

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 778**

51 Int. Cl.:

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2009** **PCT/KR2009/001857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010** **WO10117098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2009** **E 09843085 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2417185**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una poliamida resistente al calor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2017

73 Titular/es:
SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)
600 Jeongja 1-dong Jangan-ku
Suwon-si, Kyungki-do 440-301, KR

72 Inventor/es:
HWANG, DONG-JUNE;
LIM, JAE-BONG;
LEEM, SEUNG-DO;
KIM, TAE-YOUNG y
BAE, SUNG-SU

74 Agente/Representante:
SALVA FERRER, Joan

ES 2 628 778 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

Procedimiento de preparación de una poliamida resistente al calor

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION****(a) Campo de la invención**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una poliamida, y en particular a un procedimiento económico de preparación de una poliamida resistente al calor en que un monómero, una materia prima, se prepara de manera simple y exclusiva y el tiempo de reacción de polimerización es corto porque que no necesita un disolvente por separado.

(b) Descripción de la técnica relacionada

15 **[0002]** Una poliamida representada por nylon 6 y nylon 66 se utiliza ampliamente para fibras, películas, láminas, y artículos moldeados por inyección, debido a sus propiedades mecánicas y resistencia química superiores. Sin embargo, existe el problema de que la resistencia al calor del nylon 6 y nylon 66 es insuficiente para ser aplicado a equipos de procesamiento de semiconductores, placas de circuito, partes de automóviles y aviones debido a que tienen una temperatura de fusión de 230°C y 260°C, respectivamente, y por lo tanto no tienen suficiente resistencia al calor.

20 **[0003]** Para resolver el problema relacionado con la resistencia al calor, el nylon 46 se preparó haciendo reaccionar la butandiamina y ácido adípico, y tiene una temperatura de fusión relativamente alta de 290°C. Sin embargo, tiene un límite en su aplicación debido a la propiedad higroscópica debido a la alta densidad de enlaces amida, y también tiene un límite para utilizarse ampliamente debido a que los monómeros de la poliamida aromática obtenida mediante el uso de un ácido dicarboxílico aromático y una diamina aromática en lugar de un ácido dicarboxílico alifático o una diamina alifática son caros.

25 **[0004]** Además, existen resinas muy resistentes al calor, tales como una poliimida, una poliéter cetona, una poliamida aromática, y un sulfuro de polifenileno. Sin embargo, tienen las desventajas de que también son caros y sus procedimientos de preparación son complicados.

30 **[0005]** Es decir, los procedimientos anteriores de preparación de la poliamida se llevan a cabo mediante la preparación de una sal de ácido dicarboxílico y diamina en dietanol, separación de la sal de la misma, la disolución de la sal separada en mucho disolvente, por ejemplo, mucha agua, la eliminación del agua con una condición de presión y vacío a alta temperatura, y así sucesivamente, y por lo tanto los procedimientos son complicados. Por otra parte, los procedimientos no son económicos porque los procedimientos consumen mucha agua y necesitan mucha energía para eliminar el agua.

35 **[0006]** Los documentos US 3.692.749, US 3.842.046, US 3.242.141, GB 1.533.230 y US 3.459.714 describen procedimientos para la preparación de poliamidas.

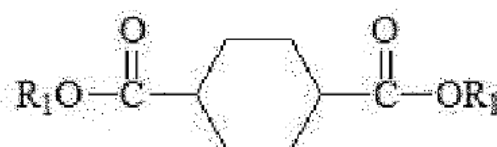
40 **[0007]** Los documentos US 2004/049006 y US 3629053 dan a conocer poliamidas.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

45 **[0008]** Para resolver los problemas de las técnica anterior descritos anteriormente, un aspecto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de preparación de una poliamida resistente al calor en que un monómero, una materia prima, se prepara de manera simple y exclusiva.

