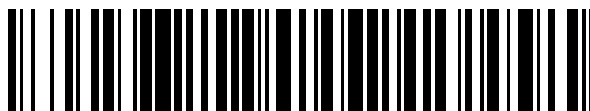


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 193**

51 Int. Cl.:
C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09740443 .8**
96 Fecha de presentación: **06.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2310439**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.04.2011**

54 Título: **Copoliamida semiaromática y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:
08.08.2008 FR 0855502
03.10.2008 FR 0856706

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2012

73 Titular/es:
Arkema France
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:
BRIFFAUD, Thierry;
BLONDEL, Philippe y
LEFEBVRE, Thierry

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 193 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

Copoliamida semiaromática y su procedimiento de preparación

5 La presente invención tiene por objeto una copoliamida semiaromática, su procedimiento de preparación, así como sus utilidades, en particular, en la fabricación de distintos objetos, tales como bienes de consumo corriente tales como equipos eléctricos, electrónicos o automóviles, material quirúrgico, embalaje o también artículos de deporte.

La invención se refiere también a una composición que comprende tal copoliamida así como a las utilidades de esta composición, en particular, en la fabricación del total o de parte de objetos que se acaban enumerar más arriba.

[El estado de la técnica anterior y el problema técnico]

10 En la industria del automóvil por ejemplo, las poliamidas 12 y 11 son muy utilizadas debido a sus notables propiedades mecánicas, su facilidad de empleo y su resistencia al envejecimiento. Sin embargo más allá de 160°C de temperatura de servicio, su resistencia termomecánica no es suficiente. Las copoliamidas de fórmula 11/10.T, que resultan de la policondensación del ácido amino-11-undecanoico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico permiten sustituir las poliamidas 12 y 11, conduciendo al mismo tiempo a un comportamiento termomecánico mejorado, y conservando al mismo tiempo su facilidad de transformación y su flexibilidad.

15 El documento de la solicitud de patente internacional nº 93/14145 describe la síntesis de las poliamidas derivadas del dodecano diamina y del ácido tereftálico, que presenta una elevada temperatura de fusión y una buena estabilidad dimensional.

20 El documento de la patente europea nº 1.505.099 describe poliamidas semiaromáticas, tal como la copoliamida de fórmula 11/10.T, que presenta propiedades interesantes. Se puso de manifiesto, que estas poliamidas son flexibles y presentan una baja recuperación en agua. Tienen también buenas propiedades de alargamiento y una elevada resistencia termomecánica.

Ahora bien, estas poliamidas les queda aún por mejorar, en particular, en términos de cristalinidad, de cinética de cristalización con el fin de mejorar la resistencia a la temperatura de la copoliamida, o también de mejorar sus propiedades de resistencia al choque.

25 Este problema se plantea principalmente para las copoliamidas de fórmula 11/10.T y también para copoliamidas de tipo X.Y/10.T.

Así, existe una verdadera necesidad de encontrar copoliamidas semiaromáticas que presentan propiedades mejoradas, en particular, mecánicas, conservando al mismo tiempo las ventajas descritas más arriba en términos de resistencia a alta temperatura, así como sus procedimientos de preparación.

30 [Breve descripción de la invención]

De manera sorprendente, la firma solicitante encontró que estas necesidades se alcanzan con una copoliamida que comprende al menos dos restos distintos que responden a la siguiente formulación general:

A/10.T

en la cual

35 A se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, estando a y de b , cada uno, comprendido entre 4 y 36;

40 10.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de la 1,10-decanodiamina y el ácido tereftálico, caracterizado porque presenta un índice de polimolecularidad, indicado como I_p inferior o igual a 3,5, medido por cromatografía de permeación de gel (traducción de la expresión inglesa: Gel Permeation Chromatography).

45 En efecto, las copoliamidas de fórmula 11/10.T tales como se describen en el documento de la patente europea nº 1.505.099 presentan un índice de polimolecularidad, indicado como I_p medido por cromatografía de exclusión estérica o de permeación de gel (traducción de la expresión inglesa: Gel Permeation Chromatography) elevado. Generalmente, es del orden de 5 a 6.

50 El índice de polimolecularidad da una primera idea de la distribución de las masas molares de las distintas macromoléculas en el seno del polímero. Para un polímero perfecto, en el cual todas las macromoléculas serían lineales, tendrían una misma longitud, y por lo tanto una misma masa molar, el índice de polimolecularidad I_p sería igual a 1. Para una poliamida obtenida por policondensación a partir, entre otros monómeros, de diaminas y de diácidos carboxílicos, el índice de polimolecularidad esperado es de 2,0.

Un índice de polimolecularidad superior a 2 se puede deber a la presencia de ramificaciones sobre la cadena principal del polímero. En el caso de las copoliamidas, pueden aparecer sobre el átomo de nitrógeno de la función amida. Así, pueden ser cuantificadas por RMN (Resonancia Magnética Nuclear) comparando la tasa de amida aromática terciaria (ramificada) y la tasa de amida aromática secundaria (lineal).

- 5 Resulta que la síntesis de copoliamida con alto índice de polimolecularidad de fórmula 11/10.T tal como se describe en el documento de la patente europea nº 1.505.099 es difícil de controlar. En efecto, la viscosidad de esta poliamida tiende a aumentar rápidamente, lo que conduce a un mal vaciado de los reactores de síntesis.

Así, la firma solicitante encontró que al seleccionar la copoliamida en función de su índice de polimolecularidad y, en particular, al elegirlo inferior o igual a 3,5, la copoliamida presentaba propiedades mejoradas.

- 10 Por ejemplo, se constató que cuando la copoliamida de fórmula 11/10.T presentaba un elevado índice de polimolecularidad, la cinética de cristalización era más baja, la cristalinidad era menor, la copoliamida era más frágil, es decir, presentaba un mala resistencia al choque, un alargamiento a la rotura más bajo, con respecto a una copoliamida que presenta un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3,5. Además, cuando el índice de polimolecularidad es muy elevado, la copoliamida presenta una gelificación y una pérdida de las propiedades termoplásticas.

La presente invención tiene también por objeto el procedimiento de preparación de dicha copoliamida que emplea ácido hipofosforoso o una de sus sales en la etapa de policondensación.

- 20 En efecto, se observó que la adición del ácido hipofosforoso o de una de sus sales durante la policondensación de los comonómeros permitía hacer disminuir el índice de polimolecularidad de la copoliamida final, con respecto a las copoliamidas conocidas, a un valor inferior o igual a 3,5, y más concretamente a un valor comprendido entre 2,0 y 3,0.

[Descripción detallada de la invención]

Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán también más claramente con la lectura de la descripción y los ejemplos que siguen.

- 25 Según un primer aspecto de la invención, la invención se refiere a una copoliamida que comprende al menos dos restos distintos de siguiente fórmula:

A/10.T

en la cual:

- 30 A se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), representando a el número de carbonos de la diamina y representando b el número de carbonos del diácido, estando a y b, cada uno, comprendido entre 4 y 36; 10.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación del 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico,

presentando dicha copoliamida un índice de polimolecularidad, indicado como I_p inferior o igual a 3,5, medido por cromatografía de permeación de gel (traducción de la expresión inglesa Gel Permeation Chromatography).

