

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 319**

51 Int. Cl.:

C08G 69/30 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

C08L 77/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/EP2014/062124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729019 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3008111**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliamidas alifáticas o parcialmente aromáticas el cual comprende una polimerización en fase sólida**

30 Prioridad:

12.06.2013 EP 13171646

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, CHRISTIAN;
RICHTER, FLORIAN;
CLAUSS, JOACHIM;
WILMS, AXEL;
KORY, GAD;
SCHNELLER, ARNOLD;
STAMMER, ACHIM;
RAUSCHENBERGER, VOLKER y
SCHWIEGK, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 671 319 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 para la preparación de poliamidas alifáticas o parcialmente aromáticas el cual comprende una polimerización en fase sólida.

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de una poliamida alifática o parcialmente aromática en el cual se somete un prepolímero de poliamida a una polimerización en fase sólida.

Estado de la técnica

- 10 Las poliamidas pertenecen a los polímeros preparados mundialmente a gran escala y sirven, además de los principales campos de aplicación en películas, fibras y materiales de trabajo, para una gran cantidad de otros propósitos de uso. Entre las poliamidas, la poliamida 6 (policaprolactama) y la poliamida 66 (nailon, poli(hexametilen-adipamida) son los polímeros que más se preparan. La preparación de poliamida 66 se efectúa de modo predominante mediante policondensación de las llamadas soluciones de sal AH, es decir, de soluciones acuosas que contienen ácido adípico y 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina) en cantidades estequiométricas. El procedimiento clásico para la preparación de poliamida 6 es la polimerización hidrolítica, con apertura de anillo, de ϵ -caprolactama, que sigue siendo de gran importancia industrial. Los procedimientos convencionales de preparación de poliamida 6 y poliamida 66 se describen, por ejemplo, en Kunststoffsandbuch, $\frac{3}{4}$ Technische Thermoplaste: Polyamide, (Manual de plásticos, $\frac{3}{4}$ termoplásticos industriales: poliamidas), editorial Carl Hanser Verlag, 1998, Múnich, páginas 42-71.

- 15 Otro grupo importante de las poliamidas son poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, termoplásticas, parcialmente aromáticas, que han encontrado una amplia aplicación como plásticos industriales importantes. Se distinguen principalmente por su alta resistencia térmica y se designan también como poliamidas de alta temperatura (HTPA). Un campo de aplicación importante de las HTPA es la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, donde son principalmente adecuados polímeros a base de polilftalamida (PPA) para el uso en operaciones de soldadura en condiciones libres de plomo (lead free soldering). Las HTPA sirven en este caso, entre otras cosas, para la fabricación de conectores de enchufe, microinterruptores y micropulsadores y componentes semiconductores, tales como carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED). Otro campo importante de uso de las HTPA son aplicaciones automotrices en el intervalo de alta temperatura. Aquí es importante ante todo una buena resistencia al envejecimiento por calor, una alta resistencia y tenacidad, y una resistencia de las uniones de soldadura de los polímeros empleados. HTPA amorfas o aquellas con fracciones cristalinas muy bajas son transparentes y son adecuadas especialmente para aplicaciones en las cuales es ventajosa la transparencia. Las HTPA parcialmente cristalinas se distinguen por lo general por una resistencia duradera a una temperatura ambiental alta y son adecuadas, por ejemplo, para aplicaciones en el área del compartimiento de motores.

- 20 La preparación de poliamidas parcialmente aromáticas inicia por lo regular con la formación de una solución acuosa salina de al menos una diamina y de al menos un ácido dicarboxílico, así como opcionalmente de otros componentes monoméricos como lactamas, ω -aminoácidos, monoaminas, ácidos monocarboxílicos y mezclas de los mismos, con la condición de que al menos uno de los componentes presente un grupo aromático. La formación de la solución salina es seguida luego por una oligomerización en la fase líquida, durante la cual por lo regular no se efectúa un desprendimiento de agua. Al final de esta oligomerización, los oligómeros presentan en promedio, por ejemplo, 4 a 10 unidades de repetición. Para seguir aumentando el peso molecular se encuentran disponibles luego dos rutas alternativas. En la primera variante, el oligómero formado se convierte en la fase sólida mediante deshidratación y se somete a la llamada polimerización en fase sólida (solid state polymerization, SSP). En la segunda variante, con desprendimiento controlado de agua e incremento de la temperatura, la solución acuosa se convierte en la masa fundida para una policondensación posterior. Al final de la polimerización en la masa fundida o en la fase sólida se obtiene un prepolímero que presenta un peso molecular promedio de número de aproximadamente 500 a 12000 g/mol.

- 25 La publicación EP 0 693 515 A1 describe un procedimiento para la preparación de precondensados de poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, parcialmente aromáticas que pueden tratarse de modo termoplástico, en una operación por cargas de varias etapas, el cual comprende las siguientes etapas a) a e):

- 30 a) una fase de formación de sal para la preparación de sal(es) de diamina(s) y ácido(s) dicarboxílico(s) y opcionalmente una pre-reacción parcial para obtener oligoamidas de bajo peso molecular a temperaturas entre 120 °C y 220 °C y presiones de hasta 23 bares,
- 35 b) opcionalmente la transferencia de la solución de la etapa a) segundo recipiente de reacción o a una autoclave con agitación en las condiciones que rigen al final de su preparación,
- 40 c) la fase de reacción durante la cual se impulsa la conversión a los pre-condensados calentando el interior del reactor a una temperatura fijada y ajustando de modo controlado la presión parcial del vapor de a un valor fijado, el cual se mantiene dejando salir vapor de agua de manera controlada u, opcionalmente, introduciendo vapor de agua desde un generador de vapor conectado con la autoclave,
- 45
- 50
- 55

d) una fase estacionaria que debe mantenerse durante al menos 10 minutos en la cual la temperatura del contenido del reactor y la presión parcial de vapor de agua se ajustan respectivamente a los valores que se proporcionan para la transferencia de los pre-condensados a la siguiente etapa del procedimiento,

5 y en el caso de pre-condensados de (co)poliamidas con un punto de fusión de más de 280 °C, la temperatura del contenido del reactor durante las fases c) y d) no puede exceder 265 °C y para las dichas (co)poliamidas parcialmente cristalinas durante las fases c) y d) deben cumplirse condiciones limitantes más exactamente definidas con respecto a la dependencia de la presión parcial de vapor de agua PH₂O (mínima), que deba aplicarse por lo menos, de la temperatura del contenido de reactor y de la concentración de grupos amida del polímero,

y

10 e) una fase de descarga durante la cual los pre-condensados pueden introducirse, ya sea directamente en estado líquido-fundido o después de pasar por el estado sólido y opcionalmente otras etapas procedimentales, a un dispositivo de reacción final.

15 Para obtener el peso molecular alto deseado, el prepolímero se somete por lo general a una poscondensación. Sobre esta poscondensación, la publicación EP 0 693 515 A1 no contiene datos concretos. Solamente al apreciar el estado de la técnica se menciona la posibilidad de la poscondensación en un extrusor que opera de manera continua.

20 La publicación DE 41 42 978 describe un sistema compuesto de varias capas para embalajes reutilizables hechos de al menos una capa protectora de copoliamida y al menos una capa de barrera de copoliamida, en cuyo caso la preparación de las copoliamida se empleadas se efectúa de modo discontinuo. Según los ejemplos de realización, la preparación de las copoliamida as se efectúa en la masa fundida en una autoclave a presión, con gasificación de nitrógeno. No se describe una poscondensación en la fase sólida.

