

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 112**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014 PCT/EP2014/060601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014 E 14726343 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 3004210**

54 Título: **Poliamidas que comprenden Me-BHT, composiciones que comprenden tal poliamida, artículos conformados que comprenden tal poliamida o tal composición**

30 Prioridad:

30.05.2013 EP 13290120

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

17.01.2018

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS S.A.S. (50.0%)
40 Rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR y
SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**JEOL, STÉPHANE y
FLORES, JOEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 650 112 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

Poliamidas que comprenden Me-BHT, composiciones que comprenden tal poliamida, artículos conformados que comprenden tal poliamida o tal composición

Referencia cruzada a solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud europea nº 13290120.8, presentada el 30 de mayo de 2013.

La actual invención se refiere a polímeros, escogidos de poliamida, poliimida y poliamidaimida, que comprenden alquil-BHT, a composiciones que comprenden tales polímeros, a un artículo conformado que comprende tales polímeros y composiciones, y a un método para obtener tales artículos. La invención permite, en particular, obtener artículos flexibles.

10 Se necesitan muchos campos de composiciones que exhiben buenas propiedades de flexibilidad. Las propiedades de flexibilidad pueden ser útiles, en particular, en combinación con otras propiedades, tales como propiedades mecánicas, propiedades termomecánicas, reabsorción de agua razonable a buena, resistencia química, estabilidad térmica, etc.

15 Se sabe especialmente que la poliamida 12 tiene propiedades interesantes con respecto a la flexibilidad, y es el polímero de elección cuando se requiere tal propiedad. Sin embargo, puede ser insuficiente en términos de flexibilidad pura y/o de propiedades mecánicas, propiedades termomecánicas, propiedades de barrera, propiedades de reabsorción de agua y/o resistencia química.

En particular, a fin de alcanzar un nivel de flexibilidad particularmente bueno, la composición de poliamida 12 necesita habitualmente el uso de plastificante, en particular en una cantidad relativamente elevada.

20 La presencia de plastificante puede tener unos pocos inconvenientes, tal como exudación, toxicidad, pérdida de propiedades a lo largo del tiempo, pérdida de otras ciertas propiedades, en particular con respecto al envejecimiento por calor.

25 De este modo, existe la necesidad de composiciones que resuelvan total o parcialmente los problemas citados anteriormente o posteriormente en la memoria descriptiva, y en particular una composición que exhiba una flexibilidad muy buena con cantidades muy bajas de plastificante, o sin ningún plastificante en absoluto.

30 Por otro lado, el documento WO 03/018689, también publicado como US2003/0083441, describe composiciones teñibles al ácido que comprenden un polímero y un aditivo homopolimérico que comprende unidades que se repiten hechas de un diácido y de una diamina que comprende en su cadena una a cinco aminas terciarias. Sin embargo, este documento se centra en el problema de la capacidad para teñir. La invención se refiere a un polímero A, escogido de poliamida, poliimida y poliamidaimida, obtenido a través de la polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, también denominada Me-BHT, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina,

b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

35 comprendiendo dicho polímero A una cantidad mínima de alquil-BHT diamina de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero, y en particular cuando el polímero A es una homopoliamida alifática, más particularmente con Me-BHT, entonces el ácido dicarboxílico comprende al menos 8 átomos de carbono. En particular, cuando es un copolímero, puede ser un copolímero aleatorio. La invención se refiere a una composición que comprende:

40 - al menos 20% en peso de un polímero A obtenido mediante polimerización de una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, siendo la cantidad de alquil BHT diamina más de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina en el polímero, y uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

45 - opcionalmente ácido fosforoso, y

- al menos 0,1% en peso de compuesto o compuestos adicionales,

en la que el % en peso se basa en el peso total de la composición.

50 La invención también se refiere a un artículo conformado que comprende una composición que comprende o consiste en un polímero A escogido de poliamida, poliimida y/o poliamidaimida,

obteniéndose dicho polímero mediante polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

5 b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

comprendiendo dicho polímero una cantidad mínima de alquil-BHT diamina de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero; en particular, este artículo conformado comprende un revestimiento de la composición sobre un sustrato; más particularmente, este artículo puede comprender una parte metálica. La invención también se refiere a un método para obtener un artículo conformado, que comprende las siguientes etapas:

a) calentar una composición que comprende al menos 20% en peso de uno o más polímeros escogidos de una poliamida o una poliimida obtenida mediante polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

15 b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

comprendiendo dicho polímero una cantidad de alquil-BHT diamina de al menos 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero

b) conformar la composición calentada o revestir un sustrato, y

20 c) recuperar el artículo.

La invención también se refiere al uso del polímero A, o de una composición que comprende tal polímero A, para la preparación de artículos que exhiben una flexibilidad excelente. La invención se refiere al uso de un polímero A como un agente plastificante en una composición polimérica.

La invención también se refiere a un método para revestir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

25 - fundir un polímero A o una composición que comprende tal polímero A, como se define en la actual memoria descriptiva,

- revestir el sustrato con la masa fundida, y

- recuperar el sustrato revestido con una capa de al menos 10 μm .

30 La invención también se refiere a un procedimiento de sinterización, en particular sinterización por láser, que implica el uso de un polvo que comprende el polímero A, o una composición que comprende tal polímero A.

El polvo comprende partículas que comprenden el polímero A o la composición que comprende el polímero A. En particular, dicho polvo tiene un D50 de 10 a 200 μm .

35 El D50 es la línea media que divide en dos partes de igual área la curva de reparto granulométrico en volumen. El análisis granulométrico se puede realizar con un granulómetro de difracción por láser, tal como un Mastersizer X con un banco óptico de Malvern Instruments SA, que permite caracterizar el tamaño de partículas entre 2 y 2000 μm . Siendo la distribución volumétrica, el diámetro medio corresponde al 50% del volumen total de las partículas. Además, el diámetro medio dado corresponde al diámetro de una esfera equivalente, suponiendo así que todos los objetos medidos tienen una forma equivalente a una esfera.

40 El polímero A se escoge de poliamida, poliimida y poliamidaimida, y se obtiene mediante polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos y ácidos policarboxílicos aromáticos,

45 comprendiendo dicho polímero una cantidad mínima de alquil-BHT diamina de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero, denominándose también dicho polímero como polímero A,

en particular cuando el polímero A es una homopoliamida con Me-BHT, entonces el ácido dicarboxílico comprende

al menos 8 átomos de carbono.

Sin que se especifique de otro modo, en la actual memoria descriptiva, "polímero" significa homo- o copolímero.

Más específicamente, el polímero A puede ser homopoliamida, copoliamida, homopolíimida, copolíimida o poliamidaimida, refiriéndose éstas respectivamente como homopoliamida A, copoliamida A, homopolíimida A, copolíimida A y poliamidaimida A.

El polímero A puede ser semicristalino. Por "semicristalino" se quiere decir un polímero que tiene una fase amorfa y una fase cristalina; en particular, el grado de cristalinidad está en el intervalo de 1 a 85%. Lo que se quiere decir por "amorfo" es un polímero que no tiene fase cristalina que se detecte mediante análisis térmico, tal como DSC "calorimetría de barrido diferencial", y con difracción de rayos X.

Mediante "polímero termoplástico" se quiere decir un polímero que tiene una temperatura por encima de la cual el material se reblandece y funde sin degradarse, y que se endurece por debajo de tal temperatura.

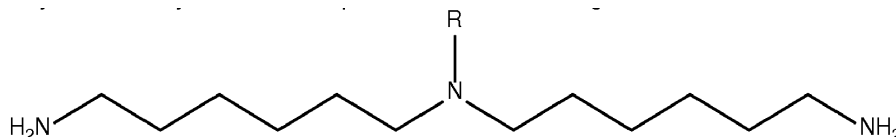
La determinación de la temperatura de fusión, T_m , del polímero A se realiza en particular en el pico de la endotermia de fusión según se mide con DSC, con el aparato Perkin Elmer Pyris 1, calentando el polímero de 20°C a una velocidad de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea, T_g , del polímero se toma en el punto medio determinado usando el método tangencial calentando el polímero de 20°C a una velocidad de 10°C/min.

El polímero A puede comprender una cantidad de unidades que se repiten que comprenden al menos un enlace amídico y/o al menos un enlace imídico de al menos 95% con respecto al número total de unidades que se repiten en el polímero A.

De este modo, en la actual memoria descriptiva, homopolímero significa un polímero que comprende una cantidad de una unidad que se repite de al menos 95% con respecto al número total de unidades que se repiten en el polímero A. Por otro lado, copolímero significa un polímero que comprende menos de 95% de una unidad que se repite con respecto al número total de unidades que se repiten en el polímero A.

Ventajosamente, el polímero A es termoplástico. El polímero puede ser amorfo; en este caso, puede tener una $T_g \leq 280^\circ\text{C}$. El polímero también puede ser semicristalino, y puede tener una T_m menor o igual a 350°C.

El polímero comprende así al menos una alquil-BHT diamina escogida de metil-bis-hexametilentriamina, CAS 41318-22-3, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina. En particular, el polímero comprende solamente Me-BHT como alquil-BHT. Alquil-BHT corresponde a la siguiente fórmula:



en la que R representa metilo, etilo, n-propilo o i-propilo.

La cantidad de alquil-BHT, y en particular de Me-BHT, puede ser mayor o igual a 10% en moles, mayor o igual a 20% en moles, mayor o igual a 30% en moles, mayor o igual a 40% en moles, mayor o igual a 50% en moles, mayor o igual a 60% en moles, mayor o igual a 70% en moles, mayor o igual a 80% en moles, mayor o igual a 90% en moles, mayor o igual a 95% en moles, o puede ser 100% en moles con respecto a la cantidad total de monómeros de diamina en el polímero.

La cantidad de unidades repetitivas que comprenden alquil-BHT, y en particular la cantidad de Me-BHT puede ser mayor o igual a 10% en moles, mayor o igual a 20% en moles, mayor o igual a 30% en moles, mayor o igual a 40% en moles, mayor o igual a 50% en moles, mayor o igual a 60% en moles, mayor o igual a 70% en moles, mayor o igual a 80% en moles, mayor o igual a 90% en moles, mayor o igual a 95% en moles, o puede ser 100% en moles con respecto a la cantidad total de unidades repetitivas en el polímero.

La cantidad de alquil-BHT, en particular la cantidad de Me-BHT, puede ser menor que 100% en moles, en particular menor que 99% en moles, y más particularmente menor que 98% en moles, o incluso menor que 95% con respecto a la cantidad total de monómeros de diamina en el polímero.

Alquil-BHT se puede sintetizar según el protocolo que sigue: se protege bis-hexametilentriamina (BHT) (1,0 mmoles) en metanol (10 ml) en ambos grupos funcionales amino primario mediante reacción con trifluoroacetato de etilo (0,3 ml, 2,2 equiv.) en metanol (10 ml), en nitrógeno anhidro, y la mezcla de reacción se agita durante 18 h a 20°C. El disolvente se evapora hasta sequedad a vacío. El residuo se recoge en la siguiente etapa sin purificación.

Se añade cloruro de alquilo o bromuro de alquilo o yoduro de alquilo (1,1 equiv.) y trietilamina (1,25 equiv.) a la disolución del compuesto diprotectado en CH_2Cl_2 y metanol (1:1, v/v). La disolución se agita durante 72 h a 20°C, y entonces se evapora hasta sequedad a vacío. El residuo se disuelve en CH_2Cl_2 , y la disolución se filtra y se evapora

hasta sequedad a vacío. Para eliminar los grupos protectores difluoroacetílicos, el compuesto alquilado (1 mmol) se disuelve en metanol (20 ml), el pH de la disolución se incrementa saturando con amoníaco gaseoso, después se deja durante 18 h a 20°C, y se evapora hasta sequedad a vacío.

Además, metil-BHT se puede obtener según el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO03018689.

5 El polímero A también puede comprender al menos alguna otra diamina. Esta diamina puede responder a la siguiente fórmula $H_2N-R-NH_2$, en la que R es un radical alifático, aromático, arilalifático o alquilaromático. En particular, el radical R de la diamina, especialmente cuando está libre de heteroátomos tal como oxígeno, comprende de 1 a 36 átomos de carbono, y más particularmente de 4 a 14 átomos de carbono.

10 Por "arilalifático" se quiere decir un radical que comprende un cicloaromático y que está enlazado a la cadena principal del polímero mediante enlaces en la parte alifática, tal como el radical meta-xilileno, por ejemplo que deriva de meta-xililendiamina.

Por "alquilaromático" se quiere decir un radical sustituido por radical o radicales alquílicos, y que está enlazado a la cadena principal del polímero mediante enlaces en la parte aromática.

15 El radical R de la diamina puede estar libre de heteroátomos, o puede comprender un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, en particular oxígeno o azufre, y más particularmente oxígeno. Cuando está presente un heteroátomo, puede:

- interrumpir la cadena del radical, por ejemplo como una función éter,
- estar en un grupo funcional que interrumpe la cadena del radical, tal como la función carbonilo o sulfona, y/o
- estar en una función injertada en la cadena, tal como funciones hidroxilo, sulfónica o sulfonato.

20 Cuando el radical R es alifático, puede estar libre de heteroátomo. El radical alifático puede ser alicíclico o cicloalifático.

25 Las diaminas que comprenden un radical alifático alicíclico pueden comprender de 2 a 12 átomos de carbono, se pueden escoger de 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano o hexametilendiamina (HMD), 2-metilpentametilendiamina, 2-metilhexametilendiamina, 3-metilhexametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, 2,2-dimetilpentametilendiamina, 1,8-diaminooctano, metil-1,8-diaminooctano, en particular como la mezcla de metil-1,8-diaminooctano y 1,9-diaminononano vendida por Kuraray, 1,9-diaminononano, 5-metilnonanodiamina, 1,10-diaminodecano o decametilendiamina, 1,12-diaminododecano, o dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, y/o 2,2,7,7-tetrametiloctametilendiamina.

30 El radical alifático R puede ser un radical cicloalifático, en particular mono- o dicíclico. Cada ciclo puede comprender de 4 a 8 átomos de carbono; más particularmente, el ciclo comprende 4, 5 o 6 átomos de carbono. El radical cicloalifático puede estar saturado o insaturado, y puede comprender uno o dos dobles enlaces. El radical cicloalifático puede comprender de 6 a 12 átomos de carbono. Entre las diaminas cicloalifáticas, se pueden citar 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, en particular el estereoisómero trans, la 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, diaminodiciclohexilmetano, isoforonadiazina, dímero de diamina C36, en particular el vendido por Croda con el nombre Priamine®, referencia 1075, y 2,5-bis(aminometil)tetrahidrofurano, siendo cis, trans o una mezcla de los estereoisómeros.

40 El radical alifático R también puede comprender al menos un heteroátomo, en particular oxígeno. Entre este tipo de radicales, se pueden citar polieterdiaminas, tales como Jeffamine® y Elastamine®, de Huntsman, en particular que tienen un peso molecular que oscila de 100 a 5000 g/mol.

El radical R de la diamina puede ser aromático, arilalifático o alquilaromático, puede comprender de 6 a 24 átomos de carbono, en particular de 6 a 18 átomos de carbono, y más particularmente de 6 a 10 átomos de carbono. Puede ser un compuesto mono- o dicíclico, tal como benceno o naftaleno.

45 La diamina aromática, arilalifática o alquilaromática se puede escoger de diaminodifenilmetano y sus isómeros, sulfonildianilina y sus isómeros, 3,4'-oxidianilina, también denominada como éter 3,4'-diaminodifenilo, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno; 4,4'-oxidianilina también denominada como éter 4,4'-diaminodifenilo, 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,2-diaminobenceno, 2,2'-bis(trifluorometil)bencideno, 4,4'-diaminobifenilo; sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 9,9'-bis(4-amino)fluoreno; 4,4'-diaminodifenilpropano, 4,4'-diaminodifenilmetano, bencidina, 3,3'-diclorobencidina, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4'-diaminodifenildietilsilano, 4,4'-diaminodifenilsilano, óxido de 4,4'-diaminodifenil etil fosfina, 4,4'-diamino difenil N-metil amina, 4,4'-diamino difenil N-fenil amina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, y 2,5-bis(aminometil)furano.

En particular, la diamina se escoge de m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano,

diaminodifenilmetano y sulfonildianilina.

En particular, el polímero A comprende una alquil-BHT, más específicamente Me-BHT, y solamente alguna otra diamina, en particular escogida de las citadas anteriormente.

5 El polímero comprende al menos un, en particular uno o dos, y más particularmente un, ácido policarboxílico. El ácido policarboxílico puede comprender de 2 a 44 átomos de carbono. Por ácido policarboxílico se quiere decir un compuesto que comprende al menos dos funciones ácido carboxílico. Más específicamente, el ácido policarboxílico se escoge entre ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, y ácidos tetracarboxílicos.

10 El ácido dicarboxílico puede ser un diácido alifático [ácido (AL), aquí en lo sucesivo], en particular alicíclico, y más particularmente escogido de ácido oxálico (HOOC-COOH), ácido malónico (HOOC-CH₂-COOH), ácido succínico (HOOC-(CH₂)₂-COOH), ácido glutárico (HOOC-(CH₂)₃-COOH), ácido 2-metil-glutárico (HOOC-CH(CH₃)-(CH₂)₂-COOH), ácido 2,2-dimetil-glutárico (HOOC-C(CH₃)₂-(CH₂)₂-COOH), ácido adípico (HOOC-(CH₂)₄-COOH), ácido 2,4,4-trimetil-adípico (HOOC-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-COOH), ácido pimélico (HOOC-(CH₂)₅-COOH), ácido subérico (HOOC-(CH₂)₆-COOH), ácido azelaico (HOOC-(CH₂)₇-COOH), ácido sebáico (HOOC-(CH₂)₈-COOH), ácido undecanodioico (HOOC-(CH₂)₉-COOH), ácido dodecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₀-COOH), ácido tridecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₁-COOH), ácido tetradecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₂-COOH), ácido pentadecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₃-COOH), ácido hexadecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₄-COOH), ácido octadecanodioico (HOOC-(CH₂)₁₆-COOH) y dímero de ácido graso de C36, en particular el conocido como Pripol® por Croda.

20 El ácido dicarboxílico puede ser un ácido dicarboxílico cicloalifático que comprende al menos un anillo carbocíclico que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el anillo, como por ejemplo ácidos ciclohexanodicarboxílicos, en particular tal como ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, pudiendo ser estos ácidos cis, trans o mezclas de los mismos.

25 El ácido dicarboxílico puede ser un diácido aromático [ácido (AR)], en particular escogido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ortoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, más particularmente ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, y ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 2,4-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico, 2,2-bis-(4-carboxifenil)propano, bis(4-carboxifenil)metano, 2,2-bis-(4-carboxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis-(4-carboxifenil)cetona, 4,4'-bis(4-carboxifenil)sulfona, 2,2-bis(3-carboxifenil)propano, bis(3-carboxifenil)metano, 2,2-bis-(3-carboxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis-(3-carboxifenil)cetona, bis(3-carboxifenil)metano y ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-hidroxitereftálico, ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 4-hidroxiisoftálico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, 5-sulfoisofталato de sodio, o AISNa, 5-sulfoisofталato de litio, o AISLi, 5-sulfoisofталato de potasio, o AISK, y ácido 2,5-furandicarboxílico.

En particular, el ácido dicarboxílico aromático se escoge de ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido ortoftálico.

El ácido tricarboxílico puede tener dos ácidos carboxílicos que son capaces de formar un anhídrido intramolecular, en particular escogido de ácido trimelítico, ácido tricarbálico, ácido acotínico, y 1,2,4-butanotricarboxílico.

35 Los ácidos tetracarboxílicos pueden tener en particular ácidos carboxílicos que son capaces de formar un anhídrido intramolecular, y más particularmente pueden ser capaces de formar dos anhídridos intramoleculares.

40 El ácido tetracarboxílico puede ser ácido tetracarboxílico alifático, aromático, alquilaromático o arilalifático. En particular, se puede escoger de ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido etano-1,1,2,2-tetracarboxílico, ácido pentano-1,2,4,5-tetracarboxílico, ácido ciclobutano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, ácido ciclohexano-2,3,5,6-tetracarboxílico, ácido etil-3-ciclohexano-3-(1,2)5,6-tetracarboxílico, ácido 1-metil-3-etil-ciclohexano-3-(1,2)5,6-tetracarboxílico, ácido 1-etil-ciclohexano-1-(1,2),3,4-tetracarboxílico, ácido 1-propil-ciclohexano-1-(2,3),3,4-tetracarboxílico, ácido 1,3-dipropilciclohexano-1-(2,3),3-(2,3)-tetracarboxílico, ácido dicitlohexil-3,4,3',4'-tetracarboxílico, ácido tetrahidrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-naftaleno-tetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftaleno-tetracarboxílico, ácido 2,3,5,6-piridin-tetracarboxílico, ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-tetrafenilsilano-tetracarboxílico, ácido 2,2'-bis-(3,4-bicarboxifenil)hexafluoropropanotetracarboxílico, ácido 4,4'-oxidiftálico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, ácido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)ditálico, ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, ácido etilenglicolbistrimelítico, ácido hidroquinonadiftálico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano, bis(2,3-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)sulfóxido, ácido pirazin-2,3,5,6-tetracarboxílico, ácido tiofeno-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 1,8,9,10-fenantrenotetracarboxílico, y sus mezclas.

55 En particular, el ácido tetracarboxílico se escoge de ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 4,4'-oxidiftálico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido etano-1,1,2,2 tetracarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico y sus mezclas; más particularmente, el ácido tetracarboxílico es ácido piromelítico.

Como alternativa, se pueden usar equivalentes de ácidos tetracarboxílicos, tales como dianhídridos, o ésteres obtenidos de dianhídridos o ácidos tetracarboxílicos con un monoalcohol, tal como metanol, etanol o propanol o butanol. Pueden ser monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres, en particular pueden ser diésteres.

5 El polímero A también puede comprender unidades que se repiten de aminoácidos. Estas unidades que se repiten pueden surgir de lactamas o aminoácidos, en particular escogidos de caprolactama, ácido 6-aminohexanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico, y 12-dodecanolactama.

La cantidad de unidades que se repiten que surgen de lactamas o aminoácidos puede oscilar de 0,1 a 50% en moles, en particular de 0,1 a 10% en moles, y más particularmente de 0,1 a 5% en moles con respecto a la cantidad total de unidades que se repiten en el polímero.

10 Según una realización preferida, el polímero A es una poliamida [poliamida (A1)] que comprende unidades recurrentes que derivan de:

(i-1) un componente de ácido dicarboxílico [componente ácido (AA)], en el que dicho componente ácido (AA) comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga o derivado del mismo [ácido (AL_{larga})], teniendo dicho ácido (AL_{larga}) al menos 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, al menos un diácido diferente de dicho ácido (AL_{larga}); y

(i-2) un componente diamínico [componente amínico (NN)] que comprende al menos una alquil-BHT diamina seleccionada del grupo que consiste en metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina e i-propil-bis-hexametilentriamina, y, opcionalmente, al menos una amina diferente de alquil-BHT diamina, y opcionalmente unidades recurrentes derivadas de al menos uno de lactamas y aminoácidos.

La poliamida (A1) comprende preferiblemente unidades recurrentes derivadas de:

(i-1') un componente ácido (AA) que comprende al menos un ácido (AL_{larga}) seleccionado del grupo que consiste en ácido subérico [HOOC-(CH₂)₆-COOH], ácido azelaico [HOOC-(CH₂)₇-COOH], ácido sebácico [HOOC-(CH₂)₈-COOH], ácido undecanodioico [HOOC-(CH₂)₉-COOH], ácido dodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₀-COOH], ácido tetradecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₁-COOH], ácido pentadecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₃-COOH], ácido hexanodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₄-COOH], y ácido octanodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₆-COOH], y, opcionalmente, al menos un diácido diferente de dicho ácido (AL_{larga}); y

(i-2) un componente amínico (NN) que comprende metil-bis-hexametilentriamina, y, opcionalmente, al menos una amina diferente de dicha metil-bis-hexametilentriamina, y

30 opcionalmente unidades recurrentes derivadas de al menos uno de lactamas y aminoácidos.

Según otra realización, el polímero A es una homopoliamida, en particular una homopoliamida alifática, obtenida mediante polimerización de una alquil-BHT diamina, y en particular Me-BHT, con un ácido dicarboxílico que comprende al menos 8 átomos de carbono.

35 La homopoliamida A puede ser una homopoliamida semiaromática, en particular siendo la diamina Me-BHT; más particularmente, esta homopoliamida

o comprende compuestos monofuncionales y/o compuestos polifuncionales,

o exhibe valores de AEG y/o CEG que son menores o iguales a 100 meq/kg,

o comprende un ácido dicarboxílico que no es ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido 1,6-naftálico,

40 o tiene un peso molecular medio numérico de al menos 10000 g/mol, en particular al menos 12000 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño, y/o

o tiene una polidispersidad que oscila de 1,5 a 5, determinada mediante cromatografía de exclusión por tamaño.

Por "determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño" se quiere decir una determinación tal como se describe en los Ejemplos.

45 La homopoliamida A, en particular cuando es alifática, que comprende un ácido dicarboxílico que comprende al menos 8 átomos de carbono, puede exhibir una buena flexibilidad, con una reabsorción de agua buena a moderada. Tener una reabsorción de agua importante puede ser un punto negativo, al menos en algunas aplicaciones.

50 Por ejemplo, en algunas aplicaciones tales como en electrónica de móviles, producción de mangueras flexibles o paneles de la carrocería, es útil, o incluso se requiere, la estabilidad dimensional en condiciones húmedas. Esto significa que una gran reabsorción de agua, por ejemplo mayor que la de PA 66 a la humedad relativa considerada

en el uso, es desventajosa, o incluso se prohíbe.

Según otra realización, el polímero es una copoliámida A obtenida mediante polimerización de al menos tres, en particular de solamente tres, monómeros diferentes escogidos de diaminas y ácidos dicarboxílicos, con al menos

- una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT, y
- 5 - un ácido dicarboxílico.

Por ejemplo, la copoliámida A comprende al menos tres monómeros, en particular solamente tres monómeros:

- siendo un monómero una alquil-BHT, en particular Me-BHT,
- siendo un monómero un ácido dicarboxílico,
- 10 - escogiéndose al menos otro monómero de alquil-BHT, diaminas, aminoácidos, lactamas, y ácidos dicarboxílicos.

En particular, la copoliámida A comprende, en particular consiste en:

- un monómero que es una alquil-BHT, en particular Me-BHT,
- un monómero que es un diácido dicarboxílico alifático, y
- un monómero que es un ácido dicarboxílico aromático, arilalifático o alquilaromático,
- 15 más particularmente, la relación en moles de ácido dicarboxílico alifático/ácido dicarboxílico aromático oscila de 5:95 a 95:5, e incluso más particularmente de 30:70 a 70:30.

En particular, la copoliámida A comprende, más particularmente consiste en:

- un monómero que es una alquil-BHT, en particular Me-BHT,
- un monómero que es un ácido dicarboxílico aromático, arilalifático o alquilaromático, y
- 20 - un monómero que es una diamina alifática, más particularmente la relación en moles de diamina alifática/ácido de alquil-BHT oscila de 5:95 a 95:5, e incluso más particularmente de 30:70 a 70:30

Como se describe aquí, el polímero A es una poliimida que comprende al menos un monómero, en particular un monómero, escogido de la alquil-BHT, y al menos un monómero, en particular un monómero, escogido de ácidos tetracarboxílicos capaces de formar 2 funciones anhídrido intramoleculares. En particular, el ácido tetracarboxílico se escoge de ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 4,4'-oxidiftálico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido etano-1,1,2,2-tetracarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico y sus mezclas, e incluso más particularmente, el ácido tetracarboxílico es ácido piromelítico.

La poliimida puede ser una homopoliimida obtenida mediante polimerización de una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT, con un ácido tetracarboxílico capaz de formar 2 funciones anhídrido intramolecular. En particular, el ácido tetracarboxílico se escoge de ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 4,4'-oxidiftálico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido etano-1,1,2,2-tetracarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico y sus mezclas, e incluso más particularmente, el ácido tetracarboxílico es ácido piromelítico. Como se describe aquí, la poliimida puede ser una copoliimida obtenida mediante polimerización de al menos tres monómeros, en particular solamente tres monómeros, escogidos de diaminas y ácidos tetracarboxílicos, con al menos

- una alquil-BHT diamina, y en particular Me-BHT,
- un ácido tetracarboxílico.

En particular, la copoliimida comprende solamente tres monómeros diferentes.

40 Por ejemplo, la copoliimida comprende al menos tres monómeros, o consiste en tres monómeros:

- siendo un monómero una alquil-BHT, en particular Me-BHT,
- siendo un monómero un ácido tetracarboxílico,
- escogiéndose al menos otro monómero de alquil-BHT, diaminas, y ácidos tetracarboxílicos.

Como se describe aquí, el polímero puede ser una copoliamidaimida obtenida mediante polimerización de al menos:

- una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT,
 - un ácido tricarboxílico o un ácido dicarboxílico y un ácido tetracarboxílico, en particular la copoliamidaimida comprende
- 5
- dos monómeros, siendo uno una alquil-BHT diamina, y más particularmente Me-BHT, y siendo uno un ácido tricarboxílico, o
 - tres monómeros, siendo uno una alquil-BHT diamina, y más particularmente Me-BHT, siendo otro un ácido dicarboxílico, y siendo otro un ácido tetracarboxílico.

Por ejemplo, la copoliamidaimida comprende:

- al menos dos monómeros:
- 10
- una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT, y
 - un ácido tricarboxílico, o
- al menos tres monómeros:
 - una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT,
 - un ácido dicarboxílico, y
- 15
- un ácido tetracarboxílico.

En particular, la copoliamidaimida consiste en:

- una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT, y un ácido tricarboxílico, o
- una alquil-BHT diamina, en particular Me-BHT, un ácido dicarboxílico, y un ácido tetracarboxílico.

La relación molar de ácido dicarboxílico/ácido tetracarboxílico puede oscilar de 5:95 a 95:5.

- 20 Además, el polímero A también puede comprender al menos un, en particular un, compuesto monofuncional, pudiéndose escoger tales compuestos de monoaminas, monoanhídridos, monoácidos o nazi diácidos tales como aquellos que son capaces de formar una función de anhídrido intramolecular, pudiéndose citar entre los limitadores de cadena anhídrido ftálico, 1-aminopentano, 1-aminohexano, 1-aminoheptano, 1-aminooctano, 1-aminononano, 1-aminodecano, 1-aminoundecano, 1-aminododecano, bencilamina, ácido orto-ftálico, o ácido 1,2-bencenodicarboxílico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido esteárico, o sus mezclas.
- 25

El polímero también puede comprender agentes ramificantes, es decir, compuestos polifuncionales, moléculas que tienen al menos tres funcionalidades capaces de reaccionar con funciones amínicas y/o ácido carboxílico, por ejemplo ácido tri- o tetracarboxílico incapaz de formar anhídrido intramolecular, en particular tales como 2,2,6,6-tetraquis(β -carboxietil)ciclohexanona y ácido trimésico.

- 30 El polímero puede comprender compuestos mono- y/o polifuncionales en una cantidad que oscila de 15 a 200 mmoles/kg, en particular de 30 a 100 mmoles/kg.

El peso molecular medio numérico del polímero A se puede controlar por el siguiente medio:

- usando limitador o limitadores de cadena, es decir, compuestos monofuncionales, en particular tales como los definidos anteriormente,
- 35
- mediante un desequilibrio estequiométrico $r = [\text{ácido policarboxílico}]/[\text{diamina}]$, en el que r puede oscilar de 0,8 a 1,2, preferentemente de 0,9 a 1,1, más preferentemente de 0,95 a 1,05, incluso más preferiblemente de 0,99 a 1,01.
 - Usando agentes de ramificación, por ejemplo tales como los definidos anteriormente,
- 40
- ajustando los parámetros de síntesis, tales como el tiempo de reacción, la temperatura, humedad, o presión, o
 - mediante una combinación de estos medios diferentes.

El polímero puede exhibir valores de AEG y/o CEG que son menores o iguales a 100 meq/kg. AEG y CEG se pueden medir mediante valoración ácido-básica tras la solubilización del polímero en un disolvente.

- 45 El peso molecular medio numérico del polímero puede ser de al menos 10000 g/mol, en particular al menos 12000 g/mol, y más particularmente al menos 15000 g/mol, medido mediante cromatografía de exclusión por tamaño. Este

peso molecular medio numérico definido anteriormente se refiere a un peso molecular medio numérico absoluto (no equivalente a poliestireno o PMMA), y se mide como se define en los Ejemplos.

El polímero puede tener una polidispersidad que oscila de 1,5 a 5.

5 Es posible realizar una polimerización en una disolución (también denominada vía de disolvente), en particular siguiendo las vías clásicas para sintetizar poliimida en disolvente, por ejemplo en dos etapas a través del ácido poliámico (PAM). También es posible realizar una polimerización en fundido o una polimerización en estado sólido a partir de mezclas de monómeros o de sus sales.

10 La poliamida se puede obtener a partir de un medio de polimerización que puede ser, por ejemplo, una disolución acuosa que comprende los monómeros, o un líquido que comprende los monómeros. Ventajosamente, el medio de polimerización comprende agua como disolvente. Esto facilita la agitación del medio, y de este modo su homogeneidad. El medio de polimerización puede comprender también aditivos, tales como agentes limitadores de cadena. La poliamida se obtiene generalmente mediante policondensación entre los diversos monómeros, presentes en todo o en parte, a fin de formar cadenas de poliamida, con formación del producto de eliminación, en particular agua, una porción del cual se puede vaporizar. La poliamida se obtiene generalmente calentando, a temperatura y presión elevadas, por ejemplo, una disolución acuosa que comprende los monómeros, o un líquido que comprende los monómeros, a fin de evaporar el producto de eliminación, en particular el agua, presente inicialmente en el medio de polimerización y/o formado durante la policondensación, a la vez que previene cualquier formación de fase sólida a fin de evitar que la mezcla se endurezca en un sólido.

20 La reacción de policondensación se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 0,5 a 3,5 MPa, en particular 0,5 a 2,5 MPa, a una temperatura de aproximadamente 100 a 320°C, en particular 180 a 300°C, incluso más particularmente una temperatura por encima de 240°C. La policondensación se puede continuar en la fase fundida a presión atmosférica o reducida, para lograr el grado deseado de progresión.

25 El producto de policondensación es un polímero o prepolímero fundido. Puede comprender una fase de vapor compuesta esencialmente de vapor del producto de eliminación, en particular de agua, capaz de haberse formado y/o vaporizado.

Este producto se puede someter a etapas de separación de fase de vapor, o de acabado a fin de lograr el grado deseado de policondensación. La separación de la fase de vapor se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un dispositivo de tipo ciclónico. Tales dispositivos son conocidos.

30 El acabado consiste en mantener el producto de policondensación en el estado fundido, a una presión en la vecindad de la presión atmosférica o a presión reducida, durante un tiempo suficiente para lograr el grado deseado de progresión. Tal operación es conocida por una persona experta en la técnica. La temperatura de la etapa de acabado es ventajosamente mayor o igual a 100°C, y en todos los casos mayor que la temperatura a la que solidifica el polímero. El tiempo de residencia en el dispositivo de acabado es preferiblemente mayor o igual a 5 minutos.

35 El producto de policondensación también se puede someter a una etapa de postcondensación en fase sólida. Esta etapa es conocida por una persona experta en la técnica, y hace posible incrementar el grado de policondensación hasta un valor deseado.

40 El procedimiento puede ser similar en sus condiciones al procedimiento convencional para la preparación de poliamida del tipo de las obtenidas a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, en particular al procedimiento para la fabricación de poliamida 6,6 a partir de ácido adípico y hexametildiamina. Este procedimiento para la fabricación de poliamida 6,6 es conocido por una persona experta en la técnica. El procedimiento para la fabricación de poliamida del tipo de las obtenidas a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas generalmente usa, como material de partida, una sal obtenida mezclando un diácido con una diamina en una cantidad estequiométrica, generalmente en un disolvente, tal como agua. De este modo, en la fabricación de poli(hexametileno adipamida), el ácido adípico se mezcla con hexametildiamina, generalmente en agua, a fin de obtener adipato de hexametildiamonio, mejor conocido con el nombre de sal de nailon o "sal N".

45 El procedimiento para preparar el polímero A puede ser continuo, o se puede realizar por lotes.

La invención también se refiere a una composición que comprende:

- 50 - al menos 20% en peso de un polímero A, escogido de poliamida, poliimida y poliamidaimida, obtenido mediante polimerización de al menos una alquil-BHT diamina escogida de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, siendo la cantidad de alquil BHT diamina más de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina en el polímero, y al menos un ácido policarboxílico escogido de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,
- opcionalmente ácido fosforoso, y

- al menos 0,1% en peso de compuesto o compuestos adicionales, en la que el % en peso se basa en el peso total de la composición.

5 La composición puede comprender una cantidad de polímero A de al menos 30% en peso, en particular al menos 40% en peso basado en el peso total de la composición. Según una realización, la composición puede comprender al menos dos polímeros A diferentes.

La composición, en particular cuando el polímero A es una homo-poliamida, puede comprender al menos algún otro polímero B; en particular, este polímero B se puede escoger del grupo que consiste en poliamida, policarbonato, poliolefina, polisulfona, poliamidaimida y poliéster.

Más particularmente, el polímero B es una poliamida escogida entre:

- 10 - poliamida alifática, tal como PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, PA 10,10, PA10,12, PA 10,6, PA 12,12, PA 4,6, PA 9,2, PA 10,2, PA 6, PA 7, PA 11, PA 12, PA 13
- poliamida semiaromática
 - que comprende diácidos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido ortoftálico, más particularmente poliftalamida, por ejemplo como 6T, 9T, 10T, 11T, 12T, 6I,
 - 15 - que comprende diamina o diaminas arilalifáticas, en particular meta-xililendiamina, más particularmente MXD6,
 - sus copolímeros, en particular tales como PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 66/6T, 6/66, PA 6/11, PA 6/12, y PA 11/12, y
 - sus mezclas.

20 La poliftalamida puede ser en particular aquellas conocidas como AMODEL®. La poliamida semiaromática que comprende diamina o diaminas que tienen un anillo aromático pueden ser las conocidas como IXEF®.

25 Más particularmente, la composición puede comprender una cantidad de poliéster menor que 50% en peso, una cantidad de policarbonato menor que 50% en peso, una cantidad de poliolefina menor que 50% en peso, una cantidad de poliéter menor que 50% en peso o una cantidad de sus combinaciones menor que 50% en peso, con respecto al peso total de la composición.

En particular, las relaciones en peso de poliéster/polímero A, policarbonato/polímero A, poliolefina/polímero A, y/o poliéter/polímero A son menores que 0,5, especialmente cuando el polímero A es una homopoliamida.

30 Además del polímero A, en particular cuando el polímero A es una copoliamida, una homopoliamida, una copoliamida o una copoliamidaimida, la composición puede comprender uno o más polímeros adicionales, en particular poliamidas o copoliamidas.

En particular, cuando la composición comprende una poliamida distinta de la poliamida A, la cantidad de poliamida A es mayor que 30% en peso, en particular mayor que 40% en peso, y más particularmente mayor que 50% en peso con respecto al peso total de poliamida en la composición.

35 En particular, la composición comprende una cantidad de poliamida distinta de la poliamida A menor que 50% en peso en comparación con el peso total de la composición.

40 Para la producción de composiciones de poliamida, convencionalmente se usa al menos una de cargas de refuerzo o de dilución. En particular, se puede hacer mención de cargas fibrosas de refuerzo, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras orgánicas, cargas no fibrosas tales como cargas en partículas o laminares y/o nanocargas exfoliables o no exfoliables, por ejemplo alúmina, negro de humo, arcillas, fosfato de circonio, caolín, carbonato de calcio, cobre, tierra de diatomeas, grafito, mica, sílice, dióxido de titanio, zeolitas, talco, wollastonita, cargas poliméricas, tales como, por ejemplo, partículas de dimetacrilato, perlas de vidrio o polvo de vidrio.

45 Según una realización, se usan fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio. Preferentemente, la fibra más ampliamente usada es fibra de vidrio, del tipo "troceada", que tiene un diámetro entre 7 y 14 µm y una longitud menor que 5 mm. Estas cargas pueden tener un tamaño de superficie que asegura la adhesión mecánica entre las fibras y la matriz de poliamida. En particular, las fibras de vidrio son fibras de vidrio E, fibras de vidrio S, fibras de vidrio T, y/o fibras de vidrio planas.

La composición según la invención puede comprender de 0,1 a 70% en peso de cargas de refuerzo o de dilución, en particular de 1 a 60% en peso, y más particularmente de 10 a 50% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición puede comprender al menos un modificador de impacto, en particular de 0,1 a 30% en peso, en particular de 1 a 25% en peso, y más particularmente de 5 a 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 La composición según la invención puede comprender al menos un modificador de impacto, es decir, un compuesto capaz de modificar la resistencia al impacto de una composición de poliamida. Estos modificadores de impacto comprenden preferentemente grupos funcionales que reaccionan con la poliamida.

10 Según la invención, la expresión "grupos funcionales que reaccionan con la poliamida" significa grupos capaces de reaccionar o de interactuar químicamente con las funciones ácido o amina de la poliamida, en particular mediante interacción de enlace covalente, iónico o de hidrógeno, o enlazamiento de van der Waals. Tales grupos reactivos hacen posible asegurar una buena dispersión de los modificadores de impacto en la matriz de poliamida. Generalmente se obtiene una buena dispersión con partículas de modificadores de impacto que tienen un tamaño medio de entre 0,1 y 2 μm en la matriz.

15 Se hace uso preferentemente de modificadores de impacto que comprenden grupos funcionales que reaccionan con la poliamida como una función de la naturaleza ácida o amínica del desequilibrio $\Delta\text{EG} = \text{CEG} - \text{AEG}$ (concentración de grupos terminales ácidos CEG menos concentración de grupos terminales amínicos AEG) de la poliamida. De este modo, por ejemplo, si el ΔEG es "ácido" ($\text{CEG} > \text{AEG}$), se hará uso preferentemente de grupos funcionales reactivos capaces de reaccionar o interactuar químicamente con las funciones ácidas de la poliamida, en particular mediante interacción de enlace covalente, iónico o de hidrógeno, o enlazamiento de van der Waals. Si, por ejemplo, el ΔEG es "amínico" ($\text{AEG} > \text{CEG}$), se hará uso preferiblemente de grupos funcionales reactivos capaces de reaccionar o interactuar químicamente con las funciones amínicas de la poliamida, en particular mediante interacción de enlaces covalentes, iónicos o de hidrógeno, o enlazamiento de van der Waals. Se hace uso preferentemente de modificadores de impacto que tienen grupos funcionales que reaccionan con la poliamida que exhibe un ΔEG de naturaleza "amínica".

20 Los modificadores de impacto pueden comprender muy bien en ellos grupos funcionales que reaccionan con la poliamida, por ejemplo con respecto a etileno/ácido acrílico (EAA).

También es posible añadirle grupos funcionales que reaccionan con la poliamida, generalmente mediante injerto o copolimerización, por ejemplo para etileno/propileno/dieno (EPDM) injertado con anhídrido maleico.

30 Según la invención, se puede hacer uso de modificadores de impacto que son compuestos oligoméricos o poliméricos que comprenden al menos uno de los siguientes monómeros o una mezcla de los mismos: etileno, propileno, buteno, isopreno, dieno, acrilato, butadieno, estireno, octeno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, ésteres vinílicos, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos y metacrilato de glicidilo. Estos compuestos según la invención también pueden comprender, además, monómeros distintos de los mencionados anteriormente.

35 La base del compuesto modificador de impacto, opcionalmente conocido como base elastomérica, se puede seleccionar del grupo que consiste en: polietilenos, polipropilenos, polibutenos, poliisoprenos, cauchos de etileno/propileno (EPR), cauchos de etileno/propileno/dieno (EPDM), cauchos de etileno y buteno, cauchos de etileno y acrilato, cauchos de butadieno y estireno, cauchos de butadieno y acrilato, cauchos de etileno y octeno, cauchos de butadieno y acrilonitrilo, productos de etileno/ácido acrílico (EAA), productos de etileno/acetato de vinilo (EVA), productos de etileno/éster acrílico (EAE), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), copolímeros de bloques de estireno/etileno/butadieno/estireno (SEBS), copolímeros de estireno/butadieno/estireno (SBS), elastómeros de núcleo/corteza de tipo metacrilato/butadieno/estireno (MBS), o mezclas de al menos dos elastómeros enunciados anteriormente.

