77/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2009 PCT/JP2009/066077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10032719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2009 E 09814564 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2327737**

54 Título: **Resina de poliamida**

30 Prioridad:

**18.09.2008 JP 2008239363**

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

**21.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KANDA, TOMOMICHI;  
KUWAHARA, HISAYUKI;  
OGAWA, SHUN;  
SUMINO, TAKAHIKO y  
ISHII, KENTARO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 587 183 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

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una nueva resina de poliamida, se refiere particularmente a una resina de poliamida que es particularmente excelente en la capacidad de moldeado y procesamiento y que tiene también alta resistencia térmica, baja absorción de agua, alta resistencia química, y buenas propiedades mecánicas, y se refiere más particularmente a una resina de poliamida que tiene un intervalo específico de peso molecular y un intervalo limitado de dispersión de peso molecular. La resina de poliamida es aplicable de forma adecuada a la producción de artículos para uso industrial y doméstico, tales como partes de automóviles, partes de equipos eléctricos y electrónicos, y partes de máquinas.

15 **Antecedentes en la técnica**

Las resinas de poliamida cristalinas, tales como nailon 6 y nailon 66, se han usado ampliamente como fibras para ropa y plásticos sometidos a ingeniería para la producción de partes de automóviles, partes de máquinas, y partes de equipos eléctricos y electrónicos, debido a que son excelentes en tenacidad, resistencia química, y características eléctricas y fáciles de moldear por fusión y procesar. Sin embargo, el intervalo de uso de tales resinas en los campos de aplicación anteriores está limitado por su insuficiente resistencia térmica, mala estabilidad dimensional debido a la absorción de agua, e insuficiente resistencia mecánica. Particularmente, en la aplicación para partes de automóvil en las que las partes de plástico se reemplazan rápidamente por partes metálicas y la aplicación en partes de equipos eléctricos y electrónicos para su uso en tecnología de montaje superficial (SMT) que está progresando rápidamente con el avance de la tecnología de semiconductores, se requiere un alto rendimiento que es difícil de conseguir mediante las resinas de poliamida conocidas. Por lo tanto, se requiere una resina de poliamida excelente en resistencia térmica, estabilidad dimensional, y propiedades mecánicas.

En comparación con las resinas de poliamida conocidas, la resina de poliamida que contiene anillos aromáticos (que se puede denominar en lo sucesivo en el presente documento "nailon MXD") producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico se caracteriza por alta resistencia, alto módulo de elasticidad y baja absorción de agua y, por lo tanto, está implicada en el uso para la producción de partes de automóvil y partes de equipos eléctricos y electrónicos que se requiere que sean de peso ligero y de pequeño tamaño como sustitutos de las partes metálicas. Además, la resina de poliamida que contiene anillos aromáticos tiene elevadas propiedades de barrera de gas y encuentra uso en materiales de envasado, tales como materiales de envasado para alimentos, que se requiere que eviten la permeación de gas.

En comparación con el nailon 6 y el nailon 66, la velocidad de cristalización del nailon MXD 6 es baja. Por lo tanto, es difícil que el nailon MXD 6 solo cristalice en el molde para moldeado por inyección, haciendo esto que el moldeado de paredes delgadas sea difícil o probable que cause problemas de deformación del artículo moldeado o disminuya su resistencia mecánica. Por lo tanto, para moldear nailon MXD 6, se requiere aumentar la velocidad de cristalización por mezcla de un acelerador de cristalización, tal como nailon 66 o polvo de talco que tienen cada uno una alta velocidad de cristalización, o mejorar la moldeabilidad por aumento de la temperatura del molde (Documento de Patente 1). Sin embargo, en comparación con el uso de nailon MXD 6 solo, las propiedades cambian en gran medida en atmósfera de humedad cuando se mezcla nailon 66, y la resistencia mecánica se reduce cuando se mezcla polvo de talco. Por lo tanto, la cantidad de mezcla es limitada.

Para eliminar esta desventaja, se ha propuesto mejorar la capacidad de cristalización por introducción de una estructura molecular rígida en la cadena molecular de poliamida. Por ejemplo, se ha propuesto (Documento de Patente 2) una resina de poliamida producida mediante la copolimerización de un componente de diamina compuesto por un 15 a un 65 % en moles de p-xililendiamina y de un 85 a un 35 % en moles de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico compuesto por un 45 a un 80 % en moles de un ácido dicarboxílico  $\alpha,\omega$ -alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un 20 a un 55 % en moles de un ácido carboxílico aromático tal como ácido tereftálico. Aunque se puede aumentar la capacidad de cristalización por aumento del contenido de p-xilileno, el punto de fusión aumenta excesivamente y es probable que la resina de poliamida se degrade térmicamente durante la polimerización por fusión y el procesamiento por fusión. Por lo tanto, el contenido de p-xilileno no puede aumentar lo suficiente. Si se aumenta el contenido de ácido dicarboxílico aromático, la viscosidad en estado fundido aumenta excesivamente para reducir la capacidad de moldeado y procesamiento.

Una poliamida completamente alifática producida a partir de ácido adípico y 1,4-butanodiamina (que se puede denominar en lo sucesivo en el presente documento "nailon 46") es resistente al calor y tiene una buena moldeabilidad adecuada para la producción de partes de pared delgada o de pequeño tamaño debido a su alto punto de fusión, alta cristalinidad, y punto de fusión relativamente bajo. Sin embargo, su alta absorción de agua reduce diversas propiedades tales como la estabilidad dimensional en condiciones de uso práctico.

65

Una poliamida semiaromática producida a partir de ácido tereftálico y 1,6-hexametilendiamina (que se puede denominar en lo sucesivo en el presente documento "nylon 6T") tiene un punto de fusión de aproximadamente 370 °C que excede de su temperatura de descomposición. Por lo tanto, la polimerización por fusión y el moldeado por fusión son difíciles, haciendo esto que el nylon 6T sea inadecuado para uso práctico. Se ha propuesto reducir el punto de fusión hasta un intervalo de temperatura moldeable, por ejemplo, aproximadamente 320 °C, por copolimerización con ácido adípico, ácido isoftálico o ε-caprolactama en una cantidad de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 % en moles (Documentos de Patente 3 y 4). Sin embargo, la velocidad de cristalización y la cristalinidad que se pueden conseguir se reduce mediante la copolimerización, perjudicando esto varias propiedades, por ejemplo, la rigidez a altas temperaturas, la resistencia química y la estabilidad dimensional así como la extensión del ciclo de moldeado para reducir la productividad. Además, la moldeabilidad es mala debido a que es probable que se reduzca la viscosidad cuando se mantiene en un estado fundido.

Se ha propuesto (Documento de Patente 5) una poliamida semiaromática producida a partir de ácido tereftálico, 1,9-nonametildiamina y 2-metil-1,8-octametildiamina (que se puede denominar en lo sucesivo en el presente documento "nylon 9T"). En comparación con el nylon 6T, el nylon 9T tiene una alta velocidad de cristalización, que puede conseguir una alta cristalinidad, y una baja absorción de agua y se pone en uso práctico. Sin embargo, el nylon 9T implica los mismos problemas que se han mencionado anteriormente, es decir, se perjudican propiedades por copolimerización, se disminuye la fluidez en estado fundido debido a que el componente principal es un ácido dicarboxílico aromático, se necesita una temperatura de molde extremadamente alta que hace el moldeado difícil, y la productividad es baja.

El Documento de Patente 6 desvela una poliamida producida a partir de un componente de diamina compuesto por una cantidad de p-xililendiamina y una cantidad menor de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico compuesto por un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que tiene 11 o más átomos de carbono. Este documento enseña que una poliamida constituida por p-xililendiamina y un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que tiene 10 o más átomos de carbono tiene una mala capacidad de procesamiento y no es adecuado para uso práctico, debido a que el punto de fusión está cerca del punto de descomposición.