25 La publicación WO 2004/055084 describe copoliamidas parcialmente cristalinas, que pueden tratarse de modo termoplástico, parcialmente aromáticas, las cuales pueden prepararse mediante condensación de al menos los siguientes monómeros o sus pre-condensados: a) ácido tereftálico, b) al menos un ácido graso dimerizado hasta con 44 átomos de carbono y c) al menos una diamina alifática de la fórmula H₂N-(CH₂)_x-NH₂, en la cual x significa un número entero de 4-18. Para la preparación de las copoliamidas se hace referencia de manera general a los procedimientos conocidos. En los ejemplos de realización, un pre-condensado se somete a una poscondensación en la masa fundida en una autoclave. No se divulga en el empleo de gas inerte durante la poscondensación.

30 La publicación US 2003/0176624 A1 describe un procedimiento para el secado de la fase sólida o la polimerización en fase sólida de una poliamida a base de xililendiamina. La polimerización en fase sólida tiene lugar en una corriente de gas inerte o a presión reducida.

La publicación WO 2007/048728 describe poliamidas de m-xililendiamina y ácido adípico con un contenido de grupos terminales de amina de menos de 15 mmol/kg. Primero se prepara un prepolímero el cual puede someterse opcionalmente a una extracción y a una condensación en fase sólida. La condensación en fase sólida puede efectuarse al vacío o bajo un gas inerte.

35 El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de poliamidas alifáticas o parcialmente aromáticas. Estas deben distinguirse por propiedades ventajosas de producto, principalmente una distribución de pesos moleculares no demasiado amplia y/o una baja fracción de gel.

40 De manera sorprendente se ha encontrado que este objetivo se logra si se somete un prepolímero de una poliamida alifática o aromática a una polimerización en fase sólida en un recipiente cerrado a presión elevada y en presencia de un gas inerte. Esto es principalmente sorprendente ya que durante la polimerización en fase sólida en el recipiente cerrado no puede efectuarse una descarga de los componentes, especialmente de agua, desde el interior del recipiente al ambiente.

Resumen de la invención

45 Un primer objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de una poliamida alifática o parcialmente aromáticas, en el cual

a) se proporciona un prepolímero de la poliamida alifática o parcialmente aromática,

b) el prepolímero provisto en la etapa a) se somete a una polimerización en fase sólida en un recipiente cerrado, a una temperatura en un intervalo de 200 a 290 °C y una presión en un intervalo de 1,5 a 20 bares en presencia de un gas que es inerte en las condiciones de tratamiento.

50 Otro objeto de la invención es una poliamida alifática o parcialmente aromática que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido anteriormente y se definirá en lo sucesivo.

Otro objeto de la invención es una composición de moldeo de poliamida que contiene al menos una poliamida que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido anteriormente y se definirá en lo sucesivo. Otro objeto de la invención es un cuerpo moldeado, fabricado a partir de una tal masa de moldeo de poliamida.

5 Otro objeto de la invención es el uso de una poliamida alifática que puede obtenerse mediante un procedimiento, tal como se ha definido anteriormente y se definirá en lo sucesivo, para la preparación de películas, monofilamentos, fibras, hilos o tejidos.

Otro objeto de la invención es el uso de una poliamida parcialmente aromática que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido antes y se definirá en lo sucesivo, de preferencia para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones automotrices en el intervalo de altas temperaturas.

10 Descripción de la invención

Por una "polimerización en fase sólida" se entiende por lo general una reacción de condensación para incrementar el peso molecular en un intervalo de temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea y por debajo de la temperatura de fusión de la poliamida. En este intervalo de temperaturas pueden impedirse en gran medida una descomposición térmica no deseada de la poliamida.

15 Por una "polimerización en fase sólida en un recipiente cerrado" se entiende que después de alcanzar la temperatura de polimerización no tiene lugar un intercambio de sustancias entre el interior del recipiente y el ambiente. Durante la polimerización en fase sólida principalmente no se pasa una corriente de gas a través del recipiente. Por lo tanto, durante la polimerización en fase sólida no se efectúa una descarga de componentes, por ejemplo, de agua del interior del recipiente al ambiente. Por lo contrario, en un recipiente cerrado se permite un intercambio de calor entre el interior del recipiente y el ambiente durante la polimerización en fase sólida según la invención.

En el contexto de la invención, un prepolímero designa una composición que contiene compuestos poliméricos con grupos funcionales complementarios que son capaces de una reacción de condensación con incremento de peso molecular.

25 Los monómeros del componente ácido y de diamina, así como del componente de lactama opcionalmente empleado se forman por la condensación de unidades de repetición y de grupos extremos en forma de amigas que se derivan de los monómeros respectivos. Estos constituyen por lo regular 95% molar, principalmente 99% molar de todas las unidades de repetición y grupos extremos que se encuentren presentes en la copoliamida. Además, la copoliamida también puede presentar pequeñas cantidades de otras unidades de repetición que pueden resultar de reacciones de descomposición o reacciones secundarias de los monómeros, por ejemplo, de las diaminas.

30 En el contexto de la invención, para denominar las poliamidas se usan en parte abreviaturas habituales en el campo técnico que se componen de las letras PA, seguidas por números y letras. Algunas de estas abreviaturas se estandarizan en DIN EN ISO 1043-1. Las poliamidas que pueden derivarse de ácidos amino carboxílicos del tipo $H_2N-(CH_2)_x-COOH$ o las correspondientes lactamas se designan como PA Z, en cuyo caso Z designa la cantidad de átomos de carbono en el monómero. De esta manera, por ejemplo, PA 6 representa el polímero de ϵ -caprolactama o del ácido ω -aminocaproico. Las poliamidas que pueden derivarse de diaminas y ácidos dicarboxílicos de los tipos $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ y $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ se designan como PA Z1Z2, en cuyo caso Z1 designa la cantidad de los átomos de carbono en la diamina y Z2 designa la cantidad de los átomos de carbono en el ácido dicarboxílico. Para designar las copoliamidas, los componentes son listados en la secuencia de sus fracciones de cantidad, separadas por medio de barras. De esta manera, por ejemplo, PA 66/610 es la copoliamida de hexametildiamina, ácido adipico y ácido sebácico. Para los monómeros empleados según la invención con un grupo aromático o ciclo alifático se usan las siguientes siglas: T = ácido tereftálico, I = ácido isoftálico, MXDA = m-xililendiamina, IPDA = isoforondiamina, PACM = 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), MACM = 2,2'-dimetil-4,4'-metilbis-(ciclohexilamina).

45 En lo sucesivo, la expresión "alquilo de C₁-C₄" comprende grupos alquilo de C₁-C₄ no sustituidos, de cadena recta y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo de C₁-C₄ son principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, ter.-butilo (1,1-dimetiletilo).

En los ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y ácidos monocarboxílicos que se mencionan en lo sucesivo, los grupos carboxilo pueden estar presentes respectivamente en forma no derivatizada o en forma de derivados. En los ácidos dicarboxílicos no puede estar presente ningún grupo carboxilo, un grupo carboxilo o ambos grupos carboxilo en forma de un derivado. Derivados adecuados son anhídridos, ésteres, cloruros ácidos, nitrilos e isocianatos. Derivados preferidos son anhídridos o ésteres. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos pueden estar presentes en forma monomérica o polimérica. Los ésteres preferidos son ésteres de alquilo y ésteres de vinilo, de modo particularmente preferido ésteres de alquilo de C₁-C₄, principalmente los ésteres de metilo o los ésteres de etilo. Los ácidos dicarboxílicos se presentan de modo preferido como ésteres de monoalquilo o de dialquilo, de modo particularmente preferible ésteres de mono- o de dialquilo de C₁-C₄, de modo particularmente preferible ésteres de monometilo, ésteres de dimetilo, ésteres de monoetilo o ésteres de dietilo. Los ácidos dicarboxílicos se presentan, además, preferiblemente como ésteres de monovinilo o de vinilo. Los ácidos dicarboxílicos se presentan además preferiblemente como ésteres mezclados, de modo particularmente preferido ésteres mezclados con diferentes componentes de alquilo de C₁-C₄, principalmente éster de metil-etilo.