- 35 Preferentemente, el índice de polimolecularidad de dicha copoliamida está comprendido entre 2,0 y 3,0.

- 40 Este índice se mide de manera clásica y conocida por el experto en la técnica, por cromatografía de exclusión estérica o permeación de gel (traducción de la expresión inglesa Gel Permeation Chromatography) tal como se indica más arriba. Preferentemente, el índice de polimolecularidad de las copoliamidas según la invención se mide por cromatografía de permeación de gel. Más concretamente, se mide en un disolvente conveniente para la copoliamida, tal como un disolvente fluorado tal como, por ejemplo, el hexafluoroisopropanol, a una temperatura comprendida entre 20°C y 50°C, preferentemente a 40°C.

Hay que precisar que la expresión "comprendido entre" utilizada en los párrafos anteriores, pero también de aquí en adelante de la presente descripción, se debe entender como que comprende cada uno de los límites mencionados.

- 45 En lo que se refiere más concretamente al significado del resto A, cuando A representa un aminoácido, se puede elegir entre el ácido 9-aminononanoico (A = 9), el ácido 10-aminodecanoico (A = 10), el ácido 10-amino-undecanoico (A = 11), el ácido 12-aminododecanoico (A = 12) y el ácido 11-amino-undecanoico (A = 11) así como sus derivados, en particular, el ácido N-heptil-11-amino-undecanoico.

En lugar de un aminoácido, se podrían también considerar una mezcla de dos, tres, ... o varios aminoácidos. No obstante, las copoliamidas formadas comprenderían entonces tres, cuatro, ... o más, restos, respectivamente.

- 50 Cuando A representa una lactama, se pueden elegir entre la pirrolidinona, la 2-piperidinona, la enantolactama, la caprolactama, la pelargolactama, la decanolactama, la undecanolactama, y la laurilactama (A = 12).

Preferentemente, A designa un resto obtenido a partir de un monómero elegido entre el ácido 10-amino-undecanoico (indicado como 11), el ácido amino-11-undecanoico (indicado como 11), el ácido amino-12-dodecanoico (indicado como 12) y el laurilactama (indicado como L12).

5 Entre las posibles combinaciones, las copoliamidas siguientes presentan un interés especialmente marcado: se trata de las copoliamidas que responden a una de las fórmulas elegidas entre 11/10.T y 12/10.T.

Cuando el resto A es un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), el resto (diamina en Ca) se elige entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

10 Cuando la diamina es alifática y lineal, de fórmula $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, el monómero (diamina en Ca) se elige preferentemente entre la butanodiamina ($a = 4$), la pentanodiamina ($a = 5$), la hexanodiamina ($a = 6$), la heptanodiamina ($a = 7$), la octanodiamina ($a = 8$), la nonanodiamina ($a = 9$), la decanodiamina ($a = 10$), la undecanodiamina ($a = 11$), la dodecanodiamina ($a = 12$), la tridecanodiamina ($a = 13$), la tetradecanodiamina ($a = 14$), la hexadecanodiamina ($a = 16$), la octadecanodiamina ($a = 18$), la octadecenodiamina ($a = 18$), la eicosanodiamina ($a = 20$), la docosanodiamina ($a = 22$) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos.

15 Cuando la diamina es alifática y ramificada, puede incluir uno o varios sustituyentes metilo o etilo sobre la cadena principal. Por ejemplo, el monómero (diamina en Ca) se puede ventajosamente elegir entre la 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, la 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, el 1,3-diaminopentano, la 2-metil-1,5-pentanodiamina o la 2-metil-1,8-octanodiamina.

20 Cuando el monómero (diamina en Ca) es cicloalifático, se elige entre el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-metano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-etano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-propano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-butano, el bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM o MACM), el p-bis-(aminociclohexil)-metano (PACM) y el isopropilidenodi-(ciclohexilamina) (PACP). Puede también incluir los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexilmetano, diciticlohexilpropano, di-(metilciclohexil) o di-(metilciclohexil)-propano. Se da una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas en la publicación "Cycloaliphatic Amines" (Enciclopedia de Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pág. 386-405).

25 Cuando el monómero (diamina en Ca) es alquilaromático, se elige entre la 1,3-xilileno diamina y la 1,4-xilileno diamina.

Por la expresión, el monómero (diácido (ciclo) alifático en Cb), se entiende un monómero alifático, que puede ser lineal o ramificado, o cicloalifático.

30 Cuando el monómero (diácido en Cb) es alifático y lineal, se elige entre el ácido succínico ($b = 4$), el ácido pentanodioico ($b = 5$), el ácido adípico ($b = 6$), el ácido heptanodioico ($b = 7$), el ácido octanodioico ($b = 8$), el ácido azelaico ($b = 9$), el ácido sebácico ($b = 10$), el ácido undecanodioico ($b = 11$), el ácido dodecanodioico ($b = 12$), el ácido brasílico ($b = 13$), el ácido tetradecanodioico ($b = 14$), el ácido hexadecanodioico ($b = 16$), el ácido octadecanodioico ($b = 18$), el ácido octadecenodioico ($b = 18$), el ácido eicosanodioico ($b = 20$), el ácido docosanodioico ($b = 22$) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos.

35 Los dímeros de ácidos grasos mencionados más arriba son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de larga cadena hidrocarbonada (tal como el ácido linoleico y el ácido oléico), tal como se describe, en particular, en el documento de la patente europea nº 0.471.566.

40 Cuando el diácido es cicloalifático, puede incluir los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexilmetano, diciticlohexilmetano, diciticlohexilpropano, di-(metilciclohexil) o di-(metilciclohexil)-propano.

Entre todas las combinaciones posibles para las copoliamidas A/10.T, en las cuales A es un resto (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), se retendrán en particular las copoliamidas que responden a una de las fórmulas elegidas entre 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T y 12.12/10.T.

45 Preferentemente, las proporciones molares en 1,10-decanodiamina (indicada como 10) y en ácido tereftálico (indicado como T) son preferentemente estequiométricas.

Preferentemente, la relación molar entre resto(s) A y el o los resto(s) 10.T está comprendida entre 0,1 y 1, y preferentemente entre 0,2 y 0,7.

50 Según un segundo aspecto de la invención, la copoliamida es un copolímero que sólo contiene dos restos distintos, a saber un resto A y el resto 10.T.

Según un tercer aspecto de la invención, la copoliamida comprende por otro lado al menos tres restos distintos y responde a la siguiente fórmula:

A/10.T/Z

en la cual

los restos A y 10.T tienen el mismo significado que el definido más arriba, y

5 Z se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), donde d representa el número de átomos de carbono de la diamina y e representa el número de átomos de carbono del diácido, estando d y e, cada uno, comprendido entre 4 y 36.

10 Cuando Z representa un resto obtenido a partir de un aminoácido, se pueden elegir entre el ácido 9-aminononanoico (Z = 9), el ácido 10-aminodecanoico (Z = 10), el ácido 10-amino-undecanoico (indicado como 11), el ácido 12-aminododecanoico (Z = 12) y el ácido 11-amino-undecanoico (Z = 11) así como sus derivados, en particular, el ácido N-heptil-11-amino-undecanoico.

En lugar de un aminoácido, se podrían también considerar una mezcla de dos, tres, ... o varios aminoácidos. En esta posibilidad, las copoliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco, ... o más, restos, respectivamente.

