

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 728**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2009 E 09740442 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2310438**

54 Título: **Poliamida semiaromática con terminación de cadena**

30 Prioridad:

08.08.2008 FR 0855501
03.10.2008 FR 0856705

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.08.2015

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

BRIFFAUD, THIERRY y
BLONDEL, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 543 728 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

Poliamida semiaromática con terminación de cadena

Campo de la invención

5 La presente invención tiene por objeto una copoliamida semiaromática, su procedimiento de preparación, así como su utilización, particularmente en la fabricación de objetos diversos, como los bienes de consumo corriente tales como equipos eléctricos, electrónicos o automóviles, o material quirúrgico, embalaje o incluso artículos deportivos.

La invención se relaciona igualmente con una composición que comprende una tal copoliamida así como las utilizaciones de esta composición, particularmente en la fabricación de todo o parte de los objetos que acaban de ser enumerados más arriba.

10 Técnica anterior y problema técnico

Se conoce de la técnica anterior el uso de compuestos, tales como ácidos monofuncionales en el curso de la síntesis de poliamida. Estos compuestos son generalmente utilizados para detener la polimerización.

15 De manera general, las poliamidas comprenden al menos dos estructuras repetitivas idénticas o distintas, siendo formadas estas estructuras a partir de dos monómeros, o comonómeros, correspondientes. Las poliamidas son por lo tanto preparadas a partir de dos o varios monómeros, o comonómeros, escogidos entre un aminoácido, una lactama y/o un diácido carboxílico o una diamina.

Por consiguiente, enseguida de la policondensación, las macromoléculas que terminan ya sea por una función amina y una función ácido, ya sea por dos funciones amina o incluso por dos funciones ácido.

20 Ahora bien, se ha encontrado que el control del extremo de la cadena tenía un impacto directo sobre las propiedades de la poliamida final. En efecto, se ha observado que durante la formulación de poliamida o de su transformación, las funciones amina y/o ácido portadas por las macromoléculas tienen tendencia ya sea a reaccionar con otras moléculas presentes en el medio, como por ejemplo aditivos, ya sea para polimerizar entre ellas, ya sea para reaccionar entre ellas.

25 Así, cuando la poliamida comprende un contenido en función ácido muy elevado, el producto tiene tendencia a degradarse durante su transformación: la viscosidad cae cuando la poliamida se encuentra en solución, implicando malas propiedades, particularmente mecánicas, teniendo incidencias en sus utilizaciones después de la transformación y formulación.

30 Incluso, cuando la poliamida comprende un contenido en función amina muy elevada, se ha observado que el producto tiene tendencia a formar una red durante la formulación, luego de la transformación en producto terminado, incluso durante la utilización del dicho producto a alta temperatura, haciéndolo impropio para el uso deseado.

Si las proporciones en el extremo de las cadenas aminas son muy reducidas, entonces la poliamida no puede conducir a una aleación homogénea con otros polímeros, particularmente con poliolefinas.

35 Finalmente, cuando las funciones amina y ácido se encuentran en cantidad idéntica, el producto es muy delicado para polimerizar en estado fundido o en estado sólido, siendo muy rápida su velocidad de polimerización. Igualmente el producto es polimerizado durante la transformación en pieza terminada y se hace demasiado viscoso. No se acopla correctamente a los moldes de inyección. No permite obtener más piezas extrudidas (por ejemplo tubos) en costes aceptables.

El documento EP 1 860 134 describe un polímero semiaromático que comprende

- estructuras ácidos dicarboxílicos, de las cuales 50 a 100% de las estructuras diácido son aromáticos y
- 40 - las estructuras diamina, de las cuales 60 a 100% de las estructuras diamina son alifáticas en C9-C13,
- con al menos 10% de grupos terminales de poliamidas semiaromática son bloqueados por un agente de terminación de cadena,
- un contenido en el extremo de cadena amina comprendido entre 60 y 120 $\mu\text{eq/g}$ y
- 45 - una relación $[\text{amina}]/[\text{ácido}] \geq 6$; [amina] que designa el contenido en el extremo de la cadena amina en ($\mu\text{eq/g}$) y [ácido] que designa el contenido en el extremo de la cadena ácido en ($\mu\text{eq/g}$).

El documento EP 1 988 113 describe una composición a base de una copoliamida de estructura 6.T/10.T que puede comprender en su estructura más del 30% de otro monómero, y que comprende eventualmente sustancias de refuerzo y/o de carga y aditivos y/o de otros polímeros. Este documento es una técnica anterior según las disposiciones del artículo 54 (3) CBE.

50 El documento EP 2 301 985 describe una poliamida semiaromática y un procedimiento de preparación de esta poliamida que conduce a una baja producción de agua.

Por consiguiente, existe una real necesidad de controlar estos extremos de cadena de manera que mejore las propiedades de las poliamidas, es decir de manera que se obtengan poliamidas más manipulables en el momento de su transformación.

Breve descripción de la invención

- 5 De manera sorprendente, la solicitante ha encontrado que estas necesidades son alcanzadas con una copoliamida que comprende al menos dos estructuras distintas que corresponden a la formulación general siguiente:

A/X.T

en la cual:

- 10 A se escoge entre una estructura obtenida a partir de un aminoácido, una estructura obtenida a partir de una lactama y una estructura correspondiente a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, y, estando a y b cada uno comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18;

cuando A designa una estructura correspondiente a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), mientras el diácido en Cb es un diácido alifático, lineal o ramificado, o un diácido cicloalifático;

- 15 X.T designa una estructura obtenida a partir de la policondensación de una diamina alifática lineal en Cx y del ácido tereftálico, con x que representa el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendido entre 10 y 36, ventajosamente entre 10 y 18,

caracterizado porque la dicha copoliamida presenta:

- un contenido en el extremo de la cadena amina superior o igual a 20 $\mu\text{eq/g}$,
- 20 - un contenido en el extremo de la cadena ácido comprendido entre 15 y 100 $\mu\text{eq/g}$, y
- un contenido en el extremo de la cadena no reactivo superior o igual a 20 $\mu\text{eq/g}$,

siendo medido el contenido en el extremo de la cadena de cada uno de las funciones amina, ácido y la función no reactiva por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

presentando la dicha copoliamida

- 25 - un contenido en el extremo de la cadena amina ventajosamente comprendido entre 25 y 100 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 30 y 58 $\mu\text{eq/g}$,
- un contenido en el extremo de la cadena ácido ventajosamente comprendido entre 15 y 80 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 15 y 50 $\mu\text{eq/g}$,
- 30 - un contenido en el extremo de la cadena no reactiva ventajosamente superior o igual a 30 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 35 y 200 $\mu\text{eq/g}$.

La invención se refiere por lo tanto al control de tres tipos de extremos de cadena con el fin de obtener, durante y después de la formulación, en presencia de aditivos o no, propiedades del producto que satisfacen y condiciones de procedimiento igualmente satisfactorios.