Documento de Patente 1: JP 54-32458B

Documento de Patente 2: JP 3456501B

Documento de Patente 3: JP 64-11073B

Documento de Patente 4: JP 3-56576B

Documento de Patente 5: JP 3242781B

Documento de Patente 6: JP 47-15106B

### Divulgación de la invención

Un objetivo de la invención es solucionar los problemas anteriores y proporcionar una resina de poliamida que tenga una capacidad de moldeado y procesamiento particularmente excelente así como alta resistencia térmica, baja absorción de agua, resistencia química, y buenas propiedades mecánicas.

Como resultado de investigaciones exhaustivas, los inventores han descubierto que una resina de poliamida que comprende unidades constitutivas derivadas de p-xililendiamina y unidades constitutivas derivadas de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y que tiene un peso molecular específico y una dispersión limitada de peso molecular tiene una capacidad de moldeado y procesamiento particularmente excelente así como alta resistencia térmica, baja absorción de agua, resistencia química, y buenas propiedades mecánicas. La invención se basa en este descubrimiento.

En concreto, la presente invención se refiere a una resina de poliamida que comprende unidades constitutivas derivadas de un componente de diamina y unidades constitutivas derivadas de un componente de ácido dicarboxílico, en la que un 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas del componente de diamina deriva de p-xililendiamina, un 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas del componente de ácido dicarboxílico deriva de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, el peso molecular promedio en número (Mn) es de 10.000 a 50.000 y el grado de dispersión (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número = Mw/Mn) satisface la siguiente fórmula (1):

$$1,5 \leq (Mw/Mn) \leq 6,0 \quad (1),$$

cuando se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

La resina de poliamida de la invención tiene una capacidad de moldeado y procesamiento particularmente excelente así como alta resistencia térmica, baja absorción de agua, y buenas propiedades mecánicas. Por lo tanto, la resina de poliamida es adecuada para la producción de artículos moldeados de pequeño tamaño o de paredes delgadas en los que se requieren alta velocidad de cristalización, alta cristalinidad y baja absorción de agua, y partes de automóviles tales como reflectores de faros y partes que rodean el motor en las que se requieren resistencia térmica y rigidez. Dado que la resina de poliamida se puede moldear y procesar en películas, láminas, tubos, y fibras,

también es adecuada para la producción de artículos industriales y domésticos.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

5 En la resina de poliamida de la invención, un 70 % en moles o más, preferentemente un 80 % en moles o más y aún más preferentemente un 90 % en moles o más (cada una inclusive un 100 %) de las unidades constitutivas derivadas de un componente de diamina deriva de p-xililendiamina, y un 70 % en moles o más, preferentemente un 80 % en moles o más y aún más preferentemente un 90 % en moles o más (cada una inclusive un 100 %) de la  
10 unidad constitutiva derivada del componente de ácido dicarboxílico deriva de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

La resina de poliamida se produce mediante la policondensación de un componente de diamina que contiene p-xililendiamina en una cantidad de un 70 % en moles o más, preferentemente un 80 % en moles o más y más preferentemente un 90 % en moles o más (cada una inclusive con 100 %) y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono en una cantidad de un 70 % en moles o más, preferentemente un 80 % en moles o más y aún más preferentemente un 90 % en moles o más (cada una inclusive un 100 %). El punto de fusión y la capacidad de cristalización de la resina de poliamida se hacen mayores y la resistencia térmica y la resistencia química de la resina de poliamida se hacen más excelentes, a medida que aumenta la concentración de la p-xililendiamina en el componente de diamina. Si la concentración de p-xililendiamina en el componente de diamina es menos de un 70 % en moles, la resistencia térmica y la resistencia química son desfavorablemente bajas.

La diamina utilizable como el componente de diamina distinto de p-xililendiamina puede incluir m-xililendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, y una mezcla de las mismas, aunque no se limita a ellas.

30 Cuando el contenido de las unidades derivadas del ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono en las unidades constitutivas derivadas del ácido dicarboxílico es un 70 % en moles o más, la resina de poliamida tiene fluidez en estado fundido, alta capacidad de cristalización, baja absorción de agua, buena resistencia térmica, y buena resistencia química, haciendo de ese modo la resina de poliamida adecuada para el uso pretendido por la presente invención. Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono incluyen al menos un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal o ramificado seleccionado entre ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido trimetiladípico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,4-dimetilglutárico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido 3,3-dietilsuccínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, y ácido hexadecanodioico, siendo preferente al menos un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono seleccionado entre ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, y ácido dodecanodioico, y siendo más preferente al menos un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono seleccionado entre ácido adípico, ácido azelaico, y ácido sebácico. Si se usa un ácido dicarboxílico alifático que tiene 5 o menos átomos de carbono en lugar del ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, el ácido dicarboxílico se retira por destilación del sistema de reacción durante la policondensación debido a sus bajos punto de fusión y punto de ebullición, fallando de ese modo en obtener el equilibrio molar pretendido. Además, la estabilidad térmica de la poliamida obtenida es desfavorablemente baja. Un ácido dicarboxílico alifático que tiene un número de átomos de carbono que excede de 18 no es preferente debido a que no se obtiene la resistencia térmica pretendida debido a su bajo punto de fusión, aunque se obtiene una resina de poliamida con propiedades estables.

50 El otro ácido dicarboxílico utilizable en una cantidad de menos de un 30 % en moles del componente de ácido dicarboxílico puede incluir ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, aunque no se limitan a ellos.

55 En la policondensación para la producción de la resina de poliamida de la invención, se puede añadir un compuesto monofuncional reactivo con el grupo amino terminal o el grupo carboxílico terminal de la poliamida en pequeñas cantidades como modificador de peso molecular. Algunos ejemplos del mismo incluyen ácido monocarboxílico tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido pivalico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácido toluico, y ácido naftalenocarboxílico; monoamina; anhídrido de ácido, tal como anhídrido ftálico; monoisocianatos; monohaluro de ácido; monoéster; y monoalcohol.

65 La cantidad preferente del modificador de peso molecular que se usa varía de acuerdo con la reactividad y el punto de ebullición del mismo y las condiciones de reacción, y es generalmente de un 0,1 a un 10 % en moles de la cantidad total del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico.

## ES 2 587 183 T3

La resina de poliamida de la invención tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 10.000 a 50.000 y un grado de dispersión (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número = Mw/Mn) que satisface la fórmula (1):

$$5 \qquad \qquad \qquad 1,5 \leq (Mw/Mn) \leq 6,0 \qquad (1),$$

cuando se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

10 Cuando Mn es 10.000 o más, el artículo moldeado que se obtiene tiene una resistencia mecánica estable y la viscosidad en estado fundido es moderada para hacer la capacidad de moldeado y la capacidad de procesamiento buenas. Cuando Mn excede de 50.000, la viscosidad en estado fundido es excesivamente alta para reducir de forma desfavorable la capacidad de moldeado, aunque la resistencia mecánica del artículo moldeado es alta y estable.

