

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 424**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 17205345 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3327062**

54 Título: **Copoliamidas parcialmente aromáticas con alta temperatura de transición vítrea y elevado grado de cristalinidad**

30 Prioridad:

12.06.2013 EP 13171659

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

27.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RICHTER, FLORIAN;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
CLAUSS, JOACHIM;
SCHWIEGK, STEFAN;
WILMS, AXEL y
KORY, GAD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 775 424 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

Copoliamidas parcialmente aromáticas con alta temperatura de transición vítrea y elevado grado de cristalinidad

Base de la invención

- 5 La presente invención se refiere a copoliamidas parcialmente aromáticas con alta temperatura de transición vítrea y elevado grado de cristalinidad, una masa de poliamida para moldeo que contiene una copoliamida parcialmente aromáticas así y el uso de las copoliamidas parcialmente aromáticas y las masas de poliamida para moldeo.

Estado de la técnica

- 10 Las poliamidas pertenecen a los polímeros fabricados mundialmente en gran escala y sirven, aparte de los ámbitos de uso principales de láminas, fibras y materiales, a una multiplicidad de otros propósitos de aplicación. Un grupo importante de las poliamidas son poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, termoplásticas, parcialmente aromáticas, que han encontrado amplio uso como importantes plásticos industriales. Se distinguen en particular por su elevada estabilidad a la temperatura y son denominadas también como poliamidas de alta temperatura (HTPA). Un campo importante de uso de las HTPA es la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, en los que son adecuados en particular los polímeros a base de poliftalamida (PPA) para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (*lead free soldering*). Al respecto, las HTPA sirven entre otros para la fabricación de conectores, microinterruptores y microbotones y componentes de semiconductores, como carcasas de reflector de diodos de luz (LED). Otro campo importante de uso de las HTPA son las aplicaciones en automóviles en zonas de alta temperatura. Aquí aparecen sobre todo una buena resistencia al envejecimiento por calor, elevada resistencia y tenacidad y resistencia del cordón de soldadura de los polímeros usados. Las HTPA amorfas o aquellas con muy bajas proporciones cristalinas son transparentes y son adecuadas en especial para aplicaciones, en las cuales es ventajosa la transparencia. Las HTPA parcialmente cristalinas se distinguen en general por una estabilidad duradera a temperatura ambiente elevada y son adecuadas por ejemplo para aplicaciones en las áreas del espacio del motor.

- 25 Las poliamidas para el uso en masas para moldeo para aplicaciones de alta temperatura tienen que exhibir un complejo perfil de propiedades, en el que tienen que existir en consonancia buenas propiedades mecánicas para una carga térmica de largo plazo, también con una buena capacidad de procesamiento. De este modo, por ejemplo elevadas cantidades de hexametildiamina/ácido tereftálico mejoran concretamente la cristalinidad y aumentan de manera significativa las temperaturas de transición vítrea, aunque con creciente contenido de estas unidades de monómero se deteriora frecuentemente la capacidad para procesamiento, debido a sus elevadas temperaturas de fusión.

- 30 El documento WO 2008/155271 describe un procedimiento para la preparación de copoliamidas parcialmente aromáticas a base de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en el que la mezcla de monómeros se compone de 50 % molar de mezcla de ácidos dicarboxílicos (60 a 88 % en peso de ácido tereftálico y 40 % en peso de ácido isoftálico) y 50 % molar de hexametildiamina. Además, se describe de manera muy general que puede reemplazarse 0 a 5 % en peso de la hexametildiamina por otras diaminas C₂₋₃₀.

- 35 El documento EP 0 667 367 A2 describe masas de poliamidas para moldeo termoplásticas, parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, que contienen

A) 40 a 100 % en peso de una copoliamida, constituida por

a1) 30 a 44 % molar de unidades que se derivan de ácido tereftálico,

a2) 6 a 20 % molar de unidades que se derivan de ácido isoftálico,

- 40 a3) 43 a 49,5 % molar de unidades que se derivan de hexametildiamina,

a4) 0,5 a 7 % molar de unidades que se derivan de diaminas alifáticas cíclicas con 6 a 30 átomos de C,

en el que los porcentajes molares de los componentes a1) a a4) dan como resultado conjuntamente 100 % y

B) 0 a 50 % en peso de un material de relleno en forma de fibras o partículas,

C) 0 a 30 % en peso de un polimerizado cauchoelástico,

- 45 D) 0 a 30 % en peso de aditivos que agentes auxiliares de procesamiento corrientes,

en el que los porcentajes en peso de los componentes A) a D) dan como resultado conjuntamente 100 %.

Además, el documento EP 0 667 367 A2 se refiere al uso de estas masas para moldeo para la fabricación de fibras, láminas y cuerpos moldeados. Las copoliamidas descritas exhiben ya una aceptable temperatura de transición vítrea con una elevada cristalinidad y un punto de fusión suficientemente alto.

5 Existe además una necesidad por copoliamidas parcialmente aromáticas para masas de poliamida para moldeo, que dispongan de un perfil mejorado de propiedades respecto su capacidad de procesamiento y las propiedades mecánicas obtenidas a elevadas temperaturas.

10 La presente invención basa el objetivo en poner a disposición copoliamidas parcialmente aromáticas con propiedades mejoradas. Estas deberían ser adecuadas en especial para la fabricación de masas de poliamida para moldeo, a partir de las cuales se fabriquen de manera preferida componentes para la industria de automóviles, así como el ámbito de la electricidad/electrónica.

15 De modo sorprendente se encontró que con el uso de elevadas cantidades de al menos una diamina cíclica como se describe en el documento EP 0 667 367 A2, se alcanzan las copoliamidas con temperaturas de transición vítrea esencialmente más altas, con mayor cristalinidad y punto de fusión consistentemente elevado. Las copoliamidas así obtenidas son con ello procesables a las mismas temperaturas, aunque se distinguen por mejoradas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Esto es válido en particular entonces cuando los componentes de amina de las copoliamidas comprenden isoforondiamina o consisten en isoforondiamina.