50 Para lograr el aspecto técnico, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una poliamida resistente al calor que incluye una unidad de repetición representada por la fórmula química 3, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de introducir una mezcla de monómeros que comprende un compuesto diéster representado por la fórmula química 1 y un compuesto diamina representado por la fórmula química 2 en un reactor autoclave, aumentar la temperatura interna del reactor hasta 65°C o más, y llevar a cabo una polimerización por condensación mediante el aumento de la temperatura de reacción hasta una temperatura que es de 300 a 400°C y agitar los reactivos durante 1 hora a 3 horas,

Fórmula química 1

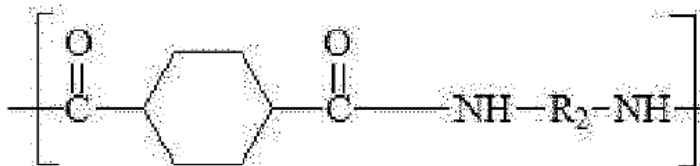


en la que, R₁ se selecciona independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo, y fenilo,

Fórmula química 2 H₂N-R₂-NH₂

en la que, R₂ se selecciona independientemente entre hexametileno y 2-metil-1,5-pentileno, y

Fórmula química 3



en la que la reacción del compuesto de fórmula 1 con un compuesto de fórmula 2 no necesita un disolvente.

[0009] Además, la mezcla de monómeros puede comprender además un ácido dicarboxílico representado por la siguiente Fórmula Química 4:

Fórmula química 4



en la que, R₃ es un hidrocarburo alifático C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático C₆-C₂₀.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

[0010] En lo sucesivo, la presente invención se explica con más detalle.

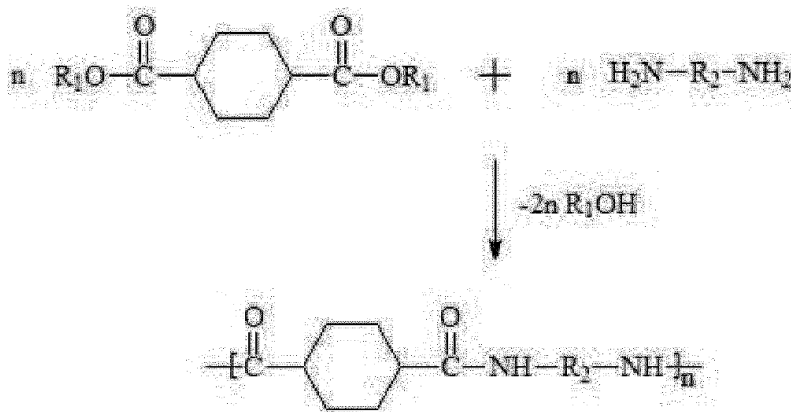
[0011] La poliamida resistente al calor según una realización de la presente invención se puede preparar por polimerización del compuesto diéster representado por la Fórmula Química 1 con el compuesto diamina representado por la Fórmula Química 2, donde el compuesto diéster se puede obtener por reducción de un anillo aromático de un compuesto diéster aromático a través de hidrogenación.

[0012] Debido a que el compuesto diéster aromático es barato y es un intermedio para la síntesis de ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico que se utiliza para la preparación de poliamidas anteriores, la presente invención tiene la ventaja de que es posible preparar la poliamida a un precio bajo mediante la reducción de las etapas de reacción en comparación con las técnicas anteriores.

[0013] Además, la presente invención tiene la ventaja de que la reacción es simple y la velocidad de reacción es rápida, debido a que el compuesto diéster representado por la Fórmula Química 1 se disuelve fácilmente en el compuesto diamina representado por la Fórmula Química 2, y no necesita un disolvente por separado. Por lo tanto, la presente invención no necesita las etapas de separar la sal, disolver la sal separada en un disolvente que incluye agua, y eliminar el agua con condición de vacío a alta temperatura, y, por lo tanto, la presente invención tiene la ventaja de reducir la pérdida de energía enorme para eliminar el disolvente. La presente invención también tiene la ventaja de que es posible reducir el coste de fabricación del producto final, la poliamida resistente al calor, de manera considerable, ya que los equipos para llevar a cabo el proceso son simples y por lo tanto es posible simplificar el proceso.