15 El grado de dispersión (Mw/Mn) significa la anchura de la distribución de peso molecular y es preferentemente de 1,5 a 4,0, más preferentemente de 1,5 a 3,0. Una poliamida conocida producida mediante una polimerización por fusión general tiene un grado de dispersión que excede de 6,0 dependiendo de la reactividad de la diamina y el ácido dicarboxílico de partida, la historia térmica sometida durante la producción tal como temperatura de reacción y tiempo de reacción, el equilibrio molar de los materiales de partida, el modificador de peso molecular, y otras condiciones de reacción. En particular, dado que la resina de poliamida se expone a altas temperaturas durante la policondensación por fusión, la molécula de poliamida se daña y se produce una reacción anómala (formación de polímero tridimensional) tal como crecimiento molecular no lineal, para formar probablemente un producto deteriorado coloreado y un gel y hacer el grado de dispersión grande. Para hacer el grado de dispersión pequeño, es importante producir la resina de poliamida mediante el método que se describe posteriormente, y es eficaz para controlar la proporción de carga, es decir, componente de diamina/componente de ácido dicarboxílico, de un modo tal que la resina de poliamida que se obtiene tiene un equilibrio molar con un ligero exceso de ácido carboxílico; 20 añadir un ácido monocarboxílico como el modificador de peso molecular; usar una temperatura de polimerización baja; y reducir el tiempo de polimerización. Si el grado de dispersión es mayor de 6,0, la fluidez en estado fundido y la viscosidad en estado fundido son menos estables y se perjudican la capacidad de amasado por fusión y la capacidad de moldeado por fusión y procesamiento. Además, la tenacidad disminuye extremadamente y las propiedades, tales como resistencia a la absorción de agua, resistencia química, y resistencia al envejecimiento térmico, también se reducen de forma desfavorable. Si el grado de dispersión es menor de 1,5, la fluidez es alta. Sin embargo, el grado de fluidez cambia en mayor medida de acuerdo con la variación de las condiciones de moldeado por fusión tal como temperatura, para formar un destello y hacer las propiedades del artículo moldeado desiguales.

25 Después de mantenerse en un estado fundido a una temperatura mayor que el punto de fusión en 10 o 20 °C durante 30 minutos, la retención de la viscosidad en estado fundido (%) de la resina de poliamida satisface preferentemente la siguiente fórmula (2):

$$35 \qquad \qquad \qquad 70 < (a/b) \times 100 < 130 \qquad (2)$$

40 en la que a es la viscosidad en estado fundido (Pa\*s) después de mantenerse en un estado fundido durante 30 min y b es la viscosidad en estado fundido (Pa\*s) después de 2,5 min de iniciar la fusión. La resina de poliamida satisface la fórmula (2) preferentemente después de mantenerse en un estado fundido a una temperatura mayor que el punto de fusión en 10 a 30 °C durante 30 min, más preferentemente después de mantenerse en un estado fundido a una temperatura mayor que el punto de fusión en 10 a 40 °C durante 30 min, y 45 aún más preferentemente después de mantenerse en un estado fundido a una temperatura mayor que el punto de fusión en 10 a 50 °C durante 30 min.

50 La viscosidad en estado fundido para evaluar la fórmula (2) se midió mediante Capirograph D-1 (Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.). Se colocó una muestra de ensayo en un cilindro (diámetro interior: 1 mm, longitud: 10 mm) y se midió la viscosidad en estado fundido b después de 2,5 min de iniciar la fusión. La viscosidad en estado fundido a se midió después de mantener el estado fundido durante 30 min mientras se mantenía la resina de poliamida fundida lejos del aire mediante un pistón. La medición se llevó a cabo a la misma temperatura en un intervalo mayor que el punto de fusión de la resina de poliamida en 10 a 50 °C y la misma tasa de cizalladura (tasa de cizalladura aparente de 100/s).

55 Una retención de viscosidad en estado fundido de 0,7 o menos o 1,3 o menos no es preferente, debido a que la viscosidad varía durante el procesamiento por fusión tal como moldeado por extrusión e inyección para reducir la capacidad de moldeado, haciendo de ese modo las propiedades del artículo moldeado desiguales. La resina de poliamida que satisface la fórmula (2) se produce seleccionando de forma adecuada la proporción de carga del componente de ácido dicarboxílico de partida y el componente de diamina de partida, el catalizador de polimerización, y el modificador de peso molecular y seleccionando las condiciones que hacen la temperatura de polimerización baja y el tiempo de polimerización corto.

60 La viscosidad relativa de la resina de poliamida medida mediante el uso de una solución en ácido sulfúrico concentrado (concentración: 1 g/100 ml) a 25 °C (que se puede denominar simplemente en lo sucesivo en el presente documento "viscosidad relativa") es preferentemente de 1,80 a 4,20, más preferentemente de 1,90 a 3,50,

y aún más preferentemente de 2,00 a 3,00. Si es 1,80 o más, el artículo moldeado de la resina de poliamida tiene una resistencia mecánica suficiente y mejoran la resistencia a la absorción de agua, la resistencia química, y la resistencia al envejecimiento térmico. Mediante la regulación de la viscosidad relativa dentro de 1,80 a 4,20, se obtienen buena viscosidad en estado fundido y capacidad de moldeado.

5 El calor de fusión de la resina de poliamida es preferentemente 60 J/g o más cuando se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si es 60 J/g o más, se obtiene un artículo moldeado que tiene una alta cristalinidad. Para obtener un artículo moldeado que tenga una alta cristalinidad, el calor de cristalización medido tras disminuir la temperatura de la resina fundida es preferentemente 40 J/g o más y más preferentemente 50 J/g o más. Al mejorar la cristalinidad del artículo moldeado, se obtiene resistencia térmica hasta aproximadamente el punto de fusión de la resina de poliamida y mejoran las propiedades mecánicas, resistencia química, y resistencia a la absorción de agua.

15 La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliamida es preferentemente de 60 a 90 °C, más preferentemente de 60 a 85 °C, y aún más preferentemente de 65 a 80 °C. Dentro del intervalo anterior, se obtiene una resina de poliamida que combina una buena capacidad de moldeado y una buena resistencia térmica. Si Tg es menor que el intervalo anterior, dado que se reduce el intervalo de temperatura en el que transcurre bien la cristalización durante el moldeado y el procesamiento, la temperatura de moldeado para el moldeado y el procesamiento es baja y se acorta el ciclo de moldeado. Sin embargo, la resistencia térmica del artículo moldeado obtenido es desfavorablemente baja. Si Tg es mayor que el intervalo anterior, la resistencia mecánica de la parte no cristalizada del artículo moldeado obtenido se puede retener a temperaturas mayores. Sin embargo, la cristalización es desfavorablemente difícil que transcurra durante el moldeado y el procesamiento.

20 El punto de fusión (Tm) de la resina de poliamida es preferentemente de 270 a 300 °C (543 a 573 K), más preferentemente de 275 a 300 °C, y aún más preferentemente de 280 a 300 °C cuando se mide mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Dentro del intervalo anterior, la resistencia térmica de la resina de poliamida es buena.

La proporción (Tg/Tm) entre la temperatura de transición vítrea (Tg) y el punto de fusión (Tm) de la resina de poliamida satisface preferentemente la siguiente fórmula (3):

$$0,600 \leq (Tg/Tm) \leq 0,650 \quad (3)$$

en la que Tg es la temperatura de transición vítrea y Tm es el punto de fusión expresados cada uno en temperatura absoluta (K). Dentro del intervalo anterior, la resina de poliamida combina una buena moldeabilidad y una buena resistencia térmica.

La diferencia entre el punto de fusión (Tm) y la temperatura de cristalización tras enfriamiento (Tcc) de la resina de poliamida satisface preferentemente la siguiente fórmula (4):

$$20 \leq Tm - Tcc \leq 40 \quad (4).$$

Generalmente, la velocidad de cristalización tiende a hacerse mayor a medida que se reduce la diferencia entre Tm y Tcc medida mediante DSC.

45 La resina de poliamida de la invención que tiene las propiedades mencionadas anteriormente se produce mediante la policondensación por fusión que se describe posteriormente. Si se pretende una resina de poliamida que tenga un peso molecular mayor, es preferente someter a la poliamida de baja viscosidad obtenida mediante la policondensación por fusión a tratamiento térmico en un estado sólido, es decir, polimerización en estado sólido. El método de polimerización en estado sólido no se limita de forma particular y se puede llevar a cabo en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida usando un aparato de calentamiento semicontinuo.