15 Cuando Z representa un resto obtenido a partir de una lactama, se pueden elegir entre la pirrolidinona, la 2-piperidinona, la caprolactama (Z = 6), la enantolactama, la caprilolactama, la pelargolactama, la decanolactama, la undecanolactama, y la lauril-lactama (Z = 12).

20 En lugar de una lactama, se podrían también considerar una mezcla de dos, tres, ... o varias lactamas o una mezcla de uno o varios aminoácidos y una o varias lactamas. En esta posibilidad, las copoliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco, ... o más, restos, respectivamente.

Entre las posibles combinaciones, las copoliamidas siguientes presentan un interés especialmente marcado: se trata de las copoliamidas que responden a una de las fórmulas elegidas entre 11/10.T/12, 11/10.T/6 y 12/10.T/6.

25 Se excluye bien evidentemente el caso particular donde el resto Z, cuando es un resto obtenido a partir de una lactama o un aminoácido es estrictamente idéntico al resto A. En efecto, en esta hipótesis particular, este, está en presencia de la copoliamida ya considerada según el segundo aspecto de la invención.

Cuando el resto Z es un resto que responde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), el resto (diamina en Cd) se elige entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

30 Cuando la diamina es alifática y lineal, la fórmula $H_2N-(CH_2)_d-NH_2$, el monómero (diamina en Cd), se elige preferentemente entre la butanodiamina (d = 4), la pentanodiamina (d = 5), la hexanodiamina (d = 6), la heptanodiamina (d = 7), la octanodiamina (d = 8), la nonanodiamina (d = 9), la decanodiamina (d = 10), la undecanodiamina (d = 11), la dodecanodiamina (d = 12), la tridecanodiamina (d = 13), la tetradecanodiamina (d = 14), la hexadecanodiamina (d = 16), la octadecanodiamina (d = 18), la octadecenodiamina (d = 18), la eicosanodiamina (d = 20), la docosanodiamina (d = 22) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos.

35 Cuando la diamina es alifática y ramificada, puede incluir uno o varios sustituyentes metilo o etilo sobre la cadena principal. Por ejemplo, el monómero (diamina en Cd) se puede ventajosamente elegir entre al 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, la 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, el 1,3-diaminopentano, la 2-metil-1,5-pentanodiamina, la 2-metil-1,8-octanodiamina.

40 Cuando el monómero (diamina en Cd) es cicloalifático, se elige entre el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-metano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-etano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-propano, el bis-(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-butano, el bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM o MACM), el p-bis-(aminociclohexil)-metano (PACM) y el isopropilidenodi-(ciclohexilamina) (PACP). Puede también incluir los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilpropano, di-(metilciclohexil), di-(metilciclohexil)-propano. Se da una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas en la publicación "Cycloaliphatic Amines"

45 (Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pág. 386-405).

Cuando el monómero (diamina en Cd) es alquilaromático, se elige entre la 1,3-xilileno diamina y la 1,4-xilileno diamina.

Cuando el resto Z es un resto que responde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), el resto (diácido en Ce) se elige entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, los diácidos cicloalifáticos y los diácidos aromáticos.

50 Cuando el monómero (diácido en Ce) es alifático y lineal, se elige entre el ácido succínico (e = 4), el ácido pentanodioico (e = 5), el ácido adípico (e = 6), el ácido heptanodioico (e = 7), el ácido octanodioico (e = 8), el ácido azelaico (e = 9), el ácido sebácico (e = 10), el ácido undecanodioico (e = 11), el ácido dodecanodioico (e = 12), el

ácido brasílico (e = 13), el ácido tetradecanodioico (e = 14), el ácido hexadecanodioico (e = 16), el ácido octadecanodioico (e = 18), el ácido octadecenodioico (e = 18), el ácido eicosanodioico (e = 20), el ácido docosanodioico (e = 22) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos.

5 Los dímeros de ácidos grasos mencionados más arriba son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de larga cadena hidrocarbonada (tal como el ácido linoleico y el ácido oléico), tal como se describe, en particular, en el documento de la patente europea nº 0.471.566.

Cuando el diácido es cicloalifático, puede incluir los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilmetano, dicitlohexilpropano, di-(metilciclohexil), di-(metilciclohexil)-propano.

10 Cuando el diácido es aromático, se elige entre el ácido tereftálico (indicado como T), isoftálico (indicado como I) y los diácidos naftalénicos.

15 Se excluye bien evidentemente el caso particular donde el resto (diamina en Cd).(diácido en Ce) es estrictamente idéntico al resto 10.T o al resto A, cuando A tiene el siguiente significado: (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb). En efecto, en estas hipótesis particulares, se está también en presencia de la copoliámidas ya considerada según el segundo aspecto de la invención.

Entre todas las combinaciones posibles para las copoliámidas A/10.T/Z, en las cuales Z es un resto (diamina en Cd).(diácido en Ce), se retendrán en particular las copoliámidas que responden a una de las fórmulas elegidas entre 11/10.T/10.1, 12/10.T/10.1, 10.10/10.T/10.1, 10.6/10.T/10.1 y 10.14/10.T/10.1.

20 Preferentemente, cuando Z designa un resto (diamina en Cd).(diácido en Ce), el monómero (diácido en Ce) es alifático y lineal. Se retendrán en particular las copoliámidas que responden a una de las fórmulas elegidas entre 11/10.T/10.6 y 12/10.T/10.6.

En una versión ventajosa de la invención, la relación molar entre la suma de los restos A y Z y el o los resto(s) 10.T (i.e. (A+Z)/10.T) en el terpolímero está comprendida entre 0,1 y 1, y preferentemente entre 0,2 y 0,7.

25 En lugar de un resto (diamina en Cd).(diácido en Ce), se podrían también considerar una mezcla de dos, tres, ... o varios restos (diamina en Cd).(diácido en Ce) o una mezcla de uno o varios aminoácidos y/o de una o varias lactamas con uno o varios restos (diamina en Cd).(diácido en Ce). En esta posibilidad, las copoliámidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco, ... o más, restos, respectivamente.

30 Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento de preparación de la copoliámidas tal como se define más arriba. Este procedimiento comprende una etapa de policondensación de los comonómeros tales como se definen más arriba, a saber al menos un monómero que conduce al resto A, la 1,10-decanodiamina y el ácido tereftálico, y eventualmente un monómero que conduce al resto Z, en presencia de ácido hipofosforoso o de al menos una de sus sales presente(s) en un contenido comprendido entre 0,05 y 3% en peso con respecto al peso de la suma de los comonómeros presentes en el medio de la reacción.

35 El ácido hipofosforoso utilizado en el procedimiento según la invención es de fórmula H_3PO_2 . Es también posible utilizar una de sus sales tal como el hipofosfito de sodio, que se comercializa bajo su forma monohidrato u otra de sus sales tales como las sales de calcio, de litio, de magnesio, de potasio, de vanadio, de cinc, de manganeso, de estaño, de titanio, de circonio, de antimonio, de germanio, de aluminio y de amonio.

40 La firma solicitante encontró que el ácido hipofosforoso o una de sus sales utilizada en el procedimiento de preparación de la copoliámidas citada más arriba no tiene una función de catalizador, tal como se describe en el estado de la técnica anterior. En efecto, en la reacción de policondensación según la invención, no actúa sobre la velocidad de la polimerización, contrariamente al ácido fosfórico (la polimerización es más rápida en ausencia de ácido hipofosforoso o de la sal del ácido).

45 El ácido hipofosforoso o una de sus sales no tiene tampoco acción antioxidante frente al producto obtenido. En el marco de la policondensación según la invención, se observó que el ácido hipofosforoso o una de sus sales, en particular, el de sodio, reducía el contenido en ramificaciones de la cadena principal, actuando así directamente sobre el índice de polimolecularidad.

Preferentemente, el ácido hipofosforoso o una de sus sales se puede utilizar en un contenido comprendido entre 0,05 a 1% en peso con respecto al peso de la suma de los comonómeros presentes en el medio de la reacción.

50 El contenido en peso del ácido hipofosforoso o sus sales se puede también expresar en ppm con respecto a la suma del peso de los comonómeros presentes en el medio de la reacción. Este contenido puede ser de 500 a 30.000 ppm, preferentemente de 500 a 10.000 ppm.

La copoliámidas según la invención puede incluir monómeros procedentes de recursos resultantes de materias primas renovables, es decir, que incluyen carbono orgánico de la biomasa y determinado según la norma ASTM

D6866. Estos monómeros resultantes de materias primas renovables pueden ser la 1,10-decanodiamina, o, cuando están presentes, en particular, el ácido 11-amino-undecanoico, las diaminas y diácidos alifáticos y lineales tales como se definen más arriba.

5 Si, a excepción del ácido N-heptil-11-amino-undecanoico, los dímeros de ácidos grasos y las diaminas cicloalifáticas, los comonómeros o productos de partida considerados en la presente descripción (aminoácidos, diaminas, diácidos) son efectivamente lineales, nada impide considerar que puedan ser ramificados del todo o en parte, tal como el 2-metil-1,5-diaminopentano, parcialmente insaturados.

Se tendrá en cuenta en particular que el diácido carboxílico en C18 puede ser el ácido octadecanodioico, que está saturado, o bien el ácido octadecenodioico, que presenta de por sí una insaturación.

10 A día de hoy existen varios procedimientos de preparación de tales poliamidas semiaromáticas.

Los modos de empleo del procedimiento descrito en lo sucesivo lo son en el caso en el que A es un aminoácido.

Bien evidentemente, estos modos de empleo son transportables en los casos en los cuales A es una lactama o una mezcla (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb).

15 Según un primer modo de empleo del procedimiento según la presente invención, dicho procedimiento comprende la etapa única de reacción entre el aminoácido A y de la combinación estequiométrica de la 1,10-decanodiamina y el ácido tereftálico, en presencia de hipofosfito de sodio, de agua y eventualmente de otros aditivos.

Según este primer modo de realización, la única etapa se efectúa en una gama de temperatura comprendida entre 200 y 380°C.

Esta etapa se efectúa bajo una atmósfera inerte y en una gama de presión comprendida entre 0,01 y 50 bares.

20 Esta etapa está constituida por varias subetapas. Durante la primera subetapa, el reactor se mantiene bajo una presión autógena de vapor de agua comprendido entre 10 y 50 bares a una primera meseta de temperatura. Durante la segunda subetapa, la presión se lleva progresivamente a la presión atmosférica y se aumenta la temperatura a una segunda meseta de temperatura. El tiempo de reacción es generalmente de 30 minutos a 10 horas, y depende de la temperatura. Cuanto más elevada sea la temperatura de reacción, más bajo es el tiempo de reacción. El tiempo de reacción debe ser, en todos los casos, suficiente para garantizar que la reacción se produjo de manera cuantitativa.

Las mesetas de temperatura se sitúan en la gama de 200 a 380°C definidas más arriba.

30 Según un segundo modo de empleo del procedimiento según la presente invención, dicho procedimiento comprende dos etapas. La primera etapa conduce a la obtención de un oligómero diácido, que va a policondensar durante la segunda etapa con la 1,10-decanodiamina, según las secuencias siguientes:

- (i) una primera etapa de reacción entre el ácido tereftálico, con el aminoácido A, en presencia de una sal de hipofosfito; y
- (ii) una segunda etapa de reacción del oligómero diácido así formado en la etapa anterior con la 1,10-decanodiamina.

35 En la primera etapa de reacción, se prepara el oligómero diácido por condensación del ácido tereftálico, con el aminoácido A, en presencia de una sal de hipofosfito. La reacción se efectúa en reactor bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica y/o bajo presión manteniendo los reactivos, preferentemente bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 140 y 350°C, y preferentemente comprendida entre 200 y 300°C. La reacción se efectúa generalmente en 1 a 5 horas bajo presión atmosférica o bajo una presión máxima de 50 bares.

40 En la segunda etapa, se añade bajo presión atmosférica, al oligómero diácido formado en la etapa anterior, la 1,10-decanodiamina que se hace reaccionar a una temperatura comprendida entre 200 y 350°C, preferentemente entre 240 y 300°C. La reacción se efectúa generalmente en atmósfera inerte en 1 a 10 horas bajo vacío y/o a la presión atmosférica y/o a una presión máxima de 50 bares.

45 En el caso en que A es una mezcla (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), es posible introducir de 10 a 100% en peso de la diamina en Ca en la primera etapa de reacción (i), siendo el resto eventual de la diamina en Ca introducido con el diácido (ciclo) alifático en Cb) en la segunda etapa de reacción (ii).

Según un tercer modo de empleo del procedimiento según la presente invención, dicho procedimiento comprende dos etapas:

50 (i) una primera etapa de reacción del aminoácido A con el ácido tereftálico, y con el 10 a 90% en peso de la 1,10-decanodiamina, en presencia de una sal de hipofosfito; y

- (ii) una segunda etapa de reacción del oligómero producido en la etapa (i) con el resto de la 1,10-decanodiamina en una o varias veces.

5 En las dos etapas, la temperatura está comprendida entre 220 y 380°C, preferentemente entre 280 y 330°C. Se emplea el procedimiento bajo atmósfera inerte, bajo presión hasta 50 bares o a presión atmosférica, o bajo vacío. La reacción se efectúa generalmente en 1 a 10 horas.

En el caso en que A es una mezcla (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifática en Cb), es posible introducir de 10 a 100% en peso de la diamina en Ca en la primera etapa de reacción (i), siendo el resto eventual de la diamina en Ca introducido con el diácido (ciclo) alifático en Cb en la segunda etapa de reacción (ii). Según un cuarto modo de empleo del procedimiento según la presente invención, dicho procedimiento comprende dos etapas:

- 10 (i) una primera etapa de reacción del aminoácido A con el ácido tereftálico, toda la diamina, en presencia de una sal de hipofosfito; un oligómero es obtenido por vaciado del reactor bajo presión de vapor de agua y cristalización de dicho oligómero, y
- (ii) una segunda etapa post-polimerización a presión atmosférica o bajo vacío del oligómero producido en la etapa (i).

15 En la primera etapa, la temperatura está comprendida entre 200 y 300°C, preferentemente entre 220 y 260°C. Se emplea el procedimiento bajo atmósfera inerte, bajo presión hasta 50 bares. La reacción se efectúa generalmente en 1 a 10 horas. Salió del reactor un "prepolímero", cuyo grado de avance de la reacción está comprendido entre 0,4 y 0,99.

20 En la segunda etapa, la temperatura está comprendida entre 220 y 380°C, preferentemente entre 280 y 330°C. Se emplea el procedimiento bajo atmósfera inerte, bajo presión atmosférica o bajo vacío. La reacción se efectúa generalmente en algunos segundos y hasta varias decenas de horas según la temperatura de polimerización.

25 Este prepolímero se puede recuperar directamente o con un almacenamiento intermedio bajo forma sólida (granulado o polvo por ejemplo), con el fin de efectuar el final de la policondensación. Esta operación se denomina: aumento de viscosidad. Este aumento de viscosidad se puede efectuar en un reactor de tipo extrusora bajo presión atmosférica o bajo vacío. Este aumento en viscosidad puede también, en el caso de las copoliamidas cristalinas o semicristalinas, se efectúa en fase sólida, a una temperatura situada entre la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión. Clásicamente, se trata de una temperatura de aproximadamente 100°C por encima de la Tg. El calentamiento se puede asegurar por un gas o fluido refrigerante, tal como el nitrógeno, el vapor de agua o los líquidos inertes tales como algunos hidrocarburos.

30 Los procedimientos según la presente invención se pueden emplear en cualquier reactor clásicamente utilizado en polimerización, tal como reactores de agitadores de ancla o de cintas. Sin embargo, cuando el procedimiento incluye una etapa (ii), tal como se define más arriba, se puede también emplear en un reactor horizontal o acabador, más comúnmente denominado por el experto en la técnica "finisher". Estos "finishers" se pueden equipar de dispositivo de puesta a vacío, de introducción de reactivo (adición de diamina), que se puede escalar o no, y pueden funcionar en un amplio intervalo de temperatura.

Es posible añadir, a estas copoliamidas, después del procedimiento o durante la segunda etapa, cuando el procedimiento incluye dos etapas, además del saldo de la diamina, de los aditivos habituales de las poliamidas, tales como los definidos en lo sucesivo.

40 Preferentemente, los aditivos a la copoliamida preparado según la presente invención se presentan en una cantidad hasta un 90%, preferentemente de 1 al 60%, en peso con respecto al peso de la composición.

La invención se refiere también a la copoliamida susceptible de ser obtenida por los procedimientos definidos más arriba.

La invención se refiere también a una composición que comprende al menos una copoliamida según la invención.

Una composición conforme a la invención puede, por otro lado, comprender al menos un segundo polímero.

45 Ventajosamente, este segundo polímero se puede elegir entre una poliamida semicristalina, una poliamida amorfa, una copoliamida semicristalina, una copoliamida amorfa, una poliéteramida, una poliésteramida, un poliéster aromático, una arilamida y sus mezclas.

50 Este segundo polímero se puede también elegir entre el almidón, que se puede modificar y/o formular, la celulosa o sus derivados tal como el acetato de celulosa o los éteres de celulosa, el poliácido láctico, el poliácido glicólico y el polihidroxialcanoato.

En particular, este segundo polímero puede ser una o varias poliolefinas funcionales o no funcionales, reticuladas o no reticuladas.

Se trata de las poliolefinas reticuladas, esta fase puede proceder de la reacción (i) de dos poliolefinas que tienen grupos reactivos entre sí, (ii) de poliolefinas maleisadas con una molécula diamino monomérico, oligomérico o polimérico o (iii) de una (o varias) poliolefina insaturada portador de insaturación y reticulable por ejemplo por vía peróxido.

5 Entre las vías de reacción (i), (ii) y (iii) citadas, es la reacción de dos poliolefinas (i) que es privilegiada, la fase reticulada correspondiente procede por ejemplo de la reacción:

- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado,
- de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado,
- eventualmente de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o de un ácido alfa-omega-aminocarboxílico.

10

Producto A

Como ejemplo de producto (A), se pueden citar aquellos que contienen etileno y un epóxido insaturado.

Según una primera forma de la invención, (A) es bien sea una poliolefina injertada por un epóxido insaturado, o bien un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado.

15 * Tratándose de la poliolefina injertada por un epóxido insaturado, se entiende por poliolefina los polímeros que comprenden restos de olefinas, tales como por ejemplo los restos de etileno, propileno, buteno-1, o cualquier otra alfa-alfaolefina. A título de ejemplo, se pueden citar:

- los polietilenos tales como los LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/propileno, los EPR (etileno/propileno Rubber) o también los PE metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis monosite),
- los copolímeros en bloque estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), los copolímeros en bloque estireno/butadieno/estireno (SBS), los copolímeros en bloque estireno/isopreno/estireno (SIS), los copolímeros en bloque estireno/etileno-propileno/estireno, los etileno/propileno/dieno (EPDM);
- los copolímeros del etileno con al menos un producto elegido entre los sales,
- o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

20

25

Ventajosamente, la poliolefina se elige entre el LLDPE, el VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/acetato de vinilo o los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo. La densidad puede estar comprendida ventajosamente entre 0,86 y 0,965, el índice de fluidez (MFI) puede estar comprendido entre 0,3 y 40 (en g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

30

* Tratándose de los copolímeros del etileno y de un epóxido insaturado, se pueden citar por ejemplo los copolímeros del etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado o los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser hasta un 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno de al menos un 50% en peso.

35

Ventajosamente, (A) es un copolímero del etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado.

Preferentemente, el (met) acrilato de alquilo es tal que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono.

El MFI (índice de fluidez en estado fundido) de (A) puede ser por ejemplo entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

40

Ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo utilizables son, en particular, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de epóxidos insaturados utilizables son en particular:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como el alilglicidil-éter, el vinilglicidil-éter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo, y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tal como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y endocis-biciclo (2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

45

Según otra forma de la invención, el producto (A) es un producto que tiene dos funciones epóxido, tal como por ejemplo el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA).

Producto B

A título de ejemplo de producto (B), se puede citar aquello que contiene etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

5 (B) es bien sea un copolímero del etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, o bien una poliolefina injertada por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La poliolefina se puede elegir entre las poliolefinas citadas más arriba y antes de ser injertadas por un epóxido insaturado.

Ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado utilizables como constituyentes de (B) son, en particular, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico y el anhídrido tetrahidrofálico.

10 A título de ejemplos, se pueden citar los copolímeros del etileno, de un (met) acrilato de alquilo, de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y los copolímeros del etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La cantidad de anhídrido carboxílico insaturado puede ser hasta un 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno de al menos 50% en peso.

15 Ventajosamente, (B) es un copolímero del etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un anhídrido carboxílico insaturado. Preferentemente, el (met) acrilato de alquilo lo es tal que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono.

El (met) acrilato de alquilo puede ser elegido entre los citados más arriba.

El MFI de (B) puede ser por ejemplo entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

20 Según otra forma de la invención, (B) se puede elegir entre los ácidos policarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, sus anhídridos parciales o totales.

A título de ejemplos de ácidos alifáticos, se pueden citar el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido adípico, el ácido dodecanodicarboxílico, el ácido octadecanodicarboxílico, el ácido dodecenosuccínico y el ácido butanotetracarboxílico.

25 A título de ejemplos de ácidos alicíclicos, se pueden citar el ácido ciclopentanodicarboxílico, el ácido ciclopentanotricarboxílico, el ácido ciclopentanotetracarboxílico, el ácido ciclohexano dicarboxílico, el ácido hexano tricarboxílico, el ácido metilciclopentano dicarboxílico, el ácido tetrahidrofálico, el ácido endometilenotetrahidrofálico y el ácido metilendometileno-tetrahidrofálico.

A título de ejemplos de ácidos aromáticos, se pueden citar el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el ácido trimésico y el ácido piromelítico.

30 A título de ejemplos de anhídridos, se pueden citar los anhídridos parciales o totales de los ácidos anteriores.

Se utiliza ventajosamente el ácido adípico.

35 No se saldría del marco de la invención, si una parte del copolímero (B) es sustituida por un copolímero etileno-ácido acrílico o un copolímero etileno - anhídrido maleico, siendo el anhídrido maleico totalmente o en parte hidrolizado. Estos copolímeros pueden también comprender un (met) acrilato de alquilo. Esta parte puede presentar hasta un 30% de (B).

Producto C

En cuanto al producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, se pueden citar a título de ejemplo los productos (B) hidrolizados total o parcialmente. (C) es por ejemplo un copolímero del etileno y de un ácido carboxílico insaturado y ventajosamente un copolímero del etileno y del ácido (met) acrílico.

40 Se pueden también citar los copolímeros del etileno, de un (met) acrilato de alquilo y del ácido de acrílico.

Estos copolímeros tienen un MFI entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

La cantidad de ácido puede ser hasta 10% en peso y preferentemente 0,5 a 5%. La cantidad de (met) acrilato es de 5 a 40% en peso.

45 (C) se puede también elegir entre los ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos, tal como por ejemplo $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COOH}$ y $\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$ y preferentemente el ácido amino-undecanoico.

La proporción de (A) y (B) necesaria para formar la fase reticulada se determina según las reglas habituales del

estado de la técnica anterior por el número de funciones reactivas presentes en (A) y en (B).

5 Por ejemplo, en las fases reticuladas que contienen (C) elegidas entre los ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos, si (A) es un copolímero del etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado y (B) un copolímero del etileno, de un (met) acrilato de alquilo y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, las proporciones son tales que la relación entre las funciones anhídrido y las funciones epoxi sean próximas a 1.

La cantidad de ácido alfa-omega-aminocarboxílico es entonces de 0,1 a 3%, y preferentemente de 0,5 a 1,5% de (A) y (B).

10 Tratándose de (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, es decir, estando (C) elegido, por ejemplo entre los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo/ácido acrílico, la cantidad de (C) y (B) se puede elegir de tal modo que el número de funciones ácido y de funciones anhídrido sea al menos igual al número de funciones epóxido, y ventajosamente se utilizan productos (B) y (C) tales que (C) representa de 20 a 80% en peso de (B) y preferentemente de 20 a 50%.

No se saldría del marco de la invención, si se añadiera un catalizador.

Estos catalizadores se utilizan generalmente para las reacciones entre los epoxi y los anhídridos.

15 Entre los compuestos capaces de acelerar la reacción entre la función epoxi presente en (A) y la función anhídrido o ácido presente en (B), se puede citar en particular:

- 20 - aminas terciarias, tales como la dimetil-lauril-amina, la dimetilestearilamina, la N-butilmorfolina, la N,N-dimetil ciclohexilamina, la bencildimetilamina, la piridina, la dimetil amino-4-piridina, el metil-1-imidazol, la tetrametiletil hidracina, la N,N-dimetilpiperacina, la N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias que tienen de 16 a 18 carbonos y conocidos bajo el nombre de dimetilsulfamina;
- el 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO);
- fosfinas terciarias tales como la trifenilfosfina;
- alquildithiocarbamatos de cinc.

25 La cantidad de estos catalizadores es ventajosamente de 0,1 a 3%, y preferentemente de 0,5 a 1% de (A) + (B) + (C).

Preferentemente, las poliolefinas reticuladas están presentes en la composición generalmente en un contenido de 5 a 50%, preferentemente del orden de 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

30 Se trata de las poliolefinas no reticuladas, se pueden citar las poliolefinas descritas en el párrafo anterior y destinadas a ser injertadas por grupos reactivos. Se pueden también citar los productos (A) o (B) o (C) del párrafo anterior, pero utilizados solos para no reticular. A título de ejemplo, se pueden citar los elastómeros EPR, EPDM pudiendo estos elastómeros ser injertados para facilitar su compatibilización con la copoliámida. Se pueden también citar los elastómeros acrílicos, por ejemplo, los del tipo NBR, HNBR, X-NBR.

La composición según la invención puede también comprender, por otro lado, al menos un aditivo, tal como se menciona anteriormente en el marco del procedimiento de preparación de la copoliámida.

35 Este aditivo se puede, en particular, elegir entre, las fibras, los colorantes, los estabilizantes a la luz, en particular, UV y/o al calor, los plastificantes, los agentes de desmoldeo, los agentes de ignifugación, las cargas habituales tales como talco, fibras de vidrio, pigmentos, óxidos metálicos, metales, los modificantes de choques, los agentes tensioactivos, los blanqueantes ópticos, los antioxidantes, las ceras naturales y sus mezclas.

40 Las cargas consideradas en el marco de la presente invención incluyen las cargas minerales clásicas, tales como las cargas elegidas en el grupo, dado a título no limitativo, que comprende: citar la sílice, el negro de carbono, los nanotubos de carbono, el grafito expandido, el óxido de titanio, las bolas de vidrio, caolín, magnesita o escorias. La carga utilizada más generalmente está formada por fibras de vidrio, cuya dimensión está ventajosamente comprendida entre 0,20 y 25 mm. Se puede comprender a un agente de acoplamiento para mejorar la adhesión de las fibras a la poliamida, tales como los silanos o los titanatos, que se conocen por el experto en la técnica. Cargas aniónicas se pueden también utilizar, tales como el grafito o las fibras aramidadas (poliamidas enteramente aromáticas).

Preferentemente, las fibras de vidrio están presentes generalmente en la composición en un contenido de 10 a 50%, preferentemente del orden de 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

50 La copoliámida según la invención o también la composición según la invención se puede utilizar para constituir el polvo o bien granulados. La copoliámida según la invención o también la composición según la invención se puede también utilizar para constituir una estructura para utilizaciones o transformaciones posteriores.

Esta estructura puede ser de monocapa cuando sólo se forma por la copoliamida o por la composición según la invención.

5 Esta estructura puede también ser una estructura de multicapas, cuando comprende al menos dos capas y que se forma una al menos de las distintas capas que forman la estructura de la copoliamida o de la composición según la invención.

El polvo, los granulados o bien la estructura, que sea de monocapa o de multicapa, se puede presentar bajo la forma de fibras (por ejemplo para formar un tejido o un no tejido), de una película, de un tubo, de filamentos, de un objeto moldeado, de un objeto tridimensional obtenido por tecnología de aglomeración de polvo por fusión o fritado causada por una radiación, de un cuerpo hueco o de una pieza inyectada.

10 Por ejemplo, las películas y hojas se pueden utilizar en ámbitos tan variados tal como el de la electrónica o de la decoración.