[0014] En el procedimiento de preparación de la poliamida resistente al calor según una realización de la presente invención, la poliamida resistente al calor se puede preparar llevando a cabo una polimerización por condensación con el compuesto diéster representado por la Fórmula Química 1 y el compuesto diamina representado por Fórmula química 2, tal como se ilustra en la siguiente fórmula de reacción 1:

Fórmula de reacción 1



en la que,

R_1 se selecciona independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo, y

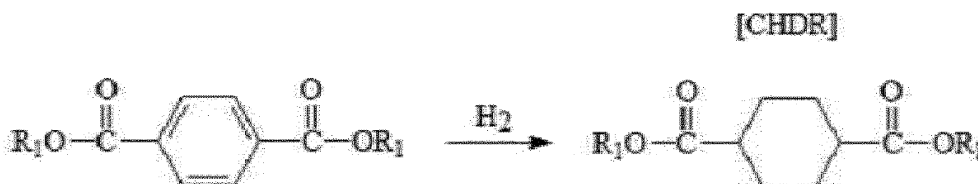
R_2 se selecciona independientemente entre hexametileno y 2-metil-1,5-pentileno.

[0015] Lo más preferiblemente, el compuesto representado por la Fórmula Química 1 puede ser éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dimetilo), es decir, R_1 es metilo en la fórmula química 1.

[0016] El compuesto diamina representado por la Fórmula Química 2 puede ser hexametilendiamina (HMDA) o 2-metil-1,5-pentandiamina (MPDA).

[0017] Además, el compuesto diéster representado por la Fórmula Química 1 se puede preparar mediante la reacción de reducción de hidrógeno del compuesto diéster aromático, tal como se ilustra en la siguiente fórmula de reacción 2:

Fórmula de reacción 2

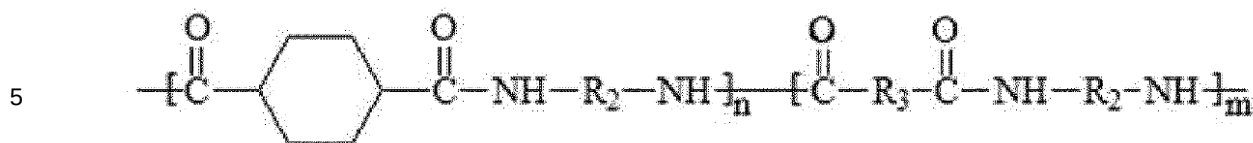


en la que, R_1 se define como anteriormente.

[0018] El compuesto diéster aromático puede ser un tereftalato de dialquilo o un tereftalato de diarilo. Cuando el compuesto diéster aromático es un tereftalato de dialquilo, R_1 puede definirse. Se utiliza ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (CHA) en el procedimiento de preparación de la poliamida resistente al calor según técnicas anteriores, y dicho ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico se prepara a partir de un tereftalato, en particular de un tereftalato de dialquilo. Dicho compuesto diéster aromático utilizado en la presente invención es un intermedio para la síntesis de dicho ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico utilizado en la técnica anterior. Por lo tanto, la presente invención puede preparar la poliamida resistente al calor más económicamente y rápidamente mediante la reducción de etapas de reacción completas para la preparación de la poliamida.

[0019] La presente invención también proporciona un copolímero representado por la Fórmula Química 5 preparada llevando a cabo la polimerización por condensación con un ácido dicarboxílico alifático o aromático representado por la Fórmula Química 4 en compañía del compuesto diéster representado por la Fórmula Química 1 y el compuesto diamina representado por Fórmula química 2, y un procedimiento de preparación del mismo:

Fórmula química 5



en la que,

R₂ se define anteriormente; y

R₃ es un hidrocarburo alifático C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático C₆-C₂₀;

n es un número natural de 1 a 999; y

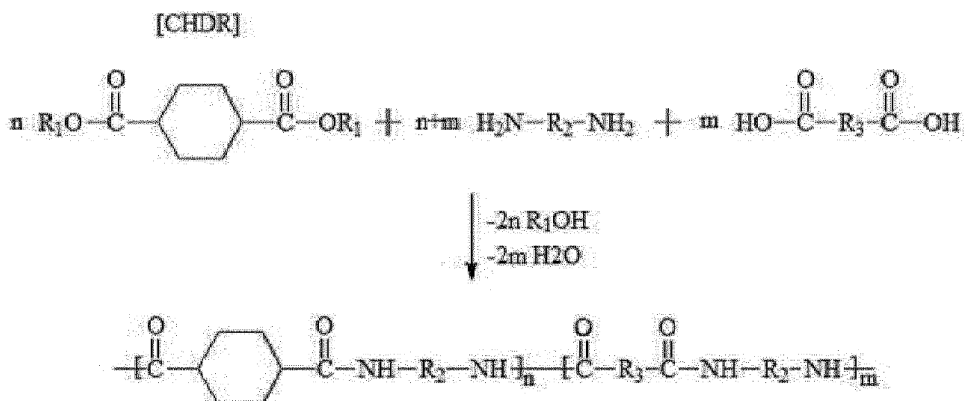
m es un número natural de 1 a 999.

[0020] Lo más preferiblemente, R₃ puede ser un alquileo C₂-C₆ o fenileno.

[0021] En particular, el ácido dicarboxílico representado por la Fórmula Química 4 puede ser preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, y anhídrido ftálico.

[0022] Como se ilustra en la siguiente fórmula de reacción 3, el copolímero de la fórmula química 5 se puede preparar llevando a cabo la polimerización por condensación con una mezcla de monómeros que comprende el ácido dicarboxílico alifático o aromático representado por la Fórmula Química 4 además de la mezcla que comprende el compuesto diéster representado por la Fórmula química 1 y el compuesto diamina representado por la Fórmula química 2. Como se describe anteriormente, cuando se realiza la polimerización por condensación mediante la adición del ácido dicarboxílico representado por la Fórmula química 4 al compuesto diéster representado por la Fórmula química 1 y el compuesto diamina representado por Fórmula química 2, existe la ventaja de que la temperatura de fusión de la poliamida resistente al calor puede ser fácilmente controlada mediante el control adecuado de la relación molar del ácido dicarboxílico añadido en la misma.

Fórmula de reacción 3



en la que,

R₁ y R₂ se definen anteriormente; y

R₃ puede ser un hidrocarburo alifático C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático C₆-C₂₀, y preferiblemente un alquileo C₂-C₆ o fenileno.

[0023] El procedimiento concreto para la polimerización por condensación de la poliamida resistente al calor preparada a través de la reacción descrita anteriormente es el siguiente.

[0024] En primer lugar, el compuesto diéster y el compuesto diamina se introducen en un reactor autoclave equipado con un agitador y un dispositivo de reflujo. En el caso de preparar el copolímero representado por la Fórmula Química 5, el ácido dicarboxílico alifático o aromático se introduce también en el mismo.

[0025] Después de la introducción de los reactivos, el reactor autoclave se agita con aumento de la temperatura del mismo. El alcohol se destila cuando la temperatura interna del reactor se aumenta hasta 65°C o más, y se recoge mediante el uso de un condensador.

[0026] Cuando se recogió la mitad de cantidad teórica del alcohol, el aire en el reactor se sustituye por un gas inerte,

tal como nitrógeno y argón, y el reactor se cierra herméticamente para aumentar la presión interna del reactor.

[0027] La reacción se lleva a cabo mediante el aumento de la temperatura de reacción de hasta 300 a 400°C, y la agitación de los reactivos durante 1 hora a 3 horas, preferiblemente durante 1 hora y 45 minutos a 2 horas 15 minutos, y más preferiblemente durante aproximadamente 2 horas. En este momento, la presión interna del reactor se controla para que no exceda de 20×10^5 Pa (20×10^5 kgf/cm²) mediante el uso de una válvula.