La preparación del polímero se efectúa mediante policondensación de una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida.

El prepolímero (y, por consiguiente, la poliamida alifática o parcialmente aromática, contiene preferiblemente componentes incorporados que se seleccionan entre

- 5 A) ácidos dicarboxílicos aromáticos, no sustituidos o sustituidos y derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos no sustituidos o sustituidos,
- B) diaminas aromáticas no sustituidas o sustituidas,
- C) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos y derivados de los mismos,
- D) diaminas alifáticas o cicloalifáticas,
- 10 E) ácidos monocarboxílicos y derivados de los mismos,
- F) monoaminas,
- G) aminas al menos difuncionales,
- H) lactamas,
- I) ω -aminoácidos,
- 15 K) compuestos que son diferentes de A) a I) y son co-condensables con los mismos.

Una forma adecuada de realización son poliamidas alifáticas. Para las poliamidas alifáticas del tipo PA Z1 Z2 (como PA 66) se aplica la condición de que al menos uno de los componentes C) o D) tiene que estar presente y no puede estar presente ninguno de los componentes A) y B). Para poliamidas alifáticas del tipo PA Z (tales como PA 6 o PA 12) se aplica la condición de que al menos tiene que estar presente el componente H).

- 20 Una forma preferida de realización son las poliamidas parcialmente aromáticas. Para poliamidas parcialmente aromáticas se aplica la condición de que tiene que estar presente al menos uno de los componentes A) o B) y al menos uno de los componentes C) o D).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) se seleccionan preferiblemente entre ácido ftálico, tereftálico, isoftálico, ácidos naftalendicarboxílicos o ácidos difenildicarboxílicos, respectivamente sustituidos o no sustituidos, y los derivados y mezclas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos antes mencionados.

- 25 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) sustituidos presentan preferiblemente al menos un (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4) residuo de alquilo de C₁-C₄. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) sustituidos presentan principalmente 1 o 2 residuos de alquilo de C₁-C₄. De preferencia, esto se seleccionan entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y ter-butilo, de modo particularmente preferido metilo, etilo y n-butilo, principalmente metilo y etilo y especialmente metilo. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos A) sustituidos también pueden tener otros grupos funcionales que no obstaculizan la amidación, tales como, por ejemplo, ácido 5-sulfoisoftálico, sus sales y derivados un ejemplo preferido de estos es la sal sódica del éster dimetílico del ácido 5-sulfo-isoftálico.

- 30 El ácido dicarboxílico aromático A) se selecciona preferiblemente entre ácido tereftálico no sustituido, ácido isoftálico no sustituido, ácidos naftalendicarboxílicos no sustituidos, ácido 2-clorotereftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 5-metilisoftálico y ácido 5-sulfoisoftálico.

Como ácido dicarboxílico aromático A) se emplea de manera particularmente preferida el ácido tereftálico, el ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico.

- 35 Los prepolímeros de poliamida parcialmente aromática suministrados según la invención presentan preferiblemente una fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos en todos los ácidos dicarboxílicos de al menos 50% molar, de modo particularmente preferido de 70% molar a 100% molar. En una forma especial de realización, las poliamidas parcialmente aromáticas, preparada según el procedimiento de la invención (y los prepolímeros suministrados en la etapa a)) presentan una fracción de ácido tereftálico o de ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico, respecto de todos los ácidos dicarboxílicos, de al menos 50% molar, preferiblemente de 70% molar a 100% molar.

- 40 Las diaminas aromáticas B) se selecciona preferiblemente entre bis-(4-amino-fenil)-metano, 3-metilbencidina, 2,2-bis-(4-aminofenil)-propano, 1,1-bis-(4-aminofenil)-ciclohexano, 1,2-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 1,4-diaminonaftalina, 1,5-diaminonaftalina, 1,3-diaminotolueno(s), m-xililendiamina, N,N'-dimetil-4,4'-bifenil-diamina, bis-(4-metil-aminofenil)-metano, 2,2-bis-(4-metilaminofenil)-propano o mezclas de los mismos.

- 5 Los ácidos dicarboxílicos C) alifáticos o cicloalifáticos se seleccionan preferiblemente entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, o ácido itacónico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílico y mezclas de los mismos.
- 10 Las diaminas D) alifáticas o cicloalifáticas se seleccionan preferiblemente entre etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, heptametilendiamina, hexametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, 2-metil-1,8-octametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,4-dimetiloctametilendiamina, 5-metilnonandiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano y mezclas de los mismos.
- 15 La diamina D) se selecciona de modo particularmente preferido entre hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metan, 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano y sus mezclas.
- 20 En una forma especial de realización, las poliamidas parcialmente aromáticas contienen al menos una diamina D) incorporada al polímero, la cual se selecciona entre hexametilendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano (PACM), 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano (MACM), isoforondiamina (IPDA) y mezclas de los mismos.
- En una forma especial de realización, en calidad de diamina D) las poliamidas parcialmente aromáticas contienen incorporada al polímero exclusivamente hexametilendiamina.
- En otra forma especial de realización, en calidad de diamina D) las poliamidas parcialmente aromáticas contienen incorporado al polímero exclusivamente bis-(4-aminociclohexil)-metano.
- En una forma especial de realización, en calidad de diamina D) las poliamidas parcialmente aromáticas contienen incorporado al polímero exclusivamente 3,3'-dimetil-4,4'diaminodiciclohexilmetano (MACM).
- 25 En otra forma especial de realización, en calidad de diamina D) las poliamidas parcialmente aromáticas contienen incorporado al polímero exclusivamente isoforondiamina (IPDA).
- 30 Los prepolímeros (y, de manera correspondiente, las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) pueden contener al menos un ácido monocarboxílico E) incorporado al polímero. Los ácidos monocarboxílicos E) sirven en este caso como tapones terminales de las poliamidas preparada según la invención. Básicamente son adecuados todos los ácidos monocarboxílicos que sean capaces, en las condiciones de reacción de la condensación de poliamida, de reaccionar con al menos una parte de los grupos amino disponibles. Los ácidos monocarboxílicos E) adecuados son ácidos monocarboxílicos alifáticos, ácidos monocarboxílicos alicíclicos y ácidos monocarboxílicos aromáticos. Entre estos se cuentan el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido n-, iso- o ter.-butírico, ácido maleico, ácido trimetilacético, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido piválico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácidos metilbenzoicos, ácido α -naftalencarboxílico, ácido β -naftalencarboxílico, ácido fenilacético, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúrico, ácidos grasos de soja, semillas de lino, de ricino y de girasol, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos Versatic®, ácidos Koch® y mezclas de los mismos.
- 35
- 40 Si en calidad de ácidos monocarboxílicos E) se emplean ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, puede ser práctico operar en presencia de inhibidores de polimerización comerciales.
- El ácido monocarboxílico E) se selecciona de modo particularmente preferido entre el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido benzoico y sus mezclas.
- 45 En una forma especial de realización, los prepolímeros (y de manera correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) en calidad de ácido monocarboxílicos E) contienen incorporado al polímero exclusivamente ácido propiónico.
- En otra forma especial de realización, en calidad de ácido monocarboxílico E) los prepolímeros (de manera correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) contienen incorporado al polímero solamente ácido benzoico.
- 50 En otra forma especial de realización, en calidad de ácido monocarboxílico E) los prepolímeros (y de manera correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) contienen incorporado al polímero exclusivamente ácido acético.

