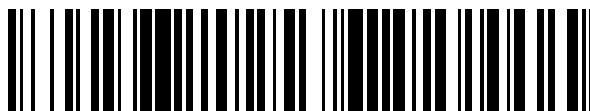


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 755**

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: **21.07.2011 PCT/JP2011/066549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO2012014772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11812363 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2554567**

54 Título: **Resina de poliamida**

30 Prioridad:

27.05.2011 JP 2011119113

27.05.2011 JP 2011119107

27.07.2010 JP 2010168287

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

29.06.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(100.0%)

**5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**MITADERA JUN;
KUROKAWA MASASHI;
HIROSE SHIGEYUKI y
MATSUMOTO NOBUHIKO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 620 755 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 composiciones de resina de poliamida, específicamente a resinas de poliamida que tienen un tono de color y un módulo elástico excelentes así como propiedades de barrera a los gases excelentes y una baja absorción de agua.

10

Antecedentes de la técnica

Las resinas de poliamida se utilizan ampliamente como plásticos de ingeniería que tienen una resistencia mecánica excelente, tal como la resistencia al impacto y la resistencia a la fricción/abrasión, así como una resistencia al calor y una resistencia al aceite excelentes en los campos de piezas para automóviles, piezas para equipos electrónicos/eléctricos, piezas para equipos de automatización de oficinas, piezas para maquinaria, materiales de construcción/piezas para viviendas y similares y, recientemente, se han descubierto aplicaciones cada vez más amplias.

15

20

Se conocen muchas clases de poliamidas incluyendo, por ejemplo, la poliamida 6 y la poliamida 66, entre las cuales la m-xilileno adipamida (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "poliamida MXD6") derivada de m-xililendiamina y ácido adípico se posiciona como una excelente resina de poliamida porque contiene un anillo aromático en la cadena principal a diferencia de la poliamida 6 y la poliamida 66, de modo que tiene una alta rigidez, una baja absorción de agua y una resistencia a los aceites excelente, así como una baja relación de contracción durante el moldeo y provoca poco encogimiento o deformación, lo que significa que también es adecuada para el moldeo de precisión. Por tanto, la poliamida MXD6 recientemente se ha utilizado más ampliamente como material de moldeo, especialmente material de moldeo por extrusión en diversos campos, incluyendo piezas de vehículos tales como automóviles, piezas para maquinaria en general, piezas para maquinaria de precisión, piezas para equipos electrónicos/eléctricos, artículos de ocio/deporte, ingeniería civil y materiales de construcción, etc.

25

30

La poliamida MXD6 tiene una baja absorción de agua en comparación con otras resinas de poliamida tales como la poliamida 66, pero existe una necesidad de materiales de moldeo que tengan incluso una menor absorción de agua para satisfacer los requisitos exigentes recientes. También se necesitan materiales de resina de poliamida más ligeros y resistentes. Una resina de poliamida de xilileno más ligera que la poliamida MXD6 y que tiene una menor absorción de agua incluye una resina de xilileno sebacamida derivada de xililendiamina y ácido sebácico (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "poliamida XD10").

35

40

Sin embargo, las resinas de poliamida que contienen xililendiamina como unidad estructural son más susceptibles al amarilleo que la poliamida 6 y similares, debido a que tienden a generar radicales en los sitios bencilmetileno por razones estructurales. El solicitante propuso un método para prevenir el amarilleo de la poliamida MXD6 mediante la adición de un antioxidante fosforado y un componente alcalino en la resina de poliamida (documento de patente 1). Puede conseguirse un efecto antiamarilleo mediante este método, pero este método era difícil de utilizar para algunas aplicaciones debido a que la adición de un antioxidante fosforado suficiente para prevenir el amarilleo puede aumentar los costes o puede depositarse un compuesto fosforado sobre un filtro o similar durante el moldeo por extrusión de una película.

45

50

Como alternativa a las resinas de poliamida que contienen una unidad derivada de xililendiamina como unidad estructural, se espera que las resinas de poliamida derivadas de bis(aminometil)ciclohexano, que no tiene ningún sitio bencilmetileno, y un ácido dicarboxílico (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "poliamidas BAC") tengan una alta resistencia al envejecimiento por calor. Sin embargo, ni siquiera las poliamidas BAC están libres de problemas de amarilleo, y una resina de poliamida derivada de bis(aminometil)ciclohexano y ácido sebácico (en lo sucesivo en el presente documento denominada a veces "poliamida BAC 10"), recientemente señalada como una poliamida BAC que tiene una absorción de agua especialmente baja, también tuvo problemas en la resistencia al envejecimiento y el amarilleo por calor.

55

Referencias**Documentos de patente**

60 Documento de patente 1: JP-A 2007-31475

Por ejemplo, se desvelan poliamidas en el documento EP 2 505 597 A1, el documento JP 2008-056842 A y el documento US 3.904.705.

65 **Divulgación de la invención**

Problemas que se resuelven mediante la invención

Un objetivo de la presente invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar resinas de poliamida XD10 o poliamida BAC10 resistentes al amarilleo.

5

Medios para resolver los problemas

Como resultado de estudios cuidadosos para obtener una resina de poliamida XD10 o poliamida BAC10 resistente al amarilleo, los inventores lograron la presente invención basándose en el sorprendente hallazgo de que puede conseguirse un efecto antiamarilleo mediante el control de la cantidad de azufre contenida en una resina de poliamida XD10 o BAC10 en sí a una cantidad específica sin depender de aditivos.

10

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención proporciona una resina de poliamida que comprende una unidad estructural de diamina y una unidad estructural de ácido dicarboxílico, en el que el 70 % en moles o más de la unidad estructural de diamina deriva de bis(aminometil)ciclohexano (A-2) y el 50 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico deriva de ácido sebácico (B); y que tiene una concentración de átomos de azufre de 10 a 200 ppm en masa, una concentración de átomos de fósforo de 5 a 500 ppm en masa y una concentración de átomos de sodio de 5 a 500 ppm en masa.

15

20

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, en la que el bis(aminometil)ciclohexano (A-2) es 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano o una mezcla de los mismos.

25

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, en la que la cantidad de la unidad derivada del ácido sebácico es del 70 al 100 % en moles.

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona la resina de poliamida de acuerdo con el primer aspecto, que tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 50.000.

30

Un quinto aspecto de la presente invención proporciona un artículo moldeado formado mediante el moldeo de la resina de poliamida de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a octavo.

Ventajas de la invención

35

Las resinas de poliamida de la presente invención tienen un tono de color y un módulo elástico excelentes, propiedades de barrera a los gases excelentes, una baja absorción de agua y una alta resistencia al envejecimiento por calor.

Por tanto, las resinas de poliamida de la presente invención pueden utilizarse adecuadamente para una amplia diversidad de piezas moldeadas incluyendo diversas películas, planchas, películas laminadas, planchas laminadas, tubos, tuberías, diversos recipientes tales como recipientes y botellas huecos, diversas piezas de equipos eléctricos/electrónicos y similares.

40

Mejor modo de realizar la invención

45

[Resinas de poliamida]

Las resinas de poliamida de la presente invención comprenden una unidad estructural de diamina y una unidad estructural de ácido dicarboxílico, en las que el 70 % en moles o más de la unidad estructural de diamina deriva de bis(aminometil)ciclohexano (A-2) y el 50 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico deriva de ácido sebácico (B); y que tienen una concentración de átomos de azufre de 10 a 200 ppm en masa, una concentración de átomos de sodio de 5 a 50 ppm en masa y una concentración de átomos de fósforo de 5 a 500 ppm en masa.

50

Como se utiliza en lo sucesivo en el presente documento, se define que "ppm" significa "ppm en masa".

55

Las resinas de poliamida de la presente invención tienen un tono de color excelente como se ha demostrado por el índice de amarillez superior (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces "IA"), un alto módulo elástico, buenas propiedades de barrera a los gases, una baja absorción de agua o una resistencia al envejecimiento por calor excelente, por la satisfacción de los criterios anteriores.

60

La relación entre el tono de color excelente de las resinas de poliamida de la presente invención y un contenido de azufre de este tipo no se ha explicado suficientemente, pero dicho tono de color excelente se consigue mediante el control de la concentración de átomos de azufre a 1 a 200 ppm.

65

La unidad estructural de diamina que constituye las resinas de poliamida contiene el 70 % en moles o más, preferentemente el 80 % en moles o más, más preferentemente el 90 % en moles o más de una unidad derivada de

bis(aminometil)ciclohexano (A-2).

La unidad derivada de bis(aminometil)ciclohexano (A-2) tiene preferentemente una unidad derivada de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, una unidad derivada de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano o ambas. La unidad derivada de bis(aminometil)ciclohexano es el 70 % en moles o más, preferentemente el 80 % en moles o más, más preferentemente el 90 % en moles o más. Las resinas de poliamida pueden presentar un módulo elástico y propiedades de barrera a los gases excelentes, una temperatura de transición vítrea alta así como una resistencia al envejecimiento por calor, conteniendo el 70 % en moles o más de la unidad derivada de bis(aminometil)ciclohexano en la unidad de diamina. La cristalinidad o el punto de fusión pueden regularse en su caso mediante el control de la relación entre la unidad derivada de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y la unidad derivada de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano cuando ambas están presentes.