La presente invención tiene igualmente por objeto el procedimiento de preparación de la dicha copoliamida.

- 35 La presente invención tiene igualmente por objeto una composición que comprende la copoliamida según la invención.

La presente invención tiene finalmente por objeto la utilización de copoliamida y la composición según la invención para constituir una estructura monocapa o multicapa.

Descripción detallada de la invención

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

Según un primer aspecto de la invención, la invención se refiere a una copoliamida que comprende al menos dos estructuras distintas que corresponden a la formulación general siguiente:

A/X.T

- 45 A se escoge entre una estructura obtenida a partir de un aminoácido, una estructura obtenida a partir de una lactama y una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido 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 b cada uno comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18;

- 50 cuando A designa una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), mientras el diácido en Cb es un diácido alifático, lineal o ramificado, o un diácido cicloalifático;

X.T designa una estructura obtenida a partir de la policondensación de una diamina alifática lineal en Cx y del ácido tereftálico, con x que representa el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendido entre 10 y 36, ventajosamente entre 10 y 18,

caracterizado porque el dicho copolímero presenta:

- 5 - un contenido en el extremo de la cadena amina superior o igual a 20 µeq/g,
 - un contenido en el extremo de la cadena ácido comprendido entre 15 y 100 µeq/g, y
 - un contenido en el extremo de la cadena no reactivos superior o igual a 20 µeq/g,
- el contenido en el extremo de la cadena de cada uno de las funciones amina, ácido y la función no reactiva siendo medida por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

- 10 Se precisa que la expresión "comprendido entre" utilizada en los párrafos precedentes, pero igualmente en lo que sigue de la presente descripción, debe entenderse como que incluye cada una de las terminales mencionadas.

De manera sorprendente, la solicitante ha encontrado que hay que controlar precisamente la cantidad de funciones reactivas y la cantidad de funciones no reactivas.

- 15 El contenido en el extremo de cadena de cada una de las funciones amina, ácido y la función no reactiva, se mide de manera clásica y conocida del experto en la técnica, por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

Preferiblemente, el contenido en el extremo de la cadena amina está comprendido entre 25 y 100 µeq/g, y preferiblemente comprendido entre 30 y 58 µeq/g.

Preferiblemente, el contenido en el extremo de la cadena ácido comprendido entre 15 y 80 µeq/g, y preferiblemente comprendido entre 15 y 50 µeq/g.

- 20 Preferiblemente, el contenido en el extremo de la cadena no reactivo es ventajosamente superior o igual a 30 µeq/g, y preferiblemente comprendido entre 35 y 200 µeq/g.

Con relación más precisamente a la significación de la estructura A, cuando A representa un aminoácido, puede ser escogido entre el ácido 9-aminononanoico (A=9), ácido 10-aminodecanoico (A=10), ácido 10-aminoundecanoico (A=11), ácido 12-aminododecanoico (A=12) y el ácido 11-aminoundecanoico (A=11) así como sus derivados, particularmente el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

- 25 En el lugar de un aminoácido, se podrá igualmente considerar una mezcla de dos, tres,... o varios aminoácidos. Sin embargo, las copoliamidas formadas comprenderán entonces tres, cuatro,...o más, estructuras, respectivamente.

Cuando A representa una lactama, puede ser escogida entre la pirrolidinona, la 2-piperidinona, la enantolactama, la caprolactama, la pelargolactama, la decanolactama, la undecanolactama, y la lauril-lactama (A=12).

- 30 Preferiblemente, A designa una estructura obtenida a partir de un monómero escogido entre el ácido 10-aminoundecanoico (denominado 11), el ácido amino-11-undecanoico (denominado 11), el ácido amino-12-dodecanoico (denominado 12) y la lauril-lactama (denominado L12).

Cuando la estructura A es una estructura que corresponde a la fórmula (diamina Ca).(diácido en Cb), la estructura (diamina en Ca) se escoge entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

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

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

- 45 Cuando el monómero (diamina en Ca) es cicloalifático, se escoge entre bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)etano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)propano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-etano (BMACM o MACM), pbis(aminociclohexil)-metano (PACM) e isopropilidenedi(ciclohexilamina) (PACP). Puede igualmente comprender los esqueletos carbonados siguientes: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil) propano. Una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas es dada en la publicación "Cicloaliphatic Aminas" (Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

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

La estructura (diácido en Cb) se escoge entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, y los diácidos cicloalifáticos.

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

Los dímeros de ácidos grasos mencionados aquí arriba son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena larga hidrocarbonada (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), como se describe particularmente en el documento EP 0 471 566.

Cuando el diácido es cicloalifático, puede comprender los esqueletos carbonados siguientes: norbonil metano, ciclohexilmetano, dicitclohexilmetano, dicitclohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil) propano.

La estructura X designa una estructura obtenida a partir de una diamina que comprende un número de carbonos, denominado X comprendido entre 10 y 36, ventajosamente entre 10 y 18 y, más preferencialmente 10.

Esta diamina es alifática y lineal.

Ventajosamente, la diamina es de fórmula $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$, y escogida entre decanodiamina (x=10), undecanodiamina (x=11), dodecanodiamina (x=12), tridecanodiamina (x=13), tetradecanodiamina (x=14), la hexadecanodiamina (x=16), octadecanodiamina (x=18), octadecenediamina (x=18), eicosanodiamina (x=20), docosanodiamina (x=22) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos.

Preferiblemente la estructura X designa una estructura obtenida a partir de 1,10-decanodiamina (x=10).

Entre las combinaciones factibles, las copoliamidas siguientes presentan un interés particularmente marcado: se trata de copoliamidas que corresponden a una de las fórmulas escogidas entre 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T y 12.12/10.T.

Preferiblemente, las proporciones molares en diamina representada X y en ácido tereftálico representado T son preferencialmente estequiométricas.

Preferiblemente, la relación molar de estructuras A en las estructuras X.T está comprendido entre 0,05 y 0,5, y preferiblemente entre 0,1 y 0,4.

Según un segundo aspecto de la invención, la copoliamida es un copolímero que no contiene más que dos estructuras distintas, a saber una estructura A y la estructura X.T, preferiblemente 10.T.

Según un tercer aspecto de la invención, la copoliamida comprende además al menos tres estructuras distintas y corresponde a la fórmula siguiente:

A/X. T/Z

en la cual

las estructuras A y X.T tiene el mismo significado que el definido anteriormente, y

Z se escoge entre una estructura obtenida a partir de un aminoácido, una estructura obtenida a partir de una lactama y una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), con d que representa el número de átomos de carbono de la diamina y e que representa el número de átomos de carbono del diácido estando, d y e cada uno comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18.