- Los prepolímeros (y de manera correspondiente las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) pueden contener al menos una monoamina F) incorporado al polímero. En tal caso, las poliamidas alifáticas contienen solamente monoaminas alifáticas o monoaminas alicíclicas incorporadas al polímero. Las monoaminas F) sirven aquí como tapones terminales de las poliamidas preparada según la invención. Básicamente son adecuadas todas las monoaminas que en las condiciones de reacción de la condensación de poliamida son capaces de reaccionar con al menos una parte de los grupos carboxílicos disponibles. Monoaminas F) adecuadas son monoaminas alifáticas, monoaminas alicíclicas y monoaminas aromáticas. Estas incluyen metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina y sus mezclas.
- 5
- 10 Para la preparación de los prepolímeros (y de manera correspondiente de las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas) puede emplearse adicionalmente al menos una amina G) al menos trifuncional. A esta pertenecen N'-(6-aminohehexil)hexan-1,6-diamina, N'-(12-aminododecil)dodecan-1,12-diamina, N'-(6-aminohehexil)dodecan-1,12-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]hexan-1,6-diamina, N'-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]dodecan-1,12-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)-metil]hexan-1,6-diamina, N'-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]dodecan-1,12-diamina, 3-[[[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]amino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-[[[5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metilamino]metil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina, 3-(aminometil)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-3,5,5-trimetil-ciclohexanamina. Preferiblemente no se emplean aminas G) al menos trifuncionales.
- 15
- 20 Lactamas H) adecuadas son ϵ -caprolactama, 2-piperidona (δ -valerolactama), 2-pirrolidona (γ -butirolactama), caprolactama, enantolactama, laurilolactama y sus mezclas.
- ω -Aminoácidos I) adecuados son ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico y sus mezclas.
- Compuestos K) adecuados, diferentes de A) a I), co-condensables con estos, son ácidos carboxílicos al menos tribásicos, ácidos diaminocarboxílicos, etc.
- 25 Compuestos K) adecuados también son ácido 4-[(Z)-N-(6-aminohehexil)-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-(6-aminohehexil)-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido (6Z)-6-(6-aminohehexilimino)-6-hidroxi-hexanocarboxílico, ácido 4-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[(5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexil)metil]-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 4-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico, ácido 3-[(Z)-N-[3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-C-hidroxi-carbonimidol]benzoico y sus mezclas.
- 30
- En una forma preferida de realización, el procedimiento de la invención sirve para la preparación de una poliamida alifática.
- La poliamida se selecciona luego de manera preferente entre PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 666, PA 69, PA 610, PA 612, PA 96, PA 99, PA 910, PA 912, PA 1212, y copolímeros y mezclas de los mismos.
- 35 La poliamida alifática es principalmente PA 6, PA 66 o PA 666, de modo muy particularmente preferido PA 6.
- En otra forma preferida de realización, el procedimiento de la invención sirve para la preparación de una poliamida parcialmente aromática.
- La poliamida se selecciona entonces preferiblemente entre PA 6.T, PA 9.T, PA 8.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12, PA 6.T/6.I, PA 6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA 6.T/6.I/6, PA 6.T/6.1/12, PA 6.T/6.1/6.10, PA 6.T/6.1/6.12, PA 6.T/6.6, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T, PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8.T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6, PA 10.T/10.I, PA 10.T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6, PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6, PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA MACM.I, PA MACM.T, PA PACM.I, PA PACM.T, PA MXDA.I, PA MXDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA 6.T/PACM.T, PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6.T/6.1/10.T/10.1, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I, PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de los mismos.
- 40
- 45 La poliamida se selecciona entonces de manera particularmente preferida entre PA 6.T, PA 9.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6.I, PA 6.T/6, PA 6.T/8.T, PA 6.T/10.T, PA 10.T/6.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de los mismos.
- 50
- En una forma especial de realización, la poliamida parcialmente aromática es PA 6.T/6.I.
- En otra forma especial de realización, la poliamida parcialmente aromática es PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I.

En otra forma especial de realización, la poliamida parcialmente aromática es PA 6.T/6.I/MXDA. T/MXDA.I.

Para la preparación de los prepolímeros proporcionados según la invención, en términos generales se emplea una composición acuosa que contiene al menos un componente adecuado para la formación de poliamida. La preparación de los prepolímeros puede efectuarse básicamente según procedimientos habituales, conocidos por el experto en la materia.

Un procedimiento adecuado para la preparación de poliamida parcialmente aromática-oligómeros se describe, por ejemplo, en la publicación EP 0 693 515 A1.

La composición acuosa que se emplea para la preparación de los prepolímeros presenta preferiblemente un contenido de agua de 20 a 55% en peso, de modo particularmente preferido de 25 a 50% en peso, respecto del peso total de la composición. En una forma especial de realización, se proporciona una solución acuosa que contiene una sal de al menos una diamina y al menos un ácido carboxílico. Esta solución presenta preferiblemente un contenido de agua de 20 a 55% en peso, de modo particularmente preferido de 25 a 50% en peso, respecto del peso total de la solución.

Adicionalmente al menos un componente adecuado para la formación de poliamida y al agua, la composición acuosa empleada para la preparación de los prepolímeros puede contener otros componentes. Estos se seleccionan preferiblemente entre catalizadores, reguladores de cadena, aditivos requeridos por la aplicación y mezclas de los mismos. Aditivos adecuados son agentes ignífugos, estabilizantes inorgánicos y orgánicos, lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, escamas metálicas, partículas recubiertas con metal, agentes antiestáticos, aditivos de conductividad, agentes para desmoldar, abrillantadores ópticos, antiespumantes, materiales de relleno y/o de refuerzo, etc.

Para la preparación de los prepolímeros puede emplearse al menos un catalizador. Catalizadores adecuados se seleccionan preferiblemente entre compuestos inorgánicos y/u orgánicos de fósforo, estaño o plomo y sus mezclas.

Compuestos de estaño adecuados como catalizadores son, por ejemplo, óxido de estaño (II), hidróxido de estaño (II), sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos tales como, por ejemplo, dibenzoato de estaño (II), di(2-etilhexanoato) de estaño (II), oxalato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, ácido butil-estánico ($C_4H_9-SnOOH$), dilaurato de dibutil-estaño, etc. Compuestos adecuados de plomo son, por ejemplo, óxido de plomo (II), hidróxido de plomo (II), acetato de plomo (II), acetato básico de plomo (II), carbonato de plomo (II), etc.

Catalizadores preferidos son compuestos de fósforo tales como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico y/o sus sales con cationes 1- a 3-valentes tales como, por ejemplo, Na, K, Mg, Ca, Zn o Al y/o sus ésteres tales como, por ejemplo, fosfato de trifenilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tris-(nonilfenilo). Como catalizador se prefieren particularmente el ácido hipofosforoso y sus sales, tal como hipofosfito de sodio.

Los catalizadores se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 2,5 % en peso, respecto del peso total de la composición acuosa.

De modo particularmente preferido se emplean ácido hipofosforoso y/o una sal del ácido hipofosforoso en una cantidad de 50 a 1000 ppm, de modo particularmente preferible de 100 a 500 ppm, respecto de la cantidad total de los componentes (= componentes A) a K)) adecuados para la formación de poliamida.

La polimerización de lactama con apertura de anillo puede efectuarse de manera puramente hidrolítica sin emplear un catalizador. En la polimerización aniónica, activada de lactama se emplean catalizadores que hacen posible la formación de aniones de lactama. Catalizadores y activadores adecuados son conocidos por el experto en la materia. La policondensación de aminonitrilos, por ejemplo, la preparación de poliamida 6 a partir de 6-aminocapronitrilo (ACN), puede realizarse en presencia de un catalizador heterogéneo, tal como TiO_2 .