50 La resina de poliamida de la invención se produce mediante la policondensación del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico sin usar disolvente. La policondensación se lleva a cabo por adición continua o intermitente del componente de diamina al componente de ácido dicarboxílico a presión mientras se agita el componente de ácido dicarboxílico mantenido en estado fundido en un vaso de reacción. La mezcla de reacción se mantiene preferentemente en estado fundido durante la adición del componente de diamina por aumento secuencial de la temperatura de la mezcla de reacción para regular la temperatura en un intervalo del punto de fusión al punto de fusión + 20 °C. Si la temperatura de la mezcla de reacción es menor que el punto de fusión, la mezcla de reacción se puede solidificar en el vaso de reacción. Si es mayor que el punto de fusión + 20 °C, la mezcla de reacción se puede degradar. Cuando se completa la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se regula preferentemente al punto de fusión de la poliamida pretendida o mayor mientras se mantiene la mezcla de reacción en estado fundido. El punto de fusión de la mezcla de reacción se puede medir sucesivamente mediante DSC.

65 La velocidad de adición del componente de diamina se selecciona de modo que se mantenga el sistema de reacción en un estado fundido uniforme teniendo en cuenta el calor de amidación generado, el calor requerido para retirar por destilación el agua eliminada por condensación (agua eliminada), el calor suministrado a la mezcla de reacción

desde un medio de calentamiento a través de la pared del vaso de reacción, y la estructura de la parte para separar el agua eliminada y los materiales de partida. El tiempo que lleva añadir el componente de diamina varía de acuerdo con el tamaño del vaso de reacción y es generalmente de 0,5 a 5 h. Durante la adición, el agua eliminada que se forma a medida que transcurre la reacción se retira por destilación del sistema de reacción. Los materiales de partida dispersados tales como la diamina y el ácido carboxílico se separan del agua eliminada y se devuelven al vaso de reacción. Los materiales de partida y el agua eliminada se separan preferentemente mediante un condensador parcial y el agua eliminada se retira por destilación preferentemente a través de un condensador total.

La presión de reacción varía de acuerdo con el tipo de componente de ácido dicarboxílico que se usa y el tipo de componente de diamina distinto de p-xililendiamina, y es preferentemente de 0,1 a 0,6 MPa y más preferentemente de 0,2 a 0,5 MPa. La presión se puede aplicar mediante un gas inerte, tal como nitrógeno, o el vapor del agua eliminada formada durante la reacción.

Después de la adición del componente de diamina, la presión del sistema de reacción se reduce finalmente a 0,08 MPa o menor. Aunque el intervalo desde la finalización de la adición hasta el inicio de la reducción de presión no se limita de forma particular, es preferente empezar la reducción de presión dentro de 30 min después de la finalización de la adición. La velocidad de reducción de presión se selecciona de un modo tal que prevenga que la diamina que no ha reaccionado se retire por destilación del sistema de reacción junto con el agua y, por ejemplo, se selecciona entre el intervalo de 0,1 a 1,0 MPa/h. Una tasa de reducción de presión baja no es preferente, debido a que el tiempo requerido para la producción es prolongado y la resina de poliamida se puede degradar térmicamente durante una operación prolongada de reducción de presión.

La policondensación se puede terminar cuando se la presión se reduce a la presión atmosférica o se puede terminar después de continuar la policondensación durante un período de tiempo predeterminado a presión atmosférica o presión reducida. La temperatura se mantiene preferentemente de un modo tal que evite que la poliamida que se produce se solidifique, es decir, dentro del intervalo del punto de fusión de la resina de poliamida que se produce al punto de fusión + 30 °C.

La policondensación por fusión se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización. Algunos ejemplos de catalizador de polimerización incluyen un compuesto de fósforo, tal como ácido fosfórico, ácido fosforoso, y ácido hipofosforoso, y sales y ésteres de los mismos. Algunos ejemplos de la sal incluyen una sal de metal, tal como una sal de potasio, sodio, magnesio, calcio, cinc, cobalto, manganeso, estaño, tungsteno, vanadio, germanio, titanio, y antimonio, y una sal de amonio. Algunos ejemplos del éster incluyen éster de etilo, éster de isopropilo, éster de butilo, éster de hexilo, éster de octadecilo, éster de estearilo, y éster de fenilo. Para evitar que el catalizador de polimerización se agregue a la resina de poliamida y evitar las reacciones anómalas cada una de las cuales está causada por la degradación térmica de catalizador de polimerización, se puede usar de forma combinada un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo. Algunos ejemplos de los mismos incluyen un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como hidróxido sódico, hidróxido de calcio, hidróxido potásico, e hidróxido de magnesio; y una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo de ácido carbónico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido crotónico, ácido valérico, ácido caproico, ácido isocaproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido esteárico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hidrocínámico, ácido  $\gamma$ -fenil-butílico, ácido p-fenoxibenzoico, ácido o-oxicinámico, ácido o- $\beta$ -clorofenilpropiónico, y ácido m-clorofenilpropiónico, aunque no se limitan a ellos.

La resina de poliamida que tiene una viscosidad relativa de 1,80 a 4,20 medida usando una solución en ácido sulfúrico concentrado (concentración: 1 g/100 ml) a 25 °C se produce fácilmente continuando la polimerización por fusión hasta que la viscosidad relativa alcance el valor predeterminado. La polimerización por fusión para la producción de resina de poliamida se lleva a cabo a altas temperaturas. Por lo tanto, si el tiempo de polimerización por fusión (tiempo de reacción) es prolongado, la molécula de poliamida se daña o se producen reacciones anómalas (formación de polímero tridimensional) tales como crecimiento molecular no lineal, que forma probablemente un producto o gel degradado coloreado. Particularmente, si la viscosidad relativa excede de 4,20, es difícil evitar las reacciones anómalas. Una resina de poliamida que contiene una gran cantidad de producto o gel degradado coloreado causa un aumento anómalo de la viscosidad y tiene una viscosidad con baja estabilidad en estado fundido y una moldeabilidad extremadamente deteriorada. Además, la tenacidad disminuye extremadamente y las propiedades, tales como resistencia a la absorción de agua, resistencia química, y resistencia al envejecimiento térmico, también disminuyen.

Además de las condiciones de policondensación por fusión, mediante la selección adecuada de la proporción de carga del componente de ácido dicarboxílico y el componente de diamina de partida, el catalizador de polimerización, y el modificador de peso molecular y mediante la selección de condiciones que hacen la temperatura de polimerización baja y el tiempo de polimerización corto, se puede producir de forma eficaz una resina de poliamida con una viscosidad relativa de 1,80 o más. Se produce preferentemente una resina de poliamida que tiene una viscosidad relativa de 2,50 o más sometiendo una resina de poliamida que tiene una viscosidad relativa de menos de 2,50 obtenida mediante policondensación por fusión a una polimerización en estado sólido de un modo tal que aumente la viscosidad relativa a 2,50 o más. Dado que se produce con antelación una resina de poliamida que

tiene una viscosidad relativa de menos de 2,50, se evita la formación de producto coloreado, producto degradado, gel y ojos de pez debido en gran parte a la historia térmica recibida durante la policondensación por fusión. La polimerización en estado sólido se lleva a cabo calentando microgránulos o polvo de la resina de poliamida producida mediante policondensación por fusión que tiene una viscosidad relativa que satisface la siguiente fórmula (5) en un intervalo de temperatura de 120 °C a menos del punto de fusión de la resina de poliamida a presión reducida o en una atmósfera de gas inerte. La viscosidad relativa de la resina de poliamida que se polimeriza en estado sólido satisface preferentemente la siguiente fórmula (6).

$$1,50 \leq \text{viscosidad relativa} \leq 2,50 \text{ (5)}$$

$$2,50 \leq \text{viscosidad relativa} \leq 4,20 \text{ (6)}$$

El contenido de agua de la resina de poliamida es preferentemente un 0,15 % o menos y más preferentemente un 0,1 % o menos. La resina de poliamida se puede secar mediante un método conocido, por ejemplo, mediante el método en el que se retira el agua de la resina de poliamida mediante extrusión por fusión de la resina de poliamida en una extrusora ventilada mientras se reduce la presión del orificio de ventilación o un método en el que se seca la resina de poliamida en una secadora (tanque al vacío rotatorio) por calentamiento a una temperatura menor que la temperatura de fusión de la resina de poliamida en atmósfera de gas inerte o a presión reducida, aunque no se limita a ellos.