45 Además de los grupos enunciados anteriormente, estos modificadores de impacto también pueden comprender, generalmente injertados o copolimerizados, grupos funcionales que reaccionan con la poliamida, tales como, en particular, los siguientes grupos funcionales: ácidos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos salificados, ésteres, en particular acrilatos y metacrilatos, ionómeros, grupos glicidílicos, en particular grupos epoxi, ésteres de glicidilo, anhídridos, en particular anhídridos maleicos, oxazolininas, maleimidias, o sus mezclas.

Tales grupos funcionales en los elastómeros se obtienen, por ejemplo, mediante uso de un comonómero durante la preparación del elastómero.

50 En particular, se puede hacer mención, como modificadores de impacto que comprenden grupos funcionales que reaccionan con la poliamida, de terpolímeros de etileno, éster acrílico y metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y de acrilato de éster butílico, copolímeros de etileno, acrilato de n-butilo y metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y de anhídrido maleico, copolímeros de etileno/propileno/dieno injertados con anhídrido maleico, copolímeros de estireno/maleimida injertados con anhídrido maleico, copolímeros de estireno/etileno/butileno/estireno modificados con anhídridos maleicos, copolímeros de estireno/acrilonitrilo injertados con anhídridos maleicos, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno injertados con anhídrido maleico, y sus versiones hidrogenadas.

La composición puede comprender un estabilizante frente al calor, tal como un alcohol polihidroxiado que comprende de 2 a 8 grupos hidroxilo; el par de CuI y KI, CuO y KBr, Cu₂O y KBr, compuestos fenólicos impedidos, estabilizantes que tienen al menos una unidad de amina impedida de tipo HALS, o estabilizantes que contienen fósforo orgánicos o inorgánicos, tales como hipofosfito sódico o hipofosfito de manganeso.

- 5 El alcohol polihidroxiado se puede escoger de diglicerol, triglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol o di-trimetilolpropano. Más preferentemente, el alcohol polihidroxiado usado es dipentaeritritol y/o tripentaeritritol. Los alcoholes polihidroxiados pueden estar libres, o pueden estar enlazados a la poliamida.

La composición puede comprender una cantidad de estabilizantes frente al calor que oscila de 0,1 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

- 10 La composición según la invención también puede comprender aditivos usados normalmente en la producción de composiciones poliamídicas. De este modo, se puede hacer mención de lubricantes, retardantes de la llama, plastificantes, agentes nucleantes, catalizadores, antioxidantes, agentes antiestáticos, colorantes, agentes matificantes, auxiliares de moldeo u otros aditivos convencionales.

- 15 Los lubricantes se pueden escoger de parafina, ácidos grasos, tal como ácido esteárico, sales de ácidos grasos, tal como estearato, en particular las sales metálicas, por ejemplo estearato de aluminio, etilenbisestearamida, también abreviada como EBS, éster de pentaeritritol; en particular, el lubricante puede usar una mezcla de parafina, ácido graso y sal metálica de ácido graso, y puede estar presente en una cantidad que oscila de 0,1 a 15% en peso, en particular de 1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

- 20 Los plastificantes se pueden escoger de derivados de bencenosulfonamida, tales como n-butil-bencenosulfonamida (BBSA), etiltoluenosulfonamida o N-ciclohexiltoluenosulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tales como para-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo y para-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo, ésteres o éteres de alcohol tetrahidrofurfurílico, y ésteres de ácido cítrico o de ácido hidroximalónico. El plastificante o plastificantes pueden estar presentes en una cantidad que oscila de 0,1 a 15% en peso, en particular de 1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

- 25 Estas cargas y aditivos se pueden añadir a la poliamida modificada por medios normales adecuados a cada carga o aditivo, tal como, por ejemplo, durante la polimerización o en el mezclado de la masa fundida.

- 30 Las composiciones se pueden obtener mezclando los diferentes ingredientes, cargas y/o aditivos. La temperatura de procesamiento se puede ajustar a la temperatura de fusión del polímero que tiene la mayor temperatura de fusión. Los compuestos se pueden introducir simultánea o secuencialmente. En general, se usa una extrusora en la que el material se calienta, después se funde y se somete a una fuerza de cizallamiento para mezclar los diferentes compuestos. Según realizaciones específicas, es posible usar una mezcla maestra, en estado fundido o no, antes de preparar la composición final. Por ejemplo, es posible preparar una mezcla maestra mezclando la resina y otros ingredientes.

- 35 En particular, la composición se puede obtener mezclando en caliente los diferentes ingredientes, por ejemplo en una extrusora de un solo tornillo o de tornillo doble, a una temperatura que permite mantener al polímero, tal como la poliamida o la poliimida, en estado fundido; o mezclando en frío, por ejemplo en una agitadora mecánica. La composición se obtiene preferentemente a través de la mezcla de los componentes en estado fundido. Generalmente, la mezcla obtenida se extruye como varillas que se trocean en trozos para dar peletes. Los compuestos se pueden añadir en cualquier momento de la preparación del material plástico, en particular mediante mezclado en caliente o en frío con la matriz plástica. La adición de los compuestos y de los aditivos se puede hacer añadiendo estos compuestos en la matriz plástica fundida como compuestos puros o como mezclas concentradas en una matriz tal como una matriz plástica.

- 45 La invención también se refiere a un método para preparar una composición que comprende polímeros según la invención, mezclando el polímero, en estado fundido o no, con carga o cargas de refuerzo o de dilución, agentes modificadores de impacto y/o aditivos.

Según otra manera, uno o varios aditivos pueden estar presentes en la superficie de la composición, en particular en la superficie de gránulos de la composición.

La invención también se refiere a un artículo conformado que comprende una composición que comprende o consiste en un polímero A escogido de poliamida, poliimida y poliamidaimida,

- 50 obteniéndose dicho polímero A mediante polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

comprendiendo dicho polímero una cantidad mínima de alquil-BHT diamina de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero.

5 El artículo conformado puede ser un pelete, un gránulo, una varilla, una barra, una estructura compleja obtenida mediante moldeo por inyección o sinterización por láser, un tubo, un tanque, una tubería, un cuerpo hueco, fibras, hilos, películas, láminas, o un sustrato, en particular un sustrato metálico, revestido por la composición.

El artículo se puede conformar según medios conocidos para conformar polímeros termoplásticos.

El artículo conformado se puede producir con una reproducibilidad muy buena, por ejemplo con una variación en peso del artículo de menos de 15% en comparación con un promedio de 100 artículos conformados tomados al azar.

10 El artículo conformado se puede obtener a través de moldeo, ya sea moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo con agua, extrusión, moldeo por extrusión, peletización, y peletización bajo el agua.

En particular, el artículo conformado es flexible. La expresión "artículo flexible" se puede entender, dentro del significado de la invención, que significa artículos, en particular barras, en estado seco, por ejemplo menos de 0,2% en peso de agua, que tienen un módulo elástico E' menor que 1000 MPa, según se mide de acuerdo con el protocolo definido en los Ejemplos.

15 La invención también se refiere a un método para obtener un artículo conformado o un polvo, que comprende las siguientes etapas:

a) calentar una composición que comprende al menos 20% en peso de uno o más polímeros escogidos de una poliamida o una poliimida obtenida mediante polimerización de al menos:

20 a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquíllicos,

comprendiendo dicho polímero una cantidad de alquil-BHT diamina de al menos 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero

25 b) conformar la composición calentada o revestir un sustrato, u obtener peletes de la composición, y

c) recuperar el artículo o el polvo.

El polvo se puede obtener así mediante trituración de los peletes de la composición.

30 En el caso de que la descripción de cualesquiera patentes, solicitudes de patente, y publicaciones entren en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el grado de que puedan hacer poco claro a un término, tendrá preferencia la presente descripción.

Ejemplos

Caracterizaciones

Índice de viscosidad (IV): medido según el estándar ISO EN 307, a 25°C, tras la disolución de la poliamida a 5 g/l en una disolución acuosa de ácido fórmico al 90%.

35 La temperatura de fusión (T_m) y la entalpía asociada (ΔH_f), temperatura de cristalización al enfriarla (T_c): determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando un dispositivo Perkin Elmer Pyris 1, a una velocidad de 10°C/min. tras borrar el historial térmico a 300°C durante 5 min. La temperatura de transición vítrea (T_g) determinada en el mismo dispositivo a una velocidad de 10°C/min., y si la T_g no es visible en estas condiciones, se determina a 40°C/min.

40 Las propiedades termomecánicas (módulo elástico E' y módulo de pérdida E'' en función de la temperatura) se determinan en una probeta de ensayo moldeada por inyección en un aparato TA Instruments RSA3 llevando a cabo 3 flexiones de punto aplicando una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 0,05%. Las medidas se llevan a cabo siguiendo un gradiente de temperatura de -100°C a 100°C, a una velocidad de incremento de temperatura de 2°C/min.

45 La cromatografía de exclusión por tamaño para medir los pesos moleculares absolutos se lleva a cabo en diclorometano/anhídrido trifluoroacético 95:5 v:v como disolvente a 30°C, seguido de la detección tres veces mediante refractometría RI, absorción de UV y viscosimetría. Se usa un truncamiento de 2000 g/mol.

Ejemplo 1: PA MeBHT10

En un reactor de polimerización se introducen 77,543 g de N-(6-aminohexil)-N-metil-1,6-hexanodiamina (también denominada MeBHT, RN CAS: 41318-22-3) a 97,2% (es decir, 0,329 moles), 66,799 g de ácido sebácico a 99,5% (es decir, 0,329 moles), 127 g de agua y 2 g de un agente antiespumante Silcolapse 5020. El medio de reacción se polimeriza según el método clásico de tipo PA 66, calentando el medio de reacción que permite concentrar la disolución acuosa de monómeros a presión atmosférica hasta 70%, destilando después a una presión de 17,5 bares absolutos hasta que la temperatura del medio de reacción alcanza 250°C, reduciendo después la presión hasta la presión atmosférica en 36 minutos mientras se calienta hasta 272°C, y procediendo finalmente con una etapa de acabado manteniendo el medio de reacción a 272°C durante 30 minutos a presión atmosférica. El polímero obtenido se hace fluir entonces con una varilla, se enfría en un tanque de agua, y los peletes se obtienen cortando la varilla. El polímero PA MeBHT10 obtenido exhibe una excelente flexibilidad y es transparente.

El índice de viscosidad es 177,5 ml/g, el Mn = 16140 g/mol, el Mw = 41990 g/mol, y el índice de polidispersidad es igual a 2,60.

El análisis térmico muestra que la PA MeBHT10 es semicristalina, y tiene las siguientes características térmicas:

Tg = 13°C, Tc = 107°C, Tm = 154°C, ΔHf = 45 J/g. La poliamida tiene una Tg que está por debajo de la temperatura ambiente, es decir, 23°C.

Los peletes se secan toda la noche a 90°C a vacío antes de preparar mediante inyección mini-isobarras. Se colocan 10 g de los peletes en una microextrusora de doble tornillo (o "microcompositor") DSM MIDI 2000 (volumen 15 cm³) que se calienta ya a 180°C y con una velocidad del tornillo de 100 rpm. Después de 2 minutos de residencia, el polímero fundido se inyecta con la ayuda de un inyector de microprensa asociado al "microcompositor" en un molde regulado a 23°C para formar una barra con las siguientes dimensiones 90 x 13 x 1,6 mm³. Las barras son transparentes y muy flexibles.

El módulo elástico E' a 23°C es 860 MPa ± 10 MPa, a 30°C es 700 MPa ± 10 MPa, a 40°C es 500 MPa ± 10 MPa, y a 50°C es 400 MPa ± 10 MPa. La temperatura de transición alfa se determina a 22°C.

En las mismas condiciones, un Rilsan® PA12 AESNO de Arkema da los siguientes resultados: el módulo E' a 23°C es 1580 MPa ± 50 MPa, a 30°C es 1520 MPa ± 50 MPa, a 40°C es 1350 MPa ± 50 MPa, y a 50°C es 820 MPa ± 10 MPa. La temperatura de transición alfa se determina a 51°C.

Parece así que la PA MeBHT10 es mucho más flexible que la PA12, ya que su módulo elástico E' es alrededor de dos veces tan bajo entre 30°C y 50°C que el de PA12. Desde este punto de vista, la PA MeBHT10 representa una solución mejorada en comparación con PA 12.

30 Ejemplo 2: PA MeBHT6

La PA MeBHT6 se sintetiza según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero con las siguientes cantidades de monómeros: 90,371 g de N-(6-aminohexil)-N-metil-1,6-hexanodiamina a 97,2% (es decir, 0,383 moles), 55,958 g de ácido adípico a 100% (es decir, 0,383 moles), 128 g de agua y 2 g de un agente antiespumante Silcolapse 5020.

El polímero de PA MeBHT6 obtenido exhibe una excelente flexibilidad y es transparente.

El índice de viscosidad es 221,3 ml/g, el Mn = 16260 g/mol, el Mw = 28570 g/mol, y el índice de polidispersidad es igual a 1,76.

El análisis térmico muestra que la PA MeBHT6 es semicristalina, y tiene las siguientes características térmicas:

Tg = 21°C, Tc = 118°C, Tm = 168°C, ΔHf = 41 J/g. La poliamida tiene una Tg que está próxima a la temperatura ambiente, es decir, 23°C.

Los peletes se secan toda la noche a 90°C a vacío antes de la conformación mediante inyección. Se colocan 10 g de los peletes en una microextrusora de doble tornillo (o "microcompositor") DSM MIDI 2000 (volumen 15 cm³) que se calienta ya a 180°C y con una velocidad del tornillo de 100 rpm. Después de 2 minutos de residencia, el polímero fundido se inyecta con la ayuda de un inyector de microprensa asociado al "microcompositor" en un molde regulado a 23°C para formar una barra con las siguientes dimensiones 90 x 13 x 1,6 mm³. Las barras son perfectamente transparentes y muy flexibles.

El módulo elástico E' a 23°C es 810 MPa ± 50 MPa, a 30°C es 660 MPa ± 10 MPa, a 40°C es 500 MPa ± 10 MPa, y a 50°C es 420 MPa ± 10 MPa. Parece que la PA MeBHT6 obtenida exhibe una flexibilidad similar a PA MeBHT10, incluso si contiene un diácido más corto y más rígido (ácido adípico frente a ácido sebácico). Esta PA MeBHT6 también es más flexible que PA12.

50 Ejemplo 3: mezcla de PA MeBHT6/elastómero 90/10 p/p

El elastómero es Exxelor VA 1801, comercializado por ExxonMobil.

Los peletes de PA MeBHT6 se secaron toda la noche a 90°C a vacío antes de usar 9 g de estos peletes y 1 g de elastómero Exxelor VA1801, que se colocan en una microextrusora de doble tornillo (o “microcompositor”) DSM MIDI 2000 (volumen 15 cm³) que se calienta ya a 180°C y con una velocidad del tornillo de 100 rpm. Después de 2 minutos de residencia, el polímero fundido se inyecta con la ayuda de un inyector de micro prensa asociado al “microcompositor” en un molde regulado a 23°C para formar una barra con las siguientes dimensiones 90 x 13 x 1,6 mm³. Las barras son muy flexibles y translúcidas.

El módulo elástico E' a 23°C es 650 MPa ± 10 MPa, a 30°C es 530 MPa ± 10 MPa, a 40°C es 400 MPa ± 10 MPa, y a 50°C es 340 MPa ± 10 MPa.

A todas las temperaturas medidas, la composición tiene valores más bajos de módulo elástico E' que la PA MeBHT6 virgen, y de este modo es más flexible.

Ejemplo 4: Poliimida PI MeBHTPMA

En un reactor de 250 ml, se disuelven 5,39 g (0,02068 moles) de ácido piromelítico (PMA) a 97,5 % (Sigma-Aldrich) en 31,9 g de etanol puro, con agitación. A este reactor se añade, con una jeringuilla de émbolo en 1 h, una disolución etanólica al 15% de 4,88 g (0,02068 moles) de N-(6-aminohexil)-N-metil-1,6-hexanodiamina (denominada MeBHT, RN CAS: 41318-22-3) a 97,2%. Para enjuagar la jeringuilla tras la adición de la disolución etanólica de la diamina, se usan 13 g de etanol. El medio de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 h. La sal de poliimida formada precipita, y se recupera por evaporación total de etanol a 60°C a presión reducida. El polvo de sal es blanco y fino. La sal se calienta entonces hasta 210°C bajo una corriente de nitrógeno durante 5 h para obtener la poliimida.

La poliimida es semicristalina, tiene una cristalización al enfriarla a 187°C (siendo la entalpía de cristalización 34 J/g), y una fusión múltiple con picos a 209°C, 219°C y 222°C (siendo la entalpía de fusión 34 J/g).

Ejemplo 5: análisis de reabsorción de agua mediante inmersión a temperatura ambiente de barras de poliamida

Barras de respectivamente PA MeBHT6, PA MeBHT10 y PA 66 Stabamid® 27AE1 comercializadas por Rhodia, que tienen la siguiente dimensión: 90 x 13 x 1,6 mm³, se colocan en agua a 25°C durante 24 h.

La reabsorción de agua se define como la relación $R = (m(\text{final}) - m(\text{inicial})) / m(\text{inicial})$, en la que m(inicial) y m(final) corresponden respectivamente al peso de las barras antes y después del ensayo. Para PA MeBHT6, la reabsorción de agua es 6,8%, para PA MeBHT10 es 1,5%, y para PA 66 es 2%.

La reabsorción de agua es sorprendentemente muy elevada para PA MeBHT6, mientras que es buena para PA MeBHT10, ya que es menor que la observada para PA 66. Tener una reabsorción baja de agua es muy interesante para tener una buena estabilidad dimensional.

En otro experimento, la reabsorción de agua se evalúa mediante inmersión de las barras previas en agua a 25°C hasta que el peso alcanza un equilibrio (reabsorción de agua en el equilibrio a 25°C). La reabsorción de agua en el equilibrio a 25°C para PA MeBHT6 es 15%, para PA MeBHT10 es 5,5% y para PA 66 es 8,5%.

Con tal reabsorción elevada y rápida de agua, PA MeBHT6 es adecuada para la aplicación textil para la sensación de bienestar (confort).

Ejemplo 6: hilado de PA MeBHT6

La PA MeBHT6 se sintetiza según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero con las siguientes cantidades de monómeros: 1376,7 g de N-(6-aminohexil)-N-metil-1,6-hexanodiamina a 97,1% (es decir, 5,827 moles), 851,6 g de ácido adípico a 100% (es decir, 5,827 moles), 1366 g de agua y 2 g de un agente antiespumante Silcolapse 5020.

Las fibras de esta poliamida se preparan según el siguiente procedimiento. Los peletes de PA MeBHT6 se secan para obtener finalmente un contenido de humedad de 900 ppm, y entonces se introducen en una máquina de hilar ajustada según lo siguiente: perfil de calentamiento de la extrusora 180°C/185°C/190°C/190°C/195°C, producción 0,65 kg/h, paquete de filtración metálico de 10 µm (diámetro de 48 mm), producción de filamentos a través de una boquilla de extrusión de 12 orificios (0,3 x 3D), recogida en la bobinadora de los filamentos a una velocidad de 450 m/min. (BARMAG SW1).

Las fibras producidas se estiran a una relación de estiramiento de 3 sin ningún problema. Las fibras de poliamida 66 Stabamid® 26AE2, comercializadas por Solvay, se preparan usando el mismo equipo pero con diferentes parámetros de hilado (perfil de calentamiento de la extrusora 280°C/285°C/290°C/290°C/295°C). SE llevó a cabo el estirado con una relación de estirado de 3.

La superficie de las fibras de PA MeBHT6 parecen más suaves que las fibras de PA 66. Observamos claramente que la reabsorción de agua es más rápida y mayor para PA MeBHT6 en comparación con PA66, lo que es útil para aplicación textil cuando se requiere una mayor comodidad.

Ejemplo 7: PA MeBHT12

5 La PA MeBHT12 se sintetiza según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero con las siguientes cantidades de monómeros: 1505,5 g de N-(6-aminohexil)-N-metil-1,6-hexanodiamina a 97,1% (es decir, 6,372 moles), 1473,5 g de ácido 1,12-dodecanodioico a 99,6% (es decir, 6,372 moles), 2750 g de agua y 2 g de un agente antiespumante Silcolapse 5020.

El polímero de PA MeBHT12 obtenido exhibe una excelente flexibilidad.

El análisis térmico muestra que la PA MeBHT12 es semicristalina y tiene las siguientes características térmicas:

$$T_g = 8^\circ\text{C}, T_c = 109^\circ\text{C}, T_m = 156^\circ\text{C}, \Delta H_f = 51 \text{ J/g}.$$

10 Los peletes se secan toda la noche a 90°C a vacío antes de conformarlos mediante inyección. El moldeo por inyección de las barras ISO527 se logra usando una máquina de moldeo por inyección Arburg con una temperatura del barril ajustada a 180°C para todas las zonas de calentamiento, y una temperatura del molde ajustada a 25°C. Las barras son perfectamente transparentes y muy flexibles.

15 Las propiedades de tracción se determinan según ISO 527/1 A. El módulo de tracción es igual a 721 MPa, la resistencia a la tracción en el límite es igual a 32,8 MPa, la resistencia a la tracción en la rotura es igual a 22,1 MPa, y el alargamiento en la rotura es igual a 127%. Las propiedades de impacto (en talla Charpy) se determinan según ISO179/1eA. La resistencia al impacto es igual a 6,0 kJ/m².

La reabsorción de agua en el equilibrio a 25°C se determina como se describe en el ejemplo 5. La reabsorción de agua en el equilibrio a 25°C para PA MeBHT12 es 3,5%. PA MeBHT12 tiene una reabsorción de agua similar a la de PA 610.

20 PA MeBHT12 se puede usar en lugar de poliamidas de cadena larga plastificadas, tales como PA 11, PA 12, PA 610, PA 1010, PA 1012, PA 1212.

REIVINDICACIONES

1. Polímero A, obtenido mediante polimerización de al menos:

a. una o varias alquil-BHT diaminas escogidas de metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina y/o i-propil-bis-hexametilentriamina, y

5 b. uno o varios ácidos policarboxílicos, escogidos de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos arílicos, ácidos policarboxílicos alquilarílicos y ácidos policarboxílicos arilalquílicos,

comprendiendo dicho polímero A una cantidad mínima de alquil-BHT diamina de 1% en moles con respecto a la cantidad total en moles de monómeros de diamina comprendidos en el polímero, y

que es una poliamida [poliamida (A1)] que comprende unidades recurrentes que derivan de:

10 (i-1) un componente de ácido dicarboxílico [componente ácido (AA)], en el que dicho componente ácido (AA) comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga o derivado del mismo [ácido (AL_{larga})], teniendo dicho ácido (AL_{larga}) al menos 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, al menos un diácido diferente de dicho ácido (AL_{larga}); y

15 (i-2) un componente diamínico [componente amínico (NN)] que comprende al menos una alquil-BHT diamina seleccionada del grupo que consiste en metil-bis-hexametilentriamina, etil-bis-hexametilentriamina, n-propil-bis-hexametilentriamina e i-propil-bis-hexametilentriamina, y, opcionalmente, al menos una amina diferente de alquil-BHT diamina, y opcionalmente unidades recurrentes derivadas de al menos uno de lactamas y aminoácidos.

2. Polímero según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de alquil-BHT, y en particular de Me-BHT, es

20 - mayor o igual a 10% en moles, mayor o igual a 20% en moles, mayor o igual a 30% en moles, mayor o igual a 40% en moles, mayor o igual a 50% en moles, mayor o igual a 60% en moles, mayor o igual a 70% en moles, mayor o igual a 80% en moles, mayor o igual a 90% en moles, mayor o igual a 95% en moles, o es 100% en moles con respecto a la cantidad total de monómeros de diamina en el polímero, y/o

25 - menor que 100% en moles, en particular menor que 99% en moles, y más particularmente menor que 98% en moles, o incluso menor que 95% con respecto a la cantidad total de monómeros de diamina en el polímero.

3. Polímero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que también comprende al menos alguna otra diamina, en particular que responde a la siguiente fórmula $H_2N-R-NH_2$, en la que R es un radical alifático, aromático, arilalifático o alquilaromático, más particularmente el radical R de la diamina, especialmente cuando está libre de heteroátomo tal como oxígeno, comprende de 1 a 36 átomos de carbono, y más particularmente de 4 a 14 átomos de carbono.

4. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero comprende unidades que se repiten que surgen de lactamas o aminoácidos, en particular escogidos de caprolactama, ácido 6-aminohexanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico, y 12-dodecanolactama.

35 5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha poliamida (A1) comprende unidades recurrentes derivadas de:

40 (i-1') un componente ácido (AA) que comprende al menos un ácido (AL_{larga}) seleccionado del grupo que consiste en ácido subérico [HOOC-(CH₂)₆-COOH], ácido azelaico [HOOC-(CH₂)₇-COOH], ácido sebácico [HOOC-(CH₂)₈-COOH], ácido undecanodioico [HOOC-(CH₂)₉-COOH], ácido dodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₀-COOH], ácido tetradecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₁-COOH], ácido pentadecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₃-COOH], ácido hexanodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₄-COOH], y ácido octanodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₆-COOH], y, opcionalmente, al menos un diácido diferente de dicho ácido (AL_{larga}); y

45 (i-2) un componente amínico (NN) que comprende metil-bis-hexametilentriamina, y, opcionalmente, al menos una amina diferente de dicha metil-bis-hexametilentriamina, y

opcionalmente unidades recurrentes derivadas de al menos uno de lactamas y aminoácidos.

6. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que

- comprende al menos un compuesto monofuncional que tiene una funcionalidad capaz de reaccionar con funciones amina o ácido carboxílico

50 - comprende al menos un compuesto polifuncional que tiene más de tres funcionalidades capaces de reaccionar con funciones amina o ácido carboxílico,

- presenta un desequilibrio estequiométrico $r = [\text{ácido policarboxílico}]/[\text{diamina}]$, en el que r puede oscilar de 0,8 a 1,2, y/o
- tiene un peso molecular medio numérico, M_n , de al menos 10000 g/mol.

7. Composición que comprende

- 5
- al menos 20% en peso de un polímero A según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
 - opcionalmente ácido fosforoso, y
 - al menos 0,1% en peso de compuesto o compuestos adicionales,
- en la que el % en peso se basa en el peso total de la composición, más particularmente la composición
- 10
- comprende una cantidad de polímero A de al menos 30% en peso, en particular al menos 40% en peso, basado en el peso total de la composición,
 - comprende al menos una carga de refuerzo y/o de dilución, en particular en una cantidad de 0,1 a 70% en peso con respecto al peso total de la composición,
 - comprende al menos un modificador de impacto, en particular de 0,1 a 30% en peso con respecto al peso total de la composición, y/o
- 15
- comprende al menos uno de lubricantes, retardantes de la llama, plastificantes, agentes nucleantes, catalizadores, antioxidantes, agentes antiestáticos, colorantes, agentes matificantes, y auxiliares de moldeo.