Para regular la masa molar, puede emplearse al menos un regulador de cadena. Reguladores de cadena adecuados son los ácidos monocarboxílicos A) y las monoaminas F) mencionados previamente como componentes adecuados para la formación de poliamida. El regulador de cadena se selecciona preferiblemente entre ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propanoico, ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propanoico, ácido 2-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilthio)acético, ácido 3,3-bis(3-ter-butil-4-hidroxifenil)butanoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)-propilamina, metilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-amina, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-amina, 4-amino-2,6-di-ter-butilfenol mezclas de los mismos. Como reguladores también pueden emplearse compuestos monofuncionales que pueden reaccionar con un grupo amino o un grupo ácido, tales como anhídridos, isocianatos, haluros ácidos o ésteres. La cantidad habitual de empleo de los reguladores de cadena se encuentra en un intervalo de 5 a 500 mmol por kg de poliamida-oligómero, de preferencia 10 a 200 mmol por kg de prepolímero.

Si se desea, a la composición acuosa pueden agregarse otros aditivos distintos de catalizadores y reguladores de cadena. Los aditivos incluyen, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz, adyuvantes habituales de tratamiento, agentes de nucleación y acelerantes de cristalización.

5 Los prepolímeros proporcionados presentan preferentemente un peso molecular promedio de número M_n de aproximadamente 500 a aproximadamente 12000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 1000 a 4000 g/mol.

El prepolímero proporcionado en la etapa a) puede proporcionarse en un tamaño de partícula que va desde partículas pulverulentas hasta el tamaño de un gránulo. El prepolímero proporcionado en la etapa a) presenta preferiblemente un tamaño de partícula en un intervalo de aproximadamente 1 μm a 10 μm . Una forma preferida de realización un polvo con un tamaño de partícula en un intervalo de aproximadamente 100 μm a 1 μm .

10 El prepolímero, antes de su empleo en la etapa b), se somete preferiblemente a un moldeo. De preferencia, el moldeo del prepolímero comprende una granulación y/o una molienda. Procedimientos adecuados para la granulación y la molienda de poliamidas son conocidos por el experto. Procedimientos adecuados son descritos, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, $\frac{3}{4}$ Technische Thermoplaste: Polyamide, editorial Carl Hanser Verlag, 1998, Múnich, páginas 68-69. Un procedimiento especial de moldeo es la granulación bajo agua que igualmente es conocida en teoría por el experto. En una realización adecuada, la poliamida es moldeada primero en uno o más filamentos para darle forma. Para este propósito pueden usarse los aparatos conocidos por el experto. Aparatos adecuados son, por ejemplo, placas perforadas, boquillas o placas de boquillas. El diámetro de filamento se encuentra preferentemente en un intervalo de 0,5 mm a 20 mm, de modo particularmente preferido de 1 mm a 5 mm, de modo muy particularmente preferido de 1,5 a 3 mm. En una forma adecuada de realización, la poliamida moldeada en filamentos se somete a una trituración en forma capaz de fluir para obtener partículas de poliamida. En una forma alternativa de realización, la poliamida moldeada en filamentos es consolidada y se somete a continuación a una trituración para obtener partículas de poliamida. Molinos adecuados para la molienda de los prepolímeros son, por ejemplo, molinos de martillos, molinos de rodillos, molinos de bolas, etc.

25 En la etapa b) del procedimiento según la invención, el prepolímero proporcionado en la etapa a) se somete a una polimerización en fase sólida en un recipiente cerrado, a temperatura elevada y a presión elevada en presencia de un gas que es inerte en las condiciones de tratamiento.

Recipientes cerrados, adecuados para la polimerización en fase sólida, son recipientes a presión (autoclave) que pueden cerrarse de modo hermético a los gases, conocidos por el experto en la materia, tal como se emplean habitualmente para el tratamiento térmico de materiales en el intervalo de sobrepresión.

30 En la polimerización en fase sólida de la etapa b) la temperatura en el recipiente cerrado se encuentra preferiblemente en un intervalo de 250 a 280 °C.

En la polimerización en fase sólida de la etapa b), la presión en el recipiente cerrado se encuentra preferiblemente en un intervalo de 2 a 15 bares, principalmente de 3 a 10 bares. Un intervalo especialmente adecuado de presión es desde 4 hasta 7 bares.

35 El tiempo de residencia en la etapa b) en el recipiente cerrado es preferiblemente de 0,5 horas a 72 horas, de modo particularmente preferido de 1 hora a 48 horas, especialmente de 2 a 24 horas.

Como gas inerte son adecuados, por ejemplo, nitrógeno, CO_2 , helio, neón y argón, así como mezclas de los mismos. Preferiblemente se emplea nitrógeno.

40 El procedimiento de la invención conduce a poliamidas parcialmente aromáticas con propiedades particularmente ventajosas.

Los datos del peso molecular promedio de número M_n y del peso molecular promedio de peso M_w en el marco de esta invención se refieren a una determinación por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la calibración se ha empleado PMMA como estándar de polímero con baja polidispersidad.

45 Las poliamidas alifáticas de la invención y las obtenidas según el procedimiento de la invención presentan preferiblemente un peso molecular promedio de número M_n en un intervalo de 13000 a 28000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas de la invención y las obtenidas según el procedimiento de la invención presentan preferiblemente un peso molecular promedio de número M_n en un intervalo de 13000 a 25000 g/mol, de modo particularmente preferido de 15000 a 20000 g/mol.

50 Las poliamidas alifáticas de la invención y las obtenidas según el procedimiento de la invención presentan preferiblemente un peso molecular promedio de peso M_w en un intervalo de 20000 a 140000 g/mol.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de la invención y obtenidas según el procedimiento de la invención presentan preferiblemente un peso molecular promedio de peso M_w en un intervalo de 25000 a 125000 g/mol.

Las poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas de la invención y obtenidas según el procedimiento de la invención presentan preferiblemente una polidispersidad PD ($= M_w/M_n$) de máximo 6, de modo particularmente preferido de máximo 5, principalmente de máximo 3,5.

5 Las poliamidas alifáticas que pueden obtenerse según el procedimiento de la invención son adecuadas principalmente para la preparación de películas, monofilamentos, fibras, hilos o tejidos textiles. En este caso las poliamidas alifáticas preparada según la invención han demostrado ser por lo regular particularmente estables al tratamiento durante una extrusión de masa fundida a través de boquillas de ranura ancha o anulares para obtener películas planas o películas de burbuja, así como a través de boquillas de diámetro más pequeño para obtener monofilamentos.

10 Las poliamidas parcialmente aromáticas que pueden obtenerse según el procedimiento de la invención también disponen de propiedades ventajosas.

La poliamida según la invención y obtenidas según el procedimiento de la invención presenta preferiblemente un contenido de gel a lo sumo de 5 % en peso, respecto del peso total de la poliamida.

15 La poliamida parcialmente aromática según la invención y obtenidas según el procedimiento de la invención presenta preferiblemente un número de viscosidad de 80 a 120 ml/g. El número de viscosidad (función de Staudinger, designada con VZ, VN o J) se define como $VN = 1 / c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$. El número de viscosidad se encuentra en relación directa con la masa molar media de la poliamida y proporciona información sobre la capacidad de tratamiento de un material plástico. La determinación del número de viscosidad puede efectuarse según la norma EN ISO 307 con un viscosímetro Ubbelohde.

Composición de moldeo de poliamida

20 Además, se divulga una composición de moldeo de poliamida que contiene al menos una copoliamida parcialmente aromática según la invención.

Se prefiere una composición de moldeo de poliamida que contiene:

A) 25 a 100 % en peso de al menos una copoliamida parcialmente aromática, tal como se ha definido anteriormente,

B) 0 a 75 % en peso de al menos un material de relleno y de refuerzo,

25 C) 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,

en la cual los componentes A) a C) suman juntos 100 % en peso.