La resina de poliamida de la invención se prepara preferentemente en una composición de resina de poliamida preparada por mezcla de 100 partes en peso de la resina de poliamida, de 0 a 30 partes en peso de un agente de nucleación para cristalización, y de 10 a 150 partes en peso de carga inorgánica.

La carga inorgánica usada generalmente en composiciones de resina para moldeado se puede utilizar sin limitación particular y se usan cargas inorgánicas en forma de polvo, fibras, gránulos y copos, solas o en combinación. La carga en polvo tiene un tamaño de partícula de 100 μm o menos y más preferentemente de 80 μm o menos, y se pueden usar caolinita, sílice, carbonato, tal como carbonato de calcio y carbonato de magnesio, sulfato, tal como sulfato de calcio y sulfato de magnesio, sulfuro, y óxido metálico, como la carga en polvo. Se puede usar fibra de vidrio, filamentos de titanato de potasio o sulfato de calcio, fibra de carbono y fibra de alúmina, como la carga fibrosa.

Si la cantidad de mezcla de la carga inorgánica es menos de 10 partes en peso, la resistencia del artículo moldeado de la composición de resina de poliamida es insuficiente en algunos casos. Si se exceden 150 partes en peso, la composición de resina de poliamida es difícil de amasar y moldear por fusión debido a una baja fluidez.

Se puede añadir a la composición de resina de poliamida un agente de nucleación para cristalización de acuerdo con la capacidad de moldeado y procesamiento que se requiera. Se usa generalmente talco como el agente de nucleación para cristalización. El tamaño de partícula del talco es preferentemente 100 μm o menos y más preferentemente 80 μm o menos. Una cantidad de mezcla de talco que excede 30 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de poliamida es desfavorable, debido a que se producen desventajas, por ejemplo, disminución de la fluidez en el moldeado de la resina y reducción de las propiedades mecánicas del artículo moldeado obtenido.

La resina de poliamida puede incluir otras resinas y aditivos, tales como pigmento, colorante, lubricante, agente de deslustrado, estabilizador térmico, agente atmosférico, absorbente de ultravioleta, plastificante, retardante de llama, agente antiestático, y agente de liberación de molde. La cantidad de mezcla de otras resinas es generalmente de 0 a un 20 % en peso. La cantidad de mezcla de los aditivos es generalmente de 0 a un 5 % en peso.

La resina de poliamida de la invención se moldea mediante un método de moldeado, tal como moldeado por inyección, moldeado por soplado, moldeado por extrusión, moldeado por compresión, estiramiento, y moldeado al vacío. Además de artículos de plástico sometidos e ingeniería, la resina de poliamida se puede moldear en forma de película, lámina, recipiente hueco, fibra y tubo y se usa de forma adecuada para la reproducción de materiales industriales y artículos domésticos.

### Ejemplos

La presente invención se describirá con mayor detalle por referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos. Sin embargo, se debería observar que el alcance de la invención no está limitado a siguientes ejemplos. Las evaluaciones en los ejemplos y los ejemplos comparativos se realizan mediante los siguientes métodos.

(1) Concentración de grupos amino terminales y grupos carboxílico terminales de la resina de poliamida

Concentración de grupos amino terminales [NH<sub>2</sub>] (μeq/g)

En 30 cm<sup>3</sup> de una solución de fenol/etanol = 4/1 en volumen, se disolvieron completamente de 0,05 a 0,5 g de resina de poliamida pesada exactamente de 20 a 50 °C. La solución obtenida se sometió a valoración de neutralización con ácido clorhídrico N/100 con agitación para determinar la concentración de grupos amino terminales.

Concentración de grupos carboxílico terminales [COOH] ( $\mu\text{eq/g}$ )

5 En 30 cm<sup>3</sup> de alcohol bencílico, se disolvieron completamente de 0,05 a 0,5 g de resina de poliamida pesada exactamente de 160 a 180 °C en una corriente de nitrógeno con agitación. La solución obtenida se enfrió a 80 °C o inferior en una corriente de nitrógeno, se añadieron 10 cm<sup>3</sup> de metanol con agitación, y a continuación se sometió a valoración de neutralización con una solución acuosa N/100 de hidróxido sódico para determinar la concentración de grupos carboxílico terminales.

10 (2) Viscosidad relativa

15 En 100 ml de ácido sulfúrico 96 %, se disolvió 1 g de resina de poliamida pesada exactamente de 20 a 30 °C con agitación. Inmediatamente después de que se completara la disolución, se colocaron 5 cm<sup>3</sup> de la solución en un viscosímetro de Cannon-Fenske. Después de dejar que el viscosímetro se mantuviera en un baño termostático a 25 °C durante 10 minutos, se midió la velocidad de goteo (t). La velocidad de goteo (t<sub>0</sub>) de ácido sulfúrico al 96 % se midió de la misma forma. Usando los valores medidos de t y t<sub>0</sub>, se calculó la viscosidad relativa a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0.$$

20 (3) Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La medición de GPC se realizó usando un equipo Shodex GPC SYSTEM-11 (Showa Denko K.K.). La muestra de medida se preparó disolviendo 10 mg de la resina de poliamida en 10 g de hexafluoroisopropanol (HFIP).

25 Condiciones de medición

Columna de medición x 2: columna estándar de GPC HFIP-806M (tamaño: 300 x 8,0 mm de D.I., Showa Denko K.K.)

30 Columna de referencia x 2: HFIP-800

Temperatura de la columna: 40 °C

Caudal de disolvente: 1,0 ml/min

Muestra estándar: pMMA

35 Los resultados medidos se procesaron usando un software de procesamiento de datos SIC-480 II (Showa Denko K.K.) para determinar el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) y el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>).

(4) DSC (calorimetría diferencial de barrido)

40 Se midieron el punto de fusión de la muestra, la temperatura de cristalización después de enfriamiento, el calor de fusión, el calor de cristalización, y la temperatura de transición vítrea de acuerdo con las normas JIS K-7121 y K-7122 usando un equipo DSC-60 fabricado por Shimadzu Corporation.

(5) Viscosidad en estado fundido y retención de viscosidad en estado fundido

45 Se midieron usando un equipo Capirograph D-1 fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. (tamaño de troquel: 2 mmφ x 10 mm de largo) en las siguientes condiciones: tasa de cizalladura aparente de 100/s, temperatura de medición de 300 °C, y contenido de agua en la muestra de 1000 ppm o menos.

50 (6) Contenido de agua (% en peso)

55 La cantidad de agua se midió cuantitativamente usando un medidor de humedad traza de Karl Fischer (CA-05) y un vaporizador (VA-05) fabricado cada uno por Mitsubishi Chemical Corporation en unas condiciones de vaporización de 30 min mantenimiento la temperatura justo por debajo del punto de fusión y a continuación se determinó el contenido de agua a partir del valor medido.

(7) Índice de amarilleado: YI

60 Medio de acuerdo con la norma JIS K-7105 usando un medidor de turbidez (COH-300A) fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

(8) Propiedades mecánicas del artículo moldeado

65 La resina de poliamida se fundió por calentamiento a una temperatura mayor que su punto de fusión en 20 °C en una máquina de moldeado por inyección (Fanuc 100α) y se preparó en una pieza moldeada por inyección en las siguientes condiciones: presión de moldeado por inyección de 58,84 MPa (600 kgf/cm<sup>2</sup>), tiempo de inyección de 1,0 s, y temperatura de molde de 80 °C. Después de recocido en una secadora de aire caliente a 160 °C durante una

hora, la pieza moldeada por inyección se sometió a los siguientes ensayos en condiciones de absoluta sequedad (véase la Tabla 1).