Cuando Z representa una estructura obtenida a partir de un aminoácido, puede ser escogido entre el ácido 9-aminononanoico (Z=9), ácido 10-aminodecanoico (Z=10), ácido 10-aminoundecanoico (marcado como 11), ácido 12-aminododecanoico (Z=12) y ácido 11-aminoundecanoico (Z=11) así como sus derivados particularmente el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

En lugar de un aminoácido, se podría igualmente considerar una mezcla de dos, tres,...o varios aminoácidos. En esta eventualidad, las copoliamidas formadas comprenderán entonces cuatro, cinco,...o más, estructuras, respectivamente.

Cuando Z representa una estructura obtenida a partir de una lactama, puede ser escogida entre la pirrolidinona, la 2-piperidinona, la caprolactama (Z=6), enantolactama, caprilolactama, pelargolactama, decanolactama, undecanolactama, y lauril-lactama (Z=12).

En lugar de una lactama, se podría igualmente considerar una mezcla de dos, tres,...o varias lactamas una mezcla de uno o varios aminoácidos y de una o varias lactamas. En esta eventualidad, las copoliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco,...o más, estructuras, respectivamente.

Entre las combinaciones factibles, las copoliamidas siguientes presentan un interés particularmente marcado: se trata de copoliamidas que corresponden a una de las fórmulas escogidas entre 11/10.T/12, 11/10.T/6 y 12/10.T/6.

Se excluye bien evidentemente el caso particular en donde la estructura Z cuando es una estructura obtenida a partir de una lactama o un aminoácido es estrictamente idéntica a la estructura A. En efecto, en esta hipótesis particular, está en presencia de copoliamida ya considerada según el primer aspecto de la invención.

Cuando la estructura Z es una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), la estructura (diamina en Cd) se escoge entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

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

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

Cuando el monómero (diamina en Cd) es cicloalifático, se escoge entre bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, bis(3,5-dialquil-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), la pbis(aminociclohexil)-metano (PACM) e isopropilidendi(ciclohexilamina) (PACP). Puede igualmente comprender los esqueletos carbonados siguientes: norbornil metano, ciclohexilmetano, diciticlohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil) propano. Una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas está dada en la publicación "Cicloaliphatic Amines" (Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

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

La estructura (diácido en Ce) se escoge entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, los diácidos cicloalifáticos y los diácidos aromáticos.

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

Los dímeros de ácidos grasos mencionados anteriormente son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena larga hidrocarbonada (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), como se describe particularmente en el documento EP 0 471 566.

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

Cuando el diácido es aromático, se escoge entre el ácido tereftálico (denominado T), isoftálico (denominado I) y los diácidos naftalénicos.

Se excluye evidentemente el caso particular en donde la estructura (diamina en Cd).(diácido en Ce) es estrictamente idéntica a la estructura 10.T o a la estructura A, cuando A tiene la significación siguiente: (diamina en Ca).(diácido en Cb). En efecto, en esta hipótesis particular, está igualmente en presencia de la copoliamida ya considerada según el segundo aspecto de la invención.

Entre todas las combinaciones posibles para las copoliamidas A/10.T/Z, en las cuales Z es una estructura (diamina en Cd).(diácido en Ce), se observa en particular las copoliamidas que corresponden a una de las fórmulas escogidas entre 11/10.T/10.I, 12/10.T/10.I, 10.10/10.T/10.I, 10.6/10.T/10.I y 10.14/10.T/10.I.

Preferiblemente, cuando Z designa una estructura (diamina en Cd).(diácido en Ce), el monómero (diácido en Ce) es alifático y lineal. Se observa en particular las copoliamidas que corresponden a una de las fórmulas escogidas entre 11/10.T/10.6 et 12/10.T/10.6.

En una versión ventajosa de la invención, la relación molar de la suma de las estructuras A y Z en las estructuras 10.T (i.e. (A+Z)/10.T) en el terpolímero está comprendido entre 0,1 y 1, y preferiblemente entre 0,2 y 0,7.

En lugar de una estructura (diamina en Cd).(diácido en Ce), se podría igualmente considerar una mezcla de dos, tres,....o varias estructuras (diamina en Cd).(diácido en Ce) una mezcla de uno o varios aminoácidos y/o de una o

varias lactamas con uno o varias estructuras (diamina en Cd).(diácido en Ce). En esta eventualidad, las copoliamidas formadas comprenderán entonces cuatro, cinco,...o más, estructuras, respectivamente.

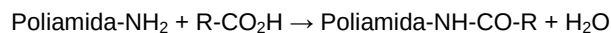
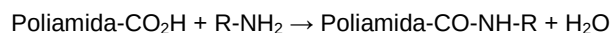
La copoliamida según la invención puede comprender monómeros que provienen de recursos obtenidos de materias primas renovables, es decir que comprenden carbono orgánico obtenido de la biomasa y determinado según la norma ASTM D6866. Estos monómeros obtenidos de materias primas renovables pueden ser la 1,10-decanodiamina o, cuando están presentes, particularmente el ácido 11-aminoundecanoico, las diaminas y diácidos alifáticos lineales tales como se definen anteriormente.

Si, con la excepción del ácido N-heptil-11-aminoundecanoico, los dímeros de ácidos grasos y los diaminos cicloalifáticos, los comonómeros o productos de partida considerados en la presente descripción (aminoácidos, diaminas, diácidos) son efectivamente lineales, nada que impida considerar que pueden en todo o parte ser ramificados, tal como el 2-metil-1,5-diaminopentano, parcialmente insaturados.

Se notará en particular que el diácido carboxílico en C18 puede ser el ácido octadecanodioico, que es saturado, o bien el ácido octadecenodioico, que presenta por otra parte una insaturación.

Según la presente invención, los agentes de terminación de cadena son compuestos capaces de reaccionar con las funciones terminales amina y/o ácido carboxílico de poliamidas, deteniendo así la reactividad del extremo de la macromolécula, y particularmente la policondensación.

La reacción de terminación puede ser ilustrada de la siguiente manera:



Así, los agentes de terminación de cadena apropiadas para reaccionar con la función terminal amina pueden ser ácidos monocarboxílicos, anhídridos, tales como anhídrido ftálico, ácidos monohalógenos, monoésteres o monoisocianatos.

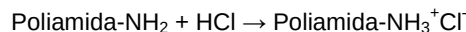
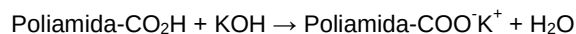
Preferiblemente, son utilizados los ácidos monocarboxílicos. Pueden ser escogidos entre los ácidos alifáticos monocarboxílicos tales como el ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido valérico, ácido caproico, ácido cáprico, ácido laúrico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido pivalico y el ácido isobutírico; los ácidos alicíclicos, tales como el ácido ciclohexanocarboxílico; los ácidos aromáticos monocarboxílicos; tales como el ácido toluico, ácido α -naftalenocarboxílico, ácido β -naftalenocarboxílico, ácido metilnaftalenocarboxílico y el ácido fenilacético; y sus mezclas. Los compuestos preferidos son los ácidos alifáticos, y particularmente el ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido valérico, ácido caproico, ácido cáprico, ácido laúrico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico,

Entre los agentes de terminación de cadena apropiadas para reaccionar con la función terminal ácida, pueden ser citados monoaminas, monoalcoholes, monoisocianatos.