30 El término "material de relleno y material de refuerzo" (= componente B) se entiende de manera amplia en el contexto de la invención y comprende materiales de relleno en forma de partículas, materiales en forma de fibra y formas intermedias cualesquiera. Los materiales de relleno en forma de partículas pueden presentar una amplia anchura de banda de tamaño de partícula que van desde partículas pulverulentas hasta granos gruesos. Como material de relleno se toman en consideración materiales de relleno y de refuerzo orgánicos o inorgánicos. A manera de ejemplo, pueden usarse materiales de relleno inorgánicos tales como caolín, creta, wollastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, grafito, partículas de vidrio, por ejemplo, esferas de vidrio, materiales de relleno a nano-escala, tales como nano tubos de carbono (carbon nanotubes), negros de humo, filosilicatos a nanoescala, óxido de aluminio (Al_2O_3) a nano escala, dióxido de titanio (TiO_2) a nanoescala, grafeno, compuestos metálicos y/o aleaciones magnéticos o magnetizables de modo duradero, filosilicatos y dióxido de silicio (SiO_2) a nano escala.

35 Como filosilicatos pueden emplearse en las composiciones de moldeo según la invención, por ejemplo, caolín, serpentina, talco, mica, vermiculita, ilita, esmectita, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de los mismos. Los filosilicatos pueden ser tratados en su superficie o pueden no ser tratados.

40 Además, pueden emplearse uno o varios materiales en forma de fibras. Estos se seleccionan preferiblemente de fibras de refuerzo inorgánicas conocidas, tales como fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de sílice, fibras cerámicas y fibras de basalto; fibras orgánicas de refuerzo, tales como fibras de aramida, fibras poliéstericas, fibras de nylon, fibras de polietileno y fibras naturales tales como fibras de madera, fibras de lino, fibras de cáñamo y fibras de sisal.

45 Principalmente se prefiere el empleo de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras metálicas o fibras de titanato de potasio.

50 Especialmente se emplean fibras de vidrio cortado. El componente B) comprende principalmente fibras de vidrio y/o de carbono, en cuyo caso se emplean preferiblemente fibras cortas. Estas presentan preferiblemente una longitud en el intervalo de 2 a 50 mm y un diámetro de 5 a 40 μm . De modo alternativo pueden emplearse fibras continuas (rovings o mechas). Son adecuadas fibras con área de sección transversal redonda y/o no redonda, y en este último caso la proporción de dimensiones del ejemplo de sección transversal principal al eje de sección transversal secundaria es principalmente > 2 , preferiblemente se encuentra en el intervalo de 2 a 8 y de modo particularmente preferible se encuentra en el intervalo de 3 a 5.

- 5 En una forma especial de realización, el componente B) comprende las llamadas "fibras planas de vidrio". Estas presentan especialmente un área de sección transversal oval o elíptica o una elíptica provista de estrechamiento(s) (fibras llamadas "cocoon" o capullo) o rectangulares o casi rectangulares. En tal caso preferiblemente se emplean fibras de vidrio con sección transversal no circular y una proporción de dimensión del eje de sección transversal principal al eje de sección transversal secundario de más de 2, preferiblemente de 2 a 8, principalmente de 3 a 5.
- Para el refuerzo de las composiciones de moldeo descritas también pueden usarse mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular y no circular. En una forma especial de realización, predomina la fracción de fibras planas de vidrio, tal como se han definido antes, es decir, constituyen más de 50% en peso de la masa total de las fibras.
- 10 Si se emplean mechas de fibras de vidrio en calidad de componente B), estas presentan preferiblemente un diámetro de 10 a 20 μm , preferiblemente de 12 a 18 μm . En tal caso la sección transversal de las fibras de vidrio puede ser redonda, oval, elíptica, casi rectangular o rectangular. Particularmente se prefieren las llamadas fibras de vidrio planas con una proporción de ejes de sección transversal de 2 a 5. Principalmente se usan fibras de vidrio E. Aunque también pueden emplearse todos los otros tipos de fibras de vidrio, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio A, C, D, M, S, R o mezclas cualesquiera de las mismas o mezclas con fibras de vidrio E.
- 15 Las composiciones de moldeo de poliamida descritas pueden prepararse mediante los procedimientos conocidos para la preparación de granulado en forma de varillas reforzadas con fibras largas, principalmente mediante el procedimiento de pultrusión, en los cuales la hebra continua de fibras (mecha) es impregnada completamente con la masa fundida del polímero y se enfría a continuación y es cortada. El material granulado de varillas, reforzado con fibras largas, obtenido de esta manera, que preferentemente tiene una longitud de granulado de 3 a 25 mm,
- 20 principalmente de 4 a 12 mm, puede seguir tratándose con los procedimientos de tratamiento habituales tales como, por ejemplo, moldeo por inyección o moldeo por presión para obtener piezas moldeadas.
- La composición de moldeo de poliamida descrita contiene preferiblemente 25 a 75 % en peso, de modo particularmente preferido 33 a 60 % en peso, de al menos un material de relleno y de refuerzo B), respecto del peso total de la composición de moldeo de poliamida.
- 25 Aditivos adecuados C) son estabilizantes térmicos, agentes ignífugos, estabilizantes de luz (estabilizantes de UV, absorbentes de UV o bloqueadores de UV), lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, escamas metálicas, partículas recubiertas con metal, agentes antiestáticos, aditivos de conductividad, agentes para desmoldar, abrillantadores ópticos, antiespumantes, etc.
- 30 Como componente C), las composiciones de moldeo descritas contienen preferiblemente 0,01 a 3 % en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 2 % en peso, principalmente 0,1 a 1,5 % en peso al menos de un estabilizante térmico.
- Los estabilizantes térmicos se seleccionan preferiblemente entre compuestos de cobre, aminas aromáticas secundarias, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos, fosfonitos y mezclas de los mismos.
- 35 Siempre que se use un compuesto de cobre, la cantidad de cobre es preferentemente de 0,003 a 0,5, principalmente de 0,005 a 0,3 y de modo particularmente preferido de 0,01 a 0,2 % en peso, respecto de la suma de los componentes A) a C).
- Siempre que se usen estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias, la cantidad de estos estabilizantes es preferentemente de 0,2 a 2 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,2 a 1,5 % en peso, respecto de la suma de los componentes A) a C).
- 40 Siempre que se usen estabilizantes a base de fenoles estéricamente impedidos, la cantidad de estos estabilizantes es preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particularmente preferible de 0,2 a 1 % en peso, respecto de la suma de los componentes A) a C).
- Siempre que se usen estabilizantes a base de fosfitos y/o fosfonitos, la cantidad de estos estabilizantes es preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particularmente preferible de 0,2 a 1 % en peso, respecto de la suma de los componentes A) a C).
- 45 Compuestos C) adecuados del cobre mono- o divalente son, por ejemplo, sales del cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos o fenoles mono- o dihidricos, los óxidos de cobre mono- o divalente o los compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o de Cu (II) de los ácidos halohídricos, de los ácidos cianhídricos o las sales de cobre de los ácidos carboxílicos alifáticos. Particularmente se prefieren los compuestos de cobre monovalente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, así
- 50 como los compuestos de cobre divalente CuCl₂, Cu-SO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II).
- Los compuestos de cobre son habituales en el comercio o su preparación es conocida por el experto en la materia. El compuesto de cobre puede emplearse como tal o en forma de concentrados. Por concentrado se entiende en este caso un polímero, preferentemente de igual naturaleza química que el componente A), que contiene la sal de cobre en alta concentración. El empleo de concentrados es un procedimiento habitual y se aplica con particular frecuencia
- 55 si deben dosificarse cantidades muy pequeñas de una materia prima. De manera ventajosa se emplean los

compuestos de cobre en combinación con otros haluros de metal, principalmente haluros de metal alcalino, tales como NaI, KI, NaBr, KBr, en cuyo caso la proporción molar de haluro de metal a haluro de cobre es de 0,5 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y de modo particularmente preferible de 3 a 7.

5 Ejemplos particularmente preferidos de estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias, que pueden emplearse según la invención, son productos de adición de fenilendiamina con acetona (Naugard A), productos de adición de fenilendiamina con ácido linoléico, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina (Naugard © 445), N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o varios de los mismos.

10 Ejemplos preferidos de estabilizantes a base de fenoles estéricamente impedidos, que pueden emplearse según la invención, son N,N'-hexametil-bis-3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-ter-butilfenil)-butanoico), propionato de 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil), 4,4'-butilidenedis-(3-metil-6-tert.-butilfenol), propionato de trietilenglicol-3-(3-ter-butil-4-hidroxil-5-metilfenil) o mezclas de dos o varios de estos estabilizantes.

15 Fosfitos y fosfonitos preferidos son fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilfentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-ter-butilfenil), difosfito de diisodocilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-ter-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisodociloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris-(ter-butilfenil))pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetrakis-(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)metilo y fosfito de bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)etilo. Principalmente se prefieren fosfito de tris[2-ter-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-ter-butil)-fenil-5-metil]fenilo y fosfito de tris(2,4-di-ter-butilfenilo) (Hostanox © PAR24: producto comercial de la compañía BASF SE).

20

25 Una forma preferida de realización del estabilizante térmico consiste en la combinación de estabilizantes orgánicos de calor (principalmente Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido basado en bisfenol A (principalmente Epikote 1001) y una estabilización de cobre a base de Cu y KI. Una mezcla estabilizante comercialmente disponible que se compone de estabilizantes orgánicos y alcóxidos es, por ejemplo, Irgatec NC66 de BASF SE. Principalmente se prefiere una estabilización de cobre exclusivamente a base de Cu y KI. Aparte de la adición de cobre o de compuestos de cobre, se excluye el uso de otros compuestos de metales de transición, principalmente sales de metal u óxidos de metal de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del sistema periódico. Además, a la composición de moldeo según la invención preferiblemente no se agregan metales de transición de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del sistema periódico, tales como polvo de hierro o polvo de acero.

30

35 Las masas moldeadas descritas contienen preferiblemente 0 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a C), de al menos un agente ignífugo como aditivo C). Si las composiciones de moldeo según la invención contienen al menos un agente ignífugo, entonces preferentemente en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,1 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a C). Como agente ignífugo C) se toman en consideración agentes ignífugos que contienen halógeno y que están libres de halógeno, y sus sinergistas (véase también Gächter/Müller, 3. Edición 1989, editorial Hanser Verlag, capítulo 11). Agentes ignífugos libres de halógeno que se prefieren son fósforo rojo, sales de ácido fosfínico o de ácido difosfínico y/o agentes ignífugos que contienen nitrógeno, tal como melamina, cianurato de melamina, sulfato de melamina, borato de melamina, oxalato de melamina, fosfato de melamina (primario o secundario) o pirofosfato de melamina secundario, melamina de ácido bórico neopentilglicol, guanidina y derivados de los mismos conocidos por el experto en la materia así como fosfato polimérico de melamina (CAS No.: 56386-64-2 y 218768-84-4 así como la publicación EP 1095030), polifosfato de amonio, isocianurato de trishidroxietilo (opcionalmente también polifosfato de amonio en mezcla con trishidroxietilo) (publicación EP 584567). Otros agentes ignífugos que contienen N o que contienen P o condensados de PN adecuados como agentes ignífugos pueden tomarse de la publicación DE 10 2004 049 342, al igual que los sinergistas habituales para este propósito, tales como óxidos o boratos. Los agentes ignífugos que contienen halógeno y son adecuados son, por ejemplo, policarbonatos bromados oligoméricos (BC 52 Great Lakes) o acrilatos de polipentabrombencilo con N >4 (bromo del mar muerto, FR 1025), productos de reacción de tetrabromo-bisfenol-A con epóxidos, estirenos bromados oligoméricos o poliméricos, Declorano, que usualmente se utilizan con los óxidos de antimonio en calidad de sinergistas (para más detalles y otros agentes ignífugos: véase la publicación DE-A-10 2004 050 025).

40

45

50

Como antiestáticos en las composiciones de moldeo descritas pueden emplearse, por ejemplo, negros de humo y/o nanotubos de carbono. El uso de negro de humo también puede servir, sin embargo, para mejorar la coloración negra de la masa de moldeo. Sin embargo, la masa de moldeo también puede estar libre de pigmentos metálicos.

55 Cuerpos moldeados

La presente invención se refiere además a cuerpos moldeados que se fabrican usando las copoliamidas o las composiciones de moldeo de poliamida según la invención.

Las poliamidas parcialmente aromáticas según la invención son adecuadas ventajosamente para un uso para la fabricación de piezas moldeadas para componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones automotrices en el intervalo de alta temperatura.

- 5 Una forma especial de realización son los cuerpos moldeados en forma o como parte de un componente para el sector automotriz, seleccionado principalmente entre capas de cilindros, capós, carcasas para enfriadores del aire de carga, tapas del enfriador de aire de carga, tubos de admisión, colectores de admisión, conectores, engranajes, impulsores de ventilador, tanques para el agua de refrigeración, carcasas o partes de carcasas para intercambiadores de calor, enfriadores del líquido de refrigeración, enfriadores de aire de carga, termostatos, bombas de agua, elementos de calefacción, piezas de sujeción.
- 10 Otra forma de realización especial son cuerpos moldeados como parte de un componente eléctrico o electrónico, pasivo o activo, de una placa de circuito impreso, de una pieza de una placa de circuito impreso, de un componente de carcasa, de una película o de un conductor, principalmente en forma o como parte de un interruptor, de un enchufe, de un buje, de un distribuidor, de un relé o de un resistor, de un condensador, de una bobina o de un en bobinado, de una lámpara, de un diodo, de un LED, de un transistor, de un conector, de un regulador, de un circuito integrado (IC), de un procesador, de un controlador, de un elemento de memoria y/o de un sensor.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de la invención son adecuadas, además, especialmente para el empleo en operaciones de soldadura en condiciones libres de plomo (lead free soldering), para la fabricación de conectores de enchufe, micro-interruptores, micro-pulsadores y componentes semiconductores, principalmente carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED).

- 20 Una forma especial de realización son cuerpos moldeados en calidad de elementos de sujeción de componentes eléctricos o electrónicos tales como separadores, pernos, filetes, guías de encaje a presión, tornillos y tuercas.

- 25 Principalmente se prefiere una pieza moldeada en forma de una toma de corriente, de un conector de enchufe, de una clavija o de un buje. La pieza moldeada incluye preferiblemente elementos funcionales que requieren resistencia mecánica. Ejemplos de tales elementos funcionales son bisagras de película, ganchos de ajuste a presión y lengüetas elásticas.

- 30 En el espacio interior de los automóviles, es posible un uso para tableros de mando, interruptores de columnas de dirección, componentes del asiento, apoyacabezas, consolas centrales, componentes de la caja de cambios y módulos de puertas, y en el espacio exterior de los automóviles para manijas de las puertas, componentes de los espejos exteriores, componentes de limpiaparabrisas, carcasas protectoras del limpiaparabrisas, rejillas, rieles del techo, marcos de techo corredizo, cubiertas del motor, tapas de cilindros, tuberías de admisión, limpiaparabrisas, y piezas de carrocería exterior.