Tabla 1

	Tamaño de la pieza de ensayo	Aparato y condiciones de medición	Método de ensayo
Resistencia al impacto	6 mm x 12 mm x 60 mm (ranurado)	U-F Impact Tester (Ueshima Seisakusho Co., Ltd.)	ASTM D256
Ensayo de tracción	Mancuerna JIS n.º 1 3 mm de espesor	Tensilon UCT-5T (Orientec) Tensilon UTM-5T	JIS K-7113
Ensayo de doblado	6 mm x 12 mm x 120	(Orientec)	ASTM D790
Temperatura de deformación térmica	6 mm x 12 mm x 120 mm	HDT y VSPT Tester (Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)	ASTM D648 Carga: 4,6 kgf/cm <sup>2</sup> , 18,5 kgf/cm <sup>2</sup>

5

## (9) Capacidad de absorción de agua

Se preparó una pieza de ensayo con forma de disco de 5,08 cm (2 pulgadas) x 3 mm mediante una máquina de moldeado por inyección de la misma forma que en (8). El peso de la pieza de ensayo se midió en condiciones de absoluta sequedad. A continuación, la pieza de ensayo se sumergió en agua a ebullición a presión atmosférica y se midió el cambio en el peso con el tiempo. La absorción de agua cuando el peso no cambió más se tomó como la absorción de agua en equilibrio. Además, la pieza de ensayo para el ensayo de tracción preparada en (8) se sumergió en agua a ebullición en las mismas condiciones que anteriormente y se sometió a ensayo de tracción, para determinar la retención de resistencia y módulo de elasticidad que se habían medido en condiciones de absoluta sequedad.

## EJEMPLO 1

En un vaso de reacción con camisa equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerador, un termómetro, un vaso de goteo, y un puerto de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 11,294 kg (60,00 mol) de ácido azelaico pesado exactamente. Después de purgado completo del vaso de reacción con nitrógeno, la temperatura se aumentó hasta 170 °C en una pequeña corriente de nitrógeno para fundir el ácido azelaico en un estado fluido uniforme. Al ácido azelaico fundido, se añadieron gota a gota 8,172 kg (60,00 mol) de p-xililendiamina (PXDA). Durante la adición, la presión interna del sistema de reacción se mantuvo en 0,12 MPa, la temperatura interna se aumentó continuamente hasta 290 °C, y el agua que se eliminó con la adición gota a gota de p-xililendiamina se retiró por destilación del sistema de reacción a través de condensación parcial y el refrigerador. Después de la adición de p-xililendiamina, la reacción continuó durante 10 min mientras se mantenía la temperatura del líquido a 290 °C. Después de eso, la presión interna del sistema de reacción se redujo continuamente a 600 mmHg (0,08 MPa) durante 10 min y, a continuación, la reacción continuó durante un período adicional de 20 min. Durante la reacción continuada, la temperatura de reacción se aumentó continuamente hasta 300 °C. Después de la reacción, la presión interna del vaso de reacción se aumentó hasta 0,2 MPa mediante nitrógeno gaseoso y el polímero se descargó desde la boquilla de una parte inferior del vaso de polimerización en forma de una hebra, que se enfrió en agua y se cortó en microgránulos para obtener 16 kg de microgránulos del polímero preparado mediante polimerización por fusión. Los microgránulos obtenidos se cargaron a temperatura ambiente en una secadora (vaso de vacío rotatorio) que tenía una camisa para hacer pasar un medio de calentamiento. La presión del vaso se redujo a 66,7 a 1333 Pa (0,5 a 10 torr) mientras se hacía girar la secadora y la temperatura de los microgránulos se aumentó a 140 °C y se mantuvo ahí durante 5 h haciendo pasar un medio de calentamiento calentado a 160 °C a través de la camisa. Después de eso, la presión se devolvió a la presión atmosférica por introducción de nitrógeno y se comenzó el enfriamiento. Después de que la temperatura de los microgránulos alcanzara 70 °C o inferior, los microgránulos se recogieron en un vaso, para obtener la resina de poliamida 1 (PA1). Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 16.000, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 40.000 y Mw/Mn fue 2,5, lo que muestra que PA1 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular. Las propiedades de PA1 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA1 tuvo una alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en estado fundido. El artículo fundido de la misma fue bueno en resistencia mecánica, resistencia térmica, y resistencia a la absorción de agua.

## EJEMPLO 2

La resina de poliamida 2 (PA2) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el uso de 12,135 kg (60,00 mol) de ácido sebácico como el componente de ácido dicarboxílico. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 17.100, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 43.000 y Mw/Mn fue 2,5, lo que muestra que PA2 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular.

Las propiedades de PA2 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA2 tuvo alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. El artículo moldeado de la misma fue bueno en apariencia, resistencia mecánica, resistencia térmica, y resistencia a la absorción de agua.

5

## EJEMPLO 3

La resina de poliamida 3 (PA3) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el uso de 12,099 kg (59,82 mol) de ácido sebácico como el componente de ácido dicarboxílico, el aumento de la temperatura del medio de calentamiento hasta 220 °C, y el aumento de la temperatura de los microgránulos desde 150 °C hasta 200 °C durante aproximadamente 4 h a presión reducida. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 40.000, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 108.000 y Mw/Mn fue 2,7, lo que muestra que PA3 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular. Las propiedades de PA3 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA3 tuvo alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. El artículo moldeado de la misma fue bueno en apariencia, resistencia mecánica, resistencia térmica, y resistencia a la absorción de agua.

10

15

## EJEMPLO 4

La resina de poliamida 4 (PA4) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de un componente de diamina que consistió en un 90 % en moles de p-xililendiamina y un 10 % en moles de m-xililendiamina. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 16.300, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 44.000 y Mw/Mn fue 2,7, lo que muestra que PA4 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular. Las propiedades de PA4 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA4 tuvo alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. El artículo moldeado de la misma fue bueno en apariencia, resistencia mecánica, resistencia térmica, y resistencia a la absorción de agua.

20

25

## EJEMPLO 5

La resina de poliamida 5 (PA5) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistió en un 50 % en moles de ácido adípico y un 50 % en moles de ácido sebácico. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 15.500, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 42.000 y Mw/Mn fue 2,7, lo que muestra que PA5 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular. Las propiedades de PA5 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA5 tuvo buen color y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. En la pieza moldeada sacada del molde, una pequeña parte de la superficie de la misma fue transparente, lo que mostró que la cristalización fue insuficiente. Sin embargo, la resistencia mecánica fue suficiente y la resistencia térmica y la resistencia a la absorción de agua fueron buenas.

30

35

40

## EJEMPLO 6

En un vaso de reacción de 10 l con camisa (resistencia de presión: 2,5 MPa) equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerador, un vaso de goteo, y un puerto de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 2,140 kg (10,58 mol) de ácido sebácico. Después de purgar completamente el vaso de reacción con nitrógeno, la presión se aumentó hasta 0,3 MPa y la temperatura se aumentó hasta 160 °C para fundir uniformemente el ácido sebácico. A continuación, se añadieron gota a gota 1,443 kg (10,60 mol) de p-xililendiamina (punto de fusión: 274 °C a presión atmosférica) durante 170 min mientras se agitaban los contenidos. Durante la adición, la temperatura interna se aumentó de forma continua desde 160 °C a 283 °C. En la adición gota a gota, la presión se reguló a 0,5 MPa y el agua generada se retiró por destilación del sistema de reacción a través de condensador parcial y el refrigerador. La temperatura de condensador parcial se reguló en el intervalo de 148 a 152 °C. Después de la adición gota a gota de p-xililendiamina, la presión se redujo hasta 0,105 MPa durante 120 min a una velocidad de 0,2 MPa/h. Durante la reducción de presión, la temperatura interna aumentó a 303 °C. Después de eso, la presión se redujo adicionalmente a 0,08 MPa y la reacción continuó durante 30 min. Las propiedades de la resina de poliamida 6 (PA6) obtenida y los resultados de la evaluación del artículo fundido se muestran en la Tabla 2. PA6 tuvo alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. El artículo moldeado de la misma fue bueno en apariencia, resistencia mecánica, resistencia térmica, y resistencia a la absorción de agua.