Sinopsis de la invención

Un primer objetivo de la invención es una copoliamida PA) parcialmente aromática, que contiene en forma de copolímero:

- 20 a) 36 a 50 % molar de ácido tereftálico,
 b) 0 a 14 % molar de ácido isoftálico,
 c) 35 a 42,5 % molar de hexametildiamina,
 d) 7,5 a 15 % molar de al menos una diamina cíclica,

o consiste en isoforondiamina, en el que los componentes a) a d) suman conjuntamente 100 % molar.

25 Otro objetivo de la invención son masas de poliamida para moldeo, que contienen una copoliamida parcialmente aromática, como se definió previamente y a continuación.

Otro objetivo de la invención es el uso de una copoliamida parcialmente aromática para la fabricación de masas de poliamida para moldeo, que sirven en particular para la fabricación de componentes para usos en automóviles en zonas de alta temperatura así como el campo de la electrónica/electricidad.

30 Descripción de la invención

35 Las temperaturas (T_g) de transición vítrea, temperaturas (T_m) de fusión y calores de fusión (ΔH) descritas en el marco de este documento pueden ser determinadas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). La determinación puede ocurrir de manera de por sí conocida (DIN EN ISO 11357, partes 1 a 3). El índice (2) en la entalpía de fusión ΔH_2 , temperatura de transición vítrea T_{g2} y temperatura de fusión T_{m2} significa que se trata de la segunda medición (1ª repetición), es decir la muestra de la copoliamida PA es acondicionada mediante la ejecución de una primera medición de DSC, en la cual la muestra es calentada a la temperatura de fusión. La determinación ocurre bajo nitrógeno en cristales abiertos a una rata de calentamiento en el intervalo de aproximadamente 20 K/min.

40 Los monómeros de los componentes de ácido y de diamina forman mediante la condensación unidades de repetición o bien grupos terminales en forma de amidas, que se derivan de los respectivos monómeros. Estos constituyen por regla general 95 % molar, en particular 99 % molar de todas las unidades de repetición y grupos terminales presentes en la copoliamida. Aparte de ello, la copoliamida puede exhibir también pequeñas cantidades de otras unidades de repetición, que son el resultado de la degradación o reacciones secundarias de los monómeros, por ejemplo de las diaminas.

45 Para los monómeros usados de acuerdo con la invención se usan las siguientes abreviaturas:

6 = hexametildiamina, T = ácido tereftálico, I = ácido isoftálico, MXDA = m-xililendiamina, IPDA = isoforondiamina

Preferiblemente el copolímero parcialmente aromático contiene copolimerizado de 40 a 50 % molar de ácido tereftálico a).

- Preferiblemente el copolímero parcialmente aromático contiene copolimerizado 0 a 10 % molar de ácido isoftálico b).
- Preferiblemente el copolímero parcialmente aromático contiene copolimerizado 35 a 40 % molar de hexametildiamina c).
- 5 Preferiblemente el copolímero parcialmente aromático contiene copolimerizado 10 a 15 % molar de al menos una diamina d) cíclica.
- La diamina d) cíclica es elegida preferiblemente de entre isoforondiamina (IPDA), bis-(3-metil-4-aminociclohexil) metano (MACM), 4,4'-(aminociclohexil)metano (PACM), m-xililendiamina, p-xililendiamina y mezclas de ellos.
- Particularmente de manera preferible la diamina d) cíclica comprende isoforondiamina o consiste en isoforondiamina.
- 10 La copoliámida de acuerdo con la invención es elegida preferiblemente de entre 6.T/IPDA.T y 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I.
- La copoliámida de acuerdo con la invención contiene copolimerizados preferiblemente ácido tereftálico y ácido isoftálico en una relación molar de cantidades de 100 : 0 a 80 : 20.
- La copoliámida de acuerdo con la invención contiene copolimerizados preferiblemente hexametildiamina y al menos una diamina cíclica en una relación molar de cantidades de 70 : 30 a 85 : 15.
- 15 En una forma de realización particularmente preferida, la copoliámida de acuerdo con la invención contiene copolimerizadas hexametildiamina e isoforondiamina en una relación de cantidad molar de 75 : 25 a 85 : 15.
- La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una temperatura T_{g2} de transición vítrea (determinada en el 2º calentamiento) de al menos 145 °C, preferiblemente de al menos 150 °C.
- 20 La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una temperatura T_{g2} de transición vítrea de al menos 145 °C, de manera más preferida de al menos 150 °C, de modo particular preferiblemente de al menos 153 °C, en particular de al menos 160 °C. En ámbitos más adecuados de valor, está por ejemplo de 145 a 175 °C, preferiblemente de 150 a 175 °C.
- La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un calor de fusión ΔH_2 de al menos 40 J/g. Preferiblemente el calor de fusión ΔH_2 está por encima de 50 J/g.
- 25 La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de grupos amina terminales (AEG) de 50 a 100 mol/g.
- La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un número de viscosidad de 80 a 120 ml/g. El número de viscosidad (función de Staudinger, denominado con VZ, VN o J) está definido como $VZ = 1 / c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$. El número de viscosidad está en relación directa con el promedio de masa molar de la copoliámida y da información sobre la capacidad de un plástico para ser procesado. La determinación del número de viscosidad puede ocurrir de acuerdo con EN ISO 307 con un viscosímetro Ubbelohde.
- 30 La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular M_n en un intervalo de 13000 a 25000 g/mol, de modo particular preferiblemente de 15000 a 20000 g/mol.
- La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un promedio ponderado de peso molecular M_w en un intervalo de 25000 a 125000.
- 35 En el marco de esta invención, los datos de promedio aritmético de peso molecular M_n y de promedio ponderado de peso molecular M_w se refieren a una determinación por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la calibración se usan estándares de PMMA como estándar de polímero con una baja polidispersidad.
- La copoliámida de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una polidispersidad $PD (= M_w/M_n)$ de máximo 6, de modo particular preferiblemente de máximo 5, en particular de máximo 3,5.
- 40 Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención pueden ser preparadas básicamente de acuerdo con procedimientos corrientes conocidos por los expertos. La fabricación de poliamidas parcialmente aromáticas comienza por regla general con la formación de una solución acuosa de sal de al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico. A la formación de la solución de sal sigue entonces una oligomerización en la fase acuosa líquida. Para la construcción del peso molecular pretendido tiene entonces que eliminarse agua en el curso de otro procedimiento y aumentarse la temperatura de reacción. Para la otra construcción de peso molecular están a disposición en principio dos rutas alternativas. En la primera variante, el oligómero formado es transformado en la fase sólida mediante deshidratación y es sometido a una denominada polimerización en fase sólida (polimerización
- 45

en estado sólido, SSP). En la segunda variante, bajo eliminación de agua y aumento de la temperatura controlados ocurre una transformación de la solución acuosa en el producto fundido para otra policondensación. Para la otra construcción de peso molecular puede conectarse, en caso de requerirse, entonces aún una polimerización adicional, por ejemplo en un extrusor.