15 La copoliamida según la invención o la composición según la invención se puede ventajosamente considerar para la realización de todo o parte de los elementos de bienes de equipos eléctricos y electrónicos, tales como solenoides encapsulados, bombas, teléfono, ordenador, sistemas multimedia, equipamientos de automóviles tales como tubos, conectores de tubos, bombas, piezas inyectadas bajo capó del motor, de material quirúrgico, del embalaje o también de los artículos de deporte o de ocio, tales como en los equipos de bicicleta (sillín, pedales).

20 Más concretamente, estos elementos de equipamientos automóviles, cuando presentan la forma de tubos y/o conectores, se pueden en particular utilizar en dispositivos de admisión de aire, de enfriamiento (por ejemplo por aire, líquido de enfriamiento, ...), de transporte o transferencia de combustibles o fluidos (tales como aceite, agua, ...). Tales elementos pueden bien evidentemente ser vueltos antiestáticos o conductores, por adición previa de cantidades adaptadas de cargas conductoras (tales como negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, ...) en la copoliamida o la composición según la invención.

25 La copoliamida según la invención o la composición según la invención se puede también considerar para la realización de todo o de parte de elementos de equipo (en particular, tubos, mangueras, conectores, bombas, ...) de transporte o transferencia de gas, de petróleo y de sus compuestos, en particular destinados a una utilización en el ámbito del Off Shore.

30 A título de ejemplos, cuando la copoliamida según la invención o la composición según la invención se encuentra en forma de polvo, este último se puede utilizar en revestimientos, y, en particular, en revestimientos de resistencia térmica mejorada destinados a cubrir piezas metálicas utilizadas en el transporte de fluidos (agua, productos químicos, petróleo y gas, ...), utilizadas en el ámbito del automóvil, por ejemplo bajo capó del motor, o utilizadas en el ámbito industrial, en particular, las piezas del motor. Los polvos según la invención se pueden también utilizar como aditivos y/o cargas de resistencia térmica mejorada en pinturas que requieren una elevada temperatura de cocción, es decir, superior a 180°C. Estos polvos se pueden utilizar en las composiciones anticorrosión, en las composiciones antiabrasión, y/o en las pinturas. Los polvos según la invención se pueden también utilizar en las tecnologías de aglomeración de polvo por fusión o fritado causada por una radiación, tale como por ejemplo un haz láser ("láser sintering") o un haz infrarrojo ("IR sintering"), para fabricar objetos. Dichos polvos se pueden, por otro lado, utilizar como aditivos para el papel, o bien en los geles de electroforesis, o como espaciadores en los materiales compuestos de multicapa, en particular, entre las capas de materiales de multicapas. Sus utilidades en la industria del embalaje, de los juguetes, de la industria textil, del automóvil, de la electrónica, de los cosméticos, de la farmacia y de la perfumería son posibles.

35 A título de ejemplos, los granulados que comprende la copoliamida según la invención o la composición según la invención se utilizan para la fabricación, en particular, por extrusión, de filamentos, de tubos, de películas y/o de objetos moldeados.

45 La invención se refiere también a la utilización de ácido hipofosforoso o al menos una de sus sales en la etapa de policondensación de una copoliamida tal como se define más arriba en un contenido comprendido entre 0,05 al 3,00% en peso con respecto al peso de la suma de los comonomeros presentes en el medio de la reacción para el control del índice de polimolecularidad, es decir, para obtener un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3,5.

Preferentemente, se utiliza el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2).

50 Otros objetivos y ventajas de la presente invención aparecerán a la lectura de los ejemplos siguientes dados con carácter de ninguna manera limitativo.

EJEMPLOS:

1/ Ejemplos de síntesis de una copoliamida según la invención

El decanodiamina - 111,82 g (0,65 moles), el ácido tereftálico - 104,57 g (0,63 moles), el ácido amino-11-undecanoico - 87,00 g (0,43 moles), el ácido esteárico - 6,00 g (0,021 moles), el hipofosfito de sodio a 60% en agua

5 - 0,40 g (0,0022 moles) y agua - 30 g se introducen en un reactor cerrado autoclave de 1 litro. Después de la eliminación del oxígeno gaseoso por inertización con nitrógeno, el reactor se lleva a una temperatura de 220°C de materia, bajo una presión de 20 bares. La temperatura se aumenta progresivamente en 1 hora hasta 260°C manteniendo esta presión constante. La presión se lleva a continuación progresivamente por relajación hasta la presión atmosférica en 1 hora, mientras que la temperatura de materia se aumenta a 280°C. La polimerización se continúa a esta temperatura durante 30 minutos. El polímero se extrae del reactor, se enfría en agua y se granula.

Se obtiene un polímero de viscosidad inherente igual a 1.14.

La RMN indica una relación molar amida terciaria/amida secundaria aromática de 0,92% y el índice de polimolecularidad obtenido por GPC es de 2,75.

10 2/ Ensayos comparativos

A- Comparación de poliamidas en función de la tasa de hipofosfito de sodio presente en el medio de la reacción:

Los polímeros A a G se preparan según el procedimiento descrito más arriba. Este procedimiento se adapta en función de la naturaleza de los reactivos y de las proporciones en mol de éstos, tales como se indica en la tabla siguiente.

15 Se obtiene por RMN la relación molar amida aromática terciaria/amida aromática secundaria, indicado como RMN Amida T/S en la tabla.

El índice de polimolecularidad se obtiene por GPC (Gel Permeation Chromatography) según las siguientes condiciones experimentales:

Equipo: Waters Alliance 2695 instrument

20 Disolvente: HexaFluoroIsoPropanol estabilizado con 0,05 M de trifluoroacetato de potasio (KTFA).

Caudal: 1ml/minuto

Temperatura de las columnas: 40°C

Juego de dos columnas en PSS: PFG 1000 Å et PFG 100Å

Concentración de las muestras: 1 g/L (disolución a temperatura ambiente durante 24 h)

25 Volumen de inyección: 100 µl.

Detección refractométrica a 40°C

Detección UV a 228 nm

Calibrado PMMA de 1900000 a 402 g.mol⁻¹.

30 El índice de polimolecularidad se determina como siendo igual a la relación entre masa molecular en peso y en número Mw/Mn. La precisión de la medida se da a 5% aproximadamente.

- La viscosidad inherente (indicada como η) se mide en el m-cresol, a 20°C, por medio de un tubo micro-Ubbelohde SCHOTT modelo 538-23 IIC.

35 - La temperatura de fusión, indicada como Tf y temperatura de cristalización, indicada como Tc viene determinada por Differential Scan Calorimetry (DSC), por medio de un DSC Netzsch 204F1 (enfriamiento Intracooler) según el siguiente programa:

- 1º calentamiento: de - 50 a 250°C a 20°C/min.

- Enfriamiento: de 250 a - 50°C a 20°C/min.