El 1,4-bis(aminometil)ciclohexano incluye el cis-1,4-bis(aminometil)ciclohexano y el trans-1,4-bis(aminometil)ciclohexano en forma de isómeros, y el 1,3-bis(aminometil)ciclohexano también incluye el cis-1,3-bis(aminometil)ciclohexano y el trans-1,3-bis(aminometil)ciclohexano en forma de isómeros, y la cristalinidad de las resinas de poliamida puede ajustarse oportunamente cambiando la relación molar cis/trans en la unidad derivada de bis(aminometil)ciclohexano. Una relación molar de isómeros preferida depende de la finalidad de la aplicación de la pieza moldeada de una resina de poliamida, es decir, depende de si se utiliza para aplicaciones que requieren una cristalinidad alta o para aplicaciones que requieren una cristalinidad baja o ninguna cristalinidad.

Una relación molar de isómeros preferida de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (A) depende de la finalidad de la aplicación de la pieza moldeada de una resina de poliamida, es decir, depende de si se utiliza para aplicaciones que requieren una cristalinidad alta o para aplicaciones que requieren una cristalinidad baja o ninguna cristalinidad. Para su uso en aplicaciones que requieren una cristalinidad alta, una relación molar de isómeros (cis/trans) preferida es del 50/50 al 0/100 % en moles, preferentemente del 40/60 al 0/100 % en moles, más preferentemente del 30/70 al 0/100 % en moles. Las resinas de poliamida que utilizan 1,4-bis(aminometil)ciclohexano incluyendo el 50 % en moles o más de su isómero trans son útiles como resinas para materiales de moldeo que tienen no solo una resistencia alta y un módulo elástico alto, sino también una retención de la rigidez a altas temperaturas, una durabilidad a altas temperaturas y una retención del rendimiento mecánico cuando se absorbe agua excelentes debido a que las resinas tienen una alta velocidad de cristalización suficiente para proporcionar piezas moldeadas suficientemente solidificadas y cristalizadas en troqueles.

Para su uso en aplicaciones que requieren una cristalinidad baja o ninguna cristalinidad, por otra parte, una relación molar de isómeros (cis/trans) preferida es del 100/0 al 50/50 % en moles, preferentemente del 100/0 al 60/40 % en moles, más preferentemente del 100/0 al 70/30 % en moles. Las resinas de poliamida que pueden obtenerse mediante el uso de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano incluyendo el 50 % en moles o menos de su isómero trans, tienen una velocidad de cristalización baja, dando como resultado las resinas de poliamida sin blanqueo y con una alta transparencia incluso cuando absorben agua.

Una relación molar de isómeros preferida de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (A) depende de la finalidad de la aplicación de la pieza moldeada de una resina de poliamida, es decir, depende de si se utiliza para aplicaciones que requieren una cristalinidad alta o para aplicaciones que requieren una cristalinidad baja o ninguna cristalinidad. Para su uso en aplicaciones que requieren una cristalinidad alta, una relación molar de isómeros (cis/trans) preferida es del 100/0 al 90/10 % en moles, preferentemente del 100/0 al 93/7 % en moles, más preferentemente del 100/0 al 95/5 % en moles. Las resinas de poliamida que utilizan 1,3-bis(aminometil)ciclohexano incluyendo el 90 % en moles o más de sus isómero cis son útiles como resinas para materiales de moldeo que tienen no solo una resistencia alta y un módulo elástico alto, sino también una retención de la rigidez a altas temperaturas, una durabilidad a altas temperaturas y una retención del rendimiento mecánico cuando se absorbe agua excelentes debido a que las resinas tienen una alta velocidad de cristalización suficiente para proporcionar piezas moldeadas suficientemente solidificadas y cristalizadas en troqueles.

Para su uso en aplicaciones que requieren una cristalinidad baja o ninguna cristalinidad, por otra parte, una relación molar de isómeros (cis/trans) preferida es del 0/100 al 90/10 % en moles, preferentemente del 0/100 al 80/20 % en moles, más preferentemente del 0/100 al 70/30 mol %. Las resinas de poliamida que pueden obtenerse mediante el uso de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano incluyendo el 10 % en moles o menos de su isómero trans, tienen una velocidad de cristalización baja, dando como resultado las resinas de poliamida sin blanqueo y con una alta transparencia incluso cuando absorben agua.

Los ejemplos de unidades que pueden constituir unidades derivadas de diamina distintas de xililendiamina (A-1) y bis(aminometil)ciclohexano (A-2) pueden incluir, pero no se limitan a, unidades derivadas de diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecimetilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decano y bis(aminometil)triclodecano; diaminas que tienen un anillo aromático tal como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina y bis(aminometil)naftaleno.

- Por otra parte, el 50 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico que constituye resinas de poliamida de la presente invención debe ser una unidad derivada de ácido sebácico (B). Si la cantidad de la unidad derivada de ácido sebácico (B) es inferior al 50 % en moles de la unidad estructural derivada de un ácido dicarboxílico, las resinas de poliamida tienen un alto contenido de humedad, una alta absorción de agua (higrometría) y una alta densidad y tienden a deteriorarse en su resistencia al envejecimiento por calor. Cantidades mayores de la unidad derivada de ácido sebácico permiten una reducción del peso. La cantidad de la unidad derivada de ácido sebácico es preferentemente del 60 al 100 % en moles, más preferentemente del 70 al 100 % en moles.
- Las unidades estructurales derivadas de ácidos dicarboxílicos distintos del ácido sebácico (B) en las resinas de poliamida incluyen preferentemente unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos a base de otros ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos de recta lineal que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, diácido undecanoico y diácido dodecanoico. Entre ellas, son unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos distintos del ácido sebácico, preferentemente, las unidades derivadas del ácido adípico, diácido undecanoico y diácido dodecanoico, si están presentes. Entre ellas, una unidad especialmente preferida derivada de un ácido dicarboxílico incluye una unidad derivada de ácido adípico. El módulo elástico, la absorción de agua y la cristalinidad adecuados pueden conseguirse incluyendo adicionalmente una unidad derivada de ácido adípico. La cantidad de la unidad derivada de ácido adípico es más preferentemente el 40 % en moles o menos, incluso más preferentemente el 30 % en moles o menos. También se prefieren resinas de poliamida que contienen adicionalmente una unidad derivada de diácido undecanoico o diácido dodecanoico, debido a que tienen una densidad relativa menor y las piezas moldeadas resultantes tienen un peso menor. La proporción de una unidad derivada de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático de cadena lineal que contiene de 4 a 20 átomos de carbono distintos del ácido sebácico es inferior al 50 % en moles, preferentemente del 40 % en moles o menos, si una unidad de este tipo está presente.
- También pueden estar contenidas unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico y puede estar contenida una pluralidad de estas unidades.
- Además de la unidad derivada de un componente de diamina y la unidad derivada de un componente de ácido dicarboxílico, también pueden estar contenidas unidades derivadas de lactamas tales como ϵ -caprolactama y lauro lactama o ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido aminocaproico y ácido aminoundecanoico, como unidades de polímero que constituyen las resinas de poliamida a condición de que los beneficios de la presente invención no se vean afectados.
- La concentración de átomos de azufre de las resinas de poliamida es de 10 a 200 ppm, preferentemente de 10 a 150 ppm, especialmente preferentemente de 20 a 100 ppm. Cuando está en los intervalos anteriores, puede reducirse no solo el aumento del IA de las resinas de poliamida durante la preparación, sino también el aumento del IA durante el moldeo por fusión de las resinas de poliamida, de manera que el IA de las piezas moldeadas resultantes pueda disminuirse.
- La cantidad de fósforo que existe inevitablemente en las resinas de poliamida en su preparación industrial como se describe más adelante es de 5 a 500 ppm, preferentemente de 5 a 300 ppm, incluso más preferentemente de 10 a 200 ppm, expresada como la concentración de átomos de fósforo. Si la concentración de átomos de fósforo es inferior a 1 ppm, las resinas de poliamida son susceptibles de amarilleo y si es superior a 500 ppm, la polimerización podría ser difícil de controlar debido a una reacción de amidación excesiva durante la síntesis de las resinas de poliamida como se describe más adelante.
- La cantidad de compuestos de sodio que existe normalmente en las resinas de poliamida en su preparación industrial como de describe más adelante es de 5 a 500 ppm, preferentemente de 5 a 300 ppm, incluso más preferentemente de 10 a 200 ppm, expresada como la concentración de átomos de sodio.
- La relación (P/Na) entre la concentración de átomos de fósforo (P) y la concentración de átomos de sodio (Na) en las resinas de poliamida es preferentemente de 0,4 a 0,9, más preferentemente de 0,4 a 0,8, incluso más preferentemente de 0,4 a 0,7. Cuando está en los intervalos anteriores, el grado de polimerización o el peso molecular pueden controlarse fácilmente debido a que la reacción de amidación durante la síntesis de las resinas de poliamida transcurre a una velocidad apropiada. Además, puede reducirse el aumento del IA cuando se moldean las resinas de poliamida.
- El peso molecular promedio en número de las resinas de poliamida es preferentemente de 8.000 a 50.000, más preferentemente de 12.000 a 45.000, incluso más preferentemente de 15.000 a 40.000, especialmente de 20.000 a 38.000. Cuando está en dichos intervalos, la fluidez es buena de manera que la moldeabilidad es buena durante la preparación de diversas piezas moldeadas. Si es superior a 50.000, el IA de las resinas de poliamida puede aumentar debido a que debe aplicarse una historia térmica excesiva durante la síntesis de las resinas de poliamida.
- Cuando está en los intervalos anteriores, la fluidez de las resinas es buena durante los procesos de moldeo de manera que puede reducirse la retención en el aparato y las piezas moldeadas resultantes pueden tener una mejor

calidad con pequeñas inclusiones tales como residuo de carbón.