- 5 Como resultado, debería ejecutarse como ejemplo alguno de los procedimientos posibles, en los que el contenido de la divulgación de este documento respecto a la fabricación de copoliamidas parcialmente aromáticas está incluido completamente en el contenido de la divulgación del presente documento.

10 Por ejemplo en el documento EP 0 693 515 A1 se describe un procedimiento adecuado. Al respecto la preparación de condensados previos de poliamidas parcialmente aromáticas ocurre en un proceso de carga de varias etapas, que comprende los siguientes pasos a) a e):

a) una fase de formación de sal para la preparación de sal(es) a partir de diamina(s) y ácido(s) dicarboxílico(s) y dado el caso reacción parcial previa hasta dar oligoamidas de bajo peso molecular a temperaturas entre 120 °C y 220 °C y presiones de hasta 23 bar,

15 b) dado el caso la transformación de la solución del paso a) en un segundo recipiente de reacción o un autoclave con agitación, bajo las condiciones prevalentes al final de su fabricación,

c) la fase de reacción, durante la cual se promueve la reacción hasta dar los condensados previos, mediante calentamiento del contenido del reactor a una temperatura establecida previamente y ajuste controlado de la presión parcial de vapor de agua a un valor establecido previamente, la cual es mantenida mediante escape controlado de vapor de agua o dado el caso suministro controlado de vapor de agua desde un generador de vapor de agua conectado con el autoclave,

20 d) una fase estacionaria mantenida durante por lo menos 10 minutos, en la cual se ajusta la temperatura del contenido de reacción la presión parcial de vapor de agua, en cada caso a los valores, que están previstos para la transformación del condensado previo en las etapas de proceso subsiguientes,

25 en el que en el caso de condensados previos de (co-)poliamidas parcialmente cristalinas con un punto de fusión mayor a 280 °C no se permite que la temperatura del contenido al reactor durante las fases c) y d) supere 265 °C y para las mencionadas (co-)poliamidas parcialmente cristalinas durante las fases c) y d), se respeten determinadas condiciones límite definidas exactamente respecto a la dependencia de la presión parcial de vapor de agua que por lo menos se va a aplicar P_{H_2O} (mínima), frente a la temperatura del contenido del reactor y la concentración de grupos amida del polímero, y

30 e) una fase de descarga, durante la cual el condensado previo puede ser conducido sea directamente al estado de líquido fundido o después de atravesar el estado sólido y dado el caso otras etapas del procedimiento, a un dispositivo final de reacción.

El documento EP 0976774 A2 describe un procedimiento para la fabricación de poliamidas, que comprende las siguientes etapas:

35 i) policondensación de un componente de ácido carboxílico, que contiene ácido tereftálico, y un componente de diamina con un contenido de 1,9-nonanodiamina y/o 2-metil-1,8-octanodiamina de 60 a 100 % molar en presencia de 15 a 35 % en peso de agua a una temperatura de reacción de 250 a 280 °C y una presión de reacción que satisface la siguiente ecuación:

$$P_0 \geq P \geq 0,7 P_0$$

40 en la que P_0 representa la presión de vapor de saturación de agua a la temperatura de reacción,

para obtener un policondensado primario,

(ii) descarga del policondensado primario de la etapa i) en un ambiente atmosférico con el mismo intervalo de temperatura y el mismo contenido de agua que en la etapa i),

45 (iii) construcción de peso molecular, en el cual la descarga de la etapa ii) soporta una polimerización en fase sólida o una polimerización en fundido.

El documento EP 0 129 195 A1 describe un procedimiento para la preparación continua de poliamidas, en el cual en una zona de evaporación se calienta una solución acuosa de sales de ácidos dicarboxílicos y diaminas bajo presión aumentada con simultánea evaporación de agua y formación de un prepolímero a una temperatura de 250 a 300 °C, se separan de modo continuo prepolímero y vapor, se rectifican los vapores y se retornan las diaminas conducidas,

se conduce el prepolímero a una zona de policondensación y se condensa bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar a una temperatura de 250 a 300 °C, en el que se calienta la solución acuosa de sal bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar dentro de un tiempo de residencia de máximo 60 segundos, con la condición de que a la salida de la zona de evaporación el grado de transformación sea por lo menos 93 % y el contenido de agua del prepolímero es máximo 7 % en peso.

El documento EP 0 129 196 A1 describe un procedimiento comparable al del documento EP 0 129 195 A1, en el cual la solución acuosa de sal condensa en el primer tercio de una zona de condensación previa tubular provista de accesorios, bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar hasta un grado de transformación de por lo menos 93 % y en los dos tercios restantes de la zona de condensación previa, son llevados a mutuo contacto intenso el prepolímero y la fase de vapor.

El documento WO 02/28941 describe un procedimiento continuo para la polimerización hidrolítica de poliamidas, que comprende:

a) polimerización de una solución acuosa de sal de diácidos y diaminas bajo condiciones de temperatura y presión que son adecuadas para formar una mezcla de reacción de varias fases, en la que sin embargo el tiempo de reacción es elegido de modo que se evita una separación de fases,

b) aporte de calor a la mezcla de reacción con simultánea disminución de presión, para eliminar el agua, sin que ocurra una formación de sólido,

c) polimerización adicional de la mezcla de reacción anhidra hasta el peso molecular pretendido.

