

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 296**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
C08G 81/00	(2006.01)
C08G 69/04	(2006.01)
C08G 69/40	(2006.01)
D01F 6/60	(2006.01)
D01F 6/82	(2006.01)
D01F 6/90	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2002 PCT/FR2002/02228**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2003 WO03002668**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2002 E 02758522 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 1406971**

54 Título: **Polímero termoplástico, su aplicación en composiciones de poliamidas con hidrofilia y antiestaticidad mejoradas**

30 Prioridad:

28.06.2001 FR 0108522

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

04.12.2017

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LAGRANGE, JEAN-PAUL;
PAULO, CHRISTOPHE;
SASSI, JEAN-FRANÇOIS;
TOURAUD, FRANCK y
VIDIL, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 645 296 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

Polímero termoplástico, su aplicación en composiciones de poliamidas con hidrofilia y antiestaticidad mejoradas

5 La presente invención se refiere a un polímero termoplástico que comprende al menos un bloque de poli(óxido de alquileno) y a su aplicación en composiciones de poliamidas con hidrofilia y/o antiestaticidad mejoradas.

10 En los campos de la formulación de materiales sintéticos, se busca frecuentemente modificar las propiedades de hidrofilia y/o de antiestaticidad, a fin de conferir una mejor trabajabilidad de dicho material, una mayor comodidad de utilización del producto final, o una adaptación al medio exterior.

En el campo de los hilos textiles, se busca por ejemplo mejorar la hidrofilia de la poliamida, a fin de acercar sus propiedades a las del algodón y proporcionar una mayor comodidad al usuario.

15 En el campo de los hilos, fibras y filamentos, la antiestaticidad puede ser necesaria por razones de comodidad de utilización. Permite, entre otros, limitar la acumulación de cargas eléctricas. Uno de los efectos es, por ejemplo, limitar la acumulación de polvo sobre las superficies flocadas. Además, la utilización de una fibra intrínsecamente antiestática puede permitir evitar el uso, entre las fibras utilizadas para realizar la superficie flocada, de una fibra altamente conductora, que presenta generalmente una fuerte coloración.

20 Para mejorar la hidrofilia o la antiestaticidad de la poliamida o de composiciones a base de poliamida, se conoce la utilización de compuestos con unidades de poliéter o modificar la poliamida por inserción en la estructura de unidades de poliéter. Numerosos documentos describen diferentes modos de introducción de estas unidades en la poliamida, en particular por modificación de la poliamida, por ejemplo en forma de mezclas de polímeros o de copolímeros, o en asociación con la poliamida, por ejemplo en forma de fibras bi-componentes.

25 El documento "hydrophilic nylon for improved apparel comfort", Textile Research Journal, junio de 1985, páginas 325-333, describe la fabricación y las propiedades de un copolímero obtenido por policondensación de caprolactama y de poli(óxidos de etileno) con terminaciones aminas. Se trata aquí de una modificación de estructura de la poliamida. El copolímero se hila en fundido para la fabricación de hilos. Los hilos presentan una hidrofilia mejorada con respecto a una poliamida clásica. Este método necesita no obstante la fabricación de copolímeros especiales, e implica por lo tanto una adaptación de los procedimientos de polimerización.

30 Por otra parte, se conoce la introducción de los compuestos con unidades de poliéter, en las aplicaciones textiles en particular, en forma, por ejemplo, de ensimaje o de apresto aplicado sobre el hilo, fibra, filamento o tejido. Al ser las unidades de poliéter particularmente solubles en agua, el efecto del tratamiento desaparece después de algunos lavados.

35 Se puede preferir la modificación de las propiedades de la poliamida por adición de un agente en fase fundida. En el ámbito de la fabricación de artículos hilados, el agente puede, por ejemplo, añadirse al fundido antes del hilado.

40 Para este fin, se conoce introducir polietilenglicol en la poliamida. Sin embargo, este compuesto, soluble en agua, se extrae generalmente de las composiciones en contacto con agua. Su efecto no perdura después de algunos lavados.

45 Se conoce también introducir unos copolímeros aleatorios de poliéster y de polietilenglicol en la poliamida, pero estos copolímeros se disuelven parcialmente en el agua de lavado.

50 Se conoce finalmente unas composiciones obtenidas por adición a la poliamida de copolímeros aleatorios obtenidos a partir de caprolactama y de poli(óxidos de etileno) con terminaciones aminas. Estas composiciones presentan una pérdida de propiedades después del lavado todavía relativamente importante.

55 El documento US4331786 describe también un copolímero bloque lineal de poliéter esteramida de fórmula [CO-A-CO-O-B-O]_n, según la cual A es una poliamida, B es un poli(oxialquileno). Este material se utiliza como aditivo antiestático.

60 El documento US4727133 describe un poliéter esteramida bloque termoplástico obtenido a partir de una poliamida que tiene unos grupos terminales carboxílicos, de un dihidroxipoliéter y de un diol. Este poliéter esteramida se utiliza como polímero estable a la hidrólisis.

65 La presente invención tiene como objeto proponer un nuevo polímero termoplástico que comprende al menos un bloque de poli(óxido de alquileno), que se puede introducir en particular como aditivo en la poliamida en fase fundida antes del hilado, y que no presenta los inconvenientes mencionados anteriormente. Las composiciones a base de poliamida correspondientes presentan en particular, más allá de las propiedades hidrófilas duraderas, una buena resistencia al tinte y un mantenimiento de las propiedades mecánicas.

Con este objetivo, la invención tiene como primer objeto un polímero termoplástico que comprende un bloque de polímero termoplástico y al menos un bloque de poli(óxido de alquileno), caracterizado por que:

a) el bloque de polímero termoplástico comprende:

5 ♦ una cadena macromolecular en estrella o en H que comprende al menos un núcleo multifuncional y al menos una ramificación o un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo, comprendiendo el núcleo al menos tres funciones reactivas idénticas, y/o

10 ♦ una cadena macromolecular lineal que comprende un núcleo difuncional y al menos un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo,

b) el o los bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos a al menos una parte de los extremos libres del bloque de polímero termoplástico de la siguiente manera:

15 ♦ al menos un extremo libre de la cadena macromolecular en estrella o en H, elegido entre los extremos de ramificación o segmento de polímero termoplástico y los extremos del núcleo multifuncional, está unido a un bloque de poli(óxido de alquileno), y/o

20 ♦ al menos un extremo libre de la cadena macromolecular lineal, elegida entre los extremos de segmento de polímero termoplástico y los extremos del núcleo difuncional, está unido a un bloque de poli(óxido de alquileno); estando los dos extremos libres de la cadena macromolecular lineal unidos a unos bloques de poli(óxido de alquileno) cuando el bloque de polímero termoplástico comprende unas cadenas macromoleculares únicamente de tipo lineal; y cuando el bloque de polímero termoplástico comprende unas cadenas macromoleculares únicamente de tipo lineal, entonces el polímero termoplástico, del cual los dos extremos libres de la cadena macromolecular lineal están unidos a unos bloques de poli(óxido de alquileno), se obtiene cuando se hacen reaccionar:

- por un lado unos bloques de poli(óxido de alquileno) que poseen una sola función terminal reactiva B,

30 - por otro lado:

- unas cadenas macromoleculares de polímero termoplástico que posee al menos unas funciones terminales reactivas A, y/o

35 - unos compuestos de al menos dos tipos:

⇒ unos compuestos difuncionales que comprenden unas funciones reactivas A,

40 ⇒ unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B y/o un polímero termoplástico que comprende unas funciones reactivas A y B.