El peso molecular promedio en número de una resina de poliamida se calcula mediante la siguiente ecuación (2):

$$5 \quad \text{Peso molecular promedio en número} = 2 \times 1.000.000 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]) \quad (2)$$

en la que [COOH] representa la concentración de grupos carboxilo terminales en la resina de poliamida ($\mu\text{eq/g}$) y [NH₂] representa la concentración de grupos amino terminales en la resina de poliamida ($\mu\text{eq/g}$).

10 Como se utiliza en el presente documento, la concentración de grupos amino terminales se refiere al valor calculado a partir de las valoraciones de neutralización de una solución de una resina de poliamida disuelta en una solución mixta de fenol/etanol con una solución de ácido clorhídrico acuoso diluido, y la concentración de grupos carboxilo terminales se refiere al valor calculado a partir de las valoraciones de neutralización de una solución de una resina de poliamida disuelta en alcohol bencílico con una solución acuosa de hidróxido de sodio o una solución de hidróxido de potasio/alcohol bencílico.

15 El punto de fusión de las resinas de poliamida debe controlarse preferentemente en el intervalo de 150 °C a 320 °C, más preferentemente de 160 a 310 °C, incluso más preferentemente de 170 a 300 °C, especialmente preferentemente de 180 a 295 °C, mucho más preferentemente de 180 a 290 °C. El punto de fusión está preferentemente en los intervalos anteriores debido a que la elaborabilidad tiende a mejorar.

20 La temperatura de transición vítrea de las resinas de poliamida está preferentemente en el intervalo de 50 a 130 °C. El punto de transición vítrea está preferentemente en el intervalo anterior debido a que las propiedades de barrera tienden a mejorar.

25 Como se utiliza en el presente documento, el punto de fusión y la transición vítrea de una resina de poliamida se refieren al punto de fusión y a la transición vítrea que pueden determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) mediante la fusión de una muestra calentándola una vez para eliminar la influencia de la historia térmica sobre la cristalinidad y después calentándola de nuevo. Específicamente, una muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min de 30 °C a una temperatura igual o mayor que un punto de fusión esperado y se mantiene a esa temperatura durante 2 min y después se enfría a una velocidad de 20 °C/min a 30 °C. Después, la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión, por lo que pueden determinarse el punto de fusión y el punto de transición vítrea.

30 Las resinas de poliamida tienen preferentemente una concentración de grupos amino terminales inferior a 100 $\mu\text{eq/g}$, más preferentemente de 5 a 75 $\mu\text{eq/g}$, incluso más preferentemente de 10 a 50 $\mu\text{eq/g}$ y una concentración de grupos carboxilo terminales inferior a 100 $\mu\text{eq/g}$, más preferentemente de 10 a 90 $\mu\text{eq/g}$, incluso más preferentemente de 10 a 50 $\mu\text{eq/g}$. Las que tienen una concentración de grupos amino terminales y una concentración de grupos carboxilo terminales en los intervalos anteriores tienden a mostrar una viscosidad estable durante el moldeo y una elaborabilidad mejorada.

40 Las resinas de poliamida tienen preferentemente una relación molar del componente de diamina al componente de ácido dicarboxílico hechos reaccionar (el número de moles del componente de diamina hecho reaccionar / el número de moles del componente de ácido dicarboxílico hecho reaccionar) de 0,98 a 1,1, más preferentemente de 0,985 a 1, incluso más preferentemente de 0,99 a 0,999. No se prefieren relaciones molares de reacción fuera del intervalo de 0,98 a 1,1 debido a que es menos probable que aumente el peso molecular promedio en número de las resinas de poliamida. Tampoco se prefieren relaciones molares de reacción superiores a 1,1, debido a que las resinas de poliamida tienen grupos amino terminales excesivos, invitando a una tendencia a aumentar la turbidez de las piezas moldeadas resultantes o a aumentar la posibilidad de producir materiales gelificados.

50 La relación de reacción molar (r) se determina en el presente documento mediante la siguiente ecuación:

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

en la que

- 55 a: M₁/2
 b: M₂/2
 c: 18,015
 M₁: el peso molecular del componente de diamina (g/mol)
 M₂: el peso molecular del componente de ácido dicarboxílico (g/mol)
 60 N: concentración de grupos amino terminales (eq/g)
 C: concentración de grupos carboxilo terminales (eq/g).

Las resinas de poliamida tienen preferentemente una viscosidad relativa de 1,7 a 4,7, más preferentemente 2,05 a 4,3, incluso más preferentemente de 2,45 a 3,9 como se determina a una concentración de resina de 1 g/100 cc en ácido sulfúrico al 96 % a una temperatura de 25 °C. Se prefieren dichos intervalos debido a que la moldeabilidad tiende a mejorar.

El contenido de humedad de las resinas de poliamida es preferentemente del 0,005 al 0,8 % en masa, más preferentemente del 0,01 al 0,6 % en masa, incluso más preferentemente del 0,02 al 0,5 % en masa. Si el contenido en humedad está en los intervalos anteriores, pueden prepararse composiciones de resina de poliamida que tengan una calidad estable fácilmente debido a que la pérdida de peso molecular puede reducirse cuando se preparan mediante amasado por fusión de las resinas de poliamida con componentes aditivos en su caso, por ejemplo. Cuando las resinas de poliamida se han preparado mediante polimerización en fase sólida, un contenido de humedad preferido es preferentemente del 0,005 al 0,2 % en masa, más preferentemente del 0,01 al 0,1 % en masa, incluso más preferentemente del 0,02 al 0,08 % en masa. Si están en los intervalos anteriores, las resinas de poliamida pueden moldearse de forma estable en forma de películas, tubos, frascos o similares sin aumentar o disminuir la viscosidad. Además, las piezas moldeadas resultantes también tienden a tener un buen aspecto debido a que el aspecto del producto no se altera debido a burbujas o similares durante el moldeo.

El proceso para la preparación de resinas de poliamida de la presente invención no se limita específicamente, pero puede realizarse utilizando cualesquier método y condiciones de polimerización. Por ejemplo, las resinas de poliamida pueden prepararse mediante el calentamiento de una sal de nylon que consiste en un componente de diamina (por ejemplo, m-xililendiamina, bis(aminometil)ciclohexano) y un componente de ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido sebácico) a presión en presencia de agua para polimerizarla en un estado fundido mientras se retiran el agua añadida y el agua condensada.

Las resinas de poliamida también pueden prepararse añadiendo directamente un componente de diamina (m-xililendiamina, bis(aminometil)ciclohexano, etc.) a un componente de ácido dicarboxílico (ácido sebácico, etc.) en un estado fundido y policondensándolos a presión atmosférica o alta. En este último caso, la policondensación transcurre mediante la adición continua del componente de diamina al componente de ácido dicarboxílico mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura de reacción no inferior a los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producidas para mantener el sistema de reacción en un estado líquido homogéneo.

Durante la policondensación de las resinas de poliamida, puede añadirse una pequeña cantidad de una monoamina o ácido monocarboxílico como modificador del peso molecular.

Las resinas de poliamida también pueden policondensarse por polimerización en fase sólida después de que se preparan mediante polimerización por fusión. La polimerización en fase sólida no se limita específicamente, pero puede realizarse utilizando cualesquier método y condiciones de polimerización.

El ácido sebácico (B) en el presente documento preferentemente tiene una concentración de átomos de azufre de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 150 ppm, especialmente preferentemente de 20 a 100 ppm. Cuando está en los intervalos anteriores, puede reducirse el aumento del IA durante la síntesis de las resinas de poliamida. El aumento del IA durante el moldeo por fusión de las resinas de poliamida también puede reducirse de manera que el IA de las piezas moldeadas resultantes pueda disminuirse.

Además, el ácido sebácico (B) tiene preferentemente una concentración de átomos de sodio de 1 a 500 ppm, más preferentemente de 10 a 300 ppm, especialmente preferentemente de 20 a 200 ppm. Cuando está en los intervalos anteriores, las resinas de poliamida se sintetizan con una buena reactividad y se controlan fácilmente en un intervalo de pesos moleculares apropiado y la cantidad de compuestos de metales alcalinos utilizados para controlar la velocidad de reacción de amidación que se describe más adelante puede reducirse. Además, el aumento de la viscosidad durante el moldeo por fusión de las resinas de poliamida puede reducirse de manera que la moldeabilidad mejora y puede evitarse el residuo de carbón durante el moldeo, por lo que las piezas moldeadas resultantes tienden a tener una buena calidad. Adicionalmente, las resinas de poliamida tienden a depositarse menos probablemente como resinas degradadas sobre un troquel cuando se combinan con cargas de vidrio o similares.

