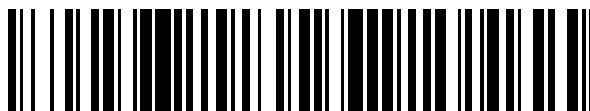


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 578**

51 Int. Cl.:

C08G 69/36 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2011 E 11773483 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2614104**

54 Título: **Copoliamidas**

30 Prioridad:

06.09.2010 FR 1057067

06.09.2010 FR 1057053

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

07.07.2014

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (50.0%)

420, rue d'Estienne d'Orves

92700 Colombes, FR y

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES

APPLIQUÉES DE LYON (50.0%)

72 Inventor/es:

BRIFFAUD, THIERRY;

PINEAU, QUENTIN;

GONCALVES, EMILIE;

DUPUY, JÉRÔME y

ROUSSEAU, ALAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 473 578 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

5 La presente invención se refiere a copoliamidas semiaromáticas que presentan, entre otros factores, un punto de fusión elevado y propiedades termomecánicas y de flexibilidad muy buenas, así como a su método de preparación y una composición que comprende a las mismas.

Las copoliamidas semiaromáticas son poliamidas que comprenden al menos dos unidades distintas y en las que al menos una de dichas unidades comprende un ciclo aromático que resulta de un precursor aromático, que puede ser particularmente una diamina aromática o un ácido dicarboxílico aromático.

10 Entre estas copoliamidas semiaromáticas, las que comprenden una unidad X.T que resulta de la policondensación de una diamina alifática que comprende x átomos de carbono (denominada X) y del ácido tereftálico (denominado T) se conocen desde hace algo más de quince años por su punto de fusión elevado, por sus propiedades mecánicas y químicas muy buenas, y por su viabilidad mediante policondensación en un reactor presurizado. A modo de ilustración, se pueden citar en particular las copoliamidas que se describen en el documento EP 0 550 314.

El documento WO 2010/015785 describe una copoliamida que comprende las siguientes unidades:

- 15
- ácido tereftálico,
 - una diamina X que comprende entre 9 y 36 átomos de carbono,
 - una unidad A obtenida a partir de una lactama, de una diamina Ca y de un diácido Cb o de un aminoácido.

El documento FR 2 934 862 describe una copoliamida en la que la composición es idéntica a la que se ha mencionado anteriormente (documento WO 2010/015785).

20 Para mejorar determinadas propiedades de dichas copoliamidas, en particular su flexibilidad, que se caracteriza por una medida del módulo de flexión o de resistencia, su ductilidad, que se caracteriza por medidas de elongación a la rotura, al igual que su tenacidad, que se caracteriza por medidas de resistencia al impacto, con muescas o sin ellas, el documento US 2006/0235190 propone copoliamidas que provienen de los precursores siguientes:

- 25
- ácido tereftálico,
 - al menos una diamina alifática lineal de fórmula $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$, siendo x un número entero comprendido entre 4 y 18,
 - al menos un ácido graso dimerizado que comprende hasta 44 átomos de carbono, y, si fuera necesario,
 - otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos y lactamas o ácidos aminocarboxílicos.

30 Entre las copoliamidas que se describen en este documento US 2006/0235190, las copoliamidas 6.T/6.I/6.36, 6.T/6.6/6.36 y 6.T/12/6.36 (denominadas de 1 a 3) se han usado a modo de ejemplo y comparado con las copoliamidas comparativas 6.T/6.I, 6.T/6.6 et 6.T/12 (denominadas comp. 1 a comp. 3).

35 Estas copoliamidas 1 a 3 tienen en común, además de una unidad 6.T que proviene de la reacción de hexametildiamina y del ácido tereftálico, la unidad 6.36 que proviene con respecto a la misma de la reacción de la hexametildiamina con un ácido graso dimerizado que comprende 36 átomos de carbono y que está disponible con el nombre comercial Pripol[®]1012.

Con referencia a la tabla 3 del documento US 2006/0235190, se encuentra que la introducción de esta unidad 6.36 permite obtener copoliamidas (las copoliamidas 1 a 3) que tienen propiedades de elongación, así como de ductilidad, y de tenacidad mejoradas con respecto a las copoliamidas comparativas 1 a 3 obtenidas a partir de los mismos precursores, pero en ausencia del dímero de ácido graso que comprende 36 átomos de carbono.

40 Teniendo en cuenta estas observaciones, se podría tener la intención de aumentar la proporción de ácido graso dimerizado con respecto a las de otros precursores para obtener una copoliamida que presenta una ductilidad y una tenacidad mejoradas de forma simultánea.

45 Sin embargo, se ha encontrado que cuando se aumenta la proporción de ácido graso dimerizado que comprende 36 átomos de carbono con respecto a las de otros precursores, la reacción de policondensación para la obtención de la copoliamida correspondiente se hace difícil, sino imposible. En efecto, con el ojo desnudo, se observa la formación de puntos blancos dentro de la masa de reacción. La presencia de estos puntos blancos crece con el contenido de ácido graso dimerizado hasta obtener una mezcla multifásica que ya no permite la síntesis de la copoliamida esperada.

Por lo tanto, la elección de un precursor tal como un ácido graso dimerizado que comprende 36 átomos de carbono limita la posibilidad de obtener una copoliámidas que presente una ductilidad y una tenacidad mejoradas de forma simultánea.