45

50

55

60

## EJEMPLO COMPARATIVO 1

La resina de poliamida 7 (PA7) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por la terminación de la reacción 10 min después de completarse la adición gota a gota de p-xililendiamina. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 9.200, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 23.000 y Mw/Mn fue 2,5, lo que muestra que el peso molecular fue extremadamente bajo. Las propiedades de

65

PA7 y los resultados de la evaluación del artículo fundido se muestran en la Tabla 2. PA7 tuvo alta capacidad de cristalización, buen color, y alta retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. Sin embargo, el artículo moldeado de la misma tuvo una mala apariencia debido a numerosos destellos, insuficiente resistencia mecánica, y mala resistencia a la absorción de agua.

5

## EJEMPLO COMPARATIVO 2

La resina de poliamida 8 (PA8) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 3 excepto por el uso de 12,075 kg (59,70 mol) de ácido sebácico como el componente de ácido dicarboxílico y el aumento de la temperatura del medio de calentamiento hasta 220 °C, y el aumento de la temperatura de los microgránulos desde 150 °C a 210 °C durante aproximadamente 6 h a presión reducida. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 52.000, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 131.100 y Mw/Mn fue 2,5, lo que muestra que el peso molecular fue extremadamente alto. Las propiedades de PA8 y los resultados de la evaluación del artículo fundido se muestran en la Tabla 2. Aunque la capacidad de cristalización de PA8 fue alta, el índice de amarilleado fue alto debido a que se sometió a mucha historia térmica y la retención de la viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido fue baja. La apariencia del artículo moldeado de la misma fue mala debido a numerosos destellos, y defectos y hundimientos del moldeado.

10

15

## EJEMPLO COMPARATIVO 3

En un vaso de reacción con camisa equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un refrigerador, un termómetro, un vaso de goteo, y un puerto de entrada de nitrógeno gaseoso, se cargaron 4,045 kg (20,00 mol) de ácido sebácico, 2,724 kg (20,00 mol) de p-xililendiamina, y 10 kg de agua destilada y el vaso de reacción se purgó completamente con nitrógeno. El aparato se cerró herméticamente y la temperatura de los contenidos se aumentó hasta 230 °C durante 2 h con agitación. Después de que la presión de reacción alcanzara 2,5 MPa, el agua cargada y el agua eliminada por la reacción se retiraron por destilación del aparato durante 3 h mientras que se mantenía la presión constante, durante lo cual la temperatura de reacción aumentó hasta 250 °C. La presión de reacción se redujo a la presión atmosférica durante el 3 h mientras se retiraba por destilación el agua continuamente, durante lo cual la temperatura de reacción aumentó hasta 290 °C. Después de eso, la presión interna del sistema de reacción se redujo continuamente hasta 0,08 MPa (600 mmHg) durante 10 min y la reacción continuó durante 20 min. Durante la reacción, la temperatura de reacción se aumentó continuamente hasta 300 °C. A continuación, los microgránulos del polímero producido mediante polimerización por fusión se obtuvieron de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los microgránulos obtenidos se secaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 para obtener la resina de poliamida 9 (PA9). Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 16.400, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 120.000 y Mw/Mn fue 7,3, lo que muestra que la distribución de peso molecular fue amplia. Las propiedades de PA9 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA9 tuvo un alto índice de amarilleado y una baja retención de viscosidad en estado fundido después de mantenerse en un estado fundido. El artículo moldeado de la misma fue insuficiente en resistencia mecánica y malo en resistencia a la absorción de agua.

20

25

30

35

40

## EJEMPLO COMPARATIVO 4

La resina de poliamida 10 (PA10) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de diamina que consistió en un 30 % en moles de p-xililendiamina y un 70 % en moles de m-xililendiamina y el uso de ácido adípico como el componente de ácido dicarboxílico. Como resultado de la medición mediante GPC, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 15.900, el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 45.000 y Mw/Mn fue 2,8, lo que muestra que PA10 fue satisfactoria en el peso molecular y la distribución de peso molecular. Las propiedades de PA10 y los resultados de la evaluación del artículo moldeado se muestran en la Tabla 2. PA10 tuvo buen color, pero el calor de cristalización no fue alto. En la pieza moldeada sacada del molde, la superficie de la misma fue transparente lo que muestra que la cristalización no transcurrió suficientemente. El artículo moldeado fue malo en resistencia térmica y resistencia a la absorción de agua.

45

50

Tabla 2

	Ejemplos		
	1	2	3
Poliamida	PA1	PA2	PA3
Componente de diamina	PXDA	PXDA	PXDA
	-	-	-
Componente de ácido dicarboxílico	ácido azelaico	ácido sebácico	ácido sebácico
	-	-	-
Mn	16000	17100	40000

ES 2 587 183 T3

Mw	40000	43000	108000
Mw/Mn	2,5	2,5	2,7
Viscosidad relativa	2,07	2,11	4,02
Concentración de grupos amino terminales (µeq/g)	43	41	17
Concentración de grupos carboxílico terminales (µeq/g)	82	72	31
Proporción molar de reacción [NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	0,994	0,995	0,998
YI	18	17	19
Punto de fusión Tm (°C)	270	281	280
Calor de fusión (J/g)	83	74	76
Temperatura de cristalización después de enfriamiento Tcc (°C)	243	251	250
Calor de cristalización (J/g)	53	58	56
Punto de transición vítrea Tg (°C)	79	75	75
Tg/Tm (K/K)	0,648	0,628	0,629
Tm - Tcc (°C)	27	30	30
Contenido de agua (%)	0,04	0,03	0,01
Viscosidad en estado fundido (Pa • s)	260	280	1200
Retención de viscosidad en estado fundido (%)	90	92	85
Apariencia de la pieza fundida	buena	buena	buena
Propiedades mecánicas del artículo moldeado			
Módulo de extracción de elasticidad (GPa)	3,21	3,38	3,31
Resistencia a la tracción (MPa)	87,5	88,6	93,1
Elongación de tracción (%)	11,4	12,2	15,2
Módulo de doblado de elasticidad (GPa)	2,41	2,52	2,54
Resistencia al doblado (MPa)	93,0	99,9	110,9
Resistencia al impacto (J/m <sup>2</sup> )	13,5	16,7	19,2
Temperatura de deformación térmica (°C)	221	237	232
Carga de 4,6 kgf/cm <sup>2</sup>	122	125	138
Carga de 18,5 kgf/cm <sup>2</sup>			
Absorción de agua en equilibrio (% en peso)	3,03	2,82	2,80
Propiedades de tracción después de inmersión en agua a ebullición			
Retención de módulo de elasticidad (%)	78	81	82
Retención de resistencia a la atracción (%)	89	95	96

Tabla 2 (cont.)