El documento US 4,019,866 describe un procedimiento y un dispositivo para la preparación continua de poliamidas. De acuerdo con el procedimiento, se bombean continuamente a una zona de reacción los reactivos que forman la poliamida, que son colocados de modo que se hace posible un rápido calentamiento y simultánea mezcla. Se calientan los reactivos y dentro de la zona de reacción se mezclan de manera uniforme por un tiempo de residencia determinado previamente a una temperatura elevada y bajo una presión elevada y así se forma un vapor y un prepolímero. El vapor formado es separado continuamente del prepolímero y el prepolímero es retirado de la zona de reacción. El dispositivo usado está modificado en forma de columna y comprende una zona de rectificación, una primera y segunda zona de reacción. En la primera zona de reacción se evapora parcialmente una solución de sal que forma poliamida y reacciona parcialmente y en la segunda zona de reacción, la reacción continua a una presión más baja que en la primera zona de reacción. El vapor de la primera zona de reacción escapa a través de la zona de rectificación.

El documento EP 0 123 377 A2 describe un procedimiento de condensación, que sirve entre otros para la fabricación de poliamidas. De acuerdo con él, se despresuriza una solución de sal o un polímero en un reactor de evaporación a una presión relativa (sobrepresión) de 0 a 27,6 bar. El tiempo de residencia en el reactor de evaporación es 0,1 a 20 segundos. En una realización especial ocurre primero una prepolimerización a una temperatura de 191 a 232 °C y un contenido de solvente (contenido de agua) de menos de 25 % en peso. La solución resultante de sal es entonces llevada a una presión relativa de 103,4 a 206,8 bar, justo entonces se aumenta la temperatura a un valor por encima de la temperatura de fusión y se despresuriza la solución. El polímero puede ser alimentado a un extrusor de tornillo doble y allí ser sometido a una polimerización con un tiempo de residencia de aproximadamente 45 segundos a 7 minutos.

El documento DE 4329676 A1 describe un procedimiento para la policondensación continua de copoliamidas de alto peso molecular, parcialmente aromáticas, en particular amorfas, en el que primero se produce un condensado previo a partir de una mezcla acuosa de reacción, bajo calentamiento y a por lo menos 15 bar de presión, a continuación con aumento de la temperatura y presión se fabrica un prepolímero y finalmente mediante condensación en un extrusor de descompresión se fabrica la copoliamida. Al respecto, ya en la etapa de condensación previa se reduce el contenido de agua y al final de la condensación previa es aproximadamente 5 a 40 % en peso. La fabricación del prepolímero ocurre entonces a 220 a 350 °C y una presión de por lo menos 20 bar. La polimerización posterior es ejecutada entonces en un extrusor de tornillo doble con zonas de despresurización.

Para la fabricación de las poliamidas de acuerdo con la invención puede usarse al menos un catalizador. Los catalizadores adecuados son elegidos preferiblemente de entre compuestos orgánicos y/o inorgánicos de fósforo, estaño o plomo y sus mezclas.

Son catalizadores adecuados compuestos de estaño por ejemplo óxido de estaño (II), hidróxido de estaño (II), sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos mono- o polivalentes, por ejemplo dibenzoato de estaño (II), di(2-etilhexanoato de estaño (II)), oxalato de estaño (II), óxido de dibutil estaño, ácido butilestánnico (C₄H₉-SnOOH), dibutil-dilaurato de estaño (II), etc. Son compuestos adecuados de plomo por ejemplo óxido de plomo (II), hidróxido de plomo (II), acetato de plomo (II), acetato básico de plomo (II), carbonato de plomo (II), etc.

Son catalizadores preferidos los compuestos de fósforo ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico y/o sus sales con cationes mono a trivalentes como por ejemplo Na, K, Mg, Ca, Zn o Al y/o sus ésteres como por ejemplo trifenilfosfato, trifenilfosfito o tris-(nonilfenil)-fosfito. De modo particular como catalizador se prefieren ácido hipofosforoso y sus sales como hipofosfito de sodio.

- 5 Preferiblemente los catalizadores son usados en una cantidad de 0,005 a 2,5 por ciento en peso referida al peso total de los componentes a) a d).

De modo particular preferiblemente se usan ácido hipofosforoso y/o una sal en una cantidad de 50 a 1000 ppm, de modo particular preferiblemente de 100 a 500 ppm, referida a la cantidad total de los componentes a) a d).

- 10 Para la regulación de la masa molar puede usarse al menos un regulador de cadena, el cual es elegido preferiblemente de entre ácidos monocarboxílicos y monoaminas. Preferiblemente el regulador de cadena es elegido de entre ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propanoico, ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propanoico, ácido 2-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenziltio)acético, ácido 3,3-bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil)butanoico, butilamina, 15 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-tert-butilfenol y mezclas de ellos. Como reguladores pueden usarse también otros compuestos monofuncionales, que pueden reaccionar con un grupo amino o ácido, como anhídrido, isocianato, halogenuro de ácido o éster. Los reguladores de cadena pueden ser añadidos a la mezcla de reacción antes o al comienzo de la oligomerización y/o al prepolímero antes de la polimerización posterior. Las cantidades corrientes de uso de los reguladores de cadena están en un intervalo de 5 a 500 mmol por kg de componente que va a ser usado para la formación de la poliamida, preferiblemente 10 a 200 mmol por kg de componente que va a ser usado para la formación de la poliamida.

- 25 En una forma especial de realización, para la preparación de las copoliamidas de acuerdo con la invención se prepara una composición acuosa de ácido tereftálico a), ácido isoftálico b), hexametildiamina c) y al menos una diamina d) cíclica y se someten a una formación de sal. En caso de desearse, pueden añadirse a esta solución otros componentes, como catalizadores, reguladores de cadena y aditivos diferentes de ellos. Los aditivos adecuados son descritos detalladamente a continuación en las masas de poliamida para moldeo. Entre los aditivos, que pueden ser añadidos también ya en la preparación de las poliamidas de acuerdo con la invención, se cuentan por ejemplo 30 antioxidantes, agentes protectores contra la luz, agentes auxiliares de procesamiento corrientes, agentes de formación de núcleo, y agentes para acelerar la cristalización. Estos pueden ser añadidos a las poliamidas de acuerdo con la invención en general en cada etapa de la preparación. También es posible, ya en la preparación de las poliamidas de acuerdo con la invención, usar materiales de relleno y agentes de refuerzo. Los materiales de relleno y agentes de refuerzo son añadidos preferiblemente antes y/o durante de la polimerización posterior final. De este modo, pueden añadirse éstos por ejemplo a las copoliamidas de acuerdo con la invención en la polimerización posterior en un extrusor o equipo para amasar. En este caso, es ventajoso cuando el extrusor exhibe elementos adecuados de mezcla, como bloques para amasar.