5 Por otra parte, y tal como se ha mencionado en el documento US 2006/0235190, los ácidos grasos dimerizados disponibles en el mercado son compuestos que se presentan en forma de una mezcla de varios compuestos oligómeros, principalmente dímeros (obtenidos mediante la reacción de 2 moléculas de ácidos grasos), que pueden estar saturados o insaturados, pero del mismo modo monómeros residuales y trímeros (obtenidos mediante la reacción de 3 moléculas de ácidos grasos). En el documento US 2006/0235190, los precursores de tipo ácidos grasos dimerizados deben comprender como máximo un 3 % en peso de trímeros.

10 La pureza de estas mezclas de ácidos grasos dimerizados es un criterio básico para la obtención de copoliámidas que presentan las propiedades deseadas. De hecho, para tener la mejor reproducibilidad durante la reacción de policondensación, es necesario disponer de un ácido graso dimerizado lo más puro posible, es decir, con la menor cantidad de compuestos insaturados, monómeros y primarios, la presencia de dichos compuestos tiene en particular una incidencia directa sobre las propiedades así como sobre el color y la estabilidad térmica de la copoliámidas final. Por lo tanto, se hace necesario adaptar de forma eficaz los contenidos respectivos de otros precursores de monómeros para obtener las propiedades termomecánicas deseadas para la copoliámidas. Por lo tanto, existe una preocupación real por la reproducibilidad de la reacción de policondensación para la obtención de la copoliámidas deseada a partir de diferentes precursores, cuando uno de los cuales está constituido por un ácido graso dimerizado.

20 Para mejorar esta reproducibilidad, y por lo tanto la viabilidad industrial de dichas copoliámidas semiaromáticas flexibles, entonces es necesario elegir un ácido graso dimerizado de una pureza muy elevada, que no tenga consecuencias sobre el coste de la obtención de la copoliámidas final.

25 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es superar todos los inconvenientes que se han mencionado anteriormente y proponer una copoliámidas que presente un punto de fusión mayor o igual que 200 °C, comprendido de forma ventajosa entre 240 °C y 330 °C (medido por DSC), propiedades mecánicas comparables con las de las copoliámidas de la técnica anterior y en particular las copoliámidas que se describen en los documentos EP 0 550 314 y US 2006/0235190 mencionados anteriormente, así como mejores propiedades de flexibilidad con respecto a las de las copoliámidas que se describen en el documento EP 0 550 314, no estando limitado el método de preparación de dichas copoliámidas semiaromáticas flexibles limitado por el grado de pureza y por el contenido de un precursor de tipo ácido graso dimerizado tal como en el documento US 2006/0235190.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una copoliámidas que comprende las unidades que resultan de la reacción de policondensación de los precursores siguientes:

- ácido tereftálico (a),
- 35 - una diamina alifática (b), preferentemente lineal, que comprende x átomos de carbono, siendo x un número entero comprendido entre 6 y 22, y
- un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (c).

40 De acuerdo con la invención, este ácido amino-carboxílico y/o esta lactama (c) comprende una cadena principal et al menos una ramificación de alquilo, que puede ser lineal o ramificado, estando comprendido el número total de átomos de carbono de este ácido amino-carboxílico y/o de esta lactama (c) entre 12 y 36. Preferentemente, el número mínimo de átomos de carbono de este ácido amino-carboxílico y/o de esta lactama (c) es estrictamente superior a 12.

La elección de un ácido amino-carboxílico y/o de una lactama, y no de un ácido graso dimerizado que comprende 36 átomos de carbono para reaccionar con la diamina alifática tal como en el documento US 2006/0235190, permite tener una fuente de precursor que es fiable y que no depende del grado de pureza disponible en el mercado.

45 Por cierto, esta elección puede permitir del mismo modo ayudar a disminuir el número de precursores necesarios para la formación de uno de estas unidades de copoliámidas semi-aromática.

Además, el hecho de que este ácido amino-carboxílico y/o lactama (c) presente al menos una ramificación de alquilo permite una mayor compatibilidad con los otros precursores que son el ácido tereftálico y la diamina. De hecho, se observa que durante la reacción de policondensación de estos tres precursores (a), (b) y (c), siendo la diamina (b) hexanodiamina, no se forma ningún punto blanco y ésto, cualquiera que sea la proporción de este ácido amino-carboxílico y/o lactama (c).

Tal como sea indicado anteriormente, el ácido amino-carboxílico y/o la lactama (c) se forma a partir de una cadena principal y de al menos una ramificación de alquilo. El número total de átomos de carbono del precursor (c), que, por

lo tanto, corresponde a la suma del número de átomos de carbono de la cadena principal y del número de átomos o de las ramificaciones, está comprendido entre 12 y 36, de forma ventajosa entre 15 y 30 y, preferentemente, entre 18 y 24.

5 Aquí cabe señalar que, salvo que se indique de otro modo, la expresión "comprendido o comprendida entre" que se ha mencionado en el párrafo anterior y que se usará igualmente en lo sucesivo en la presente descripción se debe interpretar como que incluye los límites mencionados.

La cadena principal del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprende de forma ventajosa entre 6 y 18 átomos de carbono y, preferentemente, entre 10 y 12 átomos de carbono.

10 A modo de ejemplos, la cadena principal se puede formar con un ácido aminodecanoico, por un ácido aminoundecanoico o además por un ácido aminododecanoico.

La o las ramificaciones de alquilo o alquilos del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) puede(n) ser lineal(es) y corresponden a la fórmula C_xH_{2x-1} , con x siendo un número entero mayor o igual que 1.