Dicho ácido sebácico (B) es preferentemente de origen vegetal. Las resinas de poliamida que contienen una unidad derivada de ácido sebácico (B) de origen vegetal como unidad estructural tienen un IA bajo sin añadir ningún antioxidante y las piezas moldeadas resultantes también tienen un IA bajo debido a que el ácido sebácico de origen vegetal contiene impurezas tales como compuestos de azufre y compuestos de sodio. El ácido sebácico (B) de origen vegetal se utiliza preferentemente sin purificar las impurezas excesivamente. La eliminación de la necesidad de purificación excesiva también es ventajosa en términos de coste.

La pureza del ácido sebácico (B) de origen vegetal es preferentemente del 99 al 100 % en masa, más preferentemente del 99,5 al 100 % en masa, incluso más preferentemente del 99,6 al 100 % en masa. Se prefieren estos intervalos debido a que las resinas de poliamida resultantes tienen una buena calidad y la polimerización no se ve afectada.

Por ejemplo, la cantidad de ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido 1,10-decametilendicarboxílico, contenidos en el ácido sebácico (B) es preferentemente del 0 al 1 % en masa, más preferentemente del 0 al 0,7 % en masa, incluso más preferentemente del 0 al 0,6 % en masa. Se prefieren estos intervalos debido a que las resinas de poliamida resultantes tienen una buena calidad y la polimerización no se ve afectada.

La cantidad de ácidos monocarboxílicos tales como el ácido octanoico, el ácido nonanoico y el ácido undecanoico contenidos en el ácido sebácico (B) es preferentemente del 0 al 1 % en masa, más preferentemente del 0 al 0,5 % en masa, incluso más preferentemente del 0 al 0,4 % en masa. Se prefieren estos intervalos debido a que las

resinas de poliamida resultantes tienen una buena calidad y la polimerización no se ve afectada.

El tono (APHA) del ácido sebácico (B) es preferentemente de 100 o menos, más preferentemente de 75 o menos, incluso más preferentemente de 50 o menos. Se prefieren estos intervalos debido a que las resinas de poliamida resultantes tienen un IA bajo. Como se utiliza en el presente documento, el APHA puede determinarse mediante Métodos Convencionales para el Análisis De Grasas, Aceites Y Materiales Relacionados definidos por la Sociedad de Químicos de Aceites de Japón.

Durante la preparación de las resinas de poliamida, normalmente se añaden compuestos de hipofosfito (también conocidos como compuestos de fosfinato o compuestos de fosfonito) o compuestos de fosfito (también conocidos como compuestos de fosfonato) o similares como antioxidantes (estabilizantes al calor) en la etapa de policondensación en un estado fundido o en la etapa de preparación de materiales de partida (soluciones acuosas de sales de nylon), con el fin de mejorar la estabilidad al procesamiento durante el moldeo por fusión y prevenir la decoloración de las resinas de poliamida o catalizar la reacción de amidación. Estos antioxidantes de fosfato se oxidan a sales de ácido fosforoso o sales de ácido fosfórico de manera que el oxígeno se retira de la resina de poliamida que se policondensa, evitando de este modo la degradación oxidativa de moléculas de poliamida.

La cantidad de fósforo que por tanto existe inevitablemente en las resinas de poliamida de la presente invención en su preparación industrial es de 5 a 500 ppm, preferentemente de 5 a 300 ppm, incluso más preferentemente de 10 a 200 ppm expresada como la concentración de átomos de fósforo, como se ha descrito anteriormente. Si la concentración de átomos de fósforo es inferior a 1 ppm, las resinas de poliamida son susceptibles de amarilleo y si es superior a 500 ppm, la polimerización puede ser difícil de controlar debido a una reacción de amidación excesiva durante la síntesis de las resinas de poliamida.

Los ejemplos específicos de compuestos de hipofosfito como antioxidantes incluyen el ácido hipofosforoso; sales metálicas de ácido hipofosforoso tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de litio; compuestos de hipofosfito tales como hipofosfito de etilo, ácido dimetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, ácido fenilfosfonoso y fenilfosfonito de etilo; sales metálicas de ácido fenilfosfonoso tales como fenilfosfonito de sodio, fenilfosfonito de potasio y fenilfosfonito de litio.

Los ejemplos específicos de compuestos de fosfito incluyen ácido fosforoso, ácido pirofosforoso; sales metálicas de ácido fosforoso tales como hidrógenofosfito de sodio y fosfito de sodio; compuestos de fosfito tales como fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo, ácido etilfosfónico, ácido fenilfosfónico y fenilfosfonato de dietilo; sales metálicas de ácido fenilfosfónico tales como etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio y fenilfosfonato de litio.

Entre ellos, son antioxidantes preferidos las sales metálicas de ácido hipofosforoso tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de litio, especialmente hipofosfito de sodio en vista del efecto de promover la reacción de polimerización de las resinas de poliamida y el efecto de prevenir la decoloración.

La policondensación de las resinas de poliamida puede realizarse en presencia de un compuesto que contenga fósforo, como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, si el compuesto que contiene fósforo se utiliza en exceso, la velocidad de la acción de amidación se promueve de modo que la polimerización se vuelve difícil de controlar y puede producirse residuo de carbón durante el moldeo de las resinas de poliamida.

Por tanto, con frecuencia se utiliza un compuesto de metal alcalino al mismo tiempo con el fin de controlar la velocidad de la reacción de amidación. El compuesto de metal alcalino se utiliza en una cantidad de manera que el número de moles del compuesto de metal alcalino dividido por el número de moles del compuesto que contiene fósforo esté normalmente en el intervalo de 0,5 a 1, preferentemente de 0,55 a 0,95, incluso más preferentemente de 0,6 a 0,9. Cuando la cantidad está en los intervalos anteriores, la policondensación se produce a una velocidad apropiada y pueden obtenerse resinas de poliamida que tengan un IA bajo y una excelente calidad.

Son compuestos de metales alcalinos utilizados normalmente los hidróxidos de metales alcalinos y los acetatos de metales alcalinos, preferentemente hidróxido de sodio y acetato de sodio.

La cantidad de compuestos de sodio que, por tanto, existen inevitablemente en las resinas de poliamida de la presente invención en su preparación industrial es de 5 a 500 ppm, preferentemente de 5 a 300 ppm, incluso más preferentemente de 10 a 200 ppm expresada como la concentración de átomos de sodio, como se ha descrito anteriormente. Los compuestos de sodio pueden derivar de ácido sebácico (B) o tanto de ácido sebácico (B) como de los compuestos de metales alcalinos descritos anteriormente.

La relación (P/Na) entre la concentración de átomos de fósforo (P) y la concentración de átomos de sodio (Na) en las resinas de poliamida es preferentemente de 0,4 a 0,9, más preferentemente de 0,4 a 0,8, incluso más preferentemente de 0,4 a 0,7, como se ha descrito anteriormente. Cuando está en los intervalos anteriores, el grado de polimerización o el peso molecular pueden controlarse fácilmente debido a que la reacción de amidación durante la síntesis de las resinas de poliamida transcurre a la velocidad apropiada. Adicionalmente, el aumento del IA puede reducirse cuando se moldean las resinas de poliamida.

Pueden combinarse resinas de poliamida de la presente invención con resinas distintas de las resinas de poliamida de la presente invención para formar composiciones de resina a condición de que los beneficios de la presente invención no se vean afectados. Los ejemplos específicos incluyen resinas de poliamida distintas de las resinas de

poliamida de la presente invención, resinas de poliéster, resinas de policarbonato, resinas de éter de polifenileno, resinas de poliactal, resinas de poliimida, resinas de poliuretano, resinas acrílicas, poliacrilonitrilo, ionómeros, copolímeros de acetato de etileno-vinilo, resinas de flúor, copolímeros de alcohol vinílico tales como etileno-alcohol vinílico y resinas biodegradables, y pueden utilizarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

5 Adicionalmente, pueden combinarse resinas de poliamida de la presente invención con diversos aditivos en su caso para formar composiciones de resina a condición de que el objetivo de la presente invención no se vea afectado. Específicamente, pueden añadirse, por ejemplo, estabilizantes orgánicos, tales como estabilizantes de fósforo, estabilizantes fenólicos impedidos, estabilizantes de amina impedidos, estabilizantes de azufre orgánico, estabilizantes de oxanilida y estabilizantes de aminas aromáticas secundarias; estabilizantes inorgánicos tales como compuestos de cobre y haluros; cargas inorgánicas tales como cargas de vidrio (fibras de vidrio, fibras de vidrio molidas (fibras molidas), vidrio en lentejuelas y perlas de vidrio), cargas de silicato de calcio (wollastonita, etc.), mica, talco, caolín, filamentos finos de titanato de potasio, fibras de nitruro de boro y carbono; agentes de nucleación de cristal tales como talco y nitruro de boro; materiales de mejora de la resistencia a la hidrólisis tales como compuestos de carbodiimida; agentes conductores; lubricantes; plastificantes; agentes de liberación; pigmentos; colorantes; agentes dispersantes; agentes antiestáticos; absorbentes de UV; mejoradores de la resistencia al choque; retardantes de la llama; y otros aditivos conocidos.