[0028] Después de hacer que la presión interna del reactor sea la presión atmosférica mediante la apertura lentamente de la válvula, la presión interna del reactor se baja aún más hasta ser de 133,3 Pa (1 torr) o menos mediante el uso de una bomba de vacío, y la agitación se continúa durante 2 horas a 4 horas, preferiblemente durante 2 horas 30 minutos a 3 horas y 30 minutos, y más preferiblemente durante aproximadamente 3 horas.

[0029] Cuando la viscosidad de la sustancia reaccionante llega a un valor requerido mediante la medición del par de torsión o la corriente cargada en el agitador, el gas inerte, tal como nitrógeno y argón, se infunde en el reactor para liberar el vacío, y el producto se descarga mediante el uso de la presión de infusión del gas inerte.

[0030] Si se requiere, es posible llevar a cabo una reacción adicional de polimerización en estado sólido. La polimerización en estado sólido puede llevarse a cabo mediante la introducción de los chips polimerizados que tienen un cierto tamaño en un reactor equipado con un dispositivo de agitación, aumento de la temperatura sobre la temperatura de transición vítrea del chip polimerizado, e infusión de gas nitrógeno o argón en el mismo o haciendo el vacío en el reactor.

[0031] Como se muestra anteriormente, el procedimiento de preparación de la poliamida resistente al calor según la presente invención utiliza un monómero económico que puede prepararse fácilmente a través de la hidrogenación, y no incluye los complejos procesos de separación de la sal, la disolución de la sal separada mediante el uso de mucha agua como disolvente, y la eliminación del agua, que son complicados y necesitan una enorme energía. Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la preparación de la poliamida resistente al calor porque las etapas de polimerización son cortas, y la pérdida de energía se reduce considerablemente.

[0032] En lo sucesivo, se presentan los ejemplos preferibles y los ejemplos comparativos para la comprensión de la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos son sólo para ilustrar la presente invención y la presente invención no está limitada a los mismos o por los mismos.

Ejemplo 1

[0033] Se introdujeron 200 g (1 equivalente) de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (Aldrich Co., mezcla de cis y trans) y 233 g (2 equivalentes) de hexametilendiamina (Aldrich Co.) en un reactor autoclave, y se agitaron y mezclaron. Después de elevar la temperatura hasta 75°C, el metanol evaporado se recogió mediante condensación a través de un condensador. Cuando se separaron por destilación 32 g de metanol, se infundió gas nitrógeno en el reactor para eliminar el oxígeno, la temperatura se elevó hasta 400°C después de cerrar una válvula, y a continuación la mezcla se agitó durante 2 horas. La presión interna del reactor se redujo hasta presión atmosférica abriendo la válvula lentamente, y la mezcla se polimerizó durante 3 horas, haciendo el vacío en el reactor de modo que la presión fue de 133,3 Pa (1 torr) o menos. Y a continuación la poliamida resistente al calor polimerizada se descargó a través de un dispositivo de descarga inferior del reactor mediante la infusión de gas nitrógeno después de abrir la válvula a fin de liberar el vacío, y se formó la poliamida descargada en chips que tenían un cierto tamaño mediante el uso de un cortador después de enfriar con agua.

Ejemplo 2

[0034] La poliamida resistente al calor se preparó sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 2-metil-1,5-pentandiamina en lugar de hexametilendiamina.

Ejemplo 3

[0035] La poliamida resistente al calor se preparó sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 228 g (1 equivalente) de éster dietílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dietilo) en lugar de 200 g (1 equivalente) de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico.

[0036] En este momento, dicho éster dietílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico se sintetizó mediante la realización de una reacción de trans-esterificación según el procedimiento de disolución de 1 equivalente de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y 2 equivalentes de etanol en xileno, y la eliminación de metanol mientras se hacía el reflujo mediante el uso de un dispositivo dean-stack.

Ejemplo 4

[0037] La poliamida resistente al calor se preparó sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 256 g (1 equivalente) de éster dipropílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dipropilo) en lugar de 200 g (1 equivalente) de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico.