Del mismo modo, ella(s) puede(n) estar ramificada(s).

15 Del mismo modo, también se puede prever que la cadena principal del precursor (c) comprenda al menos una ramificación de alquilo lineal y al menos una ramificación de alquilo, siendo esta última ramificada en sí misma.

Preferentemente, está o éstas ramificaciones comprenden al menos 5 átomos de carbono, de forma ventajosa al menos 6 átomos de carbono y, preferentemente, al menos 7 átomos de carbono.

A modo de ejemplos, la ramificación alquilo puede ser una cadena de n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo o incluso n-octadecilo.

20 Se indica que la o las ramificaciones de alquilos se pueden unir a la cadena principal, bien a nivel de un átomo de carbono, bien a nivel del átomo de nitrógeno.

25 Como precursor (c), se puede usar de forma muy ventajosa, el ácido N-heptil-amino-11-undecanoico que se denominará 18, ya que comprende 18 átomos de carbono en total incluyendo 11 sobre la cadena principal y 7 sobre la ramificación de n-heptilo. Otros precursores (c) ventajosos son el ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico (denominado 19), el ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico (denominado 23), el ácido N-dodecil-amino-12-dodecanoico (denominado 24), el ácido N-octadecil-amino-11-undecanoico (denominado 29) y el ácido N-octadecil-amino-12-dodecanoico (denominado 30).

30 Se observa que, en la presente descripción, las abreviaturas 18, 19, 23, 24, 29 y 30 usadas en las copoliamidas que se han mencionado explícitamente corresponden a la unidad que resulta del precursor (c) y, en ningún caso, de la que resultaría del precursor (d).

La diamina alifática (b), en cuanto a lo que a ella se refiere, comprende x átomos de carbono, siendo x un número entero comprendido entre 6 y 22. Puede ser lineal o ramificada.

Cuando la diamina alifática (b) se ramifica, está formada por una cadena principal y por al menos una ramificación de alquilo, pudiendo ser esta ramificación de alquilo en sí misma línea al o ramificada.

35 Preferentemente, la diamina (b) es alifática y lineal. Por lo tanto, se puede elegir en particular entre hexanodiamina (que también se denomina hexametilendiamina), heptanodiamina, octanodiamina, nonanodiamina, decanodiamina, undecanodiamina, dodecanodiamina, tridecanodiamina, tetradecanodiamina, hexadecanodiamina, octadecanodiamina, octadecenodiamina, eicosanodiamina y docosanodiamina. Todas las diaminas mencionadas presentan la ventaja de que pueden ser de base biológica e implican al carbono orgánico que resulta de la biomasa, que se podrá determinar de acuerdo con la norma ASTM D6866.

40 Preferentemente, la diamina alifática (b) es hexametilendiamina (o hexanodiamina) o decanodiamina.

Según una primera versión de la invención, la reacción de policondensación se puede poner en práctica solo con los precursores (a), (b) y (c) que se han mencionado anteriormente. De este modo se obtiene una copoliamida que solamente consta de dos unidades distintas, la unidad X.T y la unidad que resulta del precursor (c).

45

Dicha copoliámida puede comprender:

- entre un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de ácido tereftálico (a),
- 5 - entre un 15 y un 65 %, ventajosamente entre un 20 y un 55 %, preferentemente entre un 25 y un 50 %, en moles de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c), y
- entre un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de diamina alifática (b). en otras palabras, el contenido molar de precursor (b) es igual al contenido molar de precursor (a).

Entre estas copoliámidas que está constituida sólo por dos unidades distintas, se mencionará en particular:

- 10 - la copoliámida 18/6.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, hexametilendiamina y el ácido N-heptil-amino-11-undecanoico,
- la copoliámida 18/10.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, decanodiamina y el ácido N-heptil-amino-11-undecanoico,
- 15 - la copoliámida 19/6.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, hexametilendiamina y el ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico, y
- la copoliámida 19/10.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, decanodiamina y el ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico.

Del mismo modo, también se podrían mencionar las copoliámidas 23/6.T, 23/10.T, 24/6.T, 24/10.T, 29/6.T, 29/10.T, 30/6.T y 30/10.T.

- 20 De acuerdo con una segunda versión de la invención, la reacción de policondensación también se puede poner en práctica del mismo modo con los precursores (a), (b) y (c) en presencia de al menos uno de los otros precursores siguientes:

- un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (d) distinto de (c),
- un ácido dicarboxílico (e) distinto del ácido tereftálico (a),
- 25 - una diamina (f) distinta de la diamina alifática (b).

El precursor (d) puede ser un ácido amino-carboxílico o una lactama, necesariamente distintos del ácido aminocarboxílico o de la lactama (c).

Ventajosamente, el precursor (d) comprende un número de átomos de carbono menor o igual que 12.

- 30 Por ejemplo, el ácido aminocarboxílico (d) se puede elegir entre el ácido amino-9-nonanoico (denominado 9), el ácido amino-10-decanoico (denominado 10), el ácido amino-11-undecanoico (denominado 11) y el ácido amino-12-dodecanoico (denominado 12). Preferentemente se usará el ácido amino-11-undecanoico que presenta la ventaja de que se repone biológicamente por que contiene carbono orgánico que resulta de la biomasa y se determina de acuerdo con la norma ASTM D6866.