- 40 Esta composición preparada para la fabricación de las copoliamidas de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de agua de 20 a 55 % en peso, de modo particular preferiblemente de 25 a 50 % en peso, referido al peso total de la solución.

- La fabricación de la composición acuosa puede ocurrir en un dispositivo corriente de reacción, por ejemplo un recipiente con agitación. Preferiblemente la mezcla de los componentes ocurre bajo calentamiento. Preferiblemente la fabricación de la composición acuosa ocurre bajo condiciones en las cuales esencialmente no ocurre ninguna oligomerización. Preferiblemente, en la fabricación de la composición acuosa la temperatura en la etapa a) está en un intervalo de 80 a 170 °C, de modo particular preferiblemente de 100 a 165 °C. Preferiblemente la fabricación de la composición acuosa ocurre a presión ambiente o bajo presión elevada. Preferiblemente la presión está en un intervalo de 0,9 a 50 bar, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 bar. En una realización especial, la fabricación de la composición acuosa ocurre bajo presión propia de la mezcla de reacción. La fabricación de la composición acuosa puede ocurrir en una atmósfera de gas inerte. Son gases inertes adecuados por ejemplo 45 nitrógeno, helio o argón. En muchos casos no es necesario usar condiciones totalmente inertes, sino que es suficiente un enjuague del dispositivo de reacción con un gas inerte ya antes del calentamiento de los componentes. En una forma adecuada de proceder para la fabricación de la composición acuosa, se coloca previamente en el dispositivo de reacción el componente de diamina disuelto en al menos una parte del agua. A continuación se agregan los otros componentes, preferiblemente bajo agitación y se ajusta el contenido de agua a la cantidad deseada. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación, hasta que surge una solución homogénea clara. La composición acuosa así obtenida es usada para la oligomerización preferiblemente esencialmente a la temperatura de fabricación, es decir sin un enfriamiento intermedio.

La oligomerización puede ocurrir con formación de prepolímeros y la polimerización posterior para la construcción de peso molecular puede ocurrir según procedimientos corrientes conocidos por los expertos. Algunos ejemplos de tales procedimientos fueron ya mencionados anteriormente.

5 Las copoliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención pueden ser sometidas, antes de su procesamiento hasta dar masas de poliamida para moldeo, a un moldeo, en el cual se obtienen partículas de poliamida. Preferiblemente, primero se moldea la poliamida hasta dar una o varias cuerdas. Para ello pueden usarse dispositivos conocidos por los expertos, por ejemplo extrusores, que de manera lateral a la descarga exhiben por ejemplo placas perforadas, boquillas o placas con boquillas. Preferiblemente se moldea la poliamida parcialmente aromática en estado fluido hasta dar cuerdas y como producto de reacción en forma de cuerda fluida o después del enfriamiento, se somete a una granulación.

Masas de poliamida para moldeo

Otro objetivo de la invención es una masa de poliamida para moldeo, que contiene al menos una copoliamida parcialmente aromática de acuerdo con la invención.

Preferiblemente es una masa de poliamida para moldeo que contiene:

- 15 A) 25 a 100 % en peso de al menos una copoliamida parcialmente aromática, como se definió previamente,
 B) 0 a 75 % en peso de al menos un material de relleno y un material de refuerzo,
 C) 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,

en la que los componentes A) a C) dan como resultado conjuntamente 100 % en peso.

20 En el marco de la invención, el concepto "material de relleno y material de refuerzo" (= componente B) es entendido ampliamente y comprende materiales de relleno en partículas, materiales fibrosos y cualquier forma transicional. Los materiales de relleno en partículas pueden exhibir un amplio espectro de tamaño de partícula, que alcanza desde formas en polvo hasta partículas de grano grueso. Como materiales de relleno entran en consideración materiales de relleno y materiales de refuerzo orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, pueden usarse materiales inorgánicos de relleno, como caolín, tiza, wollastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, grafito, partículas de vidrio, por ejemplo esferas de vidrio, materiales de relleno nanoescalares, como nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*), negro carbón, silicatos nanoescalares en capas, óxido de aluminio (Al₂O₃) nanoescalar, dióxido de titanio (TiO₂) nanoescalar, grafeno, compuestos metálicos y/o aleaciones con magnetismo duradero o que pueden magnetizarse, silicatos en placas y dióxido de silicio (SiO₂) nanoescalar. Los materiales de relleno pueden tener también tratamiento superficial.

30 Como silicatos en capas pueden usarse en las masas para moldeo de acuerdo con la invención por ejemplo caolines, serpentinas, talco, mica, vermiculita, illita, esmectita, montmorillonita, hectorita, hidróxido dobles o mezclas de ellos. Los silicatos en capas pueden tener tratamiento superficial o ser no tratados.

35 Además, pueden usarse como materiales de una o de varias fibras. Estos son elegidos preferiblemente de entre fibras inorgánicas conocidas de refuerzo, como fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de ácido silícico, fibras de cerámica y fibras de basalto; fibras orgánicas de refuerzo, como fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nylon, fibras de polietileno y fibras naturales, como fibras de madera, fibras de cáñamo, fibras de lino y fibras de sisal.

En particular se prefiere el uso de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras metálicas o fibras de titanato de potasio.

40 En especial se usan fibras de vidrio de corte. En particular, el componente B) comprende fibras de vidrio y/o de carbono, en el que se usan preferiblemente fibras cortas. Estas exhiben preferiblemente una longitud en el intervalo de 2 a 50 mm y un diámetro de 5 a 40 µm. De modo alternativo pueden usarse fibras sin fin (ovillos). Son adecuadas fibras con superficie de corte transversal circular y/o no circular, en los que en el último caso la relación dimensional del eje de corte transversal principal al eje de corte transversal secundario es en particular > 2, preferiblemente en el intervalo de 2 a 8 y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 3 a 5.