[0038] En este momento, dicho éster dipropílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico se sintetizó mediante la realización de una reacción de trans-esterificación según el procedimiento de disolución de 1 equivalente de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y 2 equivalentes de propanol en xileno, y la eliminación de metanol mientras se hacía el reflujo mediante el uso de un dispositivo dean-stack.

Ejemplo 5

[0039] La poliamida resistente al calor se preparó sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 284 g (1 equivalente) de éster dibutílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dibutilo) en lugar de 200 g (1 equivalente) de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico.

[0040] En este momento, dicho éster dibutílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico se sintetizó mediante la realización de una reacción de trans-esterificación según el procedimiento de disolución de 1 equivalente de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y 2 equivalentes de butanol en xileno, y la eliminación de metanol mientras se hacía el reflujo mediante el uso de un dispositivo dean-stack.

Ejemplo 6

[0041] La poliamida resistente al calor se preparó sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 324 g (1 equivalente) de éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de difenilo) en lugar de 200 g (1 equivalente) de éster dimetílico del ácido ciclohexandicarboxílico.

[0042] En este momento, dicho éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico se sintetizó mediante la realización de una reacción de trans-esterificación según el procedimiento de disolución de 1 equivalente de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y 2 equivalentes de fenol en xileno, y la eliminación de metanol mientras se hacía el reflujo mediante el uso de un dispositivo dean-stack.

[0043] Los detalles de los ejemplos 1 a 6 se indican en la siguiente tabla 1

[Tabla 1]

	Diéster	Diamina	Viscosidad [g/dl]	Punto de fusión [°C]
Ejemplo 1	éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	Hexametilendiamina	0,65	375
Ejemplo 2	éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	2-metil-1,5-pentandiamina	0,63	340
Ejemplo 3	éster dietílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	Hexametilendiamina	0,63	373
Ejemplo 4	éster dipropílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	Hexametilendiamina	0,61	375
Ejemplo 5	éster dibutílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	Hexametilendiamina	0,53	374
Ejemplo 6	éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico	Hexametilendiamina	0,57	373

Ejemplos comparativos 1 a 6

[0044] Las poliamidas resistentes al calor se prepararon sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 1 equivalente de ácido dicarboxílico indicado en la siguiente Tabla 2 en lugar de 1 equivalente de éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, y 2 equivalentes de diamina indicada en la siguiente Tabla 2 en lugar de 2 equivalentes de hexametilendiamina.

[Tabla 2]

	Ácido dicarboxílico	Diamina	Viscosidad [g/dl]	Punto de fusión [°C]
Ejemplo comparativo 1	Ácido adípico	Etilendiamina	0,31	395
Ejemplo comparativo 2	ácido succínico	propilendiamina	0,38	364
Ejemplo comparativo 3	ácido tereftálico	butilendiamina	0,35	385
Ejemplo comparativo 4	ácido isoftálico	octilendiamina	0,27	312
Ejemplo comparativo 5	ácido ftálico	decandiamina	0,24	305
Ejemplo comparativo 6	anhídrido ftálico	dodecandiamina	0,23	280

5 Ejemplos 7 a 36

10 [0045] Las poliamidas resistentes al calor se prepararon sustancialmente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 1 equivalente de éster dimetilico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico (CHDR) y los ácidos dicarboxílicos indicados en la siguiente Tabla 3 de acuerdo con la siguiente relación molar en lugar de 1 equivalente de éster dimetilico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, y 2 equivalentes de hexametilendiamina (HMDA) indicados en la siguiente Tabla 3 o 2 equivalentes de 2-metil-1,5-pentandiamina (MPDA) en lugar de 2 equivalentes de hexametilendiamina.