- 35 La lactama (d) se puede elegir particularmente entre caprolactama (denominada 6), decanolactama (denominada 10), undecanolactama (denominada 11) y laurilactama (denominada 12). Preferentemente se usará laurilactama.

Una copoliámida obtenida a partir de los precursores (a), (b), (c) y (d) puede comprender del mismo modo:

- un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de ácido tereftálico (a),
- 40 - entre un 15 y un 65 %, ventajosamente entre un 20 y un 55 %, preferentemente entre un 25 y un 50 %, en moles de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c) y de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (d), y
- entre un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de diamina alifática (b), siendo idénticos los contenidos molares de los precursores (a) y (b).

Entre estas copoliámidas obtenidas a partir de los precursores (a), (b), (c) y (d), se mencionará en particular:

- 45 - la copoliámida 11/18/6.T que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de hexametilendiamina, del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico y del ácido amino-11-undecanoico o, probablemente, de undecanolactama,
- la copoliámida 11/18/10.T que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de decanodiamina, del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico y del ácido amino-11-undecanoico o, probablemente, de undecanolactama,
- 50 - la copoliámida 12/18/6.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de

hexametildiamina, del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico y de laurilactama o, probablemente, del ácido amino-12-dodecanoico,

- la copoliamida 12/18/10.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de decanodiamina, del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico y de laurilactama o, probablemente, del ácido amino-12-dodecanoico,
- la copoliamida 11/23/6.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de hexametildiamina, del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico y del ácido amino-11-undecanoico o, probablemente, de undecanolactama,
- la copoliamida 11/23/10.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de decanodiamina, del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico y del ácido amino-11-undecanoico o, probablemente, de undecanolactama,
- la copoliamida 12/23/6.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de hexametildiamina, del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico y de laurilactama o, probablemente, del ácido amino-12-dodecanoico, y
- la copoliamida 12/23/10.T, que resulta de la reacción de policondensación del ácido tereftálico, de decanodiamina, del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico y de laurilactama o, probablemente, del ácido amino-12-dodecanoico.

Del mismo modo, también se podrían mencionar las copoliamidas 11/19/6.T, 11/19/10.T, 12/19/6.T, 12/19/10.T, 11/24/6.T, 11/24/10.T, 12/24/6.T, 12/24/10.T, 11/29/6.T, 11/29/10.T, 12/29/6.T, 12/29/10.T, 11/30/6.T, 11/30/10.T, 12/30/6.T y 12/30/10.T.

El precursor (e) es un ácido dicarboxílico necesariamente distinto del ácido tereftálico (a). Este ácido dicarboxílico (e) comprende ventajosamente entre 4 y 36 átomos de carbono.

El ácido dicarboxílico (e) puede ser un ácido dicarboxílico alifático, lineal o ramificado, un ácido dicarboxílico cicloalifático o incluso un ácido dicarboxílico aromático.

- 25 Cuando el ácido dicarboxílico (e) es alifático y lineal, se puede elegir entre el ácido succínico, ácido pentanodioico, ácido adipico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido eicosanodioico, ácido docosanodioico y los ácidos grasos dimerizados que contienen 36 átomos de carbono. Dichos ácidos grasos dimerizados están particularmente disponibles bajo la denominación comercial Pripol®.

35 Los ácidos alifáticos que se han mencionado anteriormente pueden comprender al menos una ramificación de alquilo para constituir el ácido dicarboxílico (e) que entonces se corresponde con un ácido carboxílico alifático y ramificado. Una ramificación de alquilo de este tipo puede ser lineal o ramificada, tal como se ha observado anteriormente para la ramificación alquilo del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c). El ácido carboxílico alifático y ramificado (e) puede comprender del mismo modo al menos una ramificación de alquilo lineal y al menos una ramificación de alquilo ramificada.

Cuando el ácido dicarboxílico (e) es cicloalifático, puede comprender las estructuras principales de carbono tales como ciclohexano, norbornilmetano, ciclohexilmetano, dicitlohexilmetano, dicitlohexilpropano y di(metilciclohexil)propano.

- 40 Cuando el ácido dicarboxílico (e) es aromático, se elige entre el ácido isoftálico (denominado I) y los diácidos naftalénicos.

Preferentemente, se eligen ácidos alifáticos, lineales o ramificados, que permiten optimizar la ductilidad de la copoliamida final.

Una copoliamida obtenida a partir de los precursores (a), (b), (c) y (e) también puede comprender:

- entre un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de ácido tereftálico (a),
- entre un 15 y un 65 %, ventajosamente entre un 20 y un 55 %, preferentemente entre un 25 y un 50 %, en moles de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c) y de ácido dicarboxílico (e),
- siendo el contenido molar de diamina alifática (b), con respecto a la misma, iguala la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) y de ácido dicarboxílico (e).

Preferentemente, cuando el ácido dicarboxílico (e) es un ácido graso dimerizado, la proporción molar de ácido dicarboxílico (e) no superará un 40 % del total de los precursores (c) y (e) y esto, con el fin de limitar la incidencia del grado de pureza de un precursor tal sobre las propiedades de la copoliamida final.