45 En una realización especial, el componente B) comprende las denominadas "fibras de vidrio superficiales". Estas exhiben en especial un área de corte transversal oval o elíptica o elíptica dotada con estrangulación(es) (denominadas fibras de "crisálida" o de "capullo") o rectangulares o casi rectangulares. Al respecto, preferiblemente se usan fibras de vidrio con área de corte transversal no circular y una relación de dimensiones del eje transversal principal al eje transversal secundario mayor a 2, preferiblemente de 2 a 8, en particular de 3 a 5.

Para el refuerzo de las formas moldeadas de acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de fibras de vidrio con corte transversal circular y no circular. En una realización especial, predomina la fracción de fibras de vidrio superficiales, como se definió anteriormente, es decir totalizan más de 50 % en peso de la masa total de las fibras.

- 5 Cuando como componente B) se usan ovillos de fibras de vidrio, estos exhiben preferiblemente un diámetro de 10 a 20 μm , preferiblemente de 12 a 18 μm . Al respecto, el corte transversal de las fibras de vidrio puede ser redondo, oval, elíptico, casi rectangular o rectangular. De modo particular preferiblemente se usan las denominadas fibras de vidrio superficiales con una relación de los ejes de corte transversal de 2 a 5. En particular se usan fibras E de vidrio. Sin embargo, pueden usarse también todos los otros tipos de fibra de vidrio, como ejemplo fibras A, C, D, M, S, R de vidrio o cualquier mezcla de ellas o mezclas con fibras E de vidrio.

- 10 Las masas de poliamida para moldeo de acuerdo con la invención pueden ser fabricadas mediante los procedimientos conocidos para la fabricación de granulados en barra reforzados con fibra larga, en particular mediante el procedimiento de pultrusión, en el cual la cuerda sin fin de fibra (ovillo) es empapada completamente con el polímero fundido y a continuación se enfría y se corta. El producto granulado en barras reforzadas con fibra larga obtenido de este modo y forma, que exhibe preferiblemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, en particular de 4 a 12 mm, puede ser procesado nuevamente hasta partes moldeadas con los procedimientos corrientes de procesamiento, como por ejemplo moldeo por inyección o compresión.

- 15 Las masas de poliamida para moldeo de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 25 a 75 % en peso, de modo particular preferiblemente 33 a 60 % en peso, de por lo menos de un material B) de relleno y refuerzo, referido al peso total de la masa de poliamida para moldeo.

Son aditivos C) adecuados estabilizantes al calor, agentes ignífugos, agentes protectores contra la luz (estabilizantes contra UV, agentes que absorben UV o agentes de bloqueo UV), lubricantes, colorantes, agentes de formación de núcleo, pigmentos metálicos, metales no preciosos, partículas recubiertas con metal, antiestáticos, aditivos conductores, agentes para retirar del molde, acarreadores ópticos, antiespumantes, etc.

- 25 Como componente C) las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 0,01 a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,02 a 2 % en peso, en particular 0,1 a 1,5 % en peso de por lo menos un estabilizante al calor.

Preferiblemente los estabilizantes al calor son elegidos de entre compuestos de cobre, aminas aromáticas secundarias, fenoles con impedimento estérico, fosfitos, fosfonitos y mezclas de ellos.

- 30 En tanto se use un compuesto de cobre, preferiblemente la cantidad de cobre es de 0,003 a 0,5, en particular 0,005 a 0,3 y de modo particular preferiblemente 0,01 a 0,2 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

En tanto se usen estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1,5 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

- 35 En tanto se usen estabilizantes a base de fenoles con impedimento estérico, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

- 40 En tanto se usen estabilizantes a base de fosfitos y/o fosfonitos, la cantidad de estos estabilizantes es preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 1 % en peso, referida a la suma de los componentes A) a C).

- 45 Los compuestos C) adecuados de cobre mono o divalente son por ejemplo sales de cobre mono o divalente con ácidos orgánicos o inorgánicos o fenoles mono o divalentes, 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 Cu(II) de los halogenuros de hidrógeno, de ácido cianhídrico o sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos. De modo particular se prefieren los compuestos de cobre monovalente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O así como los compuestos de cobre divalente CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II).

- 50 Los compuestos de cobre son comunes en el mercado o su fabricación es conocida por los expertos. Los compuestos de cobre pueden ser usados como tales o en forma de concentrados. Al respecto, se entiende por concentrado un polímero, preferiblemente de la misma naturaleza química que el componente A), el cual contiene la sal de cobre en elevada concentración. El uso de concentrados es un procedimiento corriente y es aplicado de modo particularmente frecuente entonces cuando se dosifican muy bajas cantidades de un aditivo. De modo ventajoso se usan los compuestos de cobre en combinación con otros halogenuros de metal, en particular halogenuros alcalinos,

como NaI, KI, NaBr, KBr, en los que la relación molar de halogenuro de metal a halogenuro de cobre es de 0,5 a 20, preferiblemente 1 a 10 y de modo particular preferiblemente 3 a 7.

Son ejemplos preferidos de modo particular para estabilizantes utilizables de acuerdo con la invención a base de aminas aromáticas secundarias, los productos de adición de fenilendiamina con acetona (Naugard A), productos de adición de fenilendiamina con ácido linoléico, Naugard ® 445, N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o varios de ellos.

Son ejemplos preferidos para estabilizantes utilizables de acuerdo con la invención a base de fenoles con impedimento estérico, N,N'-hexameten-bis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, glicoléster de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-tert-butilfenil)-butanoico), 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 4,4'-butilidenbis-(3-metil-6-tert.-butilfenol), trietilenglicol-3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato o mezclas de dos o más de estos estabilizantes.

Son fosfitos y fosfonitos preferidos trifenilfosfito, difenilalquilfosfito, fenildialquilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurylfosfito, trioctadecilfosfito, distearilfentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-tertbutilfenil) fosfito, diisodocilpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, diisodociloxipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris-(tert-butilfenil))pentaeritritoldifosfito, tristearilsorbitoltrifosfito, tetrakis-(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil- 12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metilfosfito y bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilfosfito. En particular se prefieren tris[2-tert-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-tert-butil)-fenil-5-metil]fenilfosfito y tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito (Hostanox ® PAR24: producto comercial de la compañía BASF SE).