	10.T (en moles)	11 (en moles)	Ácido Esteárico (en %)	NaH ₂ PO ₂ (en %)	Ip	Amida T/S	η	Tc (°C)	Tf (°C)
A (invención)	1	0,7	-	0,08	2,519	0,65	1,1	209,8	262,8
B (comparativo)	1	0,7	-	-	7	1,72	1,59	176,1	257,5
C (invención)	1	0,7	0,50	0,24	2,878	0,99	1,16	208,3	261,1

	10.T (en moles)	11 (en moles)	Ácido Esteárico (en %)	NaH ₂ PO ₂ (en %)	Ip	Amida T/S	η	Tc (°C)	Tf (°C)
D (invención)	1	0,7	0,50	0,08	2,605	0,95	1,08	208	261,2
E (Comparativo)	1	0,7	0,50	-	6,005	2,13	1,2	203	260
F (invención)	1	0,7	2,50	0,08	3,048	0,77	1,17	208,1	261,5
G (Comparativo)	1	0,7	2,50	0,02	4,165	1,27	1,29	205,1	253,9

B- Comparación de materiales a base de copoliamidas en función de la presencia de hipofosfito de sodio presente en el medio de la reacción:

- 5 Los polímeros D y E definidos en la tabla descrita más arriba se mezclaron en una amasadora BUSS con aproximadamente 30% de fibra de vidrio y 1,4% de un aditivo antioxidante Iodine 201 de Ciba. Se inyectaron algunas barras de estas formulaciones, designadas D' y E' respectivamente, según la norma ISO 179. Se conservó una parte de estas barras para el experimento 1, y se conservó la otra parte para el experimento 2.

experimento 1: Choque inicial

- 10 Se acondicionaron las barras a - 40°C durante al menos 2 horas. Se probaron a continuación en choque pendular Charpy ISO 179-1eU con un péndulo de 7,5 Julios. La energía absorbida por las barras se midió, se expresa en kJ/m².

experimento 2: Choque después de envejecimiento

- 15 Las barras se colocaron en autoclaves de 1,5 litro (a razón de 16 Barras por autoclave) que contiene 1,4 litro de esencia E85 (constituida de 85% de etanol Rectapur y 15% de fluido L, una gasolina de tipo sin plomo 95). Estos autoclaves se colocaron en estufas ventiladas a 140°C durante 168 horas. Después del enfriamiento, estas barras, se acondicionaron inmediatamente a - 40°C durante al menos 2 horas.

A continuación, se han ensayado en choque pendular Charpy ISO 179-1eU con un péndulo de 7,5 Julios, de manera idéntica al experimento 1. La energía absorbida por las barras se midió, se expresa en kJ/m².

- 20 La barra producida a partir de la formulación E' (con la poliamida E sintetizada sin hipofosfito de sodio), después de haber sido sometida a envejecimiento presentó fisuras después de la permanencia en la E85 a 140°C. Por lo tanto, el experimento no se realizó sobre esta muestra.

Los resultados se describen en la siguiente tabla:

	D' (invención)	E' (Comparativo)
% de fibra de vidrio en el material	30	30
IP de la formulación	2,75	5,7
Viscosidad inherente de la formulación	1,04	1,1
Experimento 1: choque inicial (kJ/m ²)	83	55,5
Experimento 2: Choque después del envejecimiento (kJ/m ²)	75,3	fisuras

REIVINDICACIONES

1.- Copoliámida que comprende al menos dos restos que responden a la siguiente formulación general:

A/10.T

en la cual:

5 A se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido (ciclo) alifático en Cb), con a representando el número de átomos de carbono de la diamina y b representando el número de átomo de carbono del diácido, estando a y b, cada uno, comprendido entre 4 y 36;

10.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico,

10 caracterizado porque presenta un índice de polimolecularidad, indicado como I_p inferior o igual a 3,5, medido por cromatografía de permeación de gel.

2.- Copoliámida según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta un índice de polimolecularidad comprendido entre 2 y 3.

15 3.- Copoliámida según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende al menos un tercer resto y responde a la siguiente formulación general:

A/10.T/Z

en la cual

los restos A y 10.T son tales como se definen en la reivindicación 1 y

20 Z se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), con d representando el número de átomo de carbono de la diamina y e representando el número de átomos de carbonos del diácido, estando d y e, cada uno, comprendido entre 4 y 36.

25 4.- Copoliámida según una cualquiera de la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque A designa un resto obtenido a partir de un monómero elegido entre el ácido 10-amino-undecanoico (indicado como 11), el ácido amino-11-undecanoico (indicado como 11), el ácido amino-12-dodecanoico (indicado como 12) y la laurilactama (indicada como L12).

5.- Copoliámida según una cualquiera de la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque se elige entre 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T, 11/10.T/12, 11/10.T/6 y 12/10.T/6, 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6, 12/10.T/10.I y 12/10.T/10.

30 6.- Procedimiento de preparación de la copoliámida tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende una etapa de policondensación de los comonómero: monómero que conduce al resto A tal como se define en la reivindicación 1,1,10-decanodiamina y ácido tereftálico, y eventualmente monómero que conduce al resto Z tal como se define en la reivindicación 3, en presencia de ácido hipofosforoso o de al menos de una de sus sales en un contenido comprendido entre 0,05 a 3,00% en peso con respecto al peso de la suma de los comonómero presentes en el medio de la reacción.

35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza el hipofosfito de sodio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el ácido hipofosforoso o al menos una de sus sales está presente en un contenido comprendido entre 0,05 y 1,00% en peso con respecto al peso de la suma de los comonómero presentes en el medio de la reacción.

40 9.- Composición que comprende al menos una copoliámida tal como se define en una cualquier de las reivindicaciones 1 a 5.

45 10.- Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque comprende al menos un aditivo elegido entre las cargas, las fibras de vidrio, los colorantes, los estabilizantes, en particular, UV, los plastificantes, los modificantes de choques, los agentes tensioactivos, los pigmentos, los blanqueantes, los antioxidantes, las ceras naturales, las poliolefinas, y sus mezclas.

11.- Utilización de una copoliámida tal como se define en una cualquiera cualquier de las reivindicaciones 1 a 5 o de una composición tal como se define en las reivindicaciones 9 ó 10 para constituir un polvo, granulados, una estructura de monocapa o al menos una capa de una estructura de multicapa.

- 12.- Utilización según la reivindicación 11, caracterizada porque, la estructura de monocapa o bien la estructura de multicapa, se presentan en forma de fibras, de una película, de un tubo, de filamentos, de un objeto moldeado, de un cuerpo hueco o de una pieza inyectada.
- 5 13.- Utilización según la reivindicación 11 caracterizada porque cuando dicha copoliámida o dicha composición se encuentra en forma de polvo, mientras se utiliza como aditivo y/o carga en las pinturas; en los revestimientos, en las composiciones anticorrosión, en las composiciones antiabrasión; en las tecnologías de aglomeraciones de polvo por fusión o fritado provocado por una radiación para fabricar objetos; para el papel; en los geles de electroforesis; en los materiales compuestos de multicapa; en la industria del embalaje; de los juguetes; la industria textil; del automóvil; de la electrónica; de los cosméticos; de la farmacia y de la perfumería.
- 10 14.- Utilización según la reivindicación 13, como aditivo en los revestimientos de resistencia térmica mejorada para piezas metálicas utilizadas en el transporte de fluidos, en el ámbito del automóvil, bajo capó del motor, en el ámbito industrial y/o en las piezas de motor.
- 15 15.- Utilización de ácido hipofosforoso o de al menos una de sus sales en la etapa de policondensación de una copoliámida tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un contenido comprendido entre 0,05 al 3,00% en peso con respecto al peso de la suma de los comonomeros presentes en el medio de la reacción para obtener un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3,5.