En particular, esta limitación de la proporción molar de ácido graso dimerizado (e) a un 40 % del total de los precursores (c) y (e) permite evitar en particular la formación de puntos blancos observados durante la síntesis de copoliámidas a partir de ácidos grasos dimerizados tales como los que se describen en el documento US 2006/0235190. dichos puntos blancos, que corresponden a las heterogeneidades del punto de fusión muy elevado (aproximadamente 360 °C) ricos en sal del ácido tereftálico y de hexametildiamina reflejan la escasa compatibilidad entre los ácidos grasos dimerizados y los otros precursores que son particularmente la hexametildiamina y el ácido tereftálico.

Entre estas copoliámidas obtenidas a partir de los precursores (a), (b), (c) y (e), se mencionarán muy particularmente las copoliámidas 6.10/18/6.T, 6.12/18/6.T, 6.18/18/6.T, 6.36/18/6.T, 6.10/19/6.T, 6.12/19/6.T, 6.18/19/6.T, 6.36/19/6.T, 6.10/23/6.T, 6.12/23/6.T, 6.18/23/6.T, 6.36/23/6.T, 6.10/24/6.T, 6.12/24/6.T, 6.18/24/6.T, 6.36/24/6.T, 6.10/29/6.T, 6.12/29/6.T, 6.18/29/6.T, 6.36/29/6.T, 6.10/30/6.T, 6.12/30/6.T, 6.18/30/6.T, 6.36/30/6.T, 10.10/18/10.T, 10.12/18/10.T, 10.18/18/10.T, 10.36/18/10.T, 10.10/19/10.T, 10.12/19/10.T, 10.18/19/10.T, 10.36/19/10.T, 10.10/23/10.T, 10.12/23/10.T, 10.18/23/10.T, 10.36/23/10.T, 10.10/24/10.T, 10.12/24/10.T, 10.18/24/10.T, 10.36/24/10.T, 10.10/29/10.T, 10.12/29/10.T, 10.18/29/10.T, 10.36/29/10.T, 0.10/30/10.T, 10.12/30/10.T, 10.18/30/10.T y 10.36/30/10.T.

Además, se puede considerar una copoliámida obtenida a partir de todos los precursores (a), (b), (c), (d) y (e), en las proporciones siguientes:

- entre un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de ácido tereftálico (a),
- entre un 15 y un 65 %, ventajosamente entre un 20 y un 55 %, preferentemente entre un 25 y un 50 %, en moles de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c), de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (d) y de ácido dicarboxílico (e),
- siendo el contenido molar de la diamina alifática (b) igual a la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) et en ácido dicarboxílico (e).

Preferentemente, y por las razones que se ha indicado anteriormente, cuando el ácido dicarboxílico (e) es un ácido graso dimerizado, la proporción molar de ácido dicarboxílico (e) no superará un 40 % de todos los precursores (c), (d) y (e).

Entre estas copoliámidas obtenidas a partir de los precursores (a), (b), (c), (d) y (e), se mencionará muy particularmente las copoliámidas 11/6.10/18/6.T, 11/6.12/18/6.T, 11/6.18/18/6.T, 11/6.36/18/6.T, 11/6.10/23/6.T, 11/6.12/23/6.T, 11/6.18/23/6.T, 11/6.36/23/6.T, 12/6.10/18/6.T, 12/6.12/18/6.T, 12/6.18/18/6.T, 12/6.36/18/6.T, 12/6.10/23/6.T, 12/6.12/23/6.T, 12/6.18/23/6.T, 12/6.36/23/6.T, 11/10.10/18/10.T, 11/10.12/18/10.T, 11/10.18/18/10.T, 11/10.36/18/10.T, 11/10.10/23/10.T, 11/10.12/23/10.T, 11/10.18/23/10.T, 11/10.36/23/10.T, 12/10.10/18/10.T, 12/10.12/18/10.T, 12/10.18/18/10.T, 12/10.36/18/10.T, 12/10.10/23/10.T, 12/10.12/23/10.T, 12/10.18/23/10.T y 12/10.36/23/10.T. Evidentemente, la presente lista se puede completar bien con las copoliámidas en las que la unidad 18 que resulta del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico o la unidad 23 que resulta del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico, está reemplazada con una de las unidades 19, 24, 29 y 30, respectivamente que resultan del ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico, del ácido N-dodecil-amino-12-dodecanoico, del ácido N-octadecil-amino-11-undecanoico y del ácido N-octadecil-amino-12-dodecanoico.

El precursor (f) es una diamina necesariamente distinta de la diamina alifática. Está diamina (f) comprende ventajosamente entre 4 y 36 átomos de carbono.

La diamina (f) puede ser una diamina alifática, lineal o ramificada, una diamina cicloalifática o incluso una diamina alquilaromática.

Cuando la diamina (f) es alifática y lineal, ésta se elige ventajosamente entre butanodiamina, pentanodiamina, hexanodiamina, heptanodiamina, octanodiamina, nonanodiamina, decanodiamina, undecanodiamina, dodecanodiamina, tridecanodiamina, tetradecanodiamina, hexadecanodiamina, octadecanodiamina, eicosanodiamina, docosanodiamina y las diaminas que comprenden 36 átomos de carbono obtenidas a partir de ácidos grasos dimerizados. Dichas diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos dimerizados están particularmente disponibles con el nombre comercial Priamine®.

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

Cuando la diamina (f) es cicloalifática, se puede elegir entre isoforona diamina, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, bis(3,5-di alquil-4-aminociclohexil)etano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)propano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM o MACM), p-

bis(aminociclohexil)-metano (PACM) e isopropilidendi(ciclo-hexilamina) (PACP). Esta diamina (f) puede comprender del mismo modo las cadenas principales de carbono tal como las que se han mencionado anteriormente para el ácido dicarboxílico (e), cuando este último es cicloalifático.

Cuando la diamina (f) es alquilaromática, se puede elegir entre 1,3-xililendiamina y 1,4-xililendiamina.

5 Además, se puede considerar una copoliámidas obtenida a partir de todos los precursores (a), (b), (c), (d), (e) y (f), en las proporciones ventajosas siguientes:

- un 35 y un 85 %, ventajosamente entre un 45 y un 80 %, preferentemente entre un 50 y un 75 %, en moles de ácido tereftálico (a),
- 10 - entre un 15 y un 65 %, ventajosamente entre un 20 y un 55 %, preferentemente entre un 25 y un 50 %, en moles de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c), de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (d), de ácido dicarboxílico (e) y de diamina (f),
- siendo el contenido molar de diamina alifática (b) mayor o igual que el contenido molar de ácido tereftálico (a) y siendo la suma de los contenidos molares de diamina alifática (b) y de diamina (f) iguales a la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) y de ácido dicarboxílico (e).

15 Entre estas copoliámidas obtenidas a partir de los precursores (a), (b), (c), (d), (e) y (f), se mencionará muy particularmente las copoliámidas 10.36/18/6.T, 12.36/18/6.T, 36.36/18/6.T, 10.36/23/6.T, 12.36/23/6.T, 36.36/23/6.T, 11/10.36/18/6.T, 11/12.36/18/6.T, 11/36.36/18/6.T, 11/10.36/23/6.T, 11/12.36/23/6.T, 11/36.36/23/6.T, 12/10.36/18/6.T, 12/12.36/18/6.T, 12/36.36/18/6.T, 12/10.36/23/6.T, 12/12.36/23/6.T, 12/36.36/23/6.T, 6.36/18/10.T, 12.36/18/10.T, 36.36/18/10.T, 6.36/23/10.T, 12.36/23/10.T, 36.36/23/10.T, 11/6.36/18/10.T, 11/12.36/18/10.T, 11/36.36/18/10.T, 11/6.36/23/10.T, 11/12.36/23/10.T, 11/36.36/23/10.T, 12/6.36/18/10.T, 12/12.36/18/10.T, 12/36.36/18/10.T, 12/6.36/23/10.T, 12/12.36/23/10.T y 12/36.36/23/10.T. tal como se ha mencionado anteriormente, la presente lista se puede completar bien evidentemente con las copoliámidas en las que la unidad 18 que resulta del ácido N-heptil-amino-11-undecanoico o la unidad 23 que resulta del ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico, está reemplazada con una de las unidades 19, 24, 29 y 30, que resultan respectivamente del ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico, del ácido N-dodecil-amino-12-dodecanoico, del ácido N-octadecilo-amino-11-undecanoico y del ácido N-octadecil-amino-12-dodecanoico.

La presente invención se refiere del mismo modo a un método para preparar copoliámidas semiaromáticas tal como las que se han definido anteriormente.

30 Este método comprende una etapa de policondensación de los precursores que ya se han indicado en la presente descripción, es decir:

- el ácido tereftálico (a),
- la diamina alifática (b), y
- un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (c) que comprende una cadena principal y al menos una ramificación de alquilo lineal o ramificado, estando el número total de átomos de carbono del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprendido entre 12 y 36, de forma opcional,
- 35 - un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (d) distinto de (c),
- un ácido dicarboxílico (e) distinto del ácido tereftálico (a),
- una diamina (f) distinta de la diamina alifática (b).

40 Ventajosamente, el número mínimo de átomos de carbono de este ácido amino-carboxílico y/o de esta lactama (c) es estrictamente superior a 12.

Por último, la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos una copoliámidas semi-aromática tal como se ha definido anteriormente.

Ejemplos

Se han preparado cinco copoliámidas semiaromáticas a partir de los precursores (a), (b), (c) y (d) los siguientes:

- 45 - el ácido tereftálico (a), denominado T
- hexanodiamina (b), denominada 6
- el ácido N-heptil-amino-11-undecanoico (c), denominado 18
- el ácido amino-11-undecanoico (d), denominado 11

50 Les contenidos molares de cada una de las unidades repetitivas de estas cinco copoliámidas se proporcionan en la Tabla 1 que sigue a continuación.

Las copoliamidas 1 a 5 se sintetizan por policondensación en masa en un autoclave de 1 l. Los precursores (a), (b), (c) y (d) se introducen en el reactor, y los contenidos molares se indican en la Tabla 1, con un 25 % en peso de agua, un 0,25% en peso de ácido acético, 2000 ppm de hipofosfito sódico (catalizador) y 10 000 ppm de Irganox 1098 (antioxidante), estando los porcentajes ponderados dados con respecto al peso total de los precursores (a), (b), (c) y (d). La mezcla se calienta hasta 262 °C con agitación y manteniendo una presión autógena de 4500 kPa durante 90 min. A continuación, la presión disminuye progresivamente hasta la presión atmosférica mientras que se aumenta la temperatura de la mezcla hasta 310 °C, durante un periodo de tiempo de 60 min. A continuación, la polimerización continúa bajo una corriente de nitrógeno durante un periodo adicional de 60 min. A continuación, el polímero se estrena a través de la válvula de fondo en el agua, a continuación se excluye en forma de una varilla. A continuación, esta varilla se granula.