Las funciones A y B pueden reaccionar entre sí para fijar los bloques de poli(óxido de alquileno) en las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico y/o los monómeros y/o el polímero termoplástico; calentando a una temperatura suficiente para realizar la reacción entre estas diferentes funciones.

45 La invención tiene como segundo objeto un procedimiento de preparación del polímero anterior, caracterizado por que se hacen reaccionar:

50 ♦ por un lado unos bloques de poli(óxido de alquileno) que poseen unas funciones terminales reactivas B,

55 ♦ por otro lado;

- unas cadenas macromoleculares de polímero termoplástico que poseen al menos unas funciones terminales reactivas A, y/o

- unos monómeros de al menos dos tipos:

60 ⇒ unos compuestos multifuncionales que comprenden unas funciones reactivas A,

65 ⇒ unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B

pudiendo las funciones A y B reaccionar entre sí para fijar los bloques de poli(óxido de alquileno) sobre las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico y/o los monómeros;

y se calienta a una temperatura suficiente para realizar la reacción entre estas diferentes funciones.

La invención se refiere también, y es el tercer objeto de la invención, a composiciones de polímeros termoplásticos que comprenden al menos:

- 5 ♦ un polímero termoplástico hidrófilo como se ha descrito anteriormente,
- ♦ un segundo polímero termoplástico, tal como PA6 o PA 66 por ejemplo.

Por núcleo multifuncional, se entiende un núcleo que comprende al menos tres funciones reactivas.

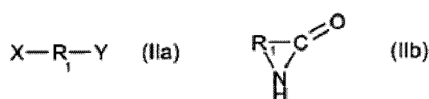
10 El bloque de polímero termoplástico, según una primera variante del primer objeto de la invención, puede comprender unas cadenas macromoleculares en estrella o en H. Unos polímeros o composiciones de polímeros que comprenden tales cadenas macromoleculares en estrella o en H se describen, por ejemplo, en las patentes FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, EP 0.632.703, EP 0.682.057 y EP 0.832.149.

15 Las cadenas macromoleculares en estrella o en H preferidas de la invención son unas cadenas con estructura poliamida. Se obtienen mediante la utilización de un compuesto multifuncional que presenta al menos tres funciones reactivas, siendo todas las funciones reactivas idénticas. Este compuesto se puede utilizar como comonomero en presencia de otros monómeros en un procedimiento de polimerización. Se puede también mezclar con un polímero en fundido durante una operación de extrusión.

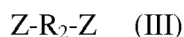
20 Las cadenas macromoleculares en estrellas o en H comprenden un núcleo y al menos una ramificación de polímero termoplástico, preferentemente con estructura poliamida. Generalmente, las cadenas macromoleculares en estrella o en H comprenden un núcleo y al menos tres ramificaciones de polímero termoplástico, preferentemente poliamida. Las ramificaciones están unidas al núcleo por un enlace covalente, por medio de un grupo amida o de un grupo de otra naturaleza, como un grupo éster, por ejemplo. El núcleo es un compuesto químico orgánico u organometálico, preferentemente un compuesto hidrocarbonado que comprende eventualmente unos heteroátomos y al que están unidas las ramificaciones. Las ramificaciones son preferentemente unas cadenas de poliamida. Pueden presentar unas ramificaciones entre ramificaciones lineales; es el caso en particular para las estructuras en H. Las cadenas que constituyen las ramificaciones son preferentemente unas ramificaciones de poliamida del tipo de las obtenidas por polimerización de los lactamos o aminoácidos, por ejemplo de tipo poliamida 6.

25 Según un modo de realización particular del primer objeto de la invención, la cadena macromolecular en estrella del bloque termoplástico es una poliamida en estrella obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

- 35 a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,
- 40 b) unos monómeros de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) siguientes:



- 45 c) llegado el caso, unos monómeros de fórmula general (III) siguiente:



en las que:

50 * Z representa una función idéntica a la de las funciones reactivas del compuesto multifuncional

* R₁, R₂ representan unos radicales hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, sustituidos o no, idénticos o diferentes, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono, y que pueden comprender unos heteroátomos,

55 * Y es una función amina primaria cuando X representa una función ácido carboxílico, o

* Y es una función ácido carboxílico cuando X representa una función amina primaria.

60 Por ácido carboxílico, se entienden los ácidos carboxílicos y sus derivados, tales como los anhídridos de ácido, los cloruros de ácido, los ésteres, etc. Por amina, se entiende las aminas y sus derivados.

Unos procedimientos de obtención de estas poliamidas en estrella se describen en las patentes FR 2.743.077 y FR 2.779.730. Estos procedimientos conducen a la formación de cadenas macromoleculares en estrella, en mezcla con eventualmente unas cadenas macromoleculares lineales.

5 En el caso en el que se utiliza un comonómero c), la reacción de polimerización (policondensación) se efectúa ventajosamente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.

Según un modo de realización particular del primer objeto de la invención, la cadena macromolecular en H del bloque de polímero termoplástico es una poliamida en H obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,

15 b) unas lactamas y/o aminoácidos,

c) un compuesto difuncional seleccionado entre los ácidos dicarboxílicos o las diaminas,

20 d) un compuesto monofuncional cuya función es o bien una función amina o bien una función ácido carboxílico,

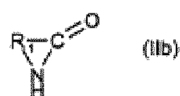
siendo las funciones de c) y d) amina cuando las funciones de a) son ácido, siendo las funciones de c) y d) ácido cuando las funciones de a) son amina, siendo la relación en equivalentes entre los grupos funcionales de a) y la suma de los grupos funcionales de c) y d) comprendida entre 1,5 y 0,66, siendo la relación en equivalentes entre los grupos funcionales de c) y los grupos funcionales de d) comprendida entre 0,17 y 1,5.

25 Tales poliamidas en H y su procedimiento de obtención se describen en la patente US 5959069.

Según otro modo de realización particular del primer objeto de la invención, el bloque de polímero termoplástico se obtiene por mezcla en fundido, por ejemplo con la ayuda de un dispositivo de extrusión, de una poliamida del tipo de las obtenidas por polimerización de los lactamas y/o de los aminoácidos, y de un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina o ácido carboxílico. La poliamida es, por ejemplo, la poliamida 6.

35 Tales procedimientos de obtención se describen en las patentes EP 0.682.070 y EP 0.672.703.

Los compuestos multifuncionales, monómeros que originan las cadenas macromoleculares en estrella o en H del primer objeto de la invención, se pueden seleccionar entre los compuestos que presentan una estructura arborescente o dendrítica. También se pueden seleccionar e entre los compuestos representados por la fórmula (IV):



40 en la que:

* R₁ es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, lineal o cíclico, aromático o alifático, y que puede comprender unos heteroátomos,

* A es un enlace covalente o un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

50 * Z representa un radical amina primario o un radical ácido carboxílico,

* m es un número entero comprendido entre 3 y 8.

Según una característica particular de la invención, el radical R₁ es o bien un radical cicloalifático tal como el radical tetravalente de ciclohexanonilo, o bien un radical 1,1,1-triil-propano, 1,2,3-triil-propano.

55 Como otros radicales R₁ que son convenientes para la invención, se pueden citar, a título de ejemplo, los radicales trivalentes de fenilo y ciclohexanilo sustituidos o no, los radicales tetravalentes de diaminopolimetileno con un número de grupos metileno comprendido ventajosamente entre 2 y 12 tales como el radical que proviene de EDTA

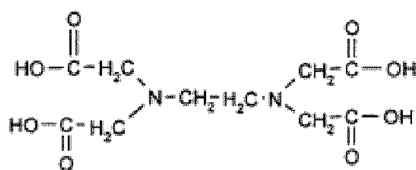
(ácido etilendiaminotetracético), los radicales octovalentes de ciclohexanonilo o ciclohexadinonilo, y los radicales que provienen de compuestos procedentes de la reacción de los polioles tales como glicol, pentaeritritol, sorbitol o manitol con el acrilonitrilo.

5 El radical A es, preferentemente, un radical metilénico o polimetilénico tal como los radicales etilo, propilo o butilo, o u radical polioxilalquilénico tal como el radical polioxietilénico.

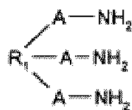
Según un modo de realización particular de la invención, el número m es superior o igual a 3 y ventajosamente igual a 3 o 4.

10 La función reactiva del compuesto multifuncional representada por el símbolo Z es una función capaz de formar una función amida.

15 A título de ejemplo de compuesto polifuncionales, se puede citar la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxietil)ciclohexanona, el diaminopropan-N,N,N',N' ácido tetraacético de fórmula siguiente:



20 o los compuestos que provienen de la reacción del trimetilolpropano o del glicerol con el óxido de propileno y aminación de los grupos hidroxilos terminales. Estos últimos compuestos son comercializados bajo el nombre comercial de JEFFAMINES T[®] por la compañía HUNTSMAN, y tienen como fórmula general:



25 en la que:

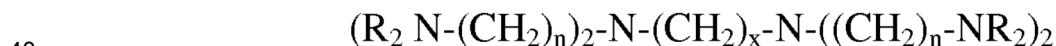
- R₁ representa un radical 1,1,1-triilpropano, o 1,2,3-triilpropano,

- A representa un radical polioxietilénico.

30 Unos ejemplos de compuestos multifuncionales que pueden convenir se citan en particular en la patente US 5346984, en la patente US 5959069, en la solicitud de patente WO 9635739, en la patente EP 672703.

35 Se citan más particularmente las nitrilotrialquilaminas, en particular la nitrilotrietilamina, las dialquilentriaminas, en particular la dietilentriamina, las trialquilentetraaminas y tetraalquilenpentaminas, siendo el alquileo preferentemente el etileno, la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

Se citan también los dendrímeros de fórmula



en la que

R es un átomo de hidrógeno o un grupo $-(CH_2)_n-NR^1_2$ en el que

45 R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo $-(CH_2)_n-NR^2_2$ en el que

R² es un átomo de hidrógeno o un grupo $-(CH_2)_n-NR^3_2$ en el que

50 R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo $-(CH_2)_n-NH_2$,

siendo n un número entero comprendido entre 2 y 6

siendo x un número entero comprendido entre 2 y 14.

55

n es preferentemente un número entero igual a 3 o 4, en particular 3, y x es preferentemente un número entero comprendido entre 2 y 6, límites incluidos, preferentemente comprendido entre 2 y 4, límites incluidos, en particular igual a 2. Cada radical R se puede seleccionar independientemente de los otros. El radical R es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo $-(CH_2)_n-NH_2$.

5 Se citan también los compuestos multifuncionales que presentan 3 a 10 grupos ácido carboxílico, preferentemente 3 o 4. Entre éstos, se prefieren los compuestos que presentan un anillo aromático y/o heterocíclico, por ejemplo unos radicales bencilo, naftilo, antracenoilo, bifenilo y trifenilo, o los heterociclos como las piridina, biperidina, pirrol, indol, furano, tiofeno, purina, quinoleína, fenantreno, porfirina, ftalocianina y naftalocianina. Se prefiere muy particularmente el ácido 3,5,3',5'-bifeniltetracarboxílico, los ácidos derivados de la ftalocianina y de la naftalocianina, el ácido 3,5,3',5'-bifeniltetracarboxílico, el ácido 1,3,5,7-naftalentetracarboxílico, el ácido 2,4,6-piridintricarboxílico, el ácido 3,5,3',5'-biperidiltetracarboxílico, el ácido 3,5,3',5'-benzofenonatetracarboxílico, el ácido 1,3,6,8-acridinotetracarboxílico, más particularmente aún el ácido trimésico y el ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico.

15 Se citan también los compuestos multifuncionales cuyo núcleo es un heterociclo que presenta un punto de simetría, como las 1,3,5-triazinas, 1,4-diazinas, la melamina, los compuestos derivados de la 2,3,5,6-tetraetilpiperazona, las 1,4-piperazinas, unos tetratiafulvalenos. Se cita más particularmente el ácido 2,4,6-triaminocaproico-1,3,5-triazina (TACT).

20 Según un modo preferido de realización del primer objeto de la invención, los compuestos multifuncionales se seleccionan entre la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

25 La mezcla de monómeros que originan las cadenas macromoleculares en estrella o en H de la invención puede comprender otros compuestos, tales como unos limitadores de cadenas, unos catalizadores, unos aditivos, tales como unos estabilizantes de luz, unos estabilizantes térmicos, unos matificantes.

30 El bloque de polímero termoplástico, según una segunda variante del primer objeto de la invención, comprende una cadena macromolecular lineal que comprende un núcleo difuncional y al menos un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo.

35 Estas cadenas macromoleculares lineales se obtienen mediante la utilización de un compuesto difuncional que presenta dos funciones reactivas idénticas. Este compuesto se puede utilizar como comonómero en presencia de otros monómeros en un procedimiento de polimerización. Se puede mezclar también a un polímero en fundido durante una operación de extrusión.

40 Las cadenas macromoleculares lineales comprenden un núcleo difuncional y al menos un segmento de polímero termoplástico, preferentemente poliamida. Generalmente las cadenas macromoleculares lineales comprenden un núcleo difuncional y dos segmentos de polímero termoplástico, preferentemente poliamida. Los segmentos están unidos al núcleo por un enlace covalente, por medio de un grupo amida o de un grupo de otra naturaleza. El núcleo difuncional es un compuesto químico orgánico u organometalico, preferentemente un compuesto hidrocarbonado que comprende eventualmente unos heteroátomos y al que están unidos los segmentos. Los segmentos son preferentemente unas cadenas de poliamida. Las cadenas que constituyen los segmentos son preferentemente unas cadenas de poliamida del tipo de las obtenidas por polimerización de lactamas o aminoácidos, por ejemplo de tipo poliamida 6.

50 Según un modo de realización particular del primer objeto de la invención, la cadena macromolecular lineal del bloque termoplástico es una poliamida lineal obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

a) un compuesto difuncional que comprende dos funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,

b) unos monómeros de fórmulas generales (Va) y/o (Vb) siguientes:



en las que:

60 ♦ R representa un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático o aromático, sustituido o no, que comprende de 2 a 36 átomos de carbono, y que puede comprender unos heteroátomos,

◆ Y es una función amina primaria cuando X es una función ácido carboxílico,

◆ Y es una función ácido carboxílico cuando X es una función amina primaria.

5 Los monómeros de fórmula (Va) o (Vb) corresponden a unas poliamidas del tipo de las obtenidas por polimerización a partir de lactamos y/o de aminoácidos. Se conocen los procedimientos de polimerización de tales compuestos: se cita, entre otros, la polimerización aniónica, la policondensación en fundido.

10 El compuesto difuncional, monómero que origina la cadena macromolecular lineal del primer objeto de la invención, se puede seleccionar entre los compuestos representados por la fórmula (VI):



en la que:

15 ◆ R₁ es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, lineal o cíclico, aromático o alifático, sustituido o no, y que puede comprender unos heteroátomos,

20 ◆ A y B son unos enlaces covalentes o unos radicales hidrocarbonados alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, siendo A y B idénticos o diferentes,

◆ Z es una función seleccionada entre la función amina y la función ácido carboxílico.

25 Los radicales R₁ y A son preferentemente unos radicales metilénicos o polimetilénicos tal como los radicales etilo, propilo o butilo, o un radical polioxialquilénico, tal como el radical polioxitilénico.

Se puede citar por ejemplo como compuesto difuncional que es conveniente para la invención el ácido adipico.

30 El compuesto difuncional se puede introducir, por ejemplo, en el medio de polimerización de la cadena macromolecular lineal de la invención, es decir en la mezcla de monómeros que origina la cadena macromolecular. Se puede también introducir en fundido, en un medio que comprende la cadena macromolecular lineal. Se puede utilizar en este último caso un dispositivo de extrusión que permite la mezcla en fundido del compuesto y de la cadena macromolecular lineal.

35 El radical R de las fórmulas (Va) y (Vb) se selecciona ventajosamente entre los radicales siguientes:

- el radical pentilo divalente no ramificado, la cadena macromolecular lineal del bloque de polímero termoplástico es entonces una poliamida 6,

40 - el radical decilo (10 átomos de carbono) divalente no ramificado, la cadena macromolecular lineal del bloque de polímero termoplástico es entonces una poliamida 11,

- el radical undecilo (11 átomos de carbono) divalente no ramificado, la cadena macromolecular lineal del bloque de polímero termoplástico es entonces una poliamida 12.

45 Según un modo preferido de realización del primer objeto de la invención, el radical R de las fórmulas (Va) y (Vb) es el radical pentilo divalente no ramificado, la cadena macromolecular lineal del bloque de polímero termoplástico es entonces una poliamida 6.

50 La mezcla de monómeros que origina las cadenas macromoleculares lineales de la invención puede comprender otros compuestos, tales como unos limitadores de cadenas, descatalizadores, unos aditivos, tales como unos estabilizantes de luz, unos estabilizantes térmicos, unos matificantes.

55 Según un modo particular de realización de la segunda variante del primer objeto de la invención, la masa molecular media de la cadena macromolecular lineal está comprendida entre 200 y 50000 g/mol, preferentemente entre 500 y 3000 g/mol.

60 Según una variante del primer objeto de la invención, el bloque de polímero termoplástico puede comprender al mismo tiempo unas cadenas macromoleculares en estrella o en H y unas cadenas macromoleculares lineales en mezcla.

65 Según otro modo de realización particular del primer objeto de la invención, el polímero modificado comprende, además de las cadenas macromoleculares en estrellas o en H que comprenden un núcleo multifuncional y/o unas cadenas macromoleculares lineales que comprenden un núcleo difuncional, unas cadenas macromoleculares lineales que no contienen ningún núcleo multifuncional y/o difuncional. Estas cadenas macromoleculares lineales

que no contienen núcleo multifuncional y/o difuncional son en particular unas poliamidas lineales.

El bloque de poli(óxido de alquileo) POA del primer objeto de la invención es preferentemente lineal. Se puede seleccionar entre los bloques de poli(óxido de etileno), politrimetilenóxido, politetrametilenóxido. En el caso en el que el bloque es a base de poli(óxido de etileno), puede comprender en los extremos del bloque unas unidades propilenglicol. El bloque de poli(óxido de alquileo) es preferentemente un bloque de poli(óxido de etileno).

Las masas moleculares medias de los bloques de polímero termoplástico y de poli(óxido de alquileo) de la invención pueden ser muy diferentes. Se prefiere no obstante que estén cerca la una de la otra.

La masa molecular media de los bloques POA está preferentemente comprendida entre 200 y 2000 g/mol.

Al menos una parte de los extremos libres de las cadenas macromoleculares del primer objeto de la invención está unida a unos bloques de poli(óxido de alquileo). Los extremos libres de las cadenas macromoleculares designan al mismo tiempo:

⇒ los extremos de las ramificaciones o segmentos de polímero termoplástico unidos al núcleo,

⇒ los extremos del núcleo no unidos a unas ramificaciones o segmentos de polímero termoplástico, dicho de otra manera las funciones reactivas libres del núcleo.

Cuando el bloque de polímero termoplástico de la invención comprende unas cadenas macromoleculares únicamente de tipo lineal, los dos extremos libres de las cadenas macromoleculares lineales están unidos a unos bloques de poli(óxido de alquileo).

Los bloques de poli(óxido de alquileo) de la invención están unidos a las ramificaciones o segmentos de polímero termoplástico y/o al núcleo del bloque de polímero termoplástico por un enlace covalente, por medio de un grupo amida o de un grupo de otra naturaleza.

Según un modo de realización preferido del primer objeto de la invención, todos los extremos libres de las cadenas macromoleculares del bloque de polímero termoplástico están unidas a un bloque de poli(óxido de alquileo).

La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación del polímero descrito anteriormente, es el segundo objeto de la invención.

Consiste en hacer reaccionar:

♦ por un lado unos bloques de poli(óxido de alquileo) que poseen unas funciones terminales reactivas B,

♦ por otro lado:

- unas cadenas macromoleculares de polímero termoplástico que poseen al menos unas funciones terminales reactivas A, y/o

- unos compuestos de al menos dos tipos:

⇒ unos compuestos multifuncionales y/o difuncionales que comprenden unas funciones reactivas A

⇒ unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B y/o un polímero termoplástico que comprende unas funciones reactivas A y B,

pudiendo las funciones A y B reaccionar entre sí para fijar los bloques de poli(óxido de alquileo) sobre las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico y/o los monómeros y/o el polímero termoplástico;

y se calienta a una temperatura suficiente para realizar la reacción entre estas diferentes funciones.

Todo lo descrito anteriormente refiriéndose a los bloques de poli(óxido de alquileo) es válido aquí idénticamente para el segundo objeto de la invención.

Según una primera variante del segundo objeto de la invención, las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico son unas cadenas en estrella o en H, y/o unas cadenas lineales. Todo lo descrito anteriormente a propósito de las cadenas macromoleculares en estrellas o en H o a propósito de las cadenas lineales, es válido aquí idénticamente para el segundo objeto de la invención.

Según una segunda variante del segundo objeto de la invención, se hacen reaccionar los bloques de poli(óxido de

alquileno) con los monómeros que originan las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico del bloque de polímero termoplástico de la invención. Los monómeros en cuestión son el compuesto multifuncional y/o difuncional que comprende unas funciones reactivas A y unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B. Los monómeros que originan las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico se introducen, por ejemplo, en un medio de polimerización que contiene los bloques de poli(óxido de alquileno). El compuesto multifuncional y/o difuncional se puede introducir o no a los otros monómeros, que comprenden unas funciones reactivas A y B. Preferentemente, el compuesto multifuncional y/o difuncional se introduce después de los otros monómeros que comprenden unas funciones reactivas A y B.

Según una tercera variante del segundo objeto de la invención, se hacen reaccionar los bloques de poli(óxido de alquileno) con unos compuestos que originan las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico del bloque de polímero termoplástico de la invención. Estos compuestos son el compuesto multifuncional y/o difuncional que comprende unas funciones reactivas A y un polímero termoplástico que comprende unas funciones reactivas A y B.

Estos compuestos se pueden mezclar, por ejemplo, a los bloques de poli(óxido de alquileno) durante una operación de extrusión.

Cada bloque de poli(óxido de alquileno) puede comprender una o varias funciones terminales reactivas B. Preferentemente cada bloque de poli(óxido de alquileno) contiene una función terminal reactiva B. Como ejemplo de bloque de poli(óxido de alquileno), se pueden citar unos bloques que poseen una función reactiva amina, como la Jeffamine M 1000[®] o la Jeffamine M 2070[®].

Las funciones terminales A y B son preferentemente unas funciones de ácidos carboxílico o aminas.

Según una característica particular del segundo objeto de la invención, las funciones terminales A son unas funciones de ácidos carboxílico cuando las funciones terminales B son unas funciones de aminas, y viceversa.

El polímero termoplástico de la invención se puede utilizar solo o como elemento de una composición. Este polímero termoplástico se puede utilizar en particular como aditivo en composiciones poliméricas que comprenden una matriz polimérica. Interviene en particular en la composición polimérica como compuesto modificador de las propiedades de hidrofilia y/o de la antiestaticidad de la composición polimérica. Las matrices poliméricas ventajosas de las composiciones de la invención son los polímeros termoplásticos, en particular las poliamidas. Se conoce por el experto en la materia que los polímeros tales como las poliamidas, los poliésteres, las poliolefinas, el PVC en particular, pertenecen al grupo de los polímeros termoplásticos.

El tercer objeto de la invención se refiere por lo tanto a composiciones de polímero termoplástico que comprende al menos:

- ♦ un primer polímero hidrófilo termoplástico como se ha descrito anteriormente u obtenido según el procedimiento descrito anteriormente,

- ♦ un segundo polímero termoplástico, tal como PA6 o PA66 por ejemplo.

El segundo polímero termoplástico de la composición es preferentemente una poliamida. La poliamida se puede seleccionar entre la poliamida 6, la poliamida 66, la poliamida 4-6, la poliamida 6-10, la poliamida 11, la poliamida 12, las mezclas y copolímeros a base de estos polímeros.

Las composiciones según la invención se obtienen preferentemente por mezcla en fase fundida del segundo polímero termoplástico y del compuesto modificador de hidrofilia y/o de la antiestaticidad. La mezcla se puede realizar, por ejemplo, con la ayuda de un dispositivo de extrusión, por ejemplo una mezcladora de tornillo único o doble tornillo.

La proporción ponderal de compuesto modificador en la composición está preferentemente comprendida entre el 4 y el 20%.

Las composiciones de la invención presentan una morfología según la cual unas inclusiones del compuesto modificador se dispersan en una fase continua del segundo polímero.

Las composiciones, además del compuesto modificador, pueden comprender otras cargas tales como unos agentes matificantes, unos pigmentos coloreados, unos agentes de estabilización de calor o de luz, unos agentes de protección de calor, unos agentes antimicrobianos, unos agentes antisuciedad, unos agentes antiestáticos o análogos. Esta lista no tiene ningún carácter exhaustivo.

Las composiciones pueden, en particular, contener un matificante constituido de partículas de dióxido de titanio, eventualmente recubiertas, a fin de proteger el polímero de degradaciones en su contacto. El dióxido de titanio se puede utilizar solo o en asociación con otros agentes matificantes. La proporción ponderal de matificante en las

composiciones puede alcanzar algunos porcentajes. Está, por ejemplo, comprendida entre el 0,2 y el 0,5% para un efecto denominado "semi-mate", entre el 0,5 y el 1% para un efecto denominado "mate" y entre el 1 y el 3% para un efecto denominado "completamente-mate". Para obtener un efecto mate considerado como importante, la concentración ponderal es generalmente superior al 0,7%.

5 Se pueden utilizar también unas partículas de sulfuro de zinc a título de matificante, o bien una mezcla de dióxido de titanio/sulfuro de zinc.

10 La invención se refiere también a los hilos, fibras y filamentos obtenidos por hilado de una composición descrita anteriormente. Estos hilos, fibras o filamentos se realizan según las técnicas habituales de hilado a partir de un material que comprende el segundo polímero termoplástico, y el compuesto modificador de la hidrofilia y/o antiestaticidad. El hilado se puede realizar inmediatamente después de la polimerización del polímero, estando este en forma fundida, por extrusión a través de las hileras. Se puede realizar a partir de un material compuesto granulado que comprende el compuesto modificador y el polímero. El compuesto modificador se puede incorporar al polímero fundido antes de la operación de hilado, en forma de mezcla concentrada en un polímero. Se pueden utilizar todos los modos de incorporación de compuesto en un polímero de hilatura.

15 Se conocen los procedimientos de hilado. Brevemente, consisten en extruir el material fundido a través de una terraja y en enfriar los filamentos obtenidos. Los filamentos convergen generalmente debajo de la terraja y se reúnen a fin de sufrir unos tratamientos tales como estirado, texturización, ensimaje, relajación, tintura, rizado, fijaciones térmicas. Los tratamientos se pueden efectuar en un número relativamente restringido de filamentos, para la fabricación de hilos por ejemplo, o sobre un número importante de filamentos, reunidos en forma de cable, de capa o de mechas, para la fabricación de fibras por ejemplo, o de cable flocado.

20 Estas operaciones complementarias se pueden realizar de manera continua e integrarse después en el dispositivo de hilado o realizarse de manera discontinua. La lista de las operaciones posteriores al hilado no tiene ningún efecto limitativo.

25 Los hilos, fibras o filamentos según la invención, se pueden utilizar para la fabricación de superficies textiles. Las composiciones según la invención se pueden utilizar para la realización de superficie flocadas. Las fibras flocadas están, en este ámbito, constituidas o bien exclusivamente de fibras de composición según la invención, o bien parcialmente en asociación con otras fibras.

30 Lo hilos, fibras y filamentos obtenidos a partir de la composición presentan una hidrofilia y/o una antiestaticidad incrementada con respecto a la del polímero no modificado, en particular de la poliamida, con una buena conservación de estas propiedades después del tinte y/o del lavado.

35 Los hilos fibras o filamentos según la invención son adecuados en particular para la fabricación de artículos textiles. Se pueden utilizar también para la fabricación de moquetas, alfombras.

40 La invención se refiere también a artículos formados a partir de composiciones tales como las descritas anteriormente.

45 La composición de la invención, cuando se prepara con la ayuda de un dispositivo de extrusión, se puede producir en forma de granulados. Ella, o en general, más precisamente los granulados, está destinada a formarse con la ayuda de procedimientos que implican una fusión para la obtención de artículos, como por ejemplo el moldeo, la inyección, la extrusión-soplado. Los artículos están así constituidos de la composición.

50 La utilización de las composiciones según la invención puede ser interesante, en particular en el ámbito de la fabricación de artículos para la industria automóvil, en particular para la fabricación de piezas de carrocería. Las propiedades de antiestaticidad y/o de hidrofilia del compuesto modificador de la composición puede ser interesante para estos artículos.

55 Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

Ejemplos

60 Ejemplo 1: preparación de una poliamida en estrella hidrófila

En una autoclave de 1l equipado de un agitador mecánico se introducen:

- 336 g de ϵ -caprolactama

65 - 12,31 g de ácido 1,3,5-bencentricarboxílico

- 0,7 g de ULTRANOX[®] 236

- 300 µl de una solución acosa al 50% en peso de ácido hipofosforoso.

5 La mezcla de reacción se lleva a 220°C bajo nitrógeno y bajo presión atmosférica y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos.

Se añaden entonces progresivamente durante 20 minutos 352 g de Jeffamine[®] M 2070.

10 El medio de reacción se lleva a 260°C y después se mantiene a esta temperatura durante 1h. Después, el sistema se pone al vacío progresivamente durante 1h hasta una presión de 5 mbares.

El sistema se vierte después sobre una bandeja.

15 Ejemplo 2: preparación de una poliamida lineal tribloque hidrófila

En una autoclave de 1l equipado de un agitador mecánico, se introducen:

20 - 350 g de ε-caprolactama

- 12,92 g de ácido adípico

- 0,7 g de ULTRANOX[®] 236

25 - 300 µl de una solución acuosa al 50% en peso de ácido hipofosforoso.

La mezcla de reacción se lleva a 220°C bajo nitrógeno y bajo presión atmosférica y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos.

30 Se añade entonces progresivamente durante 40 minutos 354 g de Jeffamine[®] M 2070.

El medio de reacción se lleva a 260°C y después se mantiene a esta temperatura durante 80 minutos. Después, el sistema se pone al vacío progresivamente durante 1h hasta una presión de 5 mbares.

35 El sistema se vierte después sobre una bandeja.

Ejemplo 3: preparación de una poliamida en estrella hidrófila

En un reactor de 200 ml equipado de una agitación mecánica, se introducen:

40

- 59,4 g de ε-caprolactama

- 87,6 g de Jeffamine[®] M 2070.

45 La mezcla de reacción se lleva a 260°C bajo nitrógeno y bajo presión atmosférica y se mantiene a esta temperatura durante 4h.

Se añaden 3,1 g de ácido 1,3,5-benceno tricarbóxico. La mezcla se mantiene durante dos horas a 260°C bajo nitrógeno. El reactor se pone progresivamente al vacío durante 30 minutos hasta una presión de 38 mbares.

50

Ejemplo 4-6: preparación de composiciones de PA hidrófilo

Materiales utilizados:

55 Poliamida A1: poliamida 66 que comprende un 0,3% en peso de dióxido de titanio, de viscosidad relativa de 41 (medida al 8,4% de polímero en el ácido fórmico al 90%).

Aditivo B1: poliamida en estrella hidrófila del ejemplo 1

60 Aditivo C: poliamida lineal tribloque hidrófila del ejemplo 2

Aditivo D: JEFFAMINE[®] M2070 comercializado por la compañía HUNTSMAN.

65 Polímero estadístico compuesto de una relación 10/32 de óxido de propileno y de óxido de etileno; cuya masa molecular media es de 2000 g/mol.

ES 2 645 296 T3

Se preparan unos granulados que comprenden la poliamida y uno de los aditivos por extrusión en extrusora de doble tornillo con una alimentación en granulados de cada uno de los constituyentes. Las composiciones así realizadas son dadas en la tabla 1.

5

Tabla 1

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6 comparativo
Poliamida A1 (% en peso)	90%	90%	90%
Aditivo (% en peso)	B1-10 %	C-10 %	D-10 %

10

Se hila en fundido unos hilos a partir de los granulados preparados a una temperatura de 285°C. El hilo se bobina a una velocidad de 4200 m/min y a un título de 45 dtex para 10 filamentos. Los filamentos procedentes de varias bobinas se tejen con el fin de formar unos calcetines de 5 cm de diámetro.

15

La recogida de humedad de las composiciones se mide por variación de peso después de un tiempo de estancia de 48 horas en un recinto acondicionado a una humedad relativa del 94% a 30°C o del 54% a 30°C, después de un paso de 16 horas en un horno regulado a 80°C, bajo una presión de 7 mm de mercurio. La recogida de humedad se calcula de la siguiente manera:

Recogida de humedad = (masa húmeda – masa seca)/masa seca, los resultados se presentan en la tabla 2.

20

Tabla 2

Ejemplos	4	5	6 (comparativo)
Absorción de humedad al 94%	9,0%	8,1%	7,8%
Absorción de humedad al 54%	2,0%	1,9%	2,0%

La adherencia de los aditivos de la matriz se determina por variación de peso antes y después del lavado. La operación de lavado simula los tratamientos que pueden haber sufrido el producto: tinte, lavado.

25

Se trituran 4g de composición a temperatura criogénica con una trituradora RETSCH® Ultra-centrifuge ZM 1000 equipado de una rejilla de 1 mm. Los polvos se secan después a 80°C durante 48 horas y se pesan. Se prepara una solución al 10% en agua desmineralizada (4 g de polvo para 36 g de agua). La solución se mantiene después bajo agitación magnética a 500 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente. La solución se filtra después sobre un filtro nº 11 (Prolabo®), el filtrado y la pasta se secan a 80°C durante 48 horas y se pesan.

30

Se calcula después la pérdida de peso (precipitado):

Pérdida de peso = (masa antes del lavado – masa después del lavado)/masa antes del lavado.

35

Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplos	4	5	6 comparativo
Precipitado (% en peso)	5,0%	15,0%	20,0%

40

Ejemplos 7-17: preparación de composiciones de PA hidrófilo

Materiales utilizados:

45

Poliamida A2: poliamida 66 que no comprende dióxido de titanio, de viscosidad relativa de 41 (medida al 8,4% de polímero en el ácido fórmico al 90%).

Poliamida A3: poliamida 66 que comprende un 1,6% en peso de dióxido de titanio, de viscosidad relativa de 41 (medida al 8,4% de polímero en el ácido fórmico al 90%).

50

Poliamida A4: poliamida 6 que comprende menos del 0,03% en peso de dióxido de titanio, de viscosidad relativa de 2,06 (medida al 1% de polímero en el ácido sulfúrico al 90%).

Aditivo B2: poliamida en estrella hidrófila del ejemplo 3

55

Se preparan unos hilos que comprenden la poliamida y uno de los aditivos por mezcla en extrusora monotornillo de hilado con alimentación en granulados de cada uno de los constituyentes, hilado en fundido a una temperatura de 285°C o de 260°C, respectivamente para la poliamida 66 y la poliamida 6. El hilo se bobina a una velocidad de 4200

m/min y a títulos diferentes.

Las composiciones así realizadas se dan en la tabla 4.

5

Tabla 4

Ejemplos	Poliamida (% en peso)	Aditivo (% en peso)	Título del hilo	
			Número de dtex	Número de filamentos
7	A2-93%	B2-7%	78	23
8	A2-93%	B2-7%	78	68
9	A2-94,5%	B2-5,5%	44	34
10	A1-93%	B2-7%	78	23
11	A3-93%	B2-7%	78	68
12	A3-94,5%	B2-5,5%	44	34
13	A4-94,5%	B2-5,5%	44	12
14	A4-96%	B2-4%	44	12
15	A4-94%	B2-6%	44	12
16	A4-96%	B2-4%	55	12
17	A4-94%	B2-6%	55	12

La recogida de humedad de las composiciones se mide de la misma manera que en los ejemplos 4 a 6, a una humedad relativa del 94% a 30°C, sobre polvos preparados de la siguiente manera:

10

Se trituran 4g de composición a temperatura criogénica con un triturador RETSCH® Ultra-centrifuge ZM 1000 equipado de una rejilla de 1 mm. Los polvos se secan después a 80°C durante 48 horas y se pesan.

Los resultados se presentan en la tabla 5

15

Tabla 5

Ejemplos	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Absorción de humedad al 94% (%)	9-9,2	9-9,2	8-8,5	9-9,2	9-9,2	8-8,5	9	8,5	9,5	8,2	9,6

La adherencia de los aditivos a la matriz se determina de la misma manera que en los ejemplos 4 a 6.

20

El precipitado (% en peso) de las composiciones de los ejemplos 7 a 12 es inferior a 6, la de las composiciones de los ejemplos 13 a 17 es inferior a 0,3.

Ejemplo 18-23: preparación de composiciones de polímero hidrófilo

25

Materiales utilizados:

A5: polietileno tereftalato (referencia MTV1160)

30

A6: polibutileno tereftalato

A7: polipropileno (referencia Profax® 6301)

Aditivo B2

35

Se preparan unos granulados que comprenden el polímero y un aditivo por extrusión en extrusora de doble tornillo con alimentación en granulados de cada uno de los constituyentes. Las composiciones así realizadas se dan en la tabla 6. La recogida de humedad de las composiciones y la adherencia de los aditivos a la matriz se determinan sobre polvo, de la misma manera que en los ejemplos 7 a 17. Los resultados se presentan también en la tabla 6.

40

ES 2 645 296 T3

Tabla 6

Ejemplos	18	19	20	21 (comparativo)	22 (comparativo)	23 (comparativo)
Polímero (% en peso)	A5- 90%	A6- 90%	A7- 90%	A5-100%	A6-100%	A7-100%
Aditivo (% en peso)	B2- 10%	B2- 10%	B2- 10%	-	-	-
Absorción de humedad al 94% (%)	1,1	0,4	0,7	0,5	-	0,4
Precipitado (% en peso)	<<3	~ 3	~ 3	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Polímero termoplástico que comprende un bloque de polímero termoplástico y al menos un bloque de poli(óxido de alquileno), caracterizado por que:

5 a) el bloque de polímero termoplástico comprende:

- ◆ una cadena macromolecular en estrella o en H que comprende al menos un núcleo multifuncional y al menos una ramificación o un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo, comprendiendo el núcleo al menos tres funciones reactivas idénticas, y/o

- ◆ una cadena macromolecular lineal que comprende un núcleo difuncional y al menos un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo; y

15 b) el o los bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos a al menos una parte de los extremos libres del bloque de polímero termoplástico de la siguiente manera:

- ◆ al menos un extremo libre de la cadena macromolecular en estrella o en H, seleccionado entre los extremos de ramificación o segmento de polímero termoplástico y los extremos del núcleo multifuncional, está unido a un bloque de poli(óxido de alquileno), y/o

- ◆ al menos un extremo libre de la cadena macromolecular lineal, seleccionado entre los extremos de segmento de polímero termoplástico y los extremos del núcleo difuncional, está unido a un bloque de poli(óxido de alquileno);

25 estando los dos extremos libres de la cadena macromolecular lineal unidos a unos bloques de poli(óxido de alquileno) cuando el bloque de polímero termoplástico comprende unas cadenas macromoleculares únicamente de tipo lineal; y cuando el bloque de polímero termoplástico comprende unas cadenas macromoleculares únicamente de tipo lineal entonces el polímero termoplástico del cual los dos extremos libres de la cadena macromolecular lineal están unidos a unos bloques de poli(óxido de alquileno) se obtiene cuando se hacen reaccionar:

30 - por un lado unos bloques de poli(óxido de alquileno) que posee una sola función terminal reactiva B,
 - por otro lado:
 35 - unas cadenas macromoleculares de polímero termoplástico que poseen al menos unas funciones terminales reactivas A, y/o

- unos compuestos de al menos dos tipos:

40 ⇒ unos compuestos difuncionales que comprenden unas funciones reactivas A,
 ⇒ unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B y/o un polímero termoplástico que comprende unas funciones reactivas A y B,

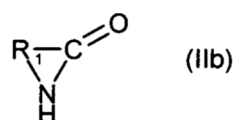
45 pudiendo reaccionar las funciones A y B entre sí para fijar los bloques de poli(óxido de alquileno) sobre las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico y/o los monómeros y/o el polímero termoplástico;

calentando a una temperatura suficiente para realizar la reacción entre estas diferentes funciones.

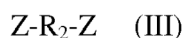
50 2. Polímero termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que la cadena macromolecular en estrella es una poliamida en estrella obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,

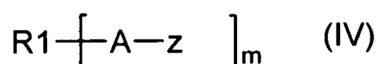
55 b) unos monómeros de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) siguientes:



c) llegado el caso, unos monómeros de fórmula general (III) siguiente:



- 5 en las que:
- * Z representa una función idéntica a la de las funciones reactivas del compuesto multifuncional
 - 10 * R₁, R₂ representan unos radicales hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, sustituidos o no, idénticos o diferentes, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono, y que pueden comprender unos heteroátomos,
 - * Y es una función amina primaria cuando X representa una función ácido carboxílico, o
 - 15 * Y es una función ácido carboxílico cuando X representa una función amina primaria.
3. Polímero termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que la cadena macromolecular en H del bloque de polímero termoplástico es una poliamida en H obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:
- 20 a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,
- 25 b) unos lactamos y/o aminoácidos,
- c) un compuesto difuncional seleccionado entre los ácidos dicarboxílicos o las diaminas,
- 30 d) un compuesto monofuncional cuya función es o bien una función amina o bien una función ácido carboxílico,
- siendo las funciones de c) y d) amina cuando las funciones de a) son ácido, siendo las funciones de c) y d) ácido cuando las funciones de a) son amina, siendo la relación en equivalentes entre los grupos funcionales de a) y la suma de los grupos funcionales de c) y d) comprendida entre 1,5 y 0,66, siendo la relación en equivalentes entre los grupos funcionales de c) y los grupos funcionales de d) comprendida entre 0,17 y 1,5.
- 35 4. Polímero termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que el bloque de polímero termoplástico se obtiene por extrusión de una mezcla que comprende una poliamida del tipo de las obtenidas por polimerización de los lactamos y/o aminoácidos y un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina o la función ácido carboxílico.
- 40 5. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el compuesto multifuncional presenta una estructura arborescente o dendrítica.
- 45 6. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el compuesto multifuncional se representa mediante la fórmula (IV)



- 50 en la que:
- * R₁ es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono lineales o cíclicos, aromáticos o alifáticos y que puede comprender unos heteroátomos,
 - * A es un enlace covalente o un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
 - 55 * Z representa un radical amina primaria o un radical ácido carboxílico,
 - * m es un número entero comprendido entre 3 y 8.
- 60 7. Polímero termoplástico según la reivindicación 6, caracterizado por que el compuesto multifuncional se selecciona entre la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

8. Polímero termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que la cadena macromolecular lineal del bloque de polímero termoplástico es una poliamida lineal obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

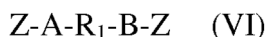
- 5 a) un compuesto difuncional que comprende dos funciones reactivas idénticas seleccionadas entre la función amina y la función ácido carboxílico,
- b) unos monómeros de fórmulas generales (Va) y/o (Vb) siguientes:



- 10 en las que:
- ◆ R representa un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático o aromático, sustituido o no, que comprende de 2 a 36 átomos de carbono, y que puede comprender unos heteroátomos,
 - ◆ Y es una función amina primaria cuando X es una función ácido carboxílico,
 - ◆ Y es una función ácido carboxílico cuando X es una función amina primaria.

9. Polímero termoplástico según la reivindicación 8, caracterizado por que R es un radica lineal divalente pentilo.

10. Polímero termoplástico según la reivindicación 8 u 9, caracterizado por que el compuesto difuncional se representa mediante la fórmula (VI):



- en la que:
- ◆ R₁ es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, lineal o cíclico, aromático o alifático, sustituido o no, y que puede comprender unos heteroátomos,
 - ◆ A y B son unos enlaces covalentes o unos radicales hidrocarbonados alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, siendo A y B idénticos o diferentes,
 - ◆ Z es una función seleccionada entre la función amina y la función ácido carboxílico.

11. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la masa molecular media de la cadena macromolecular lineal está comprendida entre 200 y 50000 g/mol.

12. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende unas cadenas macromoleculares lineales de poliamida que no contiene un núcleo multifuncional y/o difuncional.

13. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el bloque de poli(óxido de alquileno) es lineal.

14. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el bloque de poli(óxido de alquileno) es un bloque de poli(óxido de etileno).

15. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la masa molecular media del bloque de poli(óxido de alquileno) está comprendida entre 200 y 2000 g/mol.

16. Polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que todos los extremos libres de la cadena macromolecular del bloque de polímero termoplástico están unidos a un bloque de poli(óxido de alquileno).

17. Procedimiento de preparación de un polímero termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se hace reaccionar:

- ◆ por un lado unos bloques de poli(óxido de alquileno) que poseen unas funciones terminales reactivas B,

- ◆ por otro lado;
- unas cadenas macromoleculares de polímero termoplástico que poseen al menos unas funciones terminales reactivas A, y/o
- 5 - unos compuestos de al menos dos tipos:
 - ⇒ unos compuestos multifuncionales y/o difuncionales que comprenden unas funciones reactivas A,
 - 10 ⇒ unos monómeros que comprenden cada uno unas funciones reactivas A y B, y/o un polímero termoplástico que comprende unas funciones reactivas A y B
- 15 pudiendo las funciones A y B reaccionar entre sí para fijar los bloques de poli(óxido de alquileo) sobre las cadenas macromoleculares de polímero termoplástico y/o los monómeros y/o el polímero termoplástico;
- y se calienta a una temperatura suficiente para realizar la reacción entre estas diferentes funciones.
- 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que los bloques de poli(óxido de alquileo) poseen una sola función terminal reactiva B amina.
- 20 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17 o 18, caracterizado por que las funciones terminales reactivas A y B se seleccionan entre las funciones de ácidos carboxílico y las funciones aminas.
- 25 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por que:
 - ◆ las funciones terminales A son unas funciones de ácidos carboxílico cuando las funciones terminales B son unas funciones aminas
 - 30 ◆ las funciones terminales B son unas funciones de ácidos carboxílico cuando las funciones terminales A son unas funciones aminas.
- 21. Utilización de un polímero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, u obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, como aditivo en una composición polimérica.
- 35 22. Composición de polímero termoplástico que comprende al menos:
 - ◆ un primer polímero hidrófilo termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, u obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20,
 - 40 ◆ un segundo polímero termoplástico.
- 23. Composición de polímero termoplástico según la reivindicación 22, caracterizada por que el segundo polímero termoplástico es una poliamida seleccionada entre PA6, PA11, PA12, PA6.6, sus mezclas y sus copolímeros.
- 45 24. Composición de polímero termoplástico según la reivindicación 22 o 23, caracterizada por que la proporción ponderal del primer polímero termoplástico en la composición está comprendida entre el 4 y el 20%.
- 25. Composición de polímero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, caracterizada por que comprende unas cargas.
- 50 26. Composición de polímero termoplástico según la reivindicación 25, caracterizada por que las cargas son unos agentes matificantes.
- 55 27. Composición de polímero termoplástico según la reivindicación 25, caracterizada por que las cargas son unos pigmentos coloreados, unos agentes de estabilización de calor o de luz, unos agentes de protección de calor, unos agentes antimicrobianos, unos agentes antisuciedad o unos agentes antiestáticos.
- 60 28. Hilos, fibras y filamentos obtenidos por hilado en fundido de una composición según una de las reivindicaciones 22 a 27.