[Tabla 3]

15

	CHDR [% en moles]	Ácido dicarboxílico para copolimerización (% en moles)	Diamina	Viscosidad [g/dl]	Punto de fusión [°C]
Ejemplo 7	10	Ácido adípico (90)	HMDA	0,66	283
Ejemplo 8	50	Ácido adípico (50)	HMDA	0,55	310
Ejemplo 9	90	Ácido adípico (10)	HMDA	0,54	355
Ejemplo 10	10	Ácido adípico (90)	MPDA	0,67	264
Ejemplo 11	50	Ácido adípico (50)	MPDA	0,65	290
Ejemplo 12	90	Ácido adípico (10)	MPDA	0,67	325
Ejemplo 13	10	Ácido succínico (90)	HMDA	0,55	301
Ejemplo 14	50	Ácido succínico (50)	HMDA	0,48	345
Ejemplo 15	90	Ácido succínico (10)	HMDA	0,45	358
Ejemplo 16	10	Ácido succínico (90)	MPDA	0,57	293
Ejemplo 17	50	Ácido succínico (50)	MPDA	0,53	310
Ejemplo 18	90	Ácido succínico (10)	MPDA	0,53	334
Ejemplo 19	10	Ácido tereftálico (90)	HMDA	0,47	338
Ejemplo 20	50	Ácido tereftálico (50)	HMDA	0,44	359
Ejemplo 21	90	Ácido tereftálico (10)	HMDA	0,54	-
Ejemplo 22	10	Ácido tereftálico (90)	MPDA	0,47	325
Ejemplo 23	50	Ácido tereftálico (50)	MPDA	0,49	350
Ejemplo 24	90	Ácido tereftálico (10)	MPDA	0,44	-
Ejemplo 25	10	Ácido isoftálico (90)	HMDA	0,51	318
Ejemplo 26	50	Ácido isoftálico (50)	HMDA	0,53	348
Ejemplo 27	90	Ácido isoftálico (10)	HMDA	0,58	-
Ejemplo 28	10	Ácido isoftálico (90)	MPDA	0,47	328
Ejemplo 29	50	Ácido isoftálico (50)	MPDA	0,55	360
Ejemplo 30	90	Ácido isoftálico (10)	MPDA	0,52	-
Ejemplo 31	10	Ácido ftálico (90)	HMDA	0,43	293
Ejemplo 32	50	Ácido ftálico (50)	HMDA	0,47	310
Ejemplo 33	90	Ácido ftálico (10)	HMDA	0,51	370
Ejemplo 34	10	Ácido ftálico (90)	MPDA	0,47	286
Ejemplo 35	50	Ácido ftálico (50)	MPDA	0,42	305
Ejemplo 36	90	Ácido ftálico (10)	MPDA	0,44	317

-; ejemplos donde la degradación térmica tuvo lugar antes del punto de fusión

[Ejemplos Experimentales]

20 [0046] Las propiedades de la poliamida resistente al calor preparada en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se midieron mediante los siguientes procedimientos, y los resultados se indican en las Tablas anteriores 1 a 3.

Viscosidad

[0047] La viscosidad de las poliamidas resistentes al calor preparadas por el procedimiento anterior se midió usando un Viscosímetro Ostwald a 35°C después de disolver las poliamidas en meta-cresol.

5 **Punto de fusión**

[0048] El punto de fusión se midió usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) con una velocidad de barrido de 10°C/min.

10 **[0049]** Tal como se muestra en la Tabla 1, las poliamidas preparadas según los procedimientos de los Ejemplos 1 a 6 muestran el punto de fusión adecuado para la poliamida resistente al calor, sin embargo, se reconoce que los polímeros preparados según el presente procedimiento simple mediante el uso de los materiales descritos en los Ejemplos comparativos 1 a 6 tienen buena resistencia al calor, pero su grado de polimerización no es alto. Más particularmente, los polímeros de los ejemplos comparativos son inadecuados porque es necesario un trabajo adicional, tal como el aumento del tiempo de reacción o la aplicación de una polimerización en estado sólido, para la obtención de los polímeros que tienen un alto grado de polimerización. Sin embargo, se reconoce que los polímeros polimerizados según los ejemplos de la presente invención pueden obtenerse mediante un proceso simple, y sin embargo la resistencia al calor es buena y el grado de polimerización es adecuado.

20 **[0050]** Además, se reconoce a partir de los Ejemplos 7 a 36 que el procedimiento de preparación de la poliamida de la presente invención puede controlar fácilmente la temperatura de fusión de la poliamida resistente al calor preparada finalmente, mediante la introducción de ácidos dicarboxílicos según la relación molar controlada y la realización de la polimerización por condensación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una poliamida resistente al calor que comprende una unidad de repetición representada por la fórmula química 3, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de introducir una mezcla de monómeros que comprende un compuesto diéster representado por la fórmula química 1 y un compuesto diamina representado por la fórmula química 2 en un reactor autoclave, aumentar la temperatura interna del reactor hasta 65°C o más, y llevar a cabo una polimerización por condensación mediante el aumento de la temperatura de reacción hasta una temperatura que es de 300 a 400°C y agitar los reactivos durante 1 hora a 3 horas,

Fórmula química 1

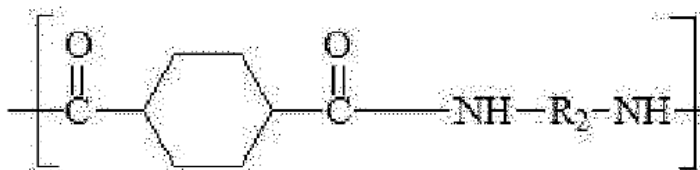


en la que, R₁ se selecciona independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo, y fenilo,

Fórmula química 2 H₂N-R₂-NH₂

en la que, R₂ se selecciona independientemente entre hexametileno y 2-metil-1,5-pentileno, y

Fórmula química 3



en la que la reacción del compuesto de fórmula 1 con un compuesto de fórmula 2 no necesita un disolvente.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la mezcla de monómeros comprende además un ácido dicarboxílico representado por la fórmula química 4:

Fórmula química 4



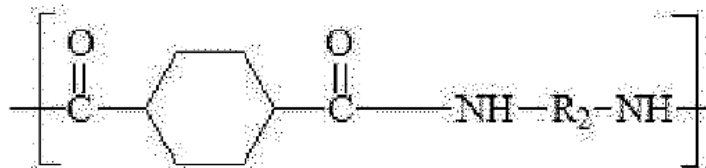
en la que, R₃ es un hidrocarburo alifático C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático C₆-C₂₀.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el ácido dicarboxílico es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, y anhídrido ftálico.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además sustituir el aire en el reactor por un gas inerte después de aumentar la temperatura interna del reactor hasta 65°C o más.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además disminuir la presión interna del reactor para que sea 133,3 Pa (1 torr) o menos y agitar el reactivo durante 2 horas a 4 horas.

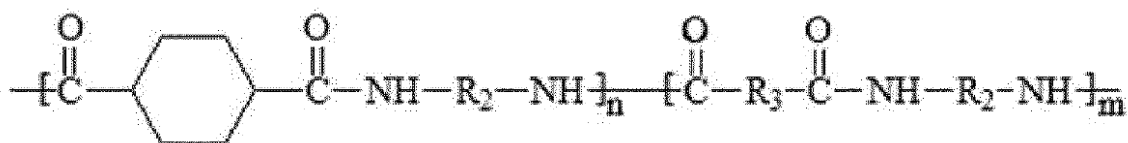
6. Poliamida resistente al calor que comprende una unidad de repetición representada por la fórmula química 3, en el que dicha poliamida se prepara mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5: en la que la fórmula química 3



es como se define en la reivindicación 1.

7. Poliamida resistente al calor, según la reivindicación 6, que comprende unidades de repetición representada por la fórmula química 5:

Fórmula química 5



en la que,

R₂ se selecciona entre hexametileno y 2-metil-1,5-pentileno;

R₃ es un hidrocarburo alifático C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático C₆-C₂₀; n es un número natural de 1 a 999; y m es un número natural de 1 a 999.