20 Las resinas de poliamida de la presente invención pueden conformarse en artículos moldeados en diversas formas mediante procesos de moldeo conocidos previamente. Los ejemplos de procesos de moldeo incluyen, por ejemplo, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, el moldeo por extrusión, el moldeo por compresión, el moldeo por vacío, el moldeo por presión, el moldeo por soplado directo, el moldeo rotacional, el moldeo por inyección de sándwich y el moldeo de dos colores.

25 Pueden aplicarse a las resinas de poliamida de la presente invención procesos de moldeo conocidos tales como el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, el moldeo por extrusión, el moldeo por compresión, el moldeo por soplado y estiramiento y el moldeo por vacío. Pueden moldearse como plásticos de ingeniería no solo en bloques moldeados sino también en otras formas tales como películas, láminas, mangueras, recipientes huecos, fibras y tubos de manera que puedan utilizarse adecuadamente para recursos industriales, materiales industriales, productos domésticos, etc.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustran adicionalmente la presente invención, pero no debe interpretarse que la presente invención se limite a estos ejemplos.

Los análisis para la evaluación en la presente invención se realizaron mediante los siguientes métodos.

40 (1) Concentración de átomos de azufre (expresada en ppm) Se comprimió ácido sebácico o una resina de poliamida en comprimidos a través de una prensa y se sometieron a análisis por fluorescencia de rayos X (FRX). El analizador de FRX utilizado fue el espectrómetro de fluorescencia de rayos X ZSX Primus disponible de Rigaku Corporation equipado con un tubo de Rh (4 kW). Se utilizó una película de PP como película para la ventana del analizador y se realizaron mediciones de exploración EZ en una atmósfera de vacío. Las zonas irradiadas tienen 30 mm de ϕ .

45 (2) Concentración de átomos de sodio y concentración de átomos de fósforo (expresadas en ppm) La concentración de átomos de sodio y la concentración de átomos de fósforo contenidas en ácidos sebácicos y resinas de poliamida se analizaron mediante el uso de un espectrómetro de absorción atómica (disponible de SHIMADZU Corporation con la marca AA-6650) y un espectrómetro de emisión de PAI (disponible de SHIMADZU Corporation con la marca ICPE-9000) después de que el ácido sebácico o las resinas de poliamida se degradaran mediante microondas en ácido nítrico.

50 (3) Contenido de ácido 1,10-decimetilendicarboxílico (abreviado como "DMDC") (expresado en % en masa) El DMDC en ácido sebácico se analizó cualitativamente/cuantitativamente mediante CG/EM después de la derivatización (para ésteres de metilo). Un procedimiento específico es como se indica a continuación:

- 55 (a) Pesar 8 mg de ácido sebácico en un Reacti-vial de 1 ml.
 (b) Añadir 0,5 ml de una solución de complejo de trifluoruro de boro-metanol en metanol (para el Ensayo de CG: del 14 % al 15 % disponible de Wako Pure Chemical Industries) y poner un tapón al vial.
 (c) Calentar el vial en un baño de bloque controlado a 100 °C durante 1 hora y después permitir que se enfríe a temperatura ambiente.
 (d) Transferir la solución de reacción a un Reacti-vial de 5 ml y añadir 1 ml de cloroformo (para la espectroscopia de absorción atómica disponible de JUNSEI Chemical Co.) y 2 ml de agua pura.
 60 (e) Agitar el vial durante 5 minutos, después dejar reposar durante 30 minutos.
 (f) Recoger las capas orgánicas (capas inferiores) mediante una jeringa y repetir las etapas (d) y (e).
 (g) Recoger las capas orgánicas (capas inferiores) mediante una jeringa y someterlas a análisis por CG/EM.
 65 (h) Analizar cualitativamente los componentes de los espectros de EM y calcular el contenido de DMDC (% en masa) de las áreas de los picos del CIT.

Las condiciones para el análisis por CG/EM son como se indican a continuación:

Equipo de CG: 6890N de Agilent
 Equipo de EM: MDS inerte 5975 de Agilent
 5 Columna: CP-Sil 8CB para aminas, 30 m × 0,25 mm φ × 0,25 μm
 Gas vehículo: helio 1 ml/min
 Temperatura del horno: mantener a 80 °C durante 5 minutos, después subir a 10 °C/min a 300 °C y mantener a 300 °C durante 13 min.
 10 División de inyección (50:1), temperatura de entrada 300 °C, 1 μl temperatura de interfaz 300 °C
 Temperatura de la fuente de iones 250 °C
 Temperatura del polo Q 150 °C
 Intervalo de masas (m/z) de 40 a 800
 Energía de ionización EI 70 eV

15 (4) Punto de fusión (Pf) y punto de transición vítrea (Tv) de resinas de poliamida
 El punto de fusión (Pf) se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) utilizando DSC-60 disponible de SHIMADZU CORPORATION) a partir de la temperatura en la parte superior del pico endotérmico cuando se fundió una muestra de resina de poliamida por calentamiento de 30 °C a una temperatura igual o superior a un punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min. La muestra fundida se enfrió sobre hielo seco y después se calentó a una temperatura igual o superior al punto de fusión a una velocidad de 10 °C/min para determinar el punto de transición vítrea (Tv).

20 (5) Concentración de grupos amino terminales ([NH₂])
 En 30 ml de una solución mixta de fenol/etanol (4:1) se disolvieron 0,3 g de cada una de las resinas de poliamida obtenidas mediante los métodos que se describen a continuación con agitación a 20 a 30 °C y esta solución se valoró con ácido clorhídrico 0,01 N para determinar la concentración.

25 (6) Concentración de grupos carboxilo terminales ([COOH])
 En 30 ml de alcohol bencílico se disolvieron 0,1 g de cada una de las resinas de poliamida obtenidas mediante los métodos que se describen a continuación a 200 °C y se añadieron 0,1 ml de una solución de rojo de fenol en el intervalo de 160 °C a 165 °C. Esta solución se valoró con una solución de valoración de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/l expresado como contenido en KOH) para determinar la concentración.
 30 (La relación de la concentración de grupos amino terminales a la concentración de grupos carboxilo terminales ([NH₂]/[COOH]))
 La relación se calculó a partir de la concentración de grupos amino terminales y la concentración de grupos carboxilo terminales determinadas mediante los métodos descritos anteriormente.

35 (7) Peso molecular promedio en número
 El peso molecular promedio en número se calculó mediante la ecuación a continuación a partir de los valores de la concentración de grupos amino terminales [NH₂](μeq/g) y de la concentración de grupos carboxilo terminales [COOH](μeq/g) determinados mediante las valoraciones de neutralización descritas anteriormente.

40
$$\text{Peso molecular promedio en número} = 2 \times 1.000.000 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]).$$

(8) Relación molar de reacción

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

45
$$r = (1 - cN - b(C-N)) / (1 - cC + a(C-N))$$

en la que

50 a: M₁/2
 b: M₂/2
 c: 18,015
 M₁: el peso molecular del componente de diamina (g/mol)
 M₂: el peso molecular del componente de ácido dicarboxílico (g/mol)
 N: concentración de grupos amino terminales (eq/g)
 55 C: concentración de grupos carboxilo terminales (eq/g).

(Preparación de ácidos sebácicos)

60 De acuerdo con el método que se describe en "*Journal of Oleo Science* 7, 133 (1958)", se prepararon los ácidos sebácicos (SA1)-(SA4), que tenían el contenido de azufre, el contenido de sodio y el contenido de DMDC que se describen en la Tabla 1, mediante fusión alcalina de ácido ricinoleico en aceite de sésamo extraído de sésamo de diversos orígenes. Las concentraciones de átomos de azufre, las concentraciones de átomos de sodio y el contenido de DMDC (% en masa) de los ácidos sebácicos (SA1)-(SA4) se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplos comparativos 1-8]**(Ejemplo comparativo 1)**

- 5 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 12.135 g (60 mol) de ácido sebácico (SA1) y se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de gas nitrógeno.
- 10 A esto se le añadieron gota a gota 8.172 g (60 moles) de m-xililendiamina (MXDA) con agitación y el interior del sistema se calentó de forma continua mientras el agua condensada generada se retiró fuera del sistema. Después de la finalización de la adición gota a gota de m-xililendiamina, la reacción de polimerización por fusión continuó durante 40 min a una temperatura interna de 260 °C.
- 15 Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 22 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 190 °C y un punto de transición vítrea de 60 °C.

20 Las características de este ácido sebácico y resultados de la evaluación de la resina de poliamida se describen en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 2)

- 25 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo Comparativo 1**, excepto por que se introdujeron 9,3149 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (150 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 4,8301 g de acetato de sodio en el vaso de reacción además del ácido sebácico (SA1). La relación molar de acetato de sodio/monohidrato de hipofosfito de sodio es 0,67. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 190 °C y un punto de transición vítrea de 60 °C.