Una forma preferida de realización del estabilizante al calor consiste en la combinación de estabilizantes orgánicos al calor (en particular Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido a base de bisfenol A (en particular Epikote 1001) y un estabilizante de cobre a base de Cu y KI. Una mezcla estabilizante obtenible comercialmente, que consiste en estabilizantes orgánicos y epóxidos es por ejemplo Irgatec NC66 de BASF SE. En particular se prefiere un estabilizante al calor exclusivamente a base de Cu y KI. Aparte el uso de cobre o compuestos de cobre se excluye el uso de otros compuestos de metales de transición, en particular sales de metales u óxidos de metales de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del sistema periódico. Además, a las masas para moldeo de acuerdo con la invención, preferiblemente no se añaden metales de transición de los grupos VB, VIB, VIIB o VIIIB del sistema periódico, como por ejemplo polvo de hierro o de acero.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 0 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 20 % en peso, referido al peso total de los componentes A) a C), de por lo menos un agente ignífugo como aditivo C). Cuando las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen por lo menos un agente ignífugo, entonces es preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, referido al peso total de los componentes A) a C). Como agentes C) ignífugos entran en consideración agentes ignífugos que tienen halógenos y que son libres de halógenos y sus agentes sinérgicos (véase también Gächter/Müller, 3ª edición 1989 Hanser Verlag, capítulo 11). Los agentes ignífugos libres de halógenos preferidos son fósforo rojo, sales de ácido fosfínico o ácido difosfínico, y/o agentes ignífugos que tienen nitrógeno como melamina, melaminacianurato, melaminasulfato, melaminaborato, melaminaoxalato, melaminafosfato (prim, sec.) o melaminapirofosfato secundario, ácido neopentilglicolbórico melamina, guanidina y los derivados de ellos conocidos por los expertos así como, melaminafosfato polimérico (número CAS: 56386-64-2 o 218768-84-4 así como 1095030), polifosfato de amonio, trishidroxietilisocianurato (dado el caso también polifosfato de amonio en mezcla en con trishidroxietilisocianurato) (EP584567). Otros agentes ignífugos que contienen N o que contienen P o condensados de PN adecuados como agentes ignífugos pueden ser tomados del documento DE 10 2004 049 342, así mismo los agentes sinérgicos comunes para ello, como óxidos o boratos. Son agentes ignífugos adecuados que contienen halógenos por ejemplo policarbonatos bromados oligoméricos (BC 52 Great Lakes) o polipentabromobencilacrilatos con N mayor a 4 (FR 1025 bromo del Mar Muerto), productos de reacción de tetrabromo-bisfenol-A con epóxidos, estirenos bromados oligoméricos o poliméricos, Dechloran, que son usados principalmente con óxido de antimonio como sinérgicos (para mayores detalles y otros agentes ignífugos: véase DE-A-10 2004 050 025).

Como antiestáticos pueden usarse en las masas para moldeo de acuerdo con la invención por ejemplo hollín y/o nanotúbulos de carbono. El uso de hollín puede servir también para el mejoramiento del coloreado negro de las masas para moldeo. Sin embargo, las masas para moldeo pueden estar también libres de pigmentos metálicos.

Cuerpos moldeados

Además, la presente invención se refiere a cuerpos moldeados que son fabricados mediante el uso de las copoliámidas o masas de poliamida para moldeo de acuerdo con la invención.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para un uso para la fabricación de partes moldeadas para componentes eléctricos y electrónicos y para aplicaciones en automóviles en zonas de alta temperatura.

5 Una forma especial de realización son cuerpos moldeados en forma de o como parte de un componente para el ámbito automotriz, en particular elegido entre cubiertas de cabezal del cilindro, cubiertas de motor, carcasas para enfriador de aire de carga, aletas para enfriador de aire de carga, colectores de admisión, múltiples de admisión, conectores, engranajes, ruedas del ventilador, cajas de agua para refrigeración, carcasas o partes de carcasas para intercambiadores de calor, enfriador del refrigerante, enfriadores de aire de carga, termostato, bombas para agua, radiadores, partes para sujeción.

10 Una forma especial de realización son los cuerpos moldeados como o como parte de un componente eléctrico o electrónico activo o pasivo, una placa conductora, una parte de una placa conductora, un componente de una carcasa, una lámina, una conducción, en particular en forma o como parte de un interruptor, un enchufe, un zócalo, un distribuidor, un relé, una resistencia, un condensador, una bobina o un cuerpo de bobina, una lámpara, un diodo, un diodo de luz, un transistor, un conector, un regulador, un circuito integrado, un procesador, un controlador, un
15 acumulador y/o un sensor.

Las poliamidas parcialmente aromáticas de acuerdo con la invención son adecuadas además en especial para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (soldadura libre de plomo), para la fabricación de conectores, microinterruptores, botones micropulsadores y componentes semiconductores, en particular carcasas para reflectores de diodos de luz (LED).

20 Una forma especial de realización son los cuerpos moldeados como elementos de sujeción de componentes eléctricos o electrónicos, como espaciadores, pernos, tiras, guías deslizantes, tornillos y tuercas.

En particular se prefiere una parte moldeada en forma o como parte de un enchufe, un conector, una clavija o un casquillo. Preferiblemente la parte moldeada contiene elementos funcionales que requieren una tenacidad mecánica. Son ejemplos de tales elementos funcionales bisagras de película, resortes de acción rápida (*Snap-in*) y cuchillas
25 flexibles.

En el espacio interior de automóviles es posible un uso para paneles de instrumentos, interruptores de columna de dirección, partes de asientos, apoyo para cabezas, consolas centrales, componentes de engranajes y módulos de puertas; en espacio exterior para automóviles, para manillas de las puertas, componentes del espejo exterior, componentes de limpiaparabrisas, carcasas de limpiaparabrisas, rejillas, barras de techo, marcos de techo solar,
30 cubiertas de motor, tapas de culata, colectores de admisión, limpiaparabrisas así como partes exteriores de carrocería.