- 35 El empleo de poliamidas con un mejor flujo es posible para el sector de la cocina y los hogares para la fabricación de componentes para máquinas de cocina, por ejemplo, freidoras, planchas de alisado, perillas, y también aplicaciones en el sector de jardín y de ocio, por ejemplo, componentes para sistemas de riego o equipos de jardinería y manijas de puertas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin limitarla de ninguna manera.

EJEMPLOS

Métodos analíticos:

determinación del peso molecular por medio de GPC:

- 40 estándar: PMMA

eluyente: hexafluoroisopropanol + sal potásica de ácido trifluoroacético de 0,05 %

caudal de flujo: 1 ml/min

presión de columna: precolumna 7,5 MPa, columnas de separación 75 MPa

ajuste de columna: 1 precolumna (l = 5 cm), 2 columnas de separación (l = cada una de 30 cm)

- 45 detector: DRI (detector de índice de refracción) Agilent 1100

- 50 El contenido de gel del polímero fue determinado indirectamente mediante GPC. Para este propósito, se disolvieron muestras de la poliamida en hexafluoroisopropanol + trifluoruro acetato de potasio de 0,05 % y se filtraron por medio de un filtro (Millipore Millex FG) que tenía un tamaño de poro de 0,2 µm. A continuación, fue determinada la concentración del polímero que fue eluido de la GPC. La fracción de gel resulta de la diferencia de la concentración teórica de polímero que se da por la cantidad del polímero empleado antes de la filtración, con la concentración medida (respecto del polímero empleado antes de la filtración).

ES 2 671 319 T3

La preparación de los prepolímeros se efectuó tal como se describe en la publicación EP 0 693 515 A1, ejemplos 9.1 - 9.3.

Tabla 1: Prepolímeros usados de poliamida parcialmente aromática

Prepolímero No.	Composición	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Gel [%]	Aspecto
1	PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I	1300	2600	2,0	<5	polvo blanco
2	PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I	1500	3000	2,0	<5	polvo blanco
3	PA 6.T/6.I	3800	8000	2,1	<5	polvo blanco
4	PA 6.T/6.I	1800	3500	1,9	<5	polvo blanco

5

Tabla 2: Ejemplos según la invención

Ejemplo No.	Prepolímero No.	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Gel [%]	Aspecto	T [°C]	t [min]	Atmósfera
1	1	21000	68500	3,3	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares
2	1	21000	61400	2,9	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares
3	1	20400	59500	2,9	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares
4	1	217000	82200	3,8	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares

Procedimiento: condensación en fase sólida, autoclave sin agitar, 10 g de polímero en tubo de ensayo

Tabla 3: Ejemplos según la invención

10

Ejemplo No.	Prepolímero No.	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Gel [%]	Aspecto	T [°C]	t [min]	Atmósfera
5	3	17500	42800	2,4	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 1 bar
6	3	17000	37700	2,2	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares
7	3	16500	35500	2,2	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares
8	3	188000	48800	2,6	<5	polvo blanco	280	360	N ₂ , 5 bares

Procedimiento: Condensación en fase sólida, autoclave sin agitar, 10 g de polímero en tubo de ensayo

ES 2 671 319 T3

Tabla 4: Ejemplos según la invención

Ejemplo No.	Prepolímero No.	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Gel [%]	Aspecto	T [°C]	t [min]	Atmósfera
9	4	15500	43700	2,8	<5	polvo blanco	280	360	N2, 5 bares
10	4	15700	49000	3,1	<5	polvo blanco	280	360	N2, 5 bares
11	4	15400	47100	3,1	<5	polvo blanco	280	360	N2, 5 bares
12	4	15600	49300	3,2	<5	polvo blanco	280	360	N2, 5 bares

Procedimiento: Condensación en fase sólida, autoclave sin agitar, 10 g de polímero en tubo de ensayo M/53224-EP

Tabla 5: Ejemplos comparativos

Ejemplo No.	Prepolímero No.	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD	Gel [%]	Aspecto	T [°C]	t [min]	Atmósfera
V1	1	5540	31500	5,7	70	leicht gelbes Pulver	280	360	Corriente de N ₂
V2	3	5830	31900	5,5	85	polvo blanco	280	360	Corriente de N ₂
V3	4	18900	124000	6,6	45	polvo blanco	280	360	Corriente de N ₂

Procedimiento: Condensación en fase sólida, autoclave sin agitar, 10 g de polímero en tubo de ensayo.

El control de temperatura se realizó en las mismas condiciones que en los ejemplos de la invención, solamente con un caudal de nitrógeno constante (20 L/h) en lugar de una presión de 5. Puede observarse que la PD es mucho más alta que en los ejemplos de la invención y el material tiene un alto contenido de gel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una poliamida alifática o parcialmente aromática, en el cual
 - a) se proporciona un prepolímero de la poliamida alifática o parcialmente aromática,
 - b) el prepolímero proporcionado en la etapa a) se somete a una polimerización en fase sólida en un recipiente cerrado a una temperatura en un intervalo de 200 a 290°C y una presión en un intervalo de 1,5 a 20 bares en presencia de un gas que es inerte en las condiciones de tratamiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el prepolímero proporcionado en la etapa a) contiene incorporado al polímero componentes que se seleccionan entre
 - A) ácidos dicarboxílicos aromáticos no sustituidos o sustituidos y derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos no sustituidos o sustituidos,
 - B) diaminas aromáticas no sustituidas o sustituidas,
 - C) ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos y derivados de los mismos,
 - D) diaminas alifáticas o cicloalifáticas,
 - E) ácidos monocarboxílicos y derivados de los mismos,
 - F) monoaminas,
 - G) aminas al menos trifuncionales,
 - H) lactamas,
 - I) ω-aminoácidos,
 - K) compuestos diferentes de A) a I), co-condensables con estos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual en la etapa a) para proporcionar el prepolímero tiene que estar presente al menos uno de los componentes A) o B).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la poliamida se selecciona entre PA 6.T, PA 9.T, PA8.T, PA 10.T, PA 12.T, PA6.I, PA 8.I, PA9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12, PA 6.T/6.I, PA6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA 6.T/6.I/6, PA 6.T/6.I/12, PA 6.T/6.1/6.10, PA 6.T/6.I/6.12, PA 6.T/6.6, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T, PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8.T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6, PA 10.T/10.I, PA 10T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6, PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6, PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA MACM.I, PA MACM.T, PA PACM.I, PA PACM.T, PA MXDA.I, PA MXDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA 6.T/PACM.T, PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6.T/6.1/10.T/10.1, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I, PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T y copolímeros y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el prepolímero proporcionado en la etapa a) es PA 6.T/6.I o es PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I o es PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el prepolímero proporcionado en la etapa a) presenta un peso molecular promedio de número de aproximadamente 500 a aproximadamente 12000 g/mol, preferiblemente de alrededor de 1000 a 4000 g/mol.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual durante la polimerización en fase sólida en la etapa b) la temperatura en el recipiente cerrado se encuentra en un intervalo de 250 a 280 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual durante la polimerización en fase sólida en la etapa b) la presión en el recipiente cerrado se encuentra en un intervalo de 2 a 15 bares, principalmente de 3 a 10 bares.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual durante la polimerización en fase sólida en la etapa b) en calidad de gas inerte se emplea nitrógeno.
10. Uso de una poliamida que puede obtenerse mediante un procedimiento, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de películas, monofilamentos, fibras, hilos o tejidos textiles.

11. Uso de una poliamida parcialmente aromática que puede obtenerse mediante un procedimiento, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones automotrices en el intervalo de alta temperatura.
- 5 12. Uso según la reivindicación 11 para la aplicación en operaciones de soldadura en condiciones libres de plomo (lead free soldering), para la fabricación de conectores de enchufe, micro-interruptores, micro-pulsadores y componentes semiconductores, principalmente carcasas de reflectores de diodos emisores de luz (LED).