30 (Ejemplo comparativo 3 y Ejemplo comparativo 4)

- 35 Se sintetizaron resinas de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 2**, respectivamente, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA2 que tenía las características que se describen en la Tabla 1. Los resultados de la evaluación de estas resinas de poliamida se describen en la Tabla 1. Las resinas de poliamida resultantes tenían puntos de fusión de 190 °C y 190 °C, respectivamente y puntos de transición vítrea de 60 °C y 60 °C, respectivamente.

(Ejemplo comparativo 5)

- 40 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 1**, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA3 que tenía las características que se describen en la Tabla 1 y por que se utilizaron 3,1050 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (50 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 1,6100 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 190 °C y un punto de transición vítrea de 60 °C.

45

(Ejemplo comparativo 6)

- 50 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 1**, excepto por que se reemplazó la m-xililendiamina (MXDA) se reemplazó por una mezcla de diaminas 6:4 de m-xililendiamina (MXDA) y p-xililendiamina (PXDA) y por que se utilizaron 12,4198 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (200 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 6,4402 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 221 °C y un punto de transición vítrea de 64 °C.

55 (Ejemplo comparativo 7)

- 60 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un dispositivo de goteo y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 8950 g (44 mol) de ácido sebácico (SA1), 13,7401 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (300 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 10,6340 g de acetato de sodio pesados con precisión. La relación molar entre el hipofosfito de sodio y el acetato de sodio es de 1,0. El interior del vaso de reacción se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se presurizó con nitrógeno a 0,3 MPa y se calentó a 160 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido sebácico. Después, se añadieron 6026 g (44 mol) de p-xililendiamina (PXDA) gota a gota con agitación durante 170 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó de forma continua a 281 °C. Durante la etapa de adición gota a gota, la presión se controló a 0,5 MPa y el agua generada se retiró fuera del sistema a través del condensador parcial y del condensador total. La temperatura en el condensador parcial se
- 65

controló en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de p-xilendiamina, la presión se redujo a una velocidad de 0,4 MPa/h a la presión atmosférica durante 60 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó a 299 °C. Después, la presión se redujo a una velocidad de 0,002 MPa/min a 0,08 MPa durante 20 min. Después, la reacción continuó a 0,08 MPa hasta que el par motor del agitador alcanzó un valor predeterminado. El período de reacción a 0,08 MPa fue de 10 min. Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 13 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 288 °C y un punto de transición vítrea de 75 °C.

10 **(Ejemplo comparativo 8)**

Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 1**, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA4 que tenía las características que se describen en la Tabla 1. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 190 °C y un punto de transición vítrea de 60 °C.

Los resultados de la evaluación de las resinas de poliamida obtenidas anteriormente se describen en la Tabla 1. El valor del IA, el módulo de flexión de elasticidad y las propiedades de barrera a los gases se evaluaron como se indica a continuación.

(i) Valor de IA

Las resinas de poliamida obtenidas se utilizaron en la máquina de moldeo por inyección 100T disponible de FANUC CORPORATION en condiciones de una temperatura de cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 30 °C y una temperatura de troquel de 80 °C para preparar una placa que tenía un espesor de 3 mm, que se analizó de acuerdo con JIS K-7105 utilizando el espectrofotómetro modelo SE2000 disponible de NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD. en modo de reflectancia.

(ii) Módulo de flexión de elasticidad (expresado en GPa) Las resinas de poliamida obtenidas se utilizaron en la máquina de moldeo por inyección 100T disponible de FANUC CORPORATION en condiciones de una temperatura de cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 30 °C y una temperatura de troquel de 80 °C para preparar una muestra de ensayo que tenía un espesor de 3 mm. El espécimen obtenido se cristalizó a 150 °C durante 1 h y el módulo de flexión de elasticidad (GPa) se determinó de acuerdo con JIS K7171 utilizando un Strogaph disponible de Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd. a una temperatura de 23 °C y una humedad de 50 % de HR.

(iii) Propiedades de barrera a los gases (expresada en cc.mm/m².día.atm)

Las resinas de poliamida obtenidas se alimentaron a una extrusora de un solo tornillo que tenía un diámetro de cilindro de 30 mm y equipada con un troquel plano (PTM-30 disponible de PLABOR Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.). Un material de tipo película se extruyó a través del troquel plano en condiciones de una temperatura de cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 30 °C y una velocidad de rotación del tornillo de 30 rpm y se solidificó en un rodillo enfriado para proporcionar una película que tenía un espesor de 100 µm.

La película resultante se utilizó para determinar la tasa de transmisión de oxígeno (cc.mm/m².día.atm) de la película de acuerdo con JIS K7126 en una atmósfera de 23 °C, una HR del 75 % utilizando un OX-TRAN 2/21 disponible de Modern Controls, Inc. Valores menores muestran mejores propiedades de barrera a los gases.

[Tabla 1]

	Ejemplos comparativos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Diamina	MXDA	MXDA	MXDA	MXDA	MXDA	MXDA/ PXDA	PXDA	MXDA
Ácido sebácico	SA1	SA1	SA2	SA2	SA3	SA1	SA1	SA4
Contenido de S (ppm)	30	30	4	4	100	30	30	0
Contenido de Na (ppm)	54	54	1	1	120	54	54	0
DMDC (% en masa)	0,49	0,49	0,18	0,18	0,54	0,49	0,49	0
Resina de poliamida								
Contenido de P (ppm)	0	150	0	150	50	200	300	0
contenido de S (ppm)	14	14	2	2	50	15	15	0
Contenido de Na (ppm)	41	214	0	188	122	274	473	0
Peso molecular promedio en número	13500	16000	14000	16800	17000	20000	18800	14500
Punto de fusión (°C)	190	190	190	190	190	211	288	190
Temperatura de transición vítrea (°C)	60	60	60	60	60	64	75	60
Índice de amarilleo (IA)	1,7	-1,0	3,0	0,6	-3,0	-2,0	-3,0	10
Módulo de flexión de elasticidad (MPa)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	2,9	3,1
Propiedades de barrera a los gases (cc.mm/m ² .día.atm)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	0,8

[Ejemplos 1-4, Ejemplos comparativos 9-13]

(Preparación de ácidos sebácico)

5 De acuerdo con el método que se describe en "*Journal of Oleo Science* 7, 133 (1958)", se prepararon los ácidos sebácicos (SA11)-(SA13), que tenían el contenido de azufre, el contenido de sodio y el contenido de DMDC que se describen en la Tabla 2, mediante fusión alcalina de ácido ricinoleico en aceite de sésamo extraído de sésamo de diversos orígenes.

10 El ácido sebácico de calidad TA disponible de Itoh Oil Chemicals Co., Ltd. se utilizó como ácido sebácico derivado de aceite de sésamo (SA14). Además, se preparó ácido sebácico derivado de un componente de aceite sintético (ácido adípico) (SA15) de acuerdo con el método que se describe en el documento JPB S57-60327.

15 Las concentraciones de átomos de azufre, las concentraciones de átomos de sodio y el contenido de DMDC de los ácidos sebácicos (SA11)-(SA15) se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo comparativo 9)

20 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 12.135 g (60,00 mol) de ácido sebácico (SA11) y se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema con una pequeña cantidad de una corriente de gas nitrógeno.

25 A esto se le añadieron gota a gota 8.413,8 g (60,00 mol) de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces "14BAC"; relación molar cis/trans: 20/80) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. con agitación y el interior del sistema se calentó de forma continua mientras el agua condensada generada se retiró fuera del sistema. Después de la finalización de la adición gota a gota de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, la reacción de polimerización por fusión continuó durante 40 min a una temperatura interna de 300 °C.

30 Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 22 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 288 °C y un punto de transición vítrea de 89 °C.

35 (Ejemplo 1)

40 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto por que se introdujeron 9,439 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (150 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 4,895 g de acetato de sodio en el vaso de reacción además del ácido sebácico (SA11). La relación molar de acetato de sodio/monohidrato de hipofosfito de sodio es 0,67. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 28 °C y un punto de transición vítrea de 89 °C.

(Ejemplo comparativo 10 y Ejemplo comparativo 11)

45 Se sintetizaron resinas de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 9 en cuanto al Ejemplo comparativo 10** y de la misma manera que en el **Ejemplo 1 en cuanto al Ejemplo comparativo 11**, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA12 que tenía las características que se describen en la Tabla 2 y por que la relación molar cis/trans del 1,4-bis(aminometil)ciclohexano cambió. Los resultados de la evaluación de estas resinas de poliamida se describen en la Tabla 2. Las resinas de poliamida resultantes tenían puntos de fusión de 296 °C y 261 °C, respectivamente, y puntos de transición vítrea de 91 °C y 90 °C, respectivamente.

(Ejemplo 2)

55 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 9, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA13 que tenía las características que se describen en la Tabla 2 y por que se utilizaron 3,1463 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (50 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 1,6351 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 288 °C y un punto de transición vítrea de 89 °C.

60 (Ejemplo 3)

65 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 9**, excepto por que el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano se reemplazó por una mezcla de diamina 95:5 de isómeros cis y trans, y por que se utilizaron 12,5853 g de monohidratado de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (200 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 6,526 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 207 °C y un punto de transición vítrea de 87 °C.

(Ejemplo 4)

Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un dispositivo de goteo y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 8950 g (44,25 mol) de ácido sebácico (SA11), 13,9232 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (300 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 10,7757 g de acetato de sodio pesados con precisión. La relación molar entre el hipofosfito de sodio y el acetato de sodio es de 1,0. El interior del vaso de reacción se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se presurizó con nitrógeno a 0,3 MPa y se calentó a 160 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido sebácico. Después, se añadieron 6174,5 g (44,03 mol) de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano gota a gota con agitación durante 170 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó de forma continua a 291 °C. Durante la etapa de adición gota a gota, la presión se controló a 0,5 MPa y el agua generada se retiró fuera del sistema a través del condensador parcial y del condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controló en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, la presión se redujo a una velocidad de 0,4 MPa/h a la presión atmosférica durante 60 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó a 300 °C. Después, la presión se redujo a una velocidad de 0,002 MPa/min a 0,08 MPa durante 20 min. Después, la reacción continuó a 0,08 MPa hasta que el par motor del agitador alcanzó un valor predeterminado. El período de reacción a 0,08 MPa fue de 10 min. Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 13 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 288 °C y un punto de transición vítrea de 89 °C.

(Ejemplos comparativos 12-13)

Se sintetizaron resinas de poliamida de la misma manera que en el **Ejemplo comparativo 9**, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA14 y SA15 que tenían las características que se describen en la Tabla 2. Las resinas de poliamida resultantes tenían ambas un punto de fusión de 288 °C y un punto de transición vítrea de 89 °C.

Los resultados de la evaluación de las resinas de poliamida obtenidas anteriormente se describen en la Tabla 2. El valor del IA, el módulo de flexión de elasticidad y la retención de la resistencia a la tracción se evaluaron como se indica a continuación.

(i) Valor de IA

Las resinas de poliamida obtenidas se secaron al vacío a 150 °C durante 5 horas y después se procesaron en la máquina de moldeo por inyección 100T disponible de FANUC CORPORATION en condiciones de una temperatura de cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 25 °C y una temperatura de troquel de 30 °C para preparar una placa que tenía un espesor de 3 mm, que se analizó de acuerdo con JIS K-7105 utilizando el espectrofotómetro modelo SE2000 disponible de NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD. en modo de reflectancia.

(ii) Módulo de flexión de elasticidad (expresado en GPa) Las resinas de poliamida obtenidas se secaron al vacío a 150 °C durante 5 horas y después se procesaron en la máquina de moldeo por inyección 100T disponible de FANUC CORPORATION en condiciones de una temperatura de cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 25 °C y una temperatura de troquel de 30 °C para preparar una muestra de ensayo que tenía un espesor de 3 mm. La muestra de ensayo obtenida se cristalizó a 150 °C durante 1 h y el módulo de flexión de elasticidad (GPa) se determinó de acuerdo con JIS K7171 utilizando un Strogaph disponible de Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd. a una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 % de HR.

(iii) Ensayo de resistencia al envejecimiento por calor (retención de la resistencia a la tracción)

Las resinas de poliamida obtenidas se secaron al vacío a 150 °C durante 5 horas y después se procesaron en la máquina de moldeo por inyección "SE50" disponible de Sumitomo Heavy Industries, Ltd. en condiciones de una temperatura del cilindro controlada en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 25 °C y una temperatura de troquel de 30 °C para preparar una muestra de ensayo (muestra de ensayo ISO que tenía un espesor de 4 mm). La muestra de ensayo resultante se almacenó en la atmósfera a 150 °C y se determinó su resistencia a la tracción (MPa) de acuerdo con JIS K7113. La resistencia a la tracción después del almacenamiento a 150 °C durante 24 horas se dividió por la resistencia a la tracción después del almacenamiento a 150 °C durante 1 hora para determinar la retención de la resistencia a la tracción (%).

[Tabla 2]

	Ejemplos										Ejemplos comparativos		
	Comparativo 9	1	Comparativo 10	14BAC	Comparativo 11	2	3	4	12	13	14BAC	14BAC	14BAC
Diamina	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC	14BAC
Relación molar cis/trans	20/80	20/80	0/100	40/60	20/80	20/80	95/5	20/80	20/80	20/80	20/80	20/80	20/80
Acido sebácico	SA11	SA11	SA12	SA12	SA12	SA13	SA11	SA11	SA11	SA11	SA14	SA15	SA15
Contenido de S (ppm)	30	30	4	4	4	100	30	30	30	0	0	0	0
Contenido de Na (ppm)	54	54	1	1	1	120	54	54	54	0	0	0	0
DMDC (% en masa)	0,49	0,49	0,18	0,18	0,18	0,54	0,49	0,49	0,49	0	0	0	0
Resina de poliamicida													
Contenido de P (ppm)	0	150	0	150	150	50	200	300	300	0	0	0	0
contenido de S (ppm)	14	14	2	2	2	50	15	15	15	0	0	0	0
Contenido de Na (ppm)	41	214	0	188	188	122	274	473	473	0	0	0	0
[NH] ₂ (µeq/g)	50	51	45	48	48	49	46	40	53	42	42	42	42
[COOH] (µeq/g)	60	60	50	57	57	52	63	45	58	56	56	56	56
Peso molecular promedio en número	18782	18868	21053	19048	19048	19802	18349	18018	23529	20408	20408	20408	20408
Punto de fusión (°C)	288	288	296	261	261	288	207	288	288	288	288	288	288
Temperatura de transición vítrea (°C)	89	89	91	90	90	89	87	89	89	89	89	89	89
Relación molar de reacción (r)	0,9985	0,9994	0,9992	0,9986	0,9986	0,9995	0,9974	0,9992	0,9992	0,9979	0,9992	0,9979	0,9979
Índice de amarilleo (IA)	1,8	-1,1	3,1	0,7	0,7	-3,3	-2,2	-3	11	13	11	13	13
Módulo de flexión de elasticidad (GPa)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	2,9	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Retención de la resistencia a la tracción (%)	83	88	78	86	86	90	94	96	74	73	74	73	73

[Ejemplos 5-8, Ejemplos comparativos 14-18]

(Ejemplo comparativo 14)

- 5 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 12.135 g (60,00 mol) de ácido sebácico (SA11) y se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de gas nitrógeno.
- 10 A esto se le añadieron gota a gota 8.413,8 g (60,00 mol) de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (BAC; relación molar cis/trans: 74/26) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. con agitación y el interior del sistema se calentó de forma continua mientras que el agua condensada generada se retiraba fuera del sistema. Después de la finalización de la adición gota a gota de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, la reacción de polimerización por fusión continuó durante 40 min a una temperatura interna de 240 °C. Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 22 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 189 °C y un punto de transición vítrea de 84,5 °C.

(Ejemplo 5)

- 20 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto por que se introdujeron 9,439 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (150 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en el resina de poliamida) y 4,8945 g de acetato de sodio en el vaso de reacción además del ácido sebácico (SA11). La relación molar de acetato de sodio/monohidrato de hipofosfito de sodio es de 0,67. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 189 °C y un punto de transición vítrea de 84,5 °C.

(Ejemplo comparativo 15 y Ejemplo comparativo 16)

- 30 Se sintetizaron resinas de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 14 en cuanto al Ejemplo comparativo 15 y de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 14 en cuanto al Ejemplo comparativo 16, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA12 que tenía las características que se describen en la Tabla 3 y por que la relación molar de cis/trans de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano cambió. Los resultados de la evaluación de estas resinas de poliamida se describen en la Tabla 3. Las resinas de poliamida resultantes tenían puntos de fusión de 204 °C y 204 °C, respectivamente, y puntos de transición vítrea de 86 °C y 86 °C, respectivamente.

(Ejemplo 6)

- 40 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 14, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA13 que tenía las características que se describen en la Tabla 3 y por que se utilizaron 3,1463 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (50 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 1,6351 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 189 °C y un punto de transición vítrea de 84,5 °C.

(Ejemplo 7)

- 45 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 14, excepto por que el 1,3-bis(aminometil)ciclohexano se reemplazó por una mezcla de diamina 96:4 de isómeros cis y trans y por que se utilizaron 12,5853 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (200 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 6,526 g de acetato de sodio. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 209 °C y un punto de transición vítrea de 88 °C.

(Ejemplo 8)

- 55 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un dispositivo de goteo y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 8950 g (44,25 mol) de ácido sebácico (SA11), 13,9232 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (300 ppm en masa expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 10,7757 g de acetato de sodio pesados con precisión. La relación molar entre el hipofosfito de sodio y el acetato de sodio es de 1,0. El interior del vaso de reacción se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se presurizó con nitrógeno a 0,3 MPa y se calentó a 160 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido sebácico. Después, se añadieron 6174,5 g (44,03 mol) de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano gota a gota con agitación durante 170 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó de forma continua a 235 °C. Durante la etapa de adición gota a gota, la presión se controló a 0,5 MPa y el agua generada se retiró fuera del sistema a través del condensador parcial y del condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controló en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, la presión se redujo a una velocidad de 0,4 MPa/h a la presión atmosférica durante 60 min. Mientras tanto, la temperatura interna se elevó a 240 °C. Después, la presión se redujo a una

ES 2 620 755 T3

5 velocidad de 0,002 MPa/min a 0,08 MPa durante 20 min. Después, la reacción continuó a 0,08 MPa hasta que el par motor del agitador alcanzó un valor predeterminado. El período de reacción a 0,08 MPa fue de 1,0 min. Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 13 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 189 °C y un punto de transición vítrea de 84,5 °C.

(Ejemplos comparativos 17 y 18)

10 Se sintetizaron resinas de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 14, excepto por que el ácido sebácico se reemplazó por SA14 y SA15 que tenían las características que se describen en la Tabla 3. Las resinas de poliamida resultantes tenían ambas un punto de fusión de 189 °C y un punto de transición vítrea de 84,5 °C.

15 Los valores de IA, los módulos de flexión de elasticidad y las retenciones de la resistencia a la tracción de las resinas de poliamida obtenidas anteriormente se evaluaron de la misma manera que en los Ejemplos 1-4. Los resultados de la evaluación se describen en la Tabla 3.

[Tabla 3]

	Ejemplos								Ejemplos comparativos		
	Compar. 14	5	Compar. 15	16	6	7	8	17	18		
Diamina	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC	13BAC		
Relación molar cis/trans	74/26	74/26	90/10	90/10	74/26	96/4	74/26	74/26	74/26		
Acido sebáico	SA11	SA11	SA12	SA12	SA13	SA11	SA11	SA14	SA15		
Contenido de S (ppm)	30	30	4	4	100	30	30	0	0		
Contenido de Na (ppm)	54	54	1	1	120	54	54	0	0		
DMDC (% en masa)	0,49	0,49	0,18	0,18	0,54	0,49	0,49	0	0		
Resina de poliamida											
Contenido de P (ppm)	0	1,50	0	150	50	200	300	0	0		
contenido de S (ppm)	14	14	2	2	50	15	15	0	0		
Contenido de Na (ppm)	41	214	0	188	122	274	473	0	0		
[NH] ₂ (µeq/g)	49	50	46	49	47	46	39	52	43		
[CCOH] (µeq/g)	59	60	51	56	52	62	44	58	55		
Peso molecular promedio en número	18182	18868	21053	19048	19802	18349	23529	18018	20408		
Punto de fusión (°C)	189	189	204	204	189	209	189	189	189		
Temperatura de transición vítrea (°C)	84,5	84,5	86	86	84,5	88	84,5	84,5	84,5		
Relación molar de reacción (r)	0,9985	0,9994	0,9992	0,9989	0,9992	0,9975	0,9992	0,9991	0,9982		
Índice de amarilleo (IA)	1,7	-1,0	3,0	0,6	-3,0	-2,0	-3,0	10	11		
Módulo de flexión de elasticidad (GPa)	3,0	3,0	3,1	3,1	3,0	3,2	3,0	3,0	3,0		
Retención de la resistencia a la tracción (%)	82	88	79	85	90	93	95	75	75		

[Ejemplos comparativos 19-20]

(Ejemplo comparativo 19)

- 5 Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno así como un troquel de hebras, se cargó con 12.135 g (60,00 mol) de ácido sebácico (SA11) y se purgó minuciosamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de gas nitrógeno.
- 10 A esto se le añadieron gota a gota 8.413,8 g (60,00 mol) de una mezcla de BAC compuesta de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (BAC; relación molar cis/trans: 70/30) y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (BAC; relación molar cis/trans: 15/85) (relación de la mezcla 1,3-BAC/1,4-BAC: 70/30) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. con agitación y el interior del sistema se calentó de forma continua mientras que el agua condensada generada se retiraba fuera del sistema. Después de la finalización de la adición gota a gota del bis(aminometil)ciclohexano mixto, la reacción de polimerización por fusión continuó durante 40 min a una temperatura interna de 240 °C.

Después, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para proporcionar aproximadamente 22 kg de una resina de poliamida. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 191 °C y un punto de transición vítrea de 71 °C. El análisis por CDB no mostró ningún pico de cristalización tras el descenso de temperatura, lo que confirma que la poliamida es casi amorfa.

(Ejemplo comparativo 20)

- 25 Se sintetizó una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 19, excepto por que se utilizó una mezcla de BAC compuesta de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (BAC; relación molar cis/trans: 70/30) y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (BAC; relación molar cis/trans: 15/85) (relación de la mezcla 1,3-BAC/1,4-BAC: 30/70) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. y por que la temperatura interna después de la finalización de la adición gota a gota era de 270 °C. La resina de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 255 °C y un punto de transición vítrea de 92 °C.

Los valores de IA, los módulos de flexión de elasticidad y las retenciones de la resistencia a la tracción de las resinas de poliamida obtenidas anteriormente se evaluaron de la misma manera que en los Ejemplos 8-14. Los resultados de la evaluación se describen en la Tabla 4.

35

[Tabla 4]

	Ejemplos comparativos	
	19	20
Diamina	13BAC/14BAC	13BAC/14BAC
Relación molar 13/14	70/30	30/70
Ácido sebácico	SA11	SA11
Contenido de S (ppm)	30	30
Contenido de Na (ppm)	54	54
DMDC (% en masa)	0,49	0,49
Resina de poliamida		
Contenido de P (ppm)	0	0
contenido de S (ppm)	14	14
Contenido de Na (ppm)	41	41
[NH] ₂ (µeq/g)	48	49
[CCOH] (µeq/g)	58	55
Peso molecular promedio en número	18868	19231
Punto de fusión (°C)	191	255
Temperatura de transición vítrea (°C)	71	92
Relación molar de reacción (r)	0,9985	0,9991
Índice de amarilleo (IA)	2,0	1,8
Módulo de flexión de elasticidad (GPa)	3,0	3,0
Retención de la resistencia a la tracción (%)	83	85

Aplicabilidad industrial

- 40 Las resinas de poliamida de la presente invención tienen un tono de color y un módulo elástico excelentes así como propiedades de barrera a los gases excelentes y una baja absorción de agua de manera que pueden utilizarse ampliamente para diversas aplicaciones y pueden utilizarse adecuadamente para una amplia diversidad de piezas moldeadas incluyendo diversas películas, planchas, películas laminadas, planchas laminadas, tubos, mangueras,

tuberías, diversos recipientes tales como recipientes huecos y frascos, diversas piezas y similares y, por tanto, encontrarán una aplicación industrial muy amplia.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliamida que comprende una unidad estructural de diamina y una unidad estructural de ácido dicarboxílico, en la que el 70 % en moles o más de la unidad estructural de diamina deriva de bis(aminometil)ciclohexano (A-2) y el 50 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico deriva de ácido sebácico (B); y que tiene una concentración de átomos de azufre de 10 a 200 ppm en masa, una concentración de átomos de sodio de 5 a 500 ppm en masa y una concentración de átomos de fósforo de 5 a 500 ppm en masa, en donde los métodos utilizados para medir las concentraciones de átomos de azufre, átomos de sodio y átomos de fósforo son como se indican a continuación:

(1) concentración de átomos de azufre (expresada en ppm): una resina de poliamida se comprime en comprimidos mediante una prensa y se somete a un análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X equipado con un tubo de Rh, en donde se utiliza una película de PP como película de la ventana del analizador y se realizan mediciones de exploración EZ en una atmósfera de vacío y las zonas irradiadas tienen 30 mm de Ø;

(2) Concentración de átomos de sodio y concentración de átomos de fósforo (expresadas en ppm): la concentración de átomos de sodio contenida en las resinas de poliamida se somete a ensayo mediante el uso de un espectrómetro de absorción atómica y la concentración de átomos de fósforo se somete a ensayo mediante el uso de un espectrómetro de emisión de PAI, ambas después de que la resina de poliamida se degradase mediante microondas en ácido nítrico.

2. La resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el bis(aminometil)ciclohexano (A-2) es 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano o una mezcla de los mismos.

3. La resina de poliamida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la cantidad de la unidad derivada de ácido sebácico es del 70 al 100 % en moles.

4. La resina de poliamida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 50.000, en la que el método utilizado para determinar el peso molecular promedio en número es como se indica a continuación:

el peso molecular promedio en número de una resina de poliamida se calcula mediante la ecuación (2):

$$\text{Peso molecular promedio en número} = 2 \times 1.000.000 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2]) \quad (2)$$

en la que [COOH] representa la concentración de grupos carboxilo terminales en la resina de poliamida ($\mu\text{eq/g}$) y [NH₂] representa la concentración de grupos amino terminales en la resina de poliamida ($\mu\text{eq/g}$); la concentración de grupos amino terminales se refiere al valor calculado a partir de la valoración de neutralización de una solución de una resina de poliamida disuelta en una solución mixta de fenol/etanol con una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico, y la concentración de grupos carboxilo terminales se refiere al valor calculado a partir de la valoración de neutralización de una solución de una resina de poliamida disuelta en alcohol bencílico con una solución acuosa de hidróxido de sodio o una solución de hidróxido de potasio/alcohol bencílico.

5. Un artículo moldeado que puede obtenerse mediante el moldeo de la resina de poliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.