Preferiblemente, las monoaminas son utilizadas. Pueden ser escogidas entre monoaminas alifáticas, tales como la metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, laurilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina y la dibutilamina; las aminas alicíclicas, tales como la ciclohexilamina y la dicitlohexilamina; las monoaminas aromáticas, tales como anilina, toluidina, difenilamina y la naftilamina; y sus mezclas.

Los compuestos preferidos son la butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, laurilamina, estearilamina, ciclohexilamina y anilina.

Es igualmente posible hacer reaccionar los extremos ácidos y/o amina, respectivamente con bases minerales como los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos tales como la potasa y la soda, y con ácidos minerales como HCl, HNO₃ y H₂SO₄, según el esquema de reacción siguiente:



Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento de preparación de copoliamida tal como se define anteriormente. Este procedimiento comprende una etapa de policondensación de comonómeros tal como se define anteriormente, en presencia de agentes de terminación de cadena y esto, en cantidades predeterminadas en función de la copoliamida particular deseada.

Aquí más abajo se describen procedimientos de preparación de la copoliamida A/X.T según la invención, siendo A por ejemplo un aminoácido.

Evidentemente, estos modos de utilización son transponibles para los casos en los cuales A es una lactama o una mezcla (diamina en Ca).(diácido alifático en Cb).

Según un primer modo de utilización del procedimiento según la presente invención, el dicho procedimiento comprende la etapa única de reacción entre el aminoácido A y la combinación estequiométrica de la diamina X y el

ácido tereftálico, en presencia de hipofosfito de sodio, y al menos un agente de terminación de cadena, agua y eventualmente por los aditivos.

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

5 Esta etapa se efectúa bajo una atmosfera inerte y en una gama de presión comprendida entre 0,01 y 50 bars.

Esta etapa está constituida de varias subetapas. En el transcurso de la primera subetapa, el reactor se mantiene bajo una presión autógena de vapor de agua comprendido entre 10 y 50 bars en un primer nivel de temperatura. En el transcurso de la segunda subetapa, la presión es progresivamente llevada a la presión atmosférica y la temperatura se aumenta a un segundo nivel de temperatura. El tiempo de reacción es generalmente de 30 minutos a 10 horas, y depende de la temperatura. Cuanto más elevada es la temperatura de reacción más bajo es el tiempo de reacción. El tiempo de reacción debe ser, en todos los casos, suficiente para asegurar que la reacción se produce de manera cuantitativa.

Los niveles de temperatura se sitúan en la gama de 200 a 380°C definido anteriormente.

15 Según un segundo modo de utilización de procedimiento según la presente invención, el dicho procedimiento comprende dos etapas. La primera etapa conduce a la obtención de un oligómero diácido, que se va a policondensar en el transcurso de la segunda etapa con la diamina, según el encadenamiento más abajo:

- (i) una primera etapa de reacción entre el ácido tereftálico, con el aminoácido A, en presencia de una sal hipofosfito; y

- (ii) una segunda etapa de reacción del oligómero diácido así formado en la etapa precedente con la diamina en Cx.

20 La o los agentes de terminación de cadena se introducen en el curso de la primera y/o de la segunda etapa.

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 un reactor bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica y/o bajo presión manteniendo los reactivos, preferiblemente bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 140 y 350°C, y preferiblemente comprendida entre 200 y 300°C. La reacción se efectúa generalmente de 1 a 5 horas bajo presión atmosférica bajo una presión máxima de 50 bars.

25 En la segunda etapa, se añade bajo presión atmosférica, con el oligómero diácido formado en la etapa precedente, la diamina en Cx que se hace reaccionar a una temperatura comprendido entre 200 y 350°C, preferiblemente 240 y 300°C. La reacción se efectúa generalmente en atmósfera inerte durante 1 a 10 horas bajo vacío y/o a la presión atmosférica y/o a una presión máxima de 50 bars.

30 La o los agentes de terminación de cadena se introducen en el curso de la primera y/o de la segunda etapa.

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

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

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

- (ii) una segunda etapa de reacción del oligómero producido de la etapa (i) con el sobrante de la diamina en Cx en una o varias veces.

40 En las dos etapas, la temperatura está comprendida entre 220 y 380°C, preferiblemente 280 y 330°C. El procedimiento se utiliza bajo atmósfera inerte, bajo presión hasta 50 bars o a presión atmosférica, o bajo vacío. La reacción se efectúa generalmente durante 1 a 10 horas.

La o los agentes de terminación de cadena se introducen en el transcurso de la primera y/o de la segunda etapa.

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

Según un cuarto modo de utilización del procedimiento según la presente invención, el dicho procedimiento comprende dos etapas:

50 - (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 se obtiene por vaciado del reactor bajo presión de vapor de agua y cristalización del dicho oligómero,

- (ii) una segunda etapa de postpolimerización a presión atmosférica bajo vacío del oligómero producto de la etapa (i).

La o los agentes de terminación de cadena se introducen en el curso de la primera y/o de la segunda etapa.

En la primera etapa, la temperatura está comprendida entre 200 y 300°C, preferiblemente 220 y 260°C. El procedimiento se utiliza bajo atmósfera inerte, bajo presión hasta 50 bars. La reacción se efectúa generalmente en 1 a 10 horas. Un "prepolímero" sale del reactor cuyo grado de avance de la reacción está comprendido entre 0,4 y 0,99.

En la segunda etapa, la temperatura está comprendida entre 220 y 380°C, preferiblemente 280 y 330°C. El procedimiento se utiliza 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.

La o los agentes de terminación de cadena se introducen en el transcurso de la primera y/o de la segunda etapa.

Este polímero puede ser retomado directamente o con un almacenamiento intermediario bajo forma sólida (granulado o polvo por ejemplo), con el fin de efectuar el fin de la policondensación. Esta operación es llamada: remontada en viscosidad. Esta remontada en viscosidad puede ser efectuada en un reactor de tipo extrusor bajo presión atmosférica o bajo vacío. Esta remontada en viscosidad puede también, en el caso de las copoliamidas cristalinas o semicristalinas, ser efectuada 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 puede ser asegurado por un gas o fluido caloportador, tal como nitrógeno, vapor de agua o líquidos inertes como ciertos hidrocarburos.

Los procedimientos según la presente invención pueden ser utilizados en cualquier reactor clásicamente utilizado en polimerización, tal como reactores con agitación de ancla o de cintas. Sin embargo, cuando el procedimiento comprende una etapa entre (ii), tal como se define anteriormente, puede también ser utilizada en un reactor horizontal o finalizador, más comúnmente llamado para el experto en la técnica "finalizador". Estos finalizadores pueden ser equipados de dispositivo de puesta bajo vacío, introducción de reactivo (adición de diamina), que puede ser dividido en etapas o no, o puede funcionar en un largo intervalo de temperatura.

Es posible adicionar, a estas copoliamidas, en la finalización del procedimiento o en el transcurso de la segunda etapa, cuando el procedimiento comprende dos etapas, además el resto de diamina, aditivos habituales de poliamidas, tales como las cargas, fibras de vidrio, colorantes, estabilizantes, particularmente UV, plastificantes, modificantes de choque, agentes surfactantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, antioxidantes, ceras naturales, poliolefinas, y sus mezclas.

Las cargas consideradas en el marco de la presente invención incluyen las cargas minerales clásicas, tales como las cargas escogidas en el grupo, dado a título no limitativo, comprenden: caolín, magnesio, escorias, etc., fibras de vidrio. La carga utilizada más generalmente está formada de fibras de vidrio, cuya dimensión está ventajosamente comprendida entre 0,20 y 25 mm. Se puede allí incluir un agente de acoplamiento para mejorar la adhesión de las fibras a la poliamida, tales como los silanos y los titanatos que son conocidos del experto en la técnica. Las cargas aniónicas pueden igualmente ser utilizadas, tales como el grafito o las fibras aramidas (poliamidas enteramente aromáticas).

Preferiblemente, los aditivos o copoliamidas preparadas según la presente invención se presentan en una cantidad hasta 90%, preferiblemente de 1 a 60%, preferiblemente del orden de 30% en peso con respecto al peso de la composición.

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

La invención se relaciona igualmente con una composición que comprende al menos una copoliamida según la invención.

Una composición conforme a la invención puede además comprender al menos un segundo polímero.

Ventajosamente, este segundo polímero puede ser escogido entre una poliamida semicristalina, una poliamida amorfa, una copoliamida semicristalina, una copoliamida amorfa, una polieteramida, una poliesteramida, un poliéster aromático, una arilamida y sus mezclas.

Este segundo polímero puede igualmente ser escogido entre el almidón, que puede ser modificado y/o formulado, la celulosa o sus derivados como el acetato de celulosa o los éteres de celulosa, el políácido láctico, el políácido glicólico y los polihidroxialcanoato.

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

Tratándose de poliolefinas reticuladas, esta fase puede provenir de la reacción (i) de dos poliolefinas que tiene dos grupos reactivos entre ellos, (ii) poliolefinas acopladas con una molécula diamino monomérica, oligomérica o polimérica o (iii) de una (o varias) poliolefina insaturada portadora de insaturación y susceptible de formar redes por ejemplo mediante peróxido.

Entre las rutas de reacción (i), (ii) y (iii) citadas, es la reacción de dos poliolefinas (i) que es privilegiada, la fase reticulada correspondiente que proviene 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,

- 5 - eventualmente de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o de un ácido alfa-omega-aminocarboxílico.

Producto A

A título de ejemplo del producto (A), se pueden citar estos contenidos del etileno y un epóxido insaturado.

- 10 Según una primera forma de la invención, (A) ya sea una poliolefina injertada por un epóxido insaturado, ya sea un copolímero del etileno y de un epóxido insaturado.

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

- 15 - polietilenos tales como el LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, polipropileno, copolímeros etileno/propileno, EPR (etileno/propileno Rubber) o incluso los PE metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis monosita).
- copolímeros bloque estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), copolímeros bloque estireno/butadieno/estireno (SBS), copolímeros bloque estireno/isopreno/estireno (SIS), copolímeros bloque estireno/etileno-propileno/estireno, etileno/propileno/dieno (EPDM);
- copolímeros de etileno con al menos un producto escogido entre las sales
- 20 - y los ésteres de ácido carboxílico insaturados, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

Ventajosamente, la poliolefina se escoge entre la LLDPE, la VLDPE, propileno, copolímeros etileno/acetato de vinilo o los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo. La densidad puede estar ventajosamente comprendida 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).

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

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

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

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

Los ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo utilizables son particularmente metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de epóxidos insaturados utilizables son particularmente:

- 35 - ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como el alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y
- ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, ciclohexen-4,5-diglicidil carboxilato, ciclohexen-4-glicidil carboxilato, 5-norbornen-2-metil-2-glicidil carboxilato y endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidil dicarboxilato.

- 40 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 del producto (B), se pueden citar estos que contienen el etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 45 (B) ya sea un copolímero de etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, ya sea una poliolefina injertada por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La poliolefina puede ser escogida entre las poliolefinas citadas más arriba y antes de ser injertada por un epóxido insaturado.

- 50 Los ejemplos de anhídridos de ácido carboxílico insaturado utilizables como constituyentes de (B) son particularmente anhídrido málico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico.

A título de ejemplo, 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.

5 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.

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

El (met) acrilato de alquilo puede ser escogido 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).

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

A título de ejemplo de ácidos alifáticos, se pueden citar ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido octadecanodicarboxílico, ácido dodecensuccínico y el ácido butanotetracarboxílico.

15 A título de ejemplo de ácidos alicíclicos, se pueden citar ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanotetracarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido hexano tricarboxílico, ácido metilciclopentano dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilenetetrahidroftálico y ácido metilendometilen-tetrahidroftálico.

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

A título de ejemplo de anhídridos, se pueden citar anhídridos parciales o totales de ácidos precedentes.

Se utiliza ventajosamente el ácido adípico.

25 No se saldrá del marco de la invención, si una parte del copolímero (B) es reemplazado por un copolímero etileno-ácido acrílico o un copolímero etileno-anhídrido maleico, anhídrido maleico que haya sido total o parcialmente hidrolizado. Estos copolímeros pueden también comprender un (met)acrilato de alquilo. Esta parte puede representar hasta un 30% de (B).

Producto C

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

Se pueden aún citar copolímeros de etileno, (met) acrilato de alquilo y ácido 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 un 10% en peso y preferiblemente 0,5 a 5%. La cantidad de (met) acrilato es de 5 a 40% en peso.

35 (C) puede también ser escogido entre los ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos, tales 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 preferiblemente ácido aminoundecanoico.

La proporción de (A) y (B) necesaria para formar la fase reticulada se determina según las reglas habituales del experto por el número de funciones reactivas en (A) y en (B).

40 Por ejemplo, en las fases reticuladas que contienen (C) escogidas 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 epóxido sean cercanas a 1.

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

45 Tratándose de (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, es decir (C) siendo escogido, por ejemplo entre los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo/ácido acrílico, la cantidad de (C) y (B) puede ser escogida de tal manera 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 como (C) representa 20 a 80% en peso de (B) y preferiblemente 20 a 50%.