Para el ámbito de la cocina y el hogar es posible el uso de poliamidas con flujo mejorado para la fabricación de componentes de aparatos de cocina, como por ejemplo freidoras, planchas, botones así como aplicaciones en el ámbito de la jardinería recreativa, por ejemplo componentes para sistemas de irrigación o aparatos para el jardín y manijas para puertas.
35

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

Ejemplos

40 La fabricación de las poliamidas ocurre por condensación en el estado fundido, en un autoclave a presión con agitación. Para ello se pesan las respectivas diaminas y ácidos dicarboxílicos y a continuación se añade 0,03 % en peso de hipofosfito de sodio como catalizador. El contenido de agua fue de 15 % en peso. Después de purgar varias veces el autoclave con nitrógeno, se ajusta la temperatura exterior a 345 °C. Una vez la presión en el interior del autoclave ha alcanzado 40 bar, se reduce la presión en un periodo de 28 min hasta la presión ambiente. El polímero así obtenido es condensado adicionalmente bajo corriente constante de nitrógeno por 15 min y a continuación mediante la válvula de escape se vacía como cuerda y transforma en gránulos.

45 Las temperaturas (T_{g2}) de transición vítrea, temperaturas (T_{m2}) de fusión y calores (ΔH_2) de fusión contenidos en la tabla 1 fueron determinados por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). La medición de DSC es repetida en una y la misma muestra de modo conveniente una a dos veces, para asegurar unos antecedentes térmicos definidos de la respectiva poliamida. Por regla general, se indican los valores de la segunda medición. Esto se denota mediante el índice "2" en los valores de medición (T_{g2}), (T_{m2}), (ΔH_2). En cada caso se midió con una rata
50 de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.

Tabla 1

Ejemplo número	Composición de poliamida	Tg ₂ [°C]	Tm ₂ [°C]	ΔH [J/g]
Comparación 1	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 70 : 30) (6 : IPDA = 97.5 : 2,5)	135,0	307,0	51
Comparación 2	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 70 : 30) (6 : IPDA = 95 : 5)	143,0	305,0	30
Comparación 3	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 76 : 24) (6 : IPDA = 90 : 10)	141,0	305,0	57
1	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 82 : 18) (6 : IPDA = 85 : 15)	154,0	318,0	44
2	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 85 : 15) (6 : IPDA = 80 : 20)	162,0	310,0	48
3	6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I (T : I = 88 : 12) (6 : IPDA = 75 : 25)	161,0	313,0	49
4	6.T/IPDA.T (6 : IPDA = 70 : 30)	166,0	316,0	44
5*	6.T/6.I/PACM.T/PACM.I (T : I = 82 : 18) (6 : PACM = 85 : 15)	149,0	313,0	42,0
6*	6.T/6.I/MACM.T/MACM.I (T : I = 82 : 18) (6 : MACM = 85 : 55)	149,0	319,0	48,0

REIVINDICACIONES

1. Copoliamida PA) parcialmente aromática, que contiene en forma copolimerizada:
- a) 36 a 50 % molar de ácido tereftálico,
 - b) más de 0 a 14 % molar de ácido isoftálico,
 - 5 c) 35 a 42,5 % molar de hexametilendiamina,
 - d) 7,5 a 15 % molar de al menos una diamina cíclica, en la que la diamina d) cíclica comprende isoforondiamina o consiste en isoforondiamina,
- en la que los componentes a) a d) dan como resultado conjuntamente 100 % molar.
2. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene copolimerizados ácido tereftálico y ácido isoftálico
10 en una relación de cantidad molar de menos de 100 : más de 0 a 80 : 20.
3. Copoliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene copolimerizadas hexametilendiamina y al menos una diamina cíclica en una relación de cantidad molar de 75 : 25 a 85 : 15.
4. Copoliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene copolimerizadas hexametilendiamina e isoforondiamina en una relación de cantidad molar de 75 : 25 a 85 : 15.
- 15 5. Copoliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que exhibe una temperatura T_{g2} de transición vítrea de al menos 150 °C.
6. Copoliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que exhibe un calor ΔH_2 de fusión de al menos 40 J/g.
- 20 7. Masa de poliamida para moldeo, que contiene al menos una copoliamida, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Masa de poliamida para moldeo de acuerdo con la reivindicación 7, que contiene:
- A) 25 a 100 % en peso de al menos una copoliamida, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8,
 - B) 0 a 75 % en peso de al menos un material de relleno y el material de refuerzo,
 - C) 0 a 50 % en peso de al menos un aditivo,
- 25 en el que los componentes A) a C) dan como resultado conjuntamente 100 % en peso.
9. Cuerpo moldeado, fabricado a partir de una masa de poliamida para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 o 8.
10. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 9, en forma o como parte de un componente para el espacio interior de un automóvil, en particular elegido de entre cabezal del cilindro, cubiertas de motor, carcasas para enfriador de aire de carga, aletas para enfriador de aire de carga, colectores de admisión, múltiples de admisión, conectores, engranajes, ruedas del ventilador, cajas de agua para refrigeración, carcasas o partes de carcasas para intercambiadores de calor, enfriador del refrigerante, enfriadores de aire de carga, termostato, bombas para agua, radiadores, partes para sujeción.
- 30 11. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 9, en forma o como parte de un componente eléctrico o electrónico, en particular elegido de entre placas conductoras y partes de ellas, componentes de una carcasa, láminas, conducciones, interruptores, distribuidores, relés, resistencias, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, diodos de luz, transistores, conectores, reguladores, chips de memoria y sensores.
- 35 12. Uso de una copoliamida parcialmente aromática, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6 o una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 7 o 8, para la fabricación de componentes electrónicos y eléctricos y para aplicaciones en automóviles, en el ámbito de alta temperatura.
- 40 13. Aplicación de acuerdo con la reivindicación 12 para el uso en procesos de soldadura bajo condiciones libres de plomo (soldadura libre de plomo), para la fabricación de conectores, microinterruptores, botones micropulsadores y componentes semiconductores, en particular carcasas para reflectores de diodos de luz (LED).