	Ejemplos		
	4	5	6
Poliamida	PA4	PA5	PA6

ES 2 587 183 T3

Componente de diamina	90 % en moles de PXDA	PXDA	PXDA
	10 % en moles de MXDA	-	-
Componente de ácido dicarboxílico	ácido sebácico	50 % en moles de ácido sebácico	ácido sebácico
	-	50 % en moles de ácido adípico	-
Mn	16300	15500	14900
Mw	44000	42000	40900
Mw/Mn	2,7	2,7	2,7
Viscosidad relativa	2,11	2,07	2,11
Concentración de grupos amino terminales (µeq/g)	48	43	42
Concentración de grupos carboxílico terminales (µeq/g)	81	82	81
Proporción molar de reacción [NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	0,995	0,995	0,995
YI	17	21	16
Punto de fusión Tm (°C)	271	281	281
Calor de fusión (J/g)	69	60	75
Temperatura de cristalización después de enfriamiento Tcc (°C)	232	222	251
Calor de cristalización (J/g)	41	51	57
Punto de transición vítrea Tg (°C)	72	84	75
Tg/Tm (K/K)	0,634	0,644	0,628
Tm - Tcc (°C)	39	59	30
Contenido de agua (%)	0,04	0,06	0,03
Viscosidad en estado fundido (Pa • s)	275	280	261
Retención de viscosidad en estado fundido (%)	90	90	91
Apariencia de la pieza fundida	buena	cristalización insuficiente	buena
Propiedades mecánicas del artículo moldeado			
Módulo de extracción de elasticidad (GPa)	3,30	3,31	3,31
Resistencia a la tracción (MPa)	86,5	87,9	87
Elongación de tracción (%)	13,1	10,5	12,1
Módulo de doblado de elasticidad (GPa)	2,48	2,44	2,52
Resistencia al doblado (MPa)	86,5	92,4	100,1
Resistencia al impacto (J/m <sup>2</sup> )	14,5	14,5	16,3
Temperatura de deformación térmica (°C)			
Carga de 4,6 kgf/cm <sup>2</sup>	217	220	235
Carga de 18,5 kgf/cm <sup>2</sup>	112	118	125
Absorción de agua en equilibrio (% en peso)	2,83	3,50	2,81

ES 2 587 183 T3

Propiedades de tracción después de inmersión en agua a ebullición			
Retención de módulo de elasticidad (%)	82	75	81
Retención de resistencia a la atracción (%)	94	85	95

Tabla 2 (cont.)

	Ejemplos Comparativos	
	1	2
Poliamida	PA7	PA8
Componente de diamina	PXDA	PXDA
	-	-
Componente de ácido dicarboxílico	ácido sebácico	ácido sebácico
	-	-
Mn	9200	52000
Mw	23000	131100
Mw/Mn	2,5	2,5
Viscosidad relativa	1,65	5,13
Concentración de grupos amino terminales (µeq/g)	45	18
Concentración de grupos carboxílico terminales (µeq/g)	90	20
Proporción molar de reacción [NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	0,993	1,000
YI	15	34
Punto de fusión Tm (°C)	280	280
Calor de fusión (J/g)	72	74
Temperatura de cristalización después de enfriamiento Tcc (°C)	251	248
Calor de cristalización (J/g)	59	48
Punto de transición vítrea Tg (°C)	74	75
Tg/Tm (K/K)	0,627	0,629
Tm - Tcc (°C)	29	32
Contenido de agua (%)	0,03	0,03
Viscosidad en estado fundido (Pa • s)	90	2200
Retención de viscosidad en estado fundido (%)	94	68
Apariencia de la pieza fundida	numerosos destellos	destello, hundimiento, vacío
Propiedades mecánicas del artículo moldeado		
Módulo de extracción de elasticidad (GPa)	3,24	3,39
Resistencia a la tracción (MPa)	42,9	98,4
Elongación de tracción (%)	1,3	18,2
Módulo de doblado de elasticidad (GPa)	2,46	2,55

ES 2 587 183 T3

Resistencia al doblado (MPa)	72,0	112,7
Resistencia al impacto (J/m <sup>2</sup> )	9,6	20,1
Temperatura de deformación térmica (°C) Carga de 4,6 kgf/cm <sup>2</sup> Carga de 18,5 kgf/cm <sup>2</sup>	205 121	221 125
Absorción de agua en equilibrio (% en peso)	2,82	2,82
Propiedades de tracción después de inmersión en agua a ebullición		
Retención de módulo de elasticidad (%)	72	81
Retención de resistencia a la atracción (%)	59	95

Tabla 2 (cont.)

	Ejemplos Comparativos	
	3	4
Poliamida	PA9	PA10
Componente de diamina	PXDA	30 % en moles de PXDA
	-	70 % en moles de MXDA
Componente de ácido dicarboxílico	ácido sebácico	ácido adípico
	-	-
Mn	16400	15900
Mw	120000	45000
Mw/Mn	7,3	2,8
Viscosidad relativa	2,72	2,10
Concentración de grupos amino terminales (µeq/g)	73	43
Concentración de grupos carboxílico terminales (µeq/g)	85	82
Proporción molar de reacción [NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	0,998	0,995
YI	38	11
Punto de fusión T <sub>m</sub> (°C)	279	259
Calor de fusión (J/g)	57	45
Temperatura de cristalización después de enfriamiento T <sub>cc</sub> (°C)	247	207
Calor de cristalización (J/g)	47	36
Punto de transición vítrea T <sub>g</sub> (°C)	70	87
T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub> (K/K)	0,621	0,677
T <sub>m</sub> - T <sub>cc</sub> (°C)	32	52
Contenido de agua (%)	0,03	0,05
Viscosidad en estado fundido (Pa • s)	750	280
Retención de viscosidad en estado fundido (%)	26	95

Apariencia de la pieza fundida	buena	cristalización insuficiente
Propiedades mecánicas del artículo moldeado		
Módulo de extracción de elasticidad (GPa)	3,15	4,23
Resistencia a la tracción (MPa)	40,3	101,0
Elongación de tracción (%)	1,2	2,4
Módulo de doblado de elasticidad (GPa)	2,49	3,88
Resistencia al doblado (MPa)	68,0	145,0
Resistencia al impacto (J/m <sup>2</sup> )	10,8	18,8
Temperatura de deformación térmica (°C) Carga de 4,6 kgf/cm <sup>2</sup> Carga de 18,5 kgf/cm <sup>2</sup>	232 121	192 109
Absorción de agua en equilibrio (% en peso)	2,82	7,26
Propiedades de tracción después de inmersión en agua a ebullición		
Retención de módulo de elasticidad (%)	74	26
Retención de resistencia a la atracción (%)	65	50

**Aplicabilidad industrial**

5 La resina de poliamida de la invención es particularmente excelente en la capacidad de moldeado y procesamiento y tiene alta resistencia térmica, resistencia a la absorción de agua, resistencia química, y excelentes propiedades mecánicas. La resina de poliamida es extremadamente útil como material de resina para la producción de productos industriales y domésticos, tales como partes de automóvil, partes de equipos eléctricos y electrónicos, y partes de máquinas y, por lo tanto, su valor industrial es elevado.

## REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliamida que comprende unidades constitutivas derivadas de un componente de diamina y unidades constitutivas derivadas de un componente de ácido dicarboxílico,  
 5 en la que un 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas de un componente de diamina derivan de p-xililendiamina,  
 un 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas de un componente de ácido dicarboxílico derivan  
 de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono,  
 el peso molecular promedio en número (Mn) es de 10.000 a 50.000, y  
 10 el grado de dispersión expresado mediante  $M_w/M_n$  = peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número satisface la siguiente fórmula (1):

$$1,5 \leq (M_w/M_n) \leq 6,0 \quad (I)$$

- 15 en la que Mn y Mw se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

2. La resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la viscosidad relativa es de 1,80 a 4,20 cuando se determina mediante el uso de una solución en ácido sulfúrico concentrado con una concentración de 1 g/100 ml a 25 °C.  
 20

3. La resina de poliamida de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el ácido dicarboxílico alifático es al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido adípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico.

- 25 4. La resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el ácido dicarboxílico es al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebácico.

5. La resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la retención de la viscosidad en estado fundido (%) después de que la resina de poliamida se mantenga en un estado fundido a una temperatura mayor que el punto de fusión de la resina de poliamida en 10 a 50 °C durante 30 min satisface la siguiente fórmula (2):  
 30

$$70 < (a/b) \times 100 < 130 \quad (2)$$

- 35 en la que a es la viscosidad en estado fundido (Pa\*s) después de mantenerse en un estado fundido durante 30 min y b es la viscosidad en estado fundido (Pa\*s) después de 2,5 min desde el comienzo de la fusión.

- 40 6. Una composición de resina de poliamida que comprende 100 partes en peso de la resina de poliamida como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, de 0 a 30 partes en peso de un agente de nucleación para cristalización y de 10 a 150 partes en peso de carga inorgánica.