

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 105**

51 Int. Cl.:

C08G 18/60 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/US2014/014521**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14126743**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14710672 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2956492**

54 Título: **Polímeros fabricados a partir de poliamidas telequéricas N-alkiladas**

30 Prioridad:

13.02.2013 US 201361764241 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**POURAHMADY, NASER;
MAKAL, UMIT G.;
ERDODI, GABOR y
LAI, JOHN TA-YUAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 105 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

Polímeros fabricados a partir de poliamidas telequéricas N-alquