

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 147**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/26** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08L 77/06** (2006.01)

**C08K 7/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2012 PCT/JP2012/062814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12169334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2012 E 12797078 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2586813**

54 Título: **Resina de poliamida reactiva y composiciones de resina de poliamida**

30 Prioridad:

**10.06.2011 JP 2011129969**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2017**

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;  
AYUBA SHINICHI;  
MATSUMOTO NOBUHIKO y  
OTSUKA KOSUKE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 624 147 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 reactiva y composiciones de resina de poliamida

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a resinas de poliamida y composiciones de resina de poliamida reactivas, específicamente resinas de poliamida reactivas que tienen un bajo índice de amarillez (IA) y un aumento reducido en el IA después del calentamiento. También se refiere a resinas de poliamida reactivas altamente reactivas con elastómeros y las composiciones de resina de poliamida que contienen una resina de poliamida y un elastómero de ese tipo.

### Antecedentes en la técnica

15 Las resinas de poliamida se utilizan ampliamente como plásticos de ingeniería que tienen una excelente resistencia mecánica tal como resistencia al impacto y resistencia a la fricción/abrasión, así como una excelente resistencia térmica y resistencia al aceite en los campos de piezas de automóviles, piezas de equipos electrónicos/eléctricos, piezas de equipos de ofimática, piezas maquinaria, materiales de construcción/partes de una carcasa y similares, y recientemente han encontrado aplicaciones cada vez más amplias.

20 Se conocen muchas clases de resinas de poliamida incluyendo, por ejemplo, poliamida 6 y poliamida 66, entre las que la adipamida de m-xilileno (en lo sucesivo denominado a veces "MXD6") derivada de m-xililendiamina y ácido adípico se posiciona como una muy 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, baja absorción de agua y excelente resistencia a los aceites, así como una baja relación de contracción durante el moldeo y provoca poca contracción o deformación, lo que significa que también es adecuada para el moldeo de precisión. Por lo tanto, MXD6 recientemente se ha utilizado más ampliamente como material de moldeo, especialmente material de moldeo por extrusión en varios campos, incluyendo piezas de equipos electrónicos/eléctricos, piezas de vehículos, tales como automóviles, piezas generales de maquinaria, piezas de maquinaria de precisión, artículos de ocio/deporte, ingeniería civil y materiales de construcción.

También se necesitan materiales de resina de poliamida más ligeros y más fuerte y una resina de xilileno poliamida conocida más ligera que MXD6 incluye una resina de xilileno sebacamida poliamida derivada de xililendiamina y ácido sebácico (en lo sucesivo denominado a veces "XD10") (véase el documento de patente 1), que ha sido muy esperado como material para diversas piezas, debido a su excelente resistencia química y resistencia al impacto, especialmente en los últimos años.

40 Por otro lado, se han propuesto diversos métodos para el mezclado en fundido de MXD6 con otras resinas de poliamida que tienen alta flexibilidad, tales como poliamida 6 y poliamida 66, para satisfacer las cada vez mayores necesidades comerciales de los últimos años en aplicaciones que requieren alta resistencia al impacto o flexibilidad (por ejemplo, véase documentos de patente 2 y 3). Sin embargo, la viscosidad en estado fundido puede aumentar por encima de la media aritmética cuando una resina de poliamida que contiene un grupo m-xilileno se mezcla en estado fundido con otra resina de poliamida. Como medio para evitar este fenómeno, se ha propuesto una resina de poliamida que tiene una relación de grupo terminal de grupos carboxilo en exceso sobre los grupos amida para evitar el progreso de amidación en estado fundido (documento de patente 4). Especialmente con el fin de prevenir la gelificación de MXD6, se han propuesto resinas de poliamida que tienen una baja concentración de grupo amino. Con el fin de mejorar la flexibilidad de MXD6, también se ha propuesto una poliamida que tiene una diferencia específica entre la concentración de grupos carboxilo y la concentración de grupos amino por copolimerización de  $\epsilon$ -caprolactama (documento de patente 5), pero era insuficiente en cuanto a las propiedades físicas para su uso en el moldeo por inyección.

55 La incorporación de un elastómero en MXD6 o XD10 con el fin de aumentar el alargamiento puede ser un medio prometedor para proporcionar alta resistencia al impacto o flexibilidad. Sin embargo, la simple incorporación de un elastómero en XD10 desventajosamente tiende a provocar una dispersión insuficiente de XD10 y el elastómero, que puede resultar en una disminución en la rigidez intrínseca o en la resistencia al impacto.

Por lo tanto, ha habido gran demanda para el desarrollo de resinas de poliamida XD10 capaces de conseguir una alta resistencia al impacto y alta flexibilidad por simple adición de un elastómero.

Además, se requiere que las resinas de poliamida tengan un bajo IA. Especialmente, se debe reducir el aumento en el IA después de calentamiento.

### 60 Referencias

#### Documentos de patentes

65 Documento de patente 1: JPA S63-137956;  
Documento de patente 2: JPA 2000-211665;

Documento de patente 3: JPA 2003-11307;  
 Documento de patente 4: JPA 2007-31475;  
 Documento de patente 5: JPA 2011-89007.

5 El documento EP-A-2 327 738 describe un método para producir poliamida por policondensación directa de un componente de diamina y un componente del ácido dicarboxílico, que comprende: añadir un componente de diamina que comprende el 70 % en moles o más de p-xililendiamina a un componente del ácido dicarboxílico que comprende el 70 % en moles o más del ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal que se mantiene en estado fundido por calentamiento hasta su punto de fusión o superior mientras se mantiene la mezcla de reacción en estado fundido  
 10 bajo presión; y reduciendo la presión del sistema de reacción a presión atmosférica durante 50 min o más a una velocidad de caída de presión de 1,0 MPa/h o menos después de la adición del componente de diamina.

El documento EP-A-2 327 737 describe una resina de poliamida que comprende unidades constitutivas derivadas del componente de diamina y unidades constitutivas derivadas del componente ácido dicarboxílico, en las que el  
 15 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas del componente de diamina proceden de p-xililendiamina, el 70 % en moles o más de las unidades constitutivas derivadas del componente del ácido dicarboxílico proceden de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, un peso molecular promedio en número (Mn) de 10.000 a 50.000 y un grado de dispersión expresado por Mw/Mn = peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número que satisface la siguiente fórmula (1):  
 20

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

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

## 25 **Sumario de la invención**

### **Problemas a resolver por la invención**

Un objetivo de la presente invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar XD10 que tiene un bajo IA y capaz de reducir el aumento en el IA después del calentamiento. Otro objeto es proporcionar XD10 capaz de conseguir una alta resistencia al impacto y flexibilidad añadiendo de un elastómero al tiempo que conserva excelentes propiedades intrínsecas a XD10.  
 30

### **Medios para resolver los problemas**

35 Como resultado de estudios cuidadosos para lograr los objetivos anteriores, hemos logrado la presente invención sobre la base de la constatación de que las resinas de poliamida XD10 reactivas que tienen una concentración de grupo funcional reactivo tan alto como 100 o más y que contiene exceso de grupos amino, como se muestra por una relación molar de diamina reaccionada a ácido dicarboxílico reaccionado (el número de moles de diamina reaccionada/el número de moles del ácido dicarboxílico reaccionado) de 1,0 o más presentan un bajo IA y un aumento reducido en el IA incluso después del calentamiento. También se encontró que se puede conferir una resistencia al impacto y flexibilidad excelentes a tales resinas de poliamida XD10 reactivas por elastómeros. En un aspecto, la presente invención se refiere a una resina de poliamida reactiva como se define en las reivindicaciones 1 a 5.  
 40

45 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida que comprende de 0,5 a 100 partes en masa de un elastómero por 100 partes en masa de una resina de poliamida reactiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

50 En una realización de la composición de resina de poliamida anterior, el elastómero se selecciona entre elastómeros de poliolefina, elastómeros de dieno, elastómeros de poliestireno, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano y elastómeros de silicona o una forma funcionalizada del mismo.

### **Ventajas de la invención**

55 La presente invención hace posible proporcionar resinas de poliamida que tienen un bajo IA y capaces de reducir el aumento en el IA después del calentamiento. Las resinas de poliamida de la presente invención también tienen alta reactividad con elastómeros de modo que su resistencia al impacto y flexibilidad se pueden mejorar de manera muy eficaz por elastómeros. Además, los artículos moldeados obtenidos usando composiciones de resina que comprende una resina de poliamida de la presente invención y un elastómero son excelentes en su resistencia al  
 60 impacto y flexibilidad, así como resistencia térmica, fuerza y varias propiedades mecánicas de modo que puedan ser utilizados convenientemente como piezas moldeadas por inyección, películas, hojas, tubos, mangueras, hilos, y fibras en diversas aplicaciones, incluyendo películas, hojas, películas laminadas, hojas laminadas, tubos, mangueras, tuberías, diversos recipientes tales como recipientes huecos y botellas, varias partes/miembros,  
 65 recursos industriales, materiales industriales y artículos domésticos. Las resinas de poliamida de la presente

invención se pueden usar como piezas en las que están moldeadas por inyección o laminadas sobre metales o coextruidos sobre placas metálicas o recubiertos de tubos metálicos.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

5

[1. Sumario de la invención]

Las resinas de poliamida de la presente invención son resinas de poliamida reactivas obtenidas por policondensación de una diamina (A) que contiene el 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y un ácido dicarboxílico (B) que contiene el 50 % en moles o más de una unidad estructural del ácido dicarboxílico derivada del ácido sebácico, caracterizado por que tienen una concentración de grupo funcional reactivo de 100  $\mu\text{eq/g}$  o más y una relación molar de diamina reaccionada a ácido dicarboxílico reaccionado (el número de moles de diamina reaccionada/el número de moles del ácido dicarboxílico reaccionado) de 1,0 o más.

15

La presente invención se explicará ahora en detalle a continuación.

[2. Resinas de poliamida]

Las resinas de poliamida de la presente invención son resinas de poliamida reactivas obtenidas por policondensación de una diamina (A) que contiene el 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina (unidad estructural derivada de diamina) derivada de xililendiamina y un ácido dicarboxílico (B) que contiene el 50 % en moles o más de una unidad estructural del ácido dicarboxílico (unidad estructural derivada del ácido dicarboxílico) derivado del ácido sebácico.

25

La unidad de diamina que forma parte de las resinas de poliamida de la presente invención debe contener el 70 % en moles o más, preferentemente el 80 % en moles o más, más preferentemente el 90 % en moles o más de una unidad de xililendiamina. Las resinas de poliamida pueden presentar un módulo elástico excelente por que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de xililendiamina en la unidad de diamina.

30

Las xililendiaminas utilizadas preferentemente incluyen

m-xililendiamina, p-xililendiamina y mezclas de las mismas. El punto de fusión y el punto de transición vítrea, la resistencia térmica y la velocidad de cristalización de las resinas de poliamida se puede mejorar combinando m-xililendiamina con p-xililendiamina como componentes de diamina.

35

Con el fin de mejorar la velocidad de cristalización de las resinas de poliamida, la p-xililendiamina en la unidad estructural de diamina preferentemente es el 20 % en moles o más, más preferentemente el 30 % en moles o más, incluso más preferentemente el 40 % en moles o más, en especial preferentemente el 60 % o más.

40

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

45

Por otra parte, el 50 % en moles o más de la unidad estructural del ácido dicarboxílico que forma parte de las resinas de poliamida de la presente invención debe ser un derivado del ácido sebácico. Si la unidad estructural derivada del ácido sebácico es inferior al 50 % en moles de la unidad estructural del ácido dicarboxílico, las resinas de poliamida tienen un alto contenido de humedad y una alta absorción de agua (higroscopia). También tienen una alta densidad de manera que las piezas moldeadas resultantes tienen pesos altos. Se puede reducir la disminución en el módulo elástico debido a la absorción de agua por las resinas de poliamida mediante la inclusión del 50 % en moles o más de una unidad estructural derivada del ácido sebácico. Proporciones más altas de la unidad estructural derivada del ácido sebácico permiten la reducción del peso. La unidad estructural derivada del ácido sebácico en la unidad estructural del ácido dicarboxílico preferentemente es del 75 al 100 % en moles, más preferentemente del 90 al 100 % en moles.

55

60

Dicho ácido sebácico preferentemente procede de una planta. Las resinas de poliamida que contienen ácido sebácico derivado de una planta como unidad estructural que resiste el amarilleamiento sin añadir ningún antioxidante y los cuerpos moldeados resultantes también tienen un bajo IA porque el ácido sebácico derivado de plantas contiene impurezas tales como compuestos de azufre y compuestos de sodio. El ácido sebácico derivado de plantas se usa preferentemente sin purificar excesivamente las impurezas. La eliminación de la necesidad de purificación excesiva también es ventajosa en términos de costes.

65

El ácido sebácico en el presente documento preferentemente tiene una concentración de átomo de azufre de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 150 ppm, en especial preferentemente de 20 a 100 ppm. Cuando está en los intervalos anteriores, se puede reducir el aumento del IA durante la síntesis de las resinas de poliamida. El aumento del IA durante el moldeo en estado fundido de las resinas de poliamida también se puede reducir de manera que se puede disminuir el IA de los cuerpos moldeados resultantes.

Además, el ácido sebácico preferentemente tiene una concentración de átomos de sodio de 1 a 500 ppm, más preferentemente de 10 a 300 ppm, en especial 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 peso molecular apropiado. Por otra parte, el aumento de la viscosidad durante el moldeo en estado fundido de las resinas de poliamida se puede reducir de modo que la moldeabilidad mejora y se puede evitar la carbonización durante el moldeo, por lo que las piezas moldeadas resultantes tienden a tener buena calidad. Además, las resinas de poliamida suelen depositarse con menos probabilidad como resinas degradadas sobre una matriz cuando se componen con cargas de vidrio.

La pureza del ácido sebácico derivado de plantas preferentemente es del 99 al 100 % en masa, más preferentemente del 99,5 al 100 % en masa, aún más preferentemente del 99,6 al 100 % en masa. Se prefieren estos intervalos, porque las resinas de poliamida resultantes tienen buena calidad y la polimerización no se ve afectada.

Por ejemplo, la cantidad de ácidos dicarboxílicos tales como el ácido 1,10-decаметилendicarboxílico contenido en el ácido sebácico preferentemente es del 0 al 1 % en masa, más preferentemente del 0 al 0,7 % en masa, aún más preferentemente del 0 al 0,6 % en masa. Se prefieren estos intervalos, porque las resinas de poliamida resultantes tienen buena calidad y la polimerización no se ve afectada. La cantidad de ácidos monocarboxílicos tales como ácido octanoico, ácido nonanoico y ácido undecanoico contenida en el ácido sebácico preferentemente es del 0 al 1 % en masa, más preferentemente del 0 al 0,5 % en masa, aún más preferentemente del 0 al 0,4 % en masa. Se prefieren estos intervalos, porque las resinas de poliamida resultantes tienen buena calidad y la polimerización no se ve afectada.

El matiz (APHA) del ácido sebácico preferentemente es de 100 o menos, más preferentemente de 75 o menos, incluso más preferentemente de 50 o menos. Se prefieren estos intervalos, porque las resinas de poliamida resultantes tienen un bajo IA. Tal como se usa en este documento, APHA se puede determinar por métodos convencionales para el análisis de grasas, aceites y materiales relacionados definidos por la Sociedad Química de Aceites de Japón.

Los componentes del ácido dicarboxílico distintos del ácido sebácico que se pueden utilizar para la preparación de las resinas de poliamida preferentemente incluyen componentes del ácido dicarboxílico sobre la base de otros ácidos  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifáticos de cadena lineal con 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico.

Entre ellos, el ácido adípico, diácido undecanoico, y diácido dodecanoico se usan preferentemente como componentes de ácidos dicarboxílicos distintos del ácido sebácico, si están presentes, y se prefiere especialmente el ácido adípico. El módulo elástico, la absorción de agua y la cristalinidad se pueden controlar fácilmente mediante la inclusión adicional del ácido adípico. La cantidad de ácido adípico más preferentemente es del 40 % en moles o menos, incluso más preferentemente del 30 % en moles o menos.

También se prefieren las resinas de poliamida que contienen, además, diácido dodecanoico o diácido undecanoico debido a que tienen un menor peso específico y los cuerpos moldeados resultantes tienen menor peso. La relación de ácidos  $\alpha,\omega$ -dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que contienen 4-20 átomos de carbono distintos del ácido sebácico es inferior al 50 % en moles, preferentemente al 40 % en moles o menos, si se utilizan.

También se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, y se pueden usar en combinación.

Además de los componentes de diamina y componentes de ácidos dicarboxílicos, también se pueden utilizar lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama y lauro lactama o ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido aminocaproico y ácido aminoundecanoico como componentes a copolimerizar para completar las resinas de poliamida en la medida en que los beneficios de la presente invención no se vean afectados.

Las resinas de poliamida más preferidas son resinas de poli (m-xilileno sebacamida), resinas de poli (p-xilileno sebacamida) y resinas de poli (m-xilileno/p-xilileno sebacamida) mixtas obtenidas por policondensación de una mezcla de xililendiamina de m-xililendiamina y p-xililendiamina con ácido sebácico. Estas resinas de poliamida tienden a tener una moldeabilidad especialmente buena.

Las resinas de poliamida de la presente invención deben tener una concentración de grupos funcionales reactivos de 100  $\mu\text{eq/g}$  o más y una relación molar de reacción de 1,001 o más y 1,03 o menos. La concentración del grupo funcional reactivo se refiere a la concentración ( $\mu\text{eq/g}$ ) de grupos reactivos situados en los extremos y sobre la cadena principal o cadenas laterales de una resina de poliamida, y los grupos reactivos normalmente son grupos

amino y carboxilo. Teóricamente, la concentración del grupo funcional reactivo terminal puede ser sustancialmente igual a la concentración del grupo funcional reactivo total de un polímero cuando los grupos funcionales reactivos están situados solamente en los extremos del polímero dependiendo de la estructura de los monómeros de partida y en la presente invención se prefiere dicha realización. La presencia de grupos funcionales reactivos a altas concentraciones de 100 µeq/g o más da lugar a mejoras notables en la resistencia al impacto y la flexibilidad porque la dispersabilidad se mejora como resultado de mejoras en la reactividad con elastómeros, especialmente con grupos funcionales unidos a los elastómeros tales como grupos carboxilo o grupos anhídrido. Además, también se mejora la adhesión a las superficies metálicas. De este modo, las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente también se pueden emplear para aplicaciones en las que un moldeado de resina de poliamida está complejado con un metal. Para mejorar la adhesión entre un metal y una poliamida, es preferible aumentar la reactividad de la superficie metálica mediante una técnica conocida tal como un tratamiento corona o formar pequeñas irregularidades en la superficie antes de poner en contacto la poliamida en estado fundido con la superficie metálica. La concentración del grupo funcional reactivo preferentemente es de 130 µeq/g o más, más preferentemente de 140 µeq/g o más, incluso más preferentemente de 150 µeq/g o más, especialmente de 160 µeq/g o más. El límite superior preferentemente es de 250 µeq/g o menos, más preferentemente de 230 µeq/g o menos, aún más preferentemente de 210 µeq/g o menos, especialmente de 200 µeq/g o menos. Específicamente, en la presente invención, la concentración total de grupos amino terminales y grupos carboxilo terminales en una resina de poliamida preferentemente está dentro de los intervalos anteriores de la concentración del grupo funcional reactivo.

Las resinas de poliamida de la presente invención deben tener una relación molar de reacción, es decir, una relación molar de diamina reaccionada a ácido dicarboxílico reaccionado (el número de moles de diamina reaccionada/el número de moles del ácido dicarboxílico reaccionado) de 1,001 o más y 1,03 o menos. Relaciones molares de 1,0 o más proporcionan resinas de poliamida ricas en grupos amino y concentraciones elevadas de grupos funcionales reactivos como se ha descrito anteriormente permiten mejoras en la resistencia al impacto y la flexibilidad. Además, las relaciones molares de reacción en los intervalos anteriores ayudan a reducir eficazmente un aumento en el IA incluso si las resinas de poliamida de la presente invención se calientan.

La relación molar de la reacción (r) es de 1,001 o más, preferentemente de 1,003 o más, especialmente de 1,005 o más, siendo el límite superior de 1,03 o menos, preferentemente de 1,02 o menos, en especial preferentemente de 1,015 o menos. Cuando se encuentra en los intervalos anteriores, se pueden obtener resinas de poliamida de buena calidad porque tienen buena reactividad durante la polimerización y es menos probable que se deterioren durante la polimerización.

La relación molar de la reacción (r) en el presente documento está determinada por la siguiente ecuación como se describe en el Journal of Industrial Chemistry, vol. 74, n.º 7 (1971), pp 162-167:

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

en la que:

- a:  $M_1/2$
- b:  $M_2/2$
- c: 18,015 (el peso molecular del agua (g/mol))
- $M_1$ : peso molecular de la diamina (g/mol)
- $M_2$ : peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)
- N: concentración de grupos amino (eq/g)
- C: concentración de grupos carboxilo (eq/g).

Se debe entender que cuando una resina de poliamida se sintetiza a partir de monómeros de un componente de diamina y un componente del ácido carboxílico que tiene diferentes pesos moleculares,  $M_1$  y  $M_2$  se calculan en función de las proporciones (relaciones molares) de los monómeros de partida. También debe entenderse que si el recipiente de síntesis es un sistema completamente cerrado, la relación molar de monómeros cargados es igual a la relación molar de reacción, pero la relación molar de entrada no siempre es igual a la relación molar de reacción debido a que el sintetizador real puede no ser un sistema completamente cerrado. Además, la relación molar de entrada no siempre es igual a la relación molar de reacción porque los monómeros cargados pueden no reaccionar completamente. Por lo tanto, la relación molar de reacción se refiere a la relación molar de monómeros reaccionados en realidad determinados a partir de las concentraciones de grupos terminales de una resina de poliamida terminada. N preferentemente es la concentración de grupos amino terminales, y C preferentemente es la concentración de grupos carboxilo terminales.

Las resinas de poliamida de la presente invención tienen una concentración de grupos amino (preferentemente una concentración de grupos amino terminales,  $[NH_2]$ ) de 50 µeq/g o más, más preferentemente de 70 µeq/g o más, incluso más preferentemente de 90 µeq/g o más, en especial preferentemente de 100 µeq/g o más. El límite superior preferentemente es de 200 µeq/g o menos, más preferentemente de 160 µeq/g o menos, incluso más preferentemente de 150 µeq/g o menos, en especial preferentemente de 130 µeq/g o menos. Según la presente invención, la relación molar de reacción se controla como se ha descrito anteriormente y la concentración de grupos

amino (preferentemente concentración de grupos amino terminales) se controla a 50 µeq/g o más, con lo que un aumento en el IA se puede reducir de manera más eficaz, incluso si las resinas de poliamida de la presente invención se calientan. Hasta ahora se ha pensado que el exceso de grupos amino en resinas de poliamida ayuda a promover la gelificación y aumentar el IA mientras permanece fundido, lo que resulta en una pobre resistencia

5 térmica. Sin embargo, sorprendentemente se ha comprobado que se puede reducir el aumento del IA durante el calentamiento en las resinas de poliamida de la presente invención que contienen un exceso de grupos amino. La razón de esto no ha sido suficientemente verificada, pero se supone que se impide la producción de las materias colorantes o que las materias colorantes producidas reaccionan con grupos terminales para prevenir el amarilleamiento debido a que el 50 % en moles o más de la unidad estructural del ácido dicarboxílico se deriva del

10 ácido sebácico o debido a que algunos grupos terminales interactúan. Las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente se pueden emplear para aplicaciones incluso en las que se utilizan en un entorno caliente, tal como aplicaciones para, por ejemplo, reflectores de LED, que requieren una mejor resistencia al envejecimiento por calor y un menor aumento en el IA durante el calentamiento. Los intervalos anteriores también se prefieren en términos de adhesión a superficies metálicas.

15 Además, la concentración de grupos carboxilo (preferentemente concentración de grupos carboxilo terminales, [COOH]) preferentemente es inferior a 100 µeq/g, más preferentemente de 10 a 80 µeq/g, aún más preferentemente de 20 a 70 µeq/g, o de 30 a 60 µeq/g.

20 La concentración de grupos amino se puede determinar disolviendo 0,5 g de una resina de poliamida en 30 ml de una solución mixta de fenol/metanol (4:1) con agitación a 20 a 30 °C y valorando la solución con ácido clorhídrico 0,01 N. Del mismo modo, la concentración de grupos carboxilo se puede calcular como sigue: 0,1 g de una resina de poliamida se disuelve en 30 ml de alcohol bencílico a 200 °C y se añade 0,1 ml de una solución de rojo de fenol en el intervalo de 160 °C a 165 °C. Esta solución se valora con una solución de valoración de 0,132 g de KOH en 200 ml

25 de alcohol bencílico (0,01 mol/l expresado como contenido de KOH) hasta que se alcanza el punto final en el que el color vira completamente de amarillo a rojo.

La concentración de grupos funcionales reactivos de las resinas de poliamida se puede controlar seleccionando apropiadamente las condiciones de reacción tales como la relación molar de entrada del ácido dicarboxílico y la

30 diamina de partida, el período de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad a la que se añade la xililendiamina gota a gota, la presión en el recipiente, el momento de comenzar la despresurización, la estructura de los condensadores parciales y totales, el tipo de cargas y la temperatura de mantenimiento.

La relación molar de reacción (r) de las resinas de poliamida también se puede controlar seleccionando apropiadamente las condiciones de reacción tales como la relación molar de entrada del ácido dicarboxílico y la

35 diamina de partida, el período de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad a la que se añade la xililendiamina gota a gota, la presión en el recipiente, el momento de comenzar la despresurización, la estructura de los condensadores parciales y totales, el tipo de cargas y la temperatura de mantenimiento.

Cuando las resinas de poliamida se preparan por el denominado proceso salino, específicamente se puede

40 conseguir una relación molar de reacción de 1,0 o más seleccionando una relación de diamina de partida/componentes del ácido dicarboxílico de partida en este intervalo y permitiendo que la reacción proceda suficientemente, por ejemplo. En el caso de un proceso que implica la adición continua gota a gota de una diamina con un ácido dicarboxílico fundido, puede lograrse no solo la selección de una relación de carga en este intervalo, sino también la adición gota a gota de la diamina en exceso del valor objetivo, mientras se controla la cantidad de

45 diamina a someter a reflujo durante la adición gota a gota de la diamina y la retirada de la diamina añadida fuera del sistema de reacción. Específicamente, la diamina en exceso del valor objetivo se puede retirar fuera del sistema controlando la temperatura en la columna de reflujo en un intervalo óptimo o controlando apropiadamente las formas y cantidades de relleno en la columna de relleno, tales como los denominados anillos de Raschig, anillos de Lessing y anillos de sillas de montar. Como alternativa, la diamina sin reaccionar en exceso del valor objetivo también se puede retirar fuera del sistema acortando el periodo de reacción después de la adición gota a gota de la diamina.

50 Además, la diamina sin reaccionar en exceso del valor objetivo también se puede retirar fuera del sistema según sea apropiado controlando la velocidad a la que se añade la diamina gota a gota. Estos métodos permiten controlar la relación molar de reacción en un intervalo predeterminado, incluso si la relación de carga está fuera de un intervalo deseado.

55 Las resinas de poliamida se preparan usando cualquiera de los procesos y condiciones de polimerización conocidos previamente sin limitación. Durante la policondensación de las resinas de poliamida, se puede añadir una pequeña cantidad de una monoamina o ácido monocarboxílico como modificador del peso molecular. Por ejemplo, las resinas de poliamida se preparan calentando una sal compuesta de un componente de diamina que contiene xililendiamina y un componente del ácido dicarboxílico que contiene ácido sebácico bajo presión en presencia de agua para

60 polimerizarlo en estado fundido mientras se separa el agua añadida y el agua condensada. Las resinas de poliamida también se pueden preparar añadiendo directamente xililendiamina con un ácido dicarboxílico en el estado fundido para policondensarlas a presión atmosférica. En este último caso, la policondensación se produce por adición continua de la diamina al ácido dicarboxílico mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura de

65 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.

Las resinas de poliamida también se pueden polimerizar en fase sólida después de que se preparen por polimerización en estado fundido. Se pueden preparar mediante cualquiera de los procesos de polimerización en fase sólida y condiciones de polimerización conocidos anteriormente sin limitación.

5 Durante la preparación de las resinas de poliamida, los 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 se añaden normalmente como antioxidantes (estabilizantes térmicos) en la etapa de policondensación en estado fundido o la etapa de preparación de materiales de partida (soluciones acuosas de sales de nailon) con el fin de controlar adecuadamente la velocidad de reacción de la reacción de amidación, mejorar la  
10 estabilidad de procesamiento durante el moldeo en estado fundido y prevenir la decoloración de las resinas de poliamida. Estos antioxidantes de fosfato se oxidan en sales del ácido fosforoso o sales del ácido fosfórico por lo que el oxígeno se elimina de las resinas de poliamida que se policondensan, con lo cual se impide que las moléculas de poliamida sufran degradación oxidativa.

15 Por lo tanto, la cantidad de fósforo que existe inevitablemente en las resinas de poliamida de la presente invención en su preparación industrial preferentemente es de 1 a 500 ppm, más preferentemente de 5 a 300 ppm, incluso más preferentemente de 10 a 200 ppm expresada como concentración de átomos de fósforo. Si la concentración de átomos de fósforo es inferior a 1 ppm, las resinas de poliamida son susceptibles al amarilleamiento, y si supera 500 ppm, puede ser difícil controlar la polimerización debido a la reacción de amidación excesiva durante la síntesis de las resinas de poliamida.

20 Ejemplos específicos de compuestos de hipofosfito como antioxidantes incluyen el ácido hipofosforoso; sales metálicas del ácido hipofosforoso 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 del ácido fenilfosfonoso tales como fenilfosfonito de sodio, fenilfosfonito de potasio y fenilfosfonito de litio.

25 Los ejemplos específicos de compuestos de fosfito incluyen ácido fosforoso, ácido pirofosforoso; sales metálicas del ácido fosforoso tales como hidrogenofosfito 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 del ácido fenilfosfónico tales como etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio y fenilfosfonato de litio. Entre ellos, los antioxidantes preferidos son sales metálicas del ácido hipofosforoso 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.

35 Las resinas de poliamida de la presente invención tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de 6000 a 20.000. Si el peso molecular promedio en número (Mn) está fuera del intervalo de 6000 a 20.000, la reactividad con elastómeros tiende a deteriorarse. El peso molecular promedio en número (Mn) más preferentemente es de 8000 a 17.000, aún más preferentemente de 9000 a 15.000, especialmente 10.000 a 14.000, específicamente de 11.000 a 13.000. Cuando está en dichos intervalos, la reactividad, la dispersabilidad y la moldeabilidad mejoran.

40 El peso molecular promedio en número (Mn) en el presente documento se calcula a partir de la concentración de los grupos amino terminales  $[NH_2]$  ( $\mu\text{eq/g}$ ) y la concentración de grupos carboxilo terminales  $[COOH]$  ( $\mu\text{eq/g}$ ) de una resina de poliamida por la ecuación a continuación:

$$\text{Peso molecular promedio en número} = 2.000.000 / ([COOH] + [NH_2]).$$

45 Las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente tienen una distribución de peso molecular (Mw/Mn, peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) de 1,8 a 3,1. La distribución del peso molecular más preferentemente es de 1,9 a 3,0, aún más preferentemente de 2,0 a 2,9. Las distribuciones de peso molecular en dichos intervalos ayudan a proporcionar piezas moldeadas con excelentes propiedades mecánicas.

50 La distribución del peso molecular de las resinas de poliamida se puede controlar, por ejemplo, seleccionando apropiadamente los tipos y cantidades de iniciadores y catalizadores usados durante la polimerización y las condiciones de la reacción de polimerización, tales como la temperatura de reacción, la presión, y el tiempo. Como alternativa, también se puede controlar mezclando múltiples clases de resinas de poliamida XD10 que tienen  
55 diferentes pesos moleculares promedio obtenidos bajo diferentes condiciones de polimerización o precipitando fraccionadamente una resina de poliamida polimerizada.

60 La distribución de peso molecular Mw/Mn se puede determinar por análisis de GPC, específicamente como valor relativo equivalente al peso molecular de poli (metacrilato de metilo) que se utiliza como patrón empleando el instrumento "HLC-8320GPC" disponible en Tosoh Corporation y dos columnas "TSK gel de Super HM-H" disponibles en Tosoh Corporation eluyendo con 10 mmol/l de trifluoroacetato de sodio en hexafluoroisopropanol (HFIP) en condiciones de concentración de resina del 0,02 % en masa, una temperatura de la columna de 40 °C, una velocidad de flujo de 0,3 ml/min y la detección con un detector de índice de refracción (IR). Se genera una curva de calibración a partir de mediciones de seis patrones de PMMA disueltos en HFIP.

65



Por otra parte, las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente tienen una viscosidad en estado fundido de entre 50 y 1200 Pa · s según se determina en condiciones de temperatura de ensayo controladas en el punto de fusión de cada resina de poliamida más 30 °C, una velocidad de cizallamiento de 122 s<sup>-1</sup>, y un contenido de humedad de la resina de poliamida del 0,06 % en masa o menos. Controlando la viscosidad en estado fundido en ese intervalo, la moldeabilidad mejora.

La viscosidad en estado fundido más preferentemente está en el intervalo de 60 a 700 Pa · s, incluso más preferentemente de 70 a 500 Pa · s.

La viscosidad en estado fundido de las resinas de poliamida se puede controlar, por ejemplo, seleccionando apropiadamente la relación de carga del componente de partida ácido dicarboxílico y el componente de partida diamina, el catalizador de polimerización, el modificador del peso molecular, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización.

Las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente tienen un punto de fusión de 150 a 310°C, más preferentemente 180 a 300 °C. Las resinas de poliamida de la presente invención preferentemente también tienen dos o más puntos de fusión. Se prefieren las resinas de poliamida que tienen dos o más puntos de fusión debido a que la resistencia térmica y las moldeabilidad tienden a mejorar. Además, el punto de transición vítrea de las resinas de poliamida preferentemente es de 50 a 100 °C, más preferentemente de 55 a 100°C, en especial preferentemente de 60 a 100 °C. Cuando está en los intervalos anteriores, la resistencia térmica tiende a mejorar.

El punto de fusión se refiere a la temperatura en la parte superior del pico endotérmico durante el calentamiento observado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para las resinas de poliamida que tienen dos o más puntos de fusión, las mediciones se realizan mediante la adopción de la temperatura en la parte superior de un pico endotérmico en la parte superior de temperatura superior como punto de fusión. El punto de transición vítrea se refiere al punto de transición vítrea determinado por fusión de una muestra calentándola una vez para eliminar la influencia de la historia térmica de sobre la cristalinidad y a continuación calentándola de nuevo. El punto de fusión se puede determinar a partir de la temperatura en la parte superior del pico endotérmico observado mediante el uso de, por ejemplo, DSC-60 disponible en Shimadzu Corporation cuando una muestra de aproximadamente 5 mg se funde por calentamiento desde temperatura ambiente a una temperatura igual o superior a un punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min bajo una corriente de nitrógeno de 30 ml/min. A continuación, la resina de poliamida fundida se enfría rápidamente con hielo seco y se calienta de nuevo a una temperatura igual o superior al punto de fusión a una velocidad de 10 °C/min, con lo que se puede determinar el punto de transición vítrea.

Las resinas de poliamida de la presente invención se pueden combinar con resinas de poliamida distintas de las resinas de poliamida a base de xililendiamina. Las otras resinas de poliamida incluyen poliamida 66, poliamida 6, poliamida 46, poliamida 6/66, poliamida 10, poliamida 612, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66/6T compuesta de hexametildiamina, ácido adípico y ácido tereftálico, y poliamida 6I/6T compuesta de hexametildiamina, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Por otra parte, también se pueden mezclar una o más de resinas tales como resinas de poliéster, resinas de poliolefina, resinas de sulfuro de polifenileno, resinas de policarbonato, resinas de éter de polifenileno, resinas de éter de polifenileno modificadas, y resinas de poliestireno en la medida en que el objeto y las ventajas de la presente invención no se vean afectados.

Las resinas de poliamida de la presente invención también se combinan preferentemente con resinas de éter de polifenileno o resinas de éter de polifenileno modificado, y las resinas de éter de polifenileno pueden ser cualquiera de homopolímeros, copolímeros o polímeros de injerto. Ejemplos de resinas de éter de polifenileno incluyen específicamente éter de poli (2,6-dimetil-1,4-fenileno), éter de poli (2,6-dietil-1,4-fenileno), éter de poli (2,6-dipropil-1,4 fenileno), éter de poli (2-metil-6-etil-1,4-fenileno), y éter de poli (2-metil-6-propil-1,4-fenileno), entre los que son especialmente preferidos el éter poli (2, 6-dimetil-1,4-fenileno), y copolímeros de 2,6-dimetilfenol/2,3,6-trimetilfenol, y sus copolímeros de estireno injertado. Las resinas de éter de polifenileno modificado se obtienen por reacción de una resina de éter de polifenileno con un ácido carboxílico alifático insaturado o un anhídrido del mismo.

Cuando se utiliza un anhídrido de un ácido carboxílico alifático insaturado, una resina de éter de polifenileno modificado se puede obtener por reacción del anhídrido y una resina de éter de polifenileno mezclado en estado fundido en ausencia de catalizador. En este caso, el mezclado en estado fundido se puede realizar usando un amasador, mezclador Banbury, o un extrusor. Ejemplos de anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados incluyen anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares, entre los cuales es especialmente preferido el anhídrido maleico.

La relación del ácido carboxílico o un anhídrido del mismo utilizado para la modificación de una resina de éter de polifenileno preferentemente es de 0,01 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 3 partes en masa, en especial preferentemente de 0,1 a 1 parte en masa por 100 partes en masa de la resina de éter de polifenileno. Si la relación del anhídrido es inferior a 0,01 partes en masa por 100 partes en masa de la resina de éter de polifenileno, la compatibilidad entre la resina de éter de polifenileno y una resina de poliamida se mejora menos de modo que es menos probable que se obtenga una composición robusta, pero si es superior a 10 partes en masa, se producen desventajas tales como la descomposición térmica excesiva del anhídrido, lo que da lugar a desventajas prácticas,

tales como la disminución de la resistencia térmica o una mala apariencia. Cuando se utiliza un ácido carboxílico alifático insaturado para la modificación de una resina de éter de polifenileno, se puede utilizar un iniciador radicalario tal como peróxido de benzoilo, peróxido de dicumilo, o hidroperóxido de cumeno como catalizador apropiado.

5 La relación de un éter de polifenileno modificado a una resina de poliamida se puede seleccionar en un amplio intervalo, pero preferentemente consiste en 1 a 50 partes en masa, en especial preferentemente de 3 a 40 partes en masa de una resina de éter de polifenileno modificado por 100 partes en masa de una resina de poliamida. Si la relación de un éter de polifenileno modificado es menor que los intervalos anteriores, la resistencia térmica y la absorción de agua mejoran menos, pero si es mayor que los intervalos anteriores, la capacidad de flujo de la resina fundida disminuye indeseablemente durante los procesos de moldeo.

10 Las resinas de éter de polifenileno modificado que se pueden utilizar también incluyen productos de reacción obtenidos por reacción de una composición compuesta de una resina de éter de polifenileno y un elastómero con un ácido carboxílico alifático insaturado o un anhídrido del mismo.

### [3. Elastómeros]

20 Las resinas de poliamida reactivas de la presente invención son muy reactivas con elastómeros de modo que su resistencia al impacto y su flexibilidad se pueden mejorar de manera muy eficaz por elastómeros. Por lo tanto, las resinas de poliamida reactivas de la presente invención preferentemente se pueden utilizar como composiciones de resina de poliamida que contienen elastómeros.

25 Los elastómeros mejoran la resistencia al impacto y se puede utilizar sin limitación cualquier clase de polímeros de caucho (incluyendo elastómeros termoplásticos), incluyendo, por ejemplo, elastómeros conocidos, tales como elastómeros de poliolefina, elastómeros de dieno, elastómeros de poliestireno, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano, y elastómeros de silicio.

30 Los elastómeros de poliolefina incluyen, por ejemplo, poliisobutileno, copolímeros de etileno-propileno (EPR), copolímeros de etileno-propileno-butadieno (EPDM), copolímeros de etileno-propileno-dieno no conjugado, copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-propileno-1-buteno, copolímeros de etileno-1-hexeno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-acrilato de glicidilo, copolímeros de etileno-metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo-metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno-ácido maleico, y copolímeros de etileno-anhídrido maleico.

35 Los elastómeros diénicos incluyen, por ejemplo, polibutadieno y productos hidrogenados de los mismos, poliisopreno y productos hidrogenados de los mismos, copolímeros aleatorios de butadieno-estireno y productos hidrogenados de los mismos.

40 Los elastómeros de poliestireno incluyen copolímeros de bloque de compuestos aromáticos de vinilo, compuestos de dieno conjugados y compuestos de olefina o productos hidrogenados de estos copolímeros de bloque (en lo sucesivo denominados simplemente copolímeros de bloque hidrogenados), específicamente copolímeros de bloque compuestos por un bloque de polímero a base de al menos un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero a base de al menos un compuesto de dieno conjugado, así como copolímeros de bloque hidrogenados obtenidos por hidrogenación del 80 % o más de los dobles enlaces alifáticos derivados del compuesto de dieno conjugado en los copolímeros de bloques.

45 El compuesto aromático de vinilo que forma parte de los elastómeros de poliestireno se puede seleccionar entre uno o más de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, p-terc-butilestireno, y 1,1-difeniletileno, entre los cuales se prefiere el estireno. Los compuestos de dieno conjugado se pueden seleccionar entre uno o más de, por ejemplo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, y 2,3-dimetil-1,3-butadieno, entre los que los preferidos son butadieno, isopreno y una combinación de los mismos. Estos pueden estar copolimerizados con compuestos olefínicos, entre los que se prefieren copolímeros de bloque hidrogenados que combinan estireno, etileno y butadieno (SEBS).

50 Entre estos, los elastómeros preferidos incluyen elastómeros de poliolefina, elastómeros de dieno, y elastómeros de poliestireno, así como elastómeros que contienen grupos funcionales tales como grupos carboxilo, grupos anhídrido, y grupos epoxi, como se describe a continuación.

55 Cuando los elastómeros utilizados en combinación con las resinas de poliamida reactivas de la presente invención no contienen ningún grupo funcional, también es preferible introducir un grupo funcional (por ejemplo, a través de modificación química o modificación por copolimerización) para conferir una mayor compatibilidad. Cuando se utilizan elastómeros que por sí mismos tienen compatibilidad con resinas de poliamida, se pueden usar directamente sin dicha manipulación.

60  
65

Un grupo funcional se puede introducir, por ejemplo, haciendo reaccionar de 0,01 a 10 partes en masa de uno o más compuestos seleccionados entre ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, acrilamida, compuestos epoxi o derivados de los mismos con 100 partes en masa de un elastómero que no contiene grupo funcional (por ejemplo, un elastómero de poliolefina) en presencia o ausencia de un iniciador radicalario.

5 Los ejemplos específicos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y derivados de los mismos incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-hidroxietilo, ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido crotonico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y su anhídrido, ácido endo,cis-biciclo {2.2.1}-5-hepteno-2,3-dicarboxílico y su anhídrido, y compuestos de maleimida.

10 Los iniciadores radicalarios utilizados opcionalmente para introducir un grupo funcional no están limitados específicamente e incluyen, por ejemplo, iniciadores de peróxido orgánico tal como peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano-3,n-butil-4,4-bis (terc-butilperoxi) valerato, 1,1-bis (terc-butilperoxi) 3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butilperoxitriifenilsilano y terc-butilperoxitrimetilsilano; así como 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 2,3-dietil-2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-bis (p-metilfenil) butano, y 2,3-dimetil-2,3-bis (bromofenil) butano.

15 La cantidad de iniciadores radicalarios utilizados normalmente es de 0,01 a 10 partes en masa, preferentemente de 0,05 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de un elastómero en el que se va a introducir un grupo funcional. La reacción para introducir un grupo funcional se puede realizar por un método conocido tal como, por ejemplo, amasado en estado fundido, o mezcla en solución.

20 La cantidad de los elastómeros añadidos preferentemente se selecciona en un intervalo de 0,5 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida reactiva. Si la cantidad de los elastómeros es inferior a 0,5 partes en masa, el efecto de la adición de los elastómeros en la mejora de la resistencia es insuficiente, pero si excede de 100 partes en masa, los artículos moldeados obtenidos a partir de las composiciones de resina de poliamida son pobres en sus propiedades mecánicas tales como la resistencia. La cantidad de los elastómeros más preferentemente es de 1 a 50 partes en masa, más preferentemente de 3 a 30 partes en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida reactiva.

25 En artículos moldeados preparados a partir de composiciones de resina de poliamida que contienen una resina reactiva de poliamida y un elastómero, la resina de poliamida reactiva y el elastómero pueden haber reaccionado parcialmente. La reacción en el presente documento se refiere a enlace iónico, enlace de hidrógeno, reacción de deshidratación, o reacción de condensación, que se prefiere porque se mejora la dispersabilidad por la reacción entre la resina de poliamida reactiva y el elastómero.

#### 35 [4. Aditivos]

Las composiciones de resina de poliamida de la presente invención pueden contener aditivos que incluyen estabilizantes tales como antioxidantes y estabilizantes térmicos, mejoradores de resistencia a la hidrólisis, estabilizantes climáticos, cargas, agentes de mateado, absorbentes de luz UV, agentes de nucleación, plastificantes, agentes dispersantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos, inhibidores de la decoloración, agentes anti-gelificantes, colorantes, y agentes de desmoldeo siempre que los beneficios de la presente invención no se vean afectados.

#### 45 [4.1 Estabilizantes]

Las composiciones de resina de poliamida de la presente invención preferentemente contienen estabilizantes (antioxidantes, estabilizantes térmicos). Los estabilizantes preferentemente incluyen, por ejemplo, estabilizantes orgánicos, tales como estabilizantes de fósforo, estabilizantes fenólicos impedidos, estabilizantes de amina impedidos, estabilizantes de oxanilida, estabilizantes orgánicos de azufre y estabilizantes de aminas aromáticas secundarias; y estabilizantes inorgánicos tales como compuestos de cobre y haluros. Los estabilizantes de fósforo preferentemente incluyen compuestos de fosfito y compuestos de fosfonito.

50 Los compuestos de fosfito incluyen, por ejemplo, diestearilpentaeritritol difosfito, dinonilfenilpentaeritritol difosfito, bis (2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,6-di-t-butil-4-etilfenil) pentaeritritol difosfito, bis ((2,4,6-tri-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito, 2,6-di-t-butil-4-isopropil-fenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,6-di-t-butil-4-t-octilfenil) pentaeritritol difosfito, y bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, entre los cuales se prefieren el bis (2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito y el bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito.

60 Los compuestos de fosfonito incluyen, por ejemplo, tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, tetraquis (2,5-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, tetraquis (2,3,4-trimetilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, tetraquis (2,3-dimetil-5-etil-fenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, tetraquis (2,6-di-t-butilo-5-etil-fenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, tetraquis (2,3,4-tributylfenilo)-4,4'-bifenileno difosfonito, y tetraquis (2,4,6-tri-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, entre los que se prefiere el tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito.

65

Los estabilizantes de fenol impedidos incluyen, por ejemplo, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, 1,6-hexanodiol bis [3-(3,5-di-t-butilo-4-hidroxifenil) propionato], pentaeritritol tetraquis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 3,9-bis [1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionilo] etil] 2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, trietilenglicol bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil) propionato], dietil éster de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butilo-4-hidroxibencil) benceno, 2,2-thiodietilenbis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, y N,N'-hexametenbis (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida). Entre ellos, se prefieren el n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, 1,6-hexanodiol bis [3-(3,5-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], pentaeritritol tetraquis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 3,9-bis [1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionilo] etil] 2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano y N,N'-hexametenbis (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida).

Los estabilizantes de amina impedida incluyen, por ejemplo, compuestos de amina impedida bien conocidos que tienen un esqueleto 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Los ejemplos específicos de compuestos de amina impedida incluyen 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acriloloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilacetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) carbonato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) oxalato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) malonato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) adipato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) tereftalato, 1,2 bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi) etano,  $\alpha,\alpha'$ -bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-p-xileno, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilolileno)-2,4-dicarbamato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametileno-1,6-dicarbamato, tris (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) benceno-1,3,5-tricarboxilato, tris (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) benceno-1,3,4-tricarboxilato, 1-[2- $\beta$ -(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionilo] butil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionilo] -2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y  $\beta,\beta,\beta,\beta'$ -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro (5,5) undecano] dietanol, el producto de policondensación de succinato de dimetilo y 1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y 1,3-bencenodicarboxamida-N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).

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

Los antioxidantes de amina se refieren a compuestos de amina distintos de los estabilizantes de amina impedida mencionados anteriormente, e incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de N-fenilbencenammina con 2,4,4-trimetilpenteno disponible en Ciba Specialty Chemicals Inc. bajo varias marcas (IRGANOX 5057); y los productos disponibles en Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. bajo diversos nombres comerciales tales como difenilamina octilada (NOCRAC AD-F), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (NOCRAC DP), N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (NOCRAC 810-NA), N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (NOCRAC 6C), N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina (NOCRAC blanco), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (NOCRAC 224), y 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina (NOCRAC AW).

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

Los estabilizantes orgánicos de azufre incluyen, por ejemplo, los compuestos de tioato orgánicos tales como tiodipropionato de didodecilo, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo, pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato) y tiobis (N-fenil- $\beta$ -naftilamina); compuestos mercaptobencimidazol tales como 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbenzimidazol y sales de metálicas de 2-mercaptobencimidazol; y compuestos de ditiocarbamato tales como sales metálicas del ácido dietilditiocarbámico y sales metálicas del ácido dibutilditiocarbámico; y compuestos de tiourea tales como 1,3-bis (dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributilthiourea; así como monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, ditiocarbamato de dibutil níquel, xantato de isopropil níquel, y trithiofosfito de trilaurilo.

Entre ellos, se prefieren los compuestos de mercaptobencimidazol, compuestos de ditiocarbamato, compuestos de tiourea y compuestos de tioato orgánico, entre los que son más preferidos los compuestos de mercaptobencimidazol y compuestos de tioato orgánicos. Especialmente, se pueden utilizar convenientemente compuestos de tioéter que tienen una estructura de tioéter porque aceptan oxígeno de materiales oxidados para reducirlo. Específicamente, son más preferidos el 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo y pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato), entre los que son aún más preferidos el tiodipropionato de ditetradecilo, el pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato) y el 2-

mercaptometilbenzimidazole, y es especialmente preferido el pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato).

Los compuestos de azufre orgánicos normalmente tienen un peso molecular de 200 o más, preferentemente de 500 o más, y normalmente de hasta 3000.

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

20 Cuando están contenidos los estabilizantes orgánicos de azufre o estabilizantes de aminas aromáticas secundarias mencionadas anteriormente, preferentemente se utilizan en combinación. Al combinarlos, tiende a mejorarse la resistencia de envejecimiento por calor que en el caso en el que se usa uno cualquiera de ellos.

25 Las combinaciones preferidas de estabilizantes orgánicos de azufre más específicos y estabilizantes de aminas aromáticas secundarias incluyen combinaciones de al menos un estabilizante de azufre orgánico seleccionado entre tiodipropionato de ditetradecilo, 2-mercaptometilbencimidazol y pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato) y al menos un estabilizante de amina aromática secundaria seleccionado entre 4,4'-bis (α,α-dimetilbencil) difenilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina. Una combinación de un estabilizante orgánico de azufre que consiste en pentaeritritol tetraquis (3-dodeciltiopropionato) y un estabilizante de amina aromática secundaria que consiste en N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina es más preferida.

30 Cuando se utilizan en combinación los estabilizantes orgánicos de azufre y los estabilizantes de aminas aromáticas secundarias mencionadas anteriormente, la relación (relación de masas) de las cantidades de los estabilizantes de amina aromáticas secundaria/estabilizantes orgánicos de azufre contenidos en una composición de resina de poliamida preferentemente es de 0,05 a 15, más preferentemente de 0,1 a 5, incluso más preferentemente de 0,2 a 2. Seleccionando una relación de dicho contenido, se puede mejorar la resistencia al envejecimiento por calor de manera eficiente al tiempo que se conservan las propiedades de barrera.

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

45 Los haluros utilizados como estabilizantes inorgánicos incluyen, por ejemplo, haluros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; haluros de amonio y haluros de amonio cuaternario de compuestos orgánicos; y haluros orgánicos, tales como haluros de alquilo y haluros de alilo, cuyos ejemplos específicos incluyen yoduro de amonio, trietilestearil bromuro de amonio, y trietilbencil yoduro de amonio. Entre ellos, se prefieren las sales de haluro de metales alcalinos tal como cloruro de potasio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, yoduro de potasio y yoduro de sodio.

50 Se prefieren las combinaciones de compuestos de cobre y haluros, especialmente la combinación de compuestos de cobre y sales de haluro de metales alcalinos debido a que proporcionan excelentes efectos en la resistencia a la decoloración inducida por calor y resistencia a la intemperie (resistencia a la luz). Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de cobre solo, el moldeo puede decolorarse en marrón rojizo por el cobre, que no se prefiere para su uso en algunas aplicaciones. Sin embargo, la decoloración de color marrón rojizo se puede prevenir combinando el compuesto de cobre con un haluro.

55 En la presente invención, los antioxidantes de amina, estabilizantes inorgánicos, estabilizantes orgánicos de azufre y estabilizantes de aminas aromáticas secundarias son especialmente preferidos entre los estabilizantes descritos anteriormente en términos de estabilidad de procesamiento durante el calentamiento bajo presión, resistencia al envejecimiento por calor, aspecto de la película y prevención de la decoloración.

60 Preferentemente, el contenido de los estabilizantes normalmente es de 0,01 a 1 parte en masa, más preferentemente de 0,01 a 0,8 partes en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida. La decoloración inducida por calor y resistencia a la intemperie resistencia/a la luz se puede mejorar suficientemente controlando el contenido en 0,01 partes en masa o más, mientras que el deterioro de las propiedades mecánicas se puede reducir controlando el contenido en 1 parte en masa o menos.

65

## [4.2 Mejoradores de la resistencia a la hidrólisis – Compuestos de carbodiimida]

Las composiciones de resina de poliamida de la presente invención contienen preferentemente un compuesto de carbodiimida como mejorador de la resistencia a la hidrólisis. Los compuestos de carbodiimida preferentemente incluyen compuestos de policarbodiimida aromáticos, alifáticos o alicíclicos preparados por diversos procesos. Entre ellos, los compuestos de policarbodiimida alifáticos o alicíclicos son preferidos en términos de amasado en estado fundido durante la extrusión, y más preferentemente se usan compuestos de policarbodiimida alicíclicos.

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

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden utilizar como materiales de partida para la síntesis de los compuestos de carbodiimida incluyen, por ejemplo, varios diisocianatos orgánicos, tales como diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos y diisocianatos alicíclicos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de diisocianatos orgánicos incluyen específicamente diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de hexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, 1,3,5-triisopropilbenceno-2,4-diisocianato, y metilbis(4,1-ciclohexileno) diisocianato, y se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Entre ellos, se prefieren el dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato y el metilbis(4,1-ciclohexileno) diisocianato.

Para proteger terminalmente los extremos de los compuestos de carbodiimida para controlar su grado de polimerización, preferentemente también se utilizan agentes de protección terminal tales como monoisocianatos. Los monoisocianatos incluyen, por ejemplo, isocianato de fenilo, isocianato de toliolo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo, e isocianato de naftilo, y se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

Los agentes de protección terminal no se limitan a los monoisocianatos mencionados anteriormente, sino que pueden ser cualquiera de los compuestos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con isocianatos. Ejemplos de dichos compuestos de hidrógeno activo pueden incluir compuestos alifáticos, aromáticos o alicíclicos que tienen un grupo -OH tales como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, monometil éter de polietilenglicol y monometil éter de polipropilenglicol; aminas secundarias tales como dietilamina y dicitclohexilamina; aminas primarias tales como butilamina y ciclohexilamina; ácidos carboxílicos tales como el ácido succínico, ácido benzoico y ácido ciclohexanocarboxílico; tioles tales como etil mercaptano, alil mercaptano y tiofenol; y compuestos que tienen un grupo epoxi, y se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

Los catalizadores de carbodiimidación que se pueden utilizar incluyen, por ejemplo, óxidos de fosfoleno, tales como 1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-etil-2-fosfoleno -1-óxido, 3-metil-2-fosfoleno-1-óxido y sus isómeros de 3-fosfoleno; catalizadores metálicos, tales como titanato de tetrabutilo, entre los cuales se prefiere el 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido a causa de su reactividad. Se pueden usar dos o más de los catalizadores de carbodiimidación en combinación.

El contenido de los compuestos de carbodiimida preferentemente es de 0,1 a 2 partes en masa, más preferentemente de 0,2 a 1,5 partes en masa, aún más preferentemente de 0,3 a 1,5 partes en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida. Si es inferior a 0,1 partes en masa, la resistencia a la hidrólisis es insuficiente por lo que es más probable que ocurra un reparto irregular durante amasado en fusión tal como la extrusión, lo que lleva a un amasado en estado fundido insuficiente. Sin embargo, si excede de 2 partes en masa, la viscosidad durante el amasado en estado fundido aumenta significativamente, lo que puede resultar en un amasado en estado fundido y una moldeabilidad bajas.

## [4.3 Cargas]

Las composiciones de resina de poliamida de la presente invención preferentemente también contienen cargas además de elastómeros. Las de cargas no se limitan específicamente en la medida en que se utilicen convencionalmente, y preferentemente se pueden utilizar cargas inorgánicas en forma de polvo, fibra, grano o placa, así como cargas de resina o cargas naturales.

Las cargas en forma de polvo y grano que se pueden utilizar preferentemente tienen un tamaño de partícula de 100 µm o menos, más preferentemente de 80 µm o menos, e incluyen caolinita, sílice; carbonatos tales como carbonato de calcio y carbonato de magnesio; sulfatos tales como sulfato de calcio y sulfato de magnesio; alúmina, perlas de vidrio, negro de humo, sulfitos y óxidos de metal. Las cargas en forma de fibra que se pueden utilizar incluyen fibras

de vidrio, filamentos de titanato de potasio o sulfato de calcio, wollastonita, fibras de carbono, fibras minerales, y fibras de alúmina. Las cargas en forma de placa incluyen escamas de vidrio, mica, talco, arcilla, grafito, y sericita. Entre ellos, se prefiere al menos uno seleccionado entre fibras de vidrio, talco, mica y wollastonita, entre los que se prefieren especialmente las fibras de vidrio.

- 5 Las cargas de resina incluyen resinas aromáticas de poliéster cristalino, todas las resinas de poliamida aromática, fibras acrílicas, y fibras de poli (bencimidazol).  
Las cargas naturales incluyen kenaf, pulpa de madera, pasta de cáñamo, y pasta de madera.

- 10 El contenido de las cargas preferentemente es de 15 a 200 partes en masa, más preferentemente de 30 a 180 partes en masa, aún más preferentemente de 50 a 150 partes en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida. Si el contenido es inferior a 15 partes en masa, las piezas moldeadas resultantes tienden a tener una resistencia mecánica insuficiente, pero si excede de 200 partes en masa, la capacidad de flujo de las resinas de poliamida se deteriora provocando dificultades en el amasado en estado fundido, y el moldeo.

#### 15 [4.4 Agentes de desmoldeo]

Las composiciones de resina de poliamida de la presente invención pueden contener agentes de desmoldeo.

- 20 Los agentes de desmoldeo incluyen, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y alcoholes, compuestos de hidrocarburos alifáticos que tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 15.000, y aceite de silicona de polisiloxano.

- 25 Los ácidos carboxílicos alifáticos incluyen, por ejemplo, ácidos mono-, di- o tricarbónicos alifáticos saturados o insaturados. Los ácidos carboxílicos alifáticos en el presente documento también incluyen ácidos carboxílicos alicíclicos. Entre ellos, los ácidos carboxílicos alifáticos preferentemente son ácidos mono o dicarbónicos con 6 a 36 átomos de carbono, más preferentemente, ácidos monocarbónicos alifáticos saturados que contienen de 6 a 36 átomos de carbono. Un ejemplo específico de dichos ácidos carboxílicos alifáticos incluyen ácido palmítico, ácido esteárico, ácido caproico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido tetratriacontanoico, ácido montánico, ácido adípico, y ácido azelaico.

- 30 Los ácidos carboxílicos alifáticos que se pueden utilizar en los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y alcoholes incluyen, por ejemplo, los ácidos carboxílicos alifáticos mencionados anteriormente. Los alcoholes incluyen, por ejemplo, mono- o polialcoholes saturados o insaturados. Estos alcoholes pueden tener sustituyentes tales como un átomo de flúor y un grupo arilo. Entre ellos, se prefieren mono- o polialcoholes que contienen 30 átomos de carbono o menos, específicamente son más preferidos monoalcoholes saturados alifáticos o alicíclicos o polialcoholes alifáticos saturados que contienen 30 átomos de carbono o menos.

- 35 Ejemplos específicos de dichos alcoholes incluyen octanol, decanol, dodecanol, alcohol estearílico, alcohol behénico, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, pentaeritritol, 2,2-dihidroxiperfluoropropanol, neopentilenglicol, ditrimetilopropano, y dipentaeritritol.

- 45 Los ejemplos específicos de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y alcoholes incluyen cera de abejas (mezclas que contienen palmitato de miricilo como componente principal), estearato de estearilo, behenato de behenilo, behenato de estearilo, monopalmitato de glicerilo, monoestearato de glicerilo, diestearato de glicerilo, triestearato de glicerilo, monopalmitato de pentaeritritol, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, triestearato de pentaeritritol, y tetraestearato de pentaeritritol.

- 50 Los hidrocarburos alifáticos que tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 15.000 incluyen, por ejemplo, parafina líquida, ceras de parafina, microceras, ceras de polietileno, ceras Fischer-Tropsch, oligómeros de  $\alpha$ -olefina que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y similares.

- 55 Los hidrocarburos alifáticos en el presente documento también incluyen hidrocarburos alicíclicos. Los hidrocarburos alifáticos preferentemente tienen un peso molecular promedio en número de 5000 o menos. Entre ellos, se prefieren ceras de parafina, ceras de polietileno u óxidos parciales de ceras de polietileno, entre las cuales son más preferidas las ceras de parafina y ceras de polietileno.

El contenido de los agentes de desmoldeo preferentemente es de 0,001 a 2 partes en masa, más preferentemente de 0,01 a 1 parte en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida.

- 60 En las composiciones de resina de poliamida de la presente invención, se pueden utilizar agentes de nucleación de cristales dependiendo de la capacidad de moldeo deseada. Los agentes de nucleación de cristales no solo incluyen los usados convencionalmente tales como el talco y el nitrato de boro, sino también agentes de nucleación orgánicos. En el caso de agentes de nucleación orgánicos o nitrato de boro, el contenido de los agentes de nucleación es de 0,001 a 6 partes en masa, preferentemente de 0,02 a 2 partes en masa, más preferentemente de 0,05 a 1 parte en masa por 100 partes en masa de una resina de poliamida. Si es demasiado baja, no se puede obtener el efecto esperado de los agentes de nucleación de manera que puede disminuir la capacidad de liberación,

pero si es demasiado alta, la resistencia al impacto y la apariencia de la superficie tienden a deteriorarse. Cuando se utiliza el talco, el contenido es de 0,1 a 8 partes en masa, preferentemente de 0,3 a 2 partes en masa. En el caso de agentes de nucleación inorgánicos distintos del talco y el nitruro de boro, el contenido es de 0,3 a 8 partes en masa, preferentemente de 0,5 a 4 partes en masa. Si es demasiado baja, los agentes de nucleación no son eficaces, pero si es demasiado alta, actúan como impurezas de modo que la resistencia mecánica o la resistencia al impacto tiende a disminuir. En vista de las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto, el alargamiento por tracción y la deflexión en flexión, preferentemente debe contener talco o nitruro de boro.

El talco preferentemente tiene un tamaño de partícula promedio en número de 2  $\mu\text{m}$  o menos. El nitruro de boro normalmente tiene un tamaño de partícula promedio en número de 10  $\mu\text{m}$  o menos, preferentemente de 0,005 a 5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula promedio en número del talco normalmente es el valor obtenido mediante una medición utilizando un analizador de distribución del tamaño de partícula basado en la difracción/dispersión de láser.

[5. Artículos moldeados]

Los artículos moldeados obtenidos usando las composiciones de resina de poliamida de la presente invención incluyen diversas piezas moldeadas tales como películas, láminas, películas laminadas, hojas laminadas, tubos, mangueras, tubos, extrusiones de perfil, recipientes huecos, botellas, fibras, y piezas de diferentes formas.

Los artículos moldeados obtenidos usando composiciones de resina de poliamida que comprenden una resina de poliamida de la presente invención y un elastómero y opcionalmente otros ingredientes son excelentes en su resistencia al impacto y flexibilidad, así como la resistencia térmica, fuerza y varias propiedades mecánicas de modo que puedan ser utilizados convenientemente como molduras para inyección, películas, láminas, tubos, mangueras, hilos, fibras y el gustado en diversas aplicaciones, incluyendo películas, hojas, películas laminadas, hojas laminadas, tubos, mangueras, tuberías, diversos recipientes tales como recipientes huecos y botellas, artículos domésticos, recursos industriales, materiales industriales, piezas de equipos eléctricos/electrónicos, partes de vehículos, tales como automóviles, piezas generales de maquinaria, piezas de máquinas de precisión y similares.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustran adicionalmente en detalle la presente invención, pero la presente invención no debe interpretarse que está limitada a estos ejemplos.

[Métodos para el análisis de diversas propiedades físicas de las resinas de poliamida]

Los métodos para evaluar las resinas de poliamida utilizadas en los ejemplos y ejemplos comparativos son como sigue.

Punto de fusión y punto de transición vítrea de resinas de poliamida

Se determinó el punto de fusión a partir de la temperatura en la parte superior del pico endotérmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando DSC-60 disponible en Shimadzu Corporation cuando una muestra de resina de poliamida se fundió por calentamiento desde 30 °C a una temperatura igual o superior al punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C/min. La muestra fundida se enfrió con 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.

(Viscosidad en estado fundido)

La viscosidad en estado fundido se midió usando Capillograph D-1 disponible en Toyoseiki Seisaku-sho, Ltd. equipado con una matriz de 1 mm de diámetro  $\times$  10 mm de longitud en condiciones de una velocidad de cizallamiento aparente de 122  $\text{s}^{-1}$ , una temperatura de ensayo controlada al punto de fusión más 30 °C, y un contenido de humedad del 0,06 % en masa o menos en cada resina de poliamida. Para las resinas de poliamida que tienen dos o más puntos de fusión, las mediciones se realizaron mediante la adopción de la temperatura en la parte superior de un pico endotérmico en el lado de temperatura superior como punto de fusión.

(Concentración de grupos amino ( $[\text{NH}_2]$ ))

En 30 ml de una solución mezclada de fenol/etanol (4:1) se disolvió 0,2 g de cada una de las resinas de poliamida obtenidas por los procedimientos descritos a continuación con agitación a 20 a 30 °C, y esta solución se valora con ácido clorhídrico 0,01 N para determinar la concentración.



(Concentración de grupos carboxilo ([COOH]))

5 En 30 ml de alcohol bencílico se disolvió 0,1 g de cada una de las resinas de poliamida obtenidas por los procedimientos descritos a continuación a 200 °C, y se añadió 0,1 ml de una solución de rojo de fenol en el intervalo de 160 °C a 165 °C. Esta solución se valora con una solución de valoración de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/l expresada como contenido de KOH) para determinar la concentración.

(Peso molecular promedio en número)

10 El peso molecular promedio en número se calculó por la siguiente ecuación a partir de los valores de la concentración de grupos amino terminales [NH<sub>2</sub>] (µeq/g) y la concentración de grupos carboxilo terminales [COOH] (µeq/g) de cada resina de poliamida determinados por las valoraciones de neutralización descritas anteriormente.

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

15

(Relación molar de reacción)

La relación molar de reacción se determinó mediante la siguiente ecuación descrita anteriormente.

20

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

en la que:

25 a: M<sub>1</sub>/2  
 b: M<sub>2</sub>/2  
 c: 18,015  
 M<sub>1</sub>: peso molecular de la diamina (g/mol)  
 M<sub>2</sub>: peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)  
 N: concentración de grupos amino (eq/g)  
 30 C: concentración de grupos carboxilo (eq/gramo).

(IA)

35 Los gránulos obtenidos en los ejemplos siguientes se mantuvieron a 300 °C bajo una corriente de nitrógeno durante 3 horas en un horno inerte, y se analizaron para el IA antes y después del calentamiento de acuerdo con la norma JIS K-7105 utilizando el modelo de espectrofotómetro SE2000 disponible en NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD. en el modo de reflectancia. Además, se presentó la diferencia entre ellos (diferencia del IA en la Tabla 1).

<Ejemplo 1>

40

(Síntesis de resina de poliamida-1 (PXD10))

45 Un recipiente de reacción que tiene un volumen interno de 50 litros equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un dispositivo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 8950 g pesados con precisión (44,25 mol) de ácido sebácico, 12,54 g (0,074 moles) de hipofosfito de calcio y 6,45 g (0,079 mol) de acetato de sodio. El interior del recipiente de reacción se purgó completamente con nitrógeno y a continuación se presuriza con nitrógeno a 0,3 MPa y se calienta a 160 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido sebácico. A continuación, se añadieron 6039,2 g (44,34 mol) de p-xililendiamina gota a gota con agitación durante 170 min. Entonces, la temperatura interna se elevó de forma  
 50 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 separó del sistema a través del condensador parcial y el condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controla en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de la terminación de la adición gota a gota de p-xililendiamina, la presión se redujo a una velocidad de 0,4 MPa/h a presión atmosférica en 60 min. Entonces, la temperatura interna se elevó a 299 °C. A continuación, la presión se redujo a una velocidad de 0,002 MPa/min a  
 55 0,08 MPa durante 20 min. A continuación, la reacción se continuó a 0,08 MPa hasta que el par del agitador alcanzó un valor predeterminado. El período de reacción a 0,08 MPa fue de 10 min. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar aproximadamente 13 kg de resina de poliamida-1.

60 <Ejemplo 2>

(Síntesis de resina de poliamida-2 (MPXD10))

65 Se obtuvo resina de poliamida-2 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se añadió gota a gota 6066,3 g (44,54 mol) de una mezcla de diamina de m-xililendiamina y p-xililendiamina en la relación que se describe en la tabla a continuación.

## &lt;Ejemplo 3&gt;

(Síntesis de resina de poliamida-3 (MPXD10))

5 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g pesados con precisión (60 mol) de ácido sebácico, 3,105 g de hipofosfito de sodio monohidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (50 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 1,61 g de acetato de sodio, y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema con una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso.

15 A esto se le añadió gota a gota 8258,6 g (60,64 mol) de una mezcla de diamina 5:5 de m-xililendiamina y p-xililendiamina con agitación y el interior del sistema se calentó continuamente mientras el agua condensada generada se separó del sistema. Después de la terminación de la adición gota a gota de la mezcla de xililendiamina, la reacción de polimerización en estado fundido se continuó durante 20 min a una temperatura interna de 260 °C. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granula para dar aproximadamente 13 kg de resina de poliamida-3.

## &lt;Ejemplo 4&gt;

20

(Síntesis de resina de poliamida-4-(MPXD10))

Se obtuvo resina de poliamida-4 de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto por que se añadió gota a gota 8261,9 g (60,66 mol) de la mezcla de diamina.

25

## &lt;Ejemplo 5&gt;

(Síntesis de resina de poliamida-5 (MPXD10))

30 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g pesados con precisión (60 mol) de ácido sebácico, 3,105 g de hipofosfito de sodio monohidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (50 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 1,61 g de acetato de sodio, y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema con una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso. A esto se le añadieron gota a gota 8257,8 g (60,63 mol) de una mezcla de diamina de m-xililendiamina y p-xililendiamina en la relación descrita en la tabla siguiente con agitación durante 100 min. Entonces, 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 separó del sistema a través del condensador parcial y el condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controla en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de la terminación de la adición gota a gota de la mezcla de diamina, se continuó agitando durante 20 min, y a continuación se redujo la presión a una velocidad de 0,4 MPa/h a la presión atmosférica durante 30 min. Entonces, la temperatura interna se elevó a 236 °C. A continuación, la presión se redujo a una velocidad de 0,002 MPa/min a 0,08 MPa durante 20 min. A continuación, la reacción se continuó a 0,08 MPa hasta que el par del agitador alcanzó un valor predeterminado. El período de reacción a 0,08 MPa fue de 15 min. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar resina de poliamida-5.

35

40

45

## &lt;Ejemplo 6&gt;

50 (Síntesis de resina de poliamida-6 (MPXD10))

Se obtuvo resina de poliamida-6 de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto por que se añadió gota a gota 8237,4 g (60,48 mol) de la mezcla de diamina.

55

## &lt;Ejemplo 7&gt;

(Síntesis de resina de poliamida-7 (MXD10))

60 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g (60 mol) de ácido sebácico (SA1), 4,6574 g de monohidrato de hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (75 ppm expresado como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida) y 2,4151 g de acetato de sodio, y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso. A esto se le añadió gota a gota 8236,6 g (60,47 moles) de m-xililendiamina (MXDA) con agitación y el interior del sistema se calentó continuamente mientras el agua condensada generada se separó del sistema. Después de la terminación de la adición gota a gota de m-

65

xililendiamina, la reacción de polimerización en estado fundido se continuó durante 20 min a una temperatura interna de 220 °C.

5 A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar resina de poliamida-7.

Los resultados de la evaluación de las resinas de poliamida 1-7 indicados anteriormente se describen en la Tabla 1.

<Ejemplo Comparativo 1>

10

(Síntesis de resina de poliamida-8 (MXD10))

15 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g (60 mol) de ácido sebácico (SA1), y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso.

20 A esto se le añadió gota a gota 8163,8 g (59,94 moles) de m-xililendiamina (MXDA) con agitación y el interior del sistema se calentó continuamente mientras el agua condensada generada se separó del sistema. Después de la terminación de la adición gota a gota de m-xililendiamina, la reacción de polimerización en estado fundido se continuó durante 40 min a una temperatura interna de 260 °C.

25 A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar resina de poliamida-8. Los resultados de la evaluación de esta resina de poliamida se describen en la Tabla 1.

<Ejemplo Comparativo 2>

30

(Síntesis de resina de poliamida-9 (MXD10))

35 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g (60 mol) de ácido sebácico (SA1), y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso.

40 A esto se le añadió gota a gota 8147,5 g (59,82 moles) de m-xililendiamina (MXDA) con agitación y el interior del sistema se calentó continuamente mientras el agua condensada generada se separó del sistema. Después de la terminación de la adición gota a gota de m-xililendiamina, la reacción de polimerización en estado fundido se continuó durante 30 min a una temperatura interna de 250 °C.

A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar resina de poliamida-9. Los resultados de la evaluación de esta resina de poliamida se describen en la Tabla 1.

45 <Ejemplo comparativo 3>

(Síntesis de resina de poliamida-10 (MXD10))

50 Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como una matriz de cordón se cargó con 12,135 g (60 mol) de ácido sebácico (SA1), y se purgó completamente con nitrógeno y después se calentó a 170 °C mientras se agitaba el interior del sistema en una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno gaseoso.

55 A esto se le añadió gota a gota 8065,8 g (59,22 moles) de m-xililendiamina (MXDA) con agitación y el interior del sistema se calentó continuamente mientras el agua condensada generada se separó del sistema. Después de la terminación de la adición gota a gota de m-xililendiamina, la reacción de polimerización en estado fundido se continuó durante 15 min a una temperatura interna de 220 °C.

60 A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió de la matriz de cordón y se granuló para dar resina de poliamida-10. Los resultados de la evaluación de esta resina de poliamida se describen en la Tabla 1.

<Ejemplo Comparativo 4>

(Síntesis de resina de poliamida-11 (PXD10))

- 5 Esta resina de poliamida se sintetizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se añadió gota a gota 5951,2 g de p-xililendiamina.

TABLA 1

	Resina	Diamina (relación molar)	Punto de fusión (°C)	Punto de transición vítrea (°C)	Viscosidad en estado fundido (Pa · s)	Contenido de grupo amino terminal (µeq/g)	Contenido de grupo carboxilo terminal (µeq/g)	Contenido de grupo funcional reactivo (µeq/g)	Peso molecular promedio en número	Relación de reacción molar	Calentamiento antes del IA	Calentamiento después del IA	Diferencia en el IA
Ejemplo 1	Resina de poliimida 1	PXDA	290	75	178	58	48	106	18868	1,0015	-2	27	29
Ejemplo 2	Resina de poliimida 2	MXDA/PXDA (30/70)	258	70	700	72	31	103	19417	1,0062	-3	10	13
Ejemplo 3	Resina de poliimida 3	MXDA/PXDA (50/50)	238	67	401	95	30	125	16000	1,0099	-6	1	7
Ejemplo 4	Resina de poliimida 4	MXDA/PXDA (50/50)	238	67	272	110	42	152	13158	1,0103	-5	0	5
Ejemplo 5	Resina de poliimida 5	MXDA/PXDA (70/30)	215	63	203	115	50	165	12121	1,0099	-9,4	-3,5	5,9
Ejemplo 6	Resina de poliimida 3	MXDA/PXDA (70/30)	215	63	149	111	60	171	11696	1,0077	-6,9	-4,1	2,8
Ejemplo 7	Resina de poliimida 7	MXDA	190	60	50	120	73	193	10363	1,0071	-7	-1	6
Ejemplo Comparativo 1	Resina de poliimida 8	MXDA	190	60	1010	40	50	90	22222	0,9985	-3	40	43
Ejemplo Comparativo 2	Resina de poliimida 9	MXDA	190	60	853	45	70	115	17391	0,9962	-2	-	-
Ejemplo Comparativo 3	Resina de poliimida 10	MXDA	190	60	31	90	210	300	6667	0,9819	-4	-	-
Ejemplo Comparativo 4	Resina de poliimida 11	PXDA	290	75	160	26	113	139	14388	0,9869	1,3	64	62,7

(Ejemplos 8, 9 y ejemplo comparativo 5) - Preparación de resina de composiciones de poliamida/elastómeros

<Ingredientes usados>

5 Los elastómeros usados son (EL1) a (EL2) a continuación. EL1: Copolímero de etileno-propileno modificado con ácido maleico disponible en Mitsui Chemicals, Inc. bajo la marca "MP0610 TAFMER". EL2: Copolímero de bloque de estireno-butadieno/butileno-estireno hidrogenado modificado con ácido maleico disponible en Asahi Kasei Corporation bajo la marca "MP1913 TUFTEC".

10 La fibra de vidrio se utiliza como un material de carga y el agente de desmoldeo utilizado se muestra a continuación.

Fibra de vidrio: Hilos cortados disponibles en Nippon Electric Glass Co., Inc. bajo la marca "T-275H".

Agente de desmoldeo: montanato de calcio disponible en Clariant (Japón) KK bajo la marca "Licomont CAV 102".

15 <Preparación de gránulos y muestras>

Las resinas de poliamida descritas anteriormente y los ingredientes indicados anteriormente se pesaron en las proporciones (partes en masa) que se describen en la Tabla 2 a continuación, y los componentes, excluyendo la fibra de vidrio se mezclaron primero en un vaso. La mezcla resultante se echó a la tolva de una extrusora de doble tornillo (disponible en Toshiba Machine Co., Ltd., modelo: TEM35B) y se amasó a una temperatura de cilindro controlada en el punto de cada resina de poliamida de fusión más 30 °C y la fibra de vidrio se añadió desde una entrada de alimentación lateral para preparar los gránulos.

25 Los gránulos resultantes se secaron con aire deshumidificado (punto de rocío (punto de rocío -40 °C) a 80 °C durante 8 horas, y después se procesaron en una máquina de moldeo por inyección (disponible en FANUC CORPORATION, modelo: 100T) a una temperatura del punto de fusión de cada resina de poliamida más 30 °C para preparar los especímenes (especímenes ISO con un grosor de 4 mm).

30 (1) Resistencia a la flexión (expresada en MPa)

Los especímenes obtenidos se sometieron a tratamiento térmico (tratamiento de cristalización) y se analizaron para la resistencia a la flexión (MPa) de acuerdo con la norma JIS K7171.

35 (2) Alargamiento por tracción

Las muestras obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico (tratamiento de cristalización) y se analizaron para el alargamiento por tracción de acuerdo con la norma JIS K7113.

40 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5
Resina de poliamida 4	partes en masa		100	
Resina de poliamida 5	partes en masa	100		
Resina de poliamida 10	partes en masa			100
EL1	partes en masa		5	
EL2	partes en masa	9,1		9,1
Fibra de vidrio	partes en masa	73		73
Agente de desmoldeo	partes en masa	0,55	0,55	0,55
Resistencia a la flexión	MPa	290	285	150
Alargamiento	%	3,1	3,0	1,6

45 Como se muestra en los ejemplos anteriores, se ha comprobado que las resinas de poliamida reactivas de la presente invención tienen un módulo de elasticidad y una flexibilidad excelentes y que las composiciones de resina que contienen una resina de poliamida y un elastómero tienen una resistencia al impacto excelente.

#### Aplicabilidad industrial

50 Las resinas de poliamida de la presente invención son muy reactivas con elastómeros y artículos moldeados obtenidos usando composiciones de resina que comprenden dicha resina y dicho elastómero son excelentes en resistencia al impacto, flexibilidad y adhesión a los metales, así como resistencia térmica, fuerza y varias propiedades mecánicas por lo que se pueden utilizar convenientemente como piezas moldeadas por inyección,

## ES 2 624 147 T3

películas, hojas, tubos, mangueras, hilos, y fibras en diversas aplicaciones, incluyendo películas, hojas, películas laminadas, hojas laminadas, tubos, mangueras, tuberías, diversos recipientes tales como recipientes huecos y botellas, artículos domésticos, industriales, recursos materiales industriales, partes de equipos eléctricos/electrónicos, partes de vehículos, tales como automóviles, piezas generales de maquinaria, piezas de maquinaria de precisión y similares, y por lo tanto, van a tener una amplia aplicación industrial.

5

## REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliamida reactiva obtenida por policondensación de:

- 5 una diamina (A) que contiene el 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina; y  
 un ácido dicarboxílico (B) que contiene el 50 % en moles o más de una unidad estructural del ácido dicarboxílico derivada del ácido sebácico,  
 10 en donde la resina de poliamida reactiva tiene una concentración de grupos funcionales reactivos de 100 µeq/g o más y una relación molar de diamina reaccionada a ácido dicarboxílico reaccionado (el número de moles de diamina reaccionada/el número de moles del ácido dicarboxílico reaccionado) de 1,001 o más y 1,03 o menos,  
 en donde los grupos funcionales reactivos son un grupo carboxilo y/o un grupo amino, en donde la resina de poliamida reactiva tiene un peso molecular promedio en número de 6.000 a 20.000 calculado a partir de la  
 15 concentración de grupos amino terminales [NH<sub>2</sub>] (µeq/g) y la concentración de grupos carboxilo terminales [COOH] (µeq/g) de la resina de poliamida por la ecuación siguiente

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

y en donde la resina de poliamida reactiva tiene una concentración de grupos amino de 50 µeq/g o más.

- 20 2. La resina de poliamida reactiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales reactivos están situados en los extremos de la resina de poliamida.
3. La resina de poliamida reactiva de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la xililendiamina es m-xililendiamina o p-xililendiamina.
- 25 4. La resina de poliamida reactiva de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la xililendiamina es una mezcla de m-xililendiamina y p-xililendiamina.
- 30 5. La resina de poliamida reactiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación molar de reacción es 1,015 o menos.
6. Una composición de resina de poliamida que comprende de 0,5 a 100 partes en masa de un elastómero por 100 partes en masa de una resina de poliamida reactiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 7. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el elastómero se selecciona entre elastómeros de poliolefina, elastómeros de dieno, elastómeros de poliestireno, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano y elastómeros de silicona o una forma funcionalizada del mismo.