No se saldrá del marco de la invención, si se agrega un catalizador.

50 Estos catalizadores son generalmente utilizados para las reacciones entre los epóxidos y los anhídridos.

Entre los compuestos capaces de acelerar la reacción entre la función epoxi presente en (A) es la función anhídrido o ácida presente en (B), se pueden citar particularmente:

- las aminas terciarias, tales como dimetillaurilamina, dimetilestearilamina, N-butilmorfolina, N,Ndimetil ciclohexilamina, bencildimetilamina, piridina, dimetil amino-4-piridina, metil-1-imidazol, tetrametiletil hidrazina, N,N-dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias que tienen de 16 a 18 carbonos y conocidas bajo el nombre de dimetilsulfamida;

- 5 - 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano (DABCO) ;
 - fosfinas terciarias tales como la trifenilfosfina;
 - alquilditiocarbamatos de zinc.

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

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

15 Tratándose de poliolefinas no reticuladas, se pueden citar las poliolefinas descritas en los párrafos precedentes y destinadas a ser injertadas por grupos reactivos. Se puede aún citar los productos (A) o (B) o (C) del párrafo precedente, pero utilizados solos mas no reticulados. A título de ejemplo, se pueden citar los elastómeros EPR, EPDM estos elastómeros pueden ser injertados para facilitar su compatibilización con la copoliámida. Se puede aún
 15 citar los elastómeros acrílicos, por ejemplo aquellos del tipo NBR, HNBR, X-NBR.

La composición según la invención puede igualmente comprender además al menos un aditivo, como precedentemente mencionada en el marco del procedimiento de preparación de la copoliámida.

20 Por supuesto, el experto en la técnica escogerá la o los agentes de terminación de cadena en función de la naturaleza química de o de los aditivos con el fin de evitar o controlar potenciales reacciones entre el o los aditivos y el o los agentes de terminación de cadena.

La copoliámida según la invención o aun la composición según la invención puede ser utilizada para constituir un polvo o bien gránulos. La copoliámida según la invención o aún la composición según la invención puede igualmente ser utilizada para constituir una estructura para utilizaciones o transformaciones ulteriores.

25 Esta estructura puede ser monocapa cuando no está formada más que de copoliámida o de la composición según la invención.

Esta estructura puede igualmente ser una estructura multicapa, cuando comprende al menos dos capas y que al menos una de las diferentes capas que forman la estructura esté formada de la copoliámida o de la composición según la invención.

30 El polvo, los gránulos o bien la estructura que sea monocapa o multicapa pueden presentarse bajo la forma de fibra (por ejemplo para formar un tejido o un no tejido), una película, un tubo, filamentos, un objeto moldeado, un objeto tridimensional obtenido por tecnología de aglomeración de polvo por fusión o sinterizado provocado por una radiación, de un cuerpo hueco o de una pieza inyectada.

Por ejemplo, las películas y hojas pueden ser utilizadas en campos también variados como los de la electrónica o la decoración.

35 La copoliámida según la invención o la composición según la invención puede ser ventajosamente considerada para la realización de todo o parte de elementos de bienes de equipamiento eléctricos o electrónicos, tales como solenoides, encapsulados, bombas, teléfono, ordenador, sistemas multimedia, equipos automóbiles tales como tubos, conectores de tubos, bombas, piezas inyectadas bajo el capó de un motor, material quirúrgico, embalaje o incluso artículos de deporte u ocio, tales como equipamiento de bicicletas (sillín, pedales).

40 Más particularmente, estos elementos de equipamiento para automóbiles, cuando se presentan bajo la forma de tubos y/o de conectores, pueden en particular ser utilizados en dispositivos de admisión de aire, enfriamiento (por ejemplo por aire, líquido de enfriamiento,...), transporte o transferencia de carburantes o de fluidos (tales como aceite, agua,...). Tales elementos pueden evidentemente hacerse antiestáticos o conductores, por adición previa de cantidades adaptadas de cargas conductoras (tales como negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de
 45 carbono,...) en la copoliámida o la composición según la invención.

La copoliámida según la invención o la composición según la invención puede igualmente ser considerada para la realización de todo o parte de elementos de equipamiento (particularmente tubos, tuberías, conectores, bombas...) transporte o transferencia de gas, petróleo y sus compuestos, en particular destinados a una utilización en el campo de las plataformas no costeras.

50 A título de ejemplo, cuando la copoliámida según la invención o la composición según la invención se encuentra en forma de polvo, esta última puede ser utilizada en revestimientos, y particularmente los revestimientos de resistencia térmica mejorada destinados a recubrir piezas metálicas utilizadas en el transporte de fluidos (agua, productos químicos, petróleo y gas...), utilizados en el campo de la automoción, por ejemplo bajo capó de motor o utilizados en el campo industrial, particularmente en las piezas de motor. Los polvos según la invención pueden igualmente ser
 55 utilizados tanto como aditivos y/o cargas con contenido térmico mejorado en pinturas que necesitan una temperatura de cocción elevada, es decir superior a 180°C. Estos polvos pueden ser utilizados en las composiciones

anticorrosión, en las composiciones antiabrasión y/o en las pinturas. Los polvos según la invención, pueden aún ser utilizados en la tecnología de aglomeración de polvo por fusión o sinterización provocado por una radiación, tal como por ejemplo un haz de láser ("láser sinterizado") o un haz infrarrojo ("IR sinterizado"), para fabricar objetos. Los dichos polvos pueden además ser utilizados como aditivos para papel, o bien en los geles de electroforesis, o tanto como espaciadores en los materiales compuestos multicapas, particularmente entre las capas de materiales multicapas. Sus utilizaciones en la industria de embalaje, juegos, textil, automóvil, electrónico, cosméticos, farmacia y perfumería, son consideradas.

A título de ejemplo, los gránulos que comprenden la copoliámida según la invención o la composición según la invención se utilizan para la fabricación, particularmente por extrusión, de filamentos, tubos, películas y/o objetos moldeados.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán con la lectura de los ejemplos siguientes dados a título meramente limitativo.

Ejemplos:

1/Ejemplos de síntesis

Se introducen en un reactor autoclave de 1 litro decanodiamina - 111.82 g (0,65 mol), ácido tereftálico - 104.57 g (0,63 mol), ácido amino-11-undecanoico - 87.00 g (0,43 mol), ácido esteárico - 6,00g (0,021mol), el hipofosfito de sodio a 60% en agua -0.40 g (0,0022 mol) y agua - 30 g. Después de la eliminación del oxígeno gaseoso por tratamiento inerte con nitrógeno, el reactor se lleva a una temperatura de 220°C para el material, bajo una presión de 20 bars. La temperatura se aumenta progresivamente en 1 hora hasta 260°C manteniendo esta presión constante. La presión es a continuación llevada progresivamente por disminución a presión atmosférica en 1 hora, mientras que la temperatura del material es aumentada a 280°C. La polimerización se prosigue a esta temperatura durante 30 minutos. La poliamida es extraída del reactor, enfriada en agua y granulada. Se obtienen aproximadamente 270g de poliamida.

Se obtiene una poliamida 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.

Los contenidos en extremo de cadena en COOH son de 7 µeq/g.

Los contenidos en extremo de cadena en NH₂ son de 76 µeq/g.

Los contenidos en extremo de cadena en CH₃ son de 85 µeq/g.

Otros ejemplos de poliamidas figuran en la tabla más abajo. Se preparan según el procedimiento descrito más abajo.

- La relación molar amida aromática terciaria/amida aromática secundaria, denominada RMN amida T/S en la tabla, se obtiene por RMN.

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

Instrumental: Waters Alliance 2695 instrument

Solvente hexafluoroisopropanol estabilizado con 0,05 M trifluoroacetato de potasio (KTFA).

Flujo: 1ml/minuto

Temperatura de las colonias: 40°C

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

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

Volumen de inyección: 100 µl.

El instrumento está equipado de un detector refractométrico Waters 2414.

Detección refractométrica a 40°C

Detección UV a 228 nm

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

El índice de polimolecularidad se determina como siendo igual a la relación entre masa molecular en peso y en número Mw/Mn.

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

- El contenido final de la cadena se mide por RMN (Resonancia Magnética Nuclear). La muestra se coloca a temperatura ambiente en diclorometano-d₂ con adición de anhídrido trifluoroacético durante 16 horas, con el fin de solubilizar el polímero. La concentración es del orden de 20 mg/ml.

- 5 Un espectro de RMN en el protón se realiza a una frecuencia de 400 MHz en un Avance Bruker 400 (pulso 30°, tiempos de adquisición + tiempos de repetición = 10 segundos), a temperatura ambiente (estabilizado a 27°C). Los contenidos en final de cadena se calculan directamente a partir de bandas correspondientes leídas en el espectro.

	10.T en mol	11 en mol	En exceso (% masa)	En exceso OA 10 (% masa)	Ac esteárico (% masa)	Ip	CH ₃ (μeq/g)	NH ₂ (μeq/g)	CO ₂ H (μeq/g)	Vise. Inh.
A Invención	1	0,7	-	1,05	2,50	2,88	105	37	44	1,17
B Comparativo	1	0,7	0,6	-	0,50	2,88	22	11	118	1,16
C Comparativo	1	0,7	-	1,2	-	2,94	-	135	26	1,23
D Comparativo	1	0,7	-	-	-	2,76	-	49	93	1,22

En particular, el ensayo B (comparativo) corresponde con el Ejemplo 1 descrito en el documento EP 1 505 099 A1.

- 10 El ensayo D ha debido ser detenido antes de haber alcanzado la presión atmosférica. El producto que sale del reactor está lleno de burbujas y no puede ser granulado correctamente. Esto es debido a la reactividad demasiado grande de la poliamida en ausencia de una limitación de cadena suficiente.

- 15 Los otros ensayos han sido polimerizados correctamente y se han obtenido granulados que no presentan burbujas. Para hacer esto, se ha impuesto el control de los extremos de cadena ácido, amina y/o no reactiva. Es evidente a partir de la tabla precedente que la cantidad de los extremos de cadena no reactivos es ventajosamente superior a la cantidad de los extremos de cadena reactivas ácido y amina.

2/Formulación de poliamidas: Estudio del impacto de terminaciones de cadenas monofuncionales.

2.1 Estudio en el curso de la formulación

- 20 Las poliamidas definidas en la tabla anterior se han mezclado en un co-mezclador BUSS con aproximadamente 30% de fibra de vidrio cs ft 692 de Asahi y 1,4% de un aditivo antioxidante yodo 201 de Ciba. Las barras de estas formulaciones se inyectaron siguiendo la norma ISO 179.

Mezclando en el mezclador de tipo BUSS con 30% de fibra de vidrio, la copoliamida C (comparativo) es muy difícil de formular (20 bars de presión en cabeza con cajas de anillos) luego para inyectar.

La copoliamida A según la invención es mucho más fluida (10 bars en presión en cabeza) se moldea perfectamente bien a 280°C.

Poliamida	A Invención	B Comparativo (fuerte contenido en ácido)	C Comparativo (fuerte contenido en amina)
Visc. Inh. Después de formulación	1,15	1,06	1,27
Δ viscosidad	-0,02	-0,1	+0,04
Ip	3,13	3,2	3,43

- 25 Estos resultados permiten poner en evidencia los siguientes puntos:

- una poliamida que comprende un contenido en extremo de cadena amina muy importante, tal como la poliamida C ve su viscosidad aumentar de forma neta durante la formulación, igualmente ve aumentar su índice de polimolecularidad de manera importante.
- 30 - una poliamida que comprende un contenido en el extremo de cadena ácido muy importante, tal como las poliamidas B ve bajar su viscosidad fuertemente durante la formulación.

Estos resultados muestran que las características de la poliamida A según la invención permiten conducir a un material estable en viscosidad y en masa molecular en el transcurso de su formulación.

2.2 Estudio de los materiales

Una parte de estas barras se conserva para el experimento 1, y la otra parte se conserva para el experimento 2.

5 Experimento 1: Choque inicial

Las barras se acondicionan a -40°C durante al menos 2 horas. Son probadas a continuación en choque pendular Charpy ISO 179-1eU con un péndulo de 7.5 Joules. Se mide la energía absorbida por las barras, expresada en kJ/m².

10 Experimento 2: Choque después del envejecimiento

Las barras se colocan en autoclaves de 1,5 litros (a razón de 16 barras por autoclave) que contienen 1,4 litros de combustible E85 (constituido de 85% de etanol Rectapur y 15% de fluido L, un combustible de tipo sin plomo 95). Estos autoclaves se colocan en estufas ventiladas a 140°C durante 168 horas. Después del enfriamiento, estas barras se acondicionan inmediatamente a -40°C durante al menos 2 horas.

15 Las barras no dimensionadas se prueban a continuación en choque pendular Charpy ISO 179-1eU con un péndulo de 7.5 Joules, de manera idéntica al experimento 1. Se mide la energía absorbida por las barras, expresada en kJ/m².

Los resultados se describen en la siguiente tabla:

Poliamida	A Invención	B	C
Ip	3,13	3,2	3,43
Exp 1	52,9	80,4	71,7
Exp 2	96,1	69,8	127,6
Ip después de 166h	3,28	-	5,42

La tabla anterior permite conducir a las siguientes conclusiones:

- 20 - En lo concerniente a la poliamida B que presenta un exceso de extremos de cadena ácido, el contenido al choque después del envejecimiento químico (experimento 2) es malo (disminución del valor).
- En lo concerniente a la poliamida C que presenta un exceso de extremos de cadena amina, el contenido al choque después del envejecimiento químico (experimento 2) es bueno, pero el índice de polimolecularidad de la poliamida ha aumentado en el transcurso del envejecimiento. Así, este producto evoluciona sensiblemente en el tiempo ramificándose.
- 25 - Un equilibrio de extremos de cadenas NH₂ y COOH muestra una estabilidad en el tiempo de las propiedades de resistencia al choque y del índice de polimolecularidad.

REIVINDICACIONES

1. Copoliamida que comprende al menos dos estructuras distintas que corresponden a la formulación general siguiente:

A/X.T

- 5 A se escoge entre una estructura obtenida a partir de un aminoácido, una estructura obtenida a partir de una lactama y una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), a representando el número de átomos de carbono de la diamina y b representando el número de átomos de carbono del diácido, estando a y b cada uno comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18;
- 10 cuando A designa una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), entonces el diácido en Cb es un diácido alifático, lineal o ramificado, o un diácido cicloalifático;
- X.T designa una estructura obtenida a partir de la policondensación de una diamina alifática lineal en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendido entre 10 y 36, ventajosamente entre 10 y 18,
- caracterizado porque la dicha copoliamida presenta:
- 15 - un contenido en extremos de cadena amina superior o igual a 20 $\mu\text{eq/g}$,
 - un contenido en extremos de cadena ácida comprendido entre 15 y 100 $\mu\text{eq/g}$, y
 - un contenido en extremos de cadena no reactivos superior o igual a 20 $\mu\text{eq/g}$,
 el contenido en extremo de cadena de cada uno de las funciones amina, ácido y siendo medida la función no reactiva por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).
- 20 2. Copoliamida según la reivindicación 1, caracterizado porque X.T designa una estructura obtenida a partir de la policondensación de una amina alifática lineal en Cx escogida entre decanodiamina (x=10), undecanodiamina (x=11), dodecanodiamina (x=12), tridecanodiamina (x=13), tetradecanodiamina (x=14), hexadecanodiamina (x=16), octadecanodiamina (x=18), octadecenediamina (x=18), eicosanodiamina (x=20), docosanodiamina (x=22) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos y del ácido tereftálico.
- 25 3. Copoliamida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el contenido en los extremos de cadena amina está comprendido entre 25 y 100 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 30 y 58 $\mu\text{eq/g}$.
4. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el contenido en los extremos de cadena ácido está comprendido entre 15 y 80 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 15 y 50 $\mu\text{eq/g}$.
- 30 5. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada porque el contenido en los extremos de cadena no reactivo es superior o igual a 30 $\mu\text{eq/g}$, y preferiblemente comprendido entre 35 y 200 $\mu\text{eq/g}$.
6. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque comprende al menos una tercera estructura y corresponde a la formulación general siguiente:

A/X.T/Z

- 35 en la cual
- las estructuras A y X.T son tales como se definen en la reivindicación 1,
- siendo Z escogida entre una estructura obtenida a partir de un aminoácido, una estructura obtenida a partir de una lactama y una estructura que corresponde a la fórmula (diamina en Cd).(diácido en Ce), con d que representa el número de átomos de carbono de la diamina y e que representa el número de átomos de carbono del diácido, estando d y e cada uno comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18.
- 40 7. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la estructura X designa una estructura obtenida a partir de la 1,10-decanodiamina.
8. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la estructura A designa una estructura obtenida a partir de un monómero escogido entre el ácido 10-aminoundecanoico (denominado 11), ácido amino 11-undecanoico (denominado 11), ácido amino-12-dodecanoico (denominado 12) y lauril-lactama (denominado L 12).
- 45 9. Copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque es de fórmula, 11/10.T, 12/10.T, 11/10.T/12, 11/10.T/6 et 12/10.T/6, 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6, 12/10.T/10.I, et 12/10.T/10.6.
10. Procedimiento de preparación de la copoliamida tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende una etapa de policondensación de los comonómeros: monómeros que conducen a las estructuras A y X tales como se define en la reivindicación 1, ácido tereftálico, y eventualmente monómero que
- 50

conduce a la estructura Z tal como se define en la reivindicación 6, y de al menos un agente de terminación de cadena.

11. Composición que comprende al menos una copoliamida tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

5 12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque comprende una poliolefina reticulada escogida entre los polímeros obtenidos por reacción

- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado,

- de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado,

10 - eventualmente de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o de un ácido alfa-omega-aminocarboxílico.

13. Composición según la reivindicación 11 o 12, caracterizada porque comprende al menos un aditivo escogido entre las cargas, fibras de vidrio, colorantes, estabilizantes, particularmente UV, plastificantes, modificantes de choques, agentes surfactantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, antioxidantes, ceras naturales, poliolefinas, y sus mezclas.

15 14. Utilización de una copoliamida tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición tal como se define en la reivindicación 11 a 13 para constituir un polvo, gránulos, una estructura monocapa o al menos una capa de una estructura multicapa.

20 15. Utilización según la reivindicación 14, caracterizada porque, la estructura monocapa o bien la estructura multicapa se presenta bajo la forma de fibras, una película, un tubo, filamentos, un objeto moldeado, un cuerpo hueco o una pieza inyectada.

25 16. Utilización según la reivindicación 14, caracterizada porque cuando la dicha copoliamida o la dicha composición se encuentran bajo la forma de polvo, se utilizan entonces tanto como aditivo y/o carga en las pinturas; en los revestimientos, en las composiciones anticorrosión, en las composiciones antiabrasión; en las tecnologías de aglomeración de polvo por fusión o sinterizado provocado por una radiación para fabricar objetos; para el papel, en los geles de electroforesis; en los materiales compuestos multicapas; en la industria del embalaje; juegos; textil; automóvil; electrónica; cosméticos; farmacia y perfumería.

30 17. Utilización según la reivindicación 16, caracterizada porque cuando la dicha copoliamida o la dicha composición se encuentra bajo la forma de polvo, se utiliza entonces tanto como aditivo en los revestimientos de resistencia térmica mejorada para piezas metálicas utilizadas en el transporte de fluidos, en el campo del automóvil, bajo capó de motor, en el campo industrial y/o en las piezas de motor.

18. Utilización de la copoliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 para la realización de todo o parte de elementos de bienes de equipos eléctricos, electrónicos, automóviles o de transporte, o transferencia de gas, petróleo y sus compuestos, en particular destinados a una utilización en el campo de las plataformas no costeras.

35 19. Utilización según la reivindicación 18, caracterizada porque cuando estos elementos de equipos automóviles se encuentran bajo forma de tubos y/o de conectores, se utilizan en dispositivos de admisión de aire, enfriamiento, transporte o transferencia de carburantes o de fluidos tales como agua o aceite.