Tabla 1

Copoliamida	11	18	6.T	Tg (°C)	Tf (°C)
Copoliamida 1	1	0	1,3	90	300
Copoliamida 2	0,9	0,1	1,3	82	300
Copoliamida 3	0,8	0,2	1,3	78	300
Copoliamida 4	0,4	0,6	1,3	50	290
Copoliamida 5	0	1	1,3	32	290

Las copoliamidas 2 a 5 son copoliamidas semiaromáticas en ese sentido de la invención mientras que la copoliamida 1 es una copoliamida semi-aromática de acuerdo con la enseñanza del documento EP 0 550 314.

La temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea, denominada Tg, se han determinado por Análisis Térmico Diferencial (es el término francés para el DSC) usando un TA Instruments Q20 para DSC siguiendo ciclos de calefacción y de enfriamiento de 20 °C a 350 °C a 20 °C/min, midiendo la Tf y la Tg en el 2º calefacción.

Los valores de Tg y de Tf obtenidos para cada una de las copoliamidas 1 a 5 se indican en la Tabla 1 mencionada anteriormente.

La medida de la temperatura de transición vítrea de un polímero da una primera indicación de su rigidez.

Por lo tanto, se observa que cuanto más aumenta el contenido de la unidad 18, siendo el contenido de la unidad semi-aromática 6.T idéntica por lo demás, más disminuye la Tg y la copoliamida semi-aromática es menos rígida.

Este resultado es aún más interesante que la Tf de las copoliamidas 2 ha 5 ya que se ve muy poco afectada y permanece situada alrededor de 300 °C.

Del mismo modo es importante indicar que, durante la síntesis de las copoliamidas 2 a 5, no se ha observado ninguna formación de puntos blancos en la masa de reacción. Por lo tanto, se puede considerar de este modo la síntesis de una copoliamida 18/6.T dotada de una gran flexibilidad.

Con el fin de aclarar estas primeras conclusiones con respecto a las propiedades de flexibilidad de las copoliamidas semiaromáticas es de acuerdo con la invención, se han realizado ensayos de tracción (de conformidad con la norma ISO 527) inyectados sobre un micro-extrusor, numerados 1, 2 y 3, respectivamente a partir de las copoliamidas 1, 2 y 3 que se han descrito en la Tabla 1 mencionada anteriormente.

A continuación, se han realizado ensayos de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 con el fin de determinar, para cada serie ensayos 1 a 3, los valores de:

- módulo de elasticidad o módulo de Young,
- resistencia a la rotura, y
- elongación de rotura.

Estos valores se indican en la Tabla 2 que sigue a continuación:

Tabla 2

Ensayos	Copoliamidas	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación de rotura (%)
Ensayo 1	Copoliamida 1	1285	48	6
Ensayo 2	Copoliamida 2	1185	65	20
Ensayo 3	Copoliamida 3	1135	72	11

5 Además, aquí es evidente que cuanto más aumenta es el contenido de la unidad 18 en la copoliámida (por supuesto, siendo el contenido de la unidad semi-aromática constante),

- más disminuye el valor del módulo de Young, y
- más aumenta el valor de la resistencia a la rotura,

lo que confirma que la copoliámida semi-aromática se vuelve más flexible.

10 Además, se observará que los valores de elongación de rotura de las copoliámidas 2 y 3 se ven muy mejorados con respecto a los de la copoliámida 1.

Para verificar que las propiedades de tenacidad de las copoliámidas semiaromáticas de acuerdo con la invención se puede comparar con las de las copoliámidas semiaromáticas conocidas en el Estado de Técnica, se han inyectado las copoliámidas 1 y 3 para obtener barras, numeradas respectivamente 1 y 3, de acuerdo con la norma ISO 179. Estas barras 1 y 3 se acondicionan enseguida y se mantienen dos semanas en un 50 % de humedad relativa.

15 La mitad de las barras 1 y 3 se ha cortado después de someterla a ensayo de choque pendular de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1eA con un péndulo de 7,5 Julios.

A continuación, la otra parte de estas barras 1 y 3, sin cortar, se ha sometido a ensayo de choque pendular de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1eU con un péndulo de 7,5 Julios.

20 En esos casos, la energía absorbida por las barras 1 y 3, expresada en kJ/m^2 , se ha medido a 23 °C, y los valores correspondientes se han indicado en la Tabla 3 que sigue a continuación.

Tabla 3

Barras	Copoliamidas	Choque de Charpy sin cortar (kJ/m^2)	Choque de Charpy cortado (kJ/m^2)
Barra 1	Copoliamida 1	3	1
Barra 3	Copoliamida 3	7	3

Se observa que los valores de tenacidad de las barras 3 son bastante comparables, más aún, ligeramente mejorados con respecto a los de las barras 1 obtenidas a partir de copoliámidas tal como las que se describen en el documento EP 0 550 314.

25 Gracias a las copoliámidas de acuerdo con la invención, se puede elegir de forma muy precisa el contenido de ácido amino-carboxílico y/o de lactama (c) que comprende una cadena principal y al menos una ramificación de alquilo lineal o ramificado, para obtener una copoliámida semi-aromática que presenta un punto de fusión mayor o igual que 200 °C, propiedades mecánicas comparables y propiedades de flexibilidad mejoradas con respecto a las de las copoliámidas de la técnica anterior y esto, sin límite de viabilidad industrial.

30

REIVINDICACIONES

1. Copoliamida que comprende las unidades resultantes de la reacción de policondensación de los precursores siguientes:
- el ácido tereftálico (a),
- 5 - una diamina alifática (b), preferentemente lineal, que comprende x átomos de carbono , siendo x un número entero comprendido entre 6 y 22, y
- un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (c) que comprende una cadena principal y al menos una ramificación de alquilo lineal o ramificado, estando el número total de átomos de carbono del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprendido entre 12 y 36,
- 10 de forma opcional,
- un ácido amino-carboxílico y/o una lactama (d) distinto de (c),
 - un ácido dicarboxílico (e) distinto del ácido tereftálico (a),
 - una diamina (f) distinta de la diamina alifática (b).
- 15 2. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el ácido amino-carboxílico y/o la lactama (c) comprenden un número total de átomos de carbono comprendido entre 15 y 30.
3. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque el ácido amino-carboxílico y/o la lactama (c) comprenden un número total de átomos de carbono comprendido entre 18 y 24.
4. Copoliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la cadena principal del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprende entre 6 y 18 átomos de carbono.
- 20 5. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la cadena principal del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprende entre 10 y 12 átomos de carbono
6. Copoliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la ramificación alquilo del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprende al menos 5 átomos de carbono.
- 25 7. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque la ramificación alquilo del ácido amino-carboxílico y/o de la lactama (c) comprende al menos 7 átomos de carbonos
8. Copoliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el ácido amino-carboxílico (c) se elige entre el ácido N-heptil-amino-11-undecanoico (18), el ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico (19), el ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico (23), el ácido N-dodecil-amino-12-dodecanoico (24), el ácido N-octadecil-amino-11-undecanoico (29) y el ácido N-octadecil-amino-12-dodecanoico (30).
- 30 9. Copoliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la diamina alifática (b) comprende entre 6 y 18 átomos de carbono.
10. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque la diamina alifática (b) es hexanodiamina o decanodiamina.
- 35 11. Copoliamida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el ácido amino-carboxílico y/o la lactama (d) comprende un número de átomos de carbono menor o igual que 12.
12. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el ácido amino-carboxílico (d) se elige entre el ácido amino-9-nonanoico, el ácido amino-10-undecanoico, el ácido amino-11-undecanoico y el ácido amino-12-dodecanoico, preferentemente el ácido amino-11-undecanoico.
- 40 13. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, caracterizada porque la lactama (d) se elige entre caprolactama, decanolactama, undecanolactama y laurilactama.
14. Copoliamida de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque la lactama (d) es laurilactama

15. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende:
- entre un 35 y un 85 % en moles de ácido tereftálico (a) y de diamina alifática (b), y
 - entre un 15 y un 65 % en moles de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (c).
16. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende:
- 5 - entre un 35 y un 85 % en moles de ácido tereftálico (a) y de diamina alifática (b), y
- entre un 15 y un 65 % en moles de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (c) y de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (d).
17. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende:
- entre un 35 y un 85 % en moles de ácido tereftálico (a),
- 10 - entre un 15 y un 65 % en moles de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (c) y de ácido dicarboxílico (e),
- siendo el contenido molar de la diamina alifática (b) igual a la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) y de ácido dicarboxílico (e).
18. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende:
- entre un 35 y un 85 % en moles de ácido tereftálico (a),
- 15 - entre un 15 y un 65 % en moles de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (c), de ácido aminocarboxílico y/o de lactama (d) y de ácido dicarboxílico (e),
- siendo el contenido molar de la diamina alifática (b) igual a la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) y de ácido dicarboxílico (e).
19. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende:
- 20 - entre un 35 y un 85 % en moles de ácido tereftálico (a),
- entre un 15 y un 65 % en moles de ácido aminocarboxílico o de lactama (c), de ácido aminocarboxílico o de lactama (d), de ácido dicarboxílico (e) y de diamina (f),
- siendo el contenido molar de diamina alifática (b) mayor o igual que el contenido molar de ácido tereftálico (a) y siendo la suma de los contenidos molares de diamina alifática (b) y de diamina (f) iguales a la suma de los contenidos molares de ácido tereftálico (a) y de ácido dicarboxílico (e).
- 25
20. Copoliámida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada porque corresponde a la fórmula 18/6.T, 18/10.T, 11/18/6.T, 11/18/10.T, 11/19/10.T, 12/19/10.T, 12/18/6.T, 12/18/10.T, 11/23/6.T, 11/23/10.T, 12/23/6.T, 12/23/10.T, 11/24/6.T, 11/24/10.T, 12/24/6.T, 12/24/10.T, 11/29/6.T, 11/29/10.T, 12/29/6.T, 12/29/10.T, 11/30/6.T, 11/30/10.T, 12/30/6.T o 12/30/10.T, designando 18 al ácido N-heptil-amino-11-undecanoico, designando 19 al ácido N-heptil-amino-12-dodecanoico, designando 23 al ácido N-dodecil-amino-11-undecanoico, designando 24 al ácido N-dodecil-amino-12-dodecanoico, designando 29 al ácido N-optadecil-amino-11-undecanoico y designando 30 al ácido N-octadecil-amino-12-dodecanoico.
- 30
21. Método para preparar una copoliámida tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque comprende una etapa de policondensación de los precursores (a), (b), (c) y, de forma opcional, (d), (e) y (f) tal como se ha definido en la reivindicación 1.
- 35
22. Composición que comprende al menos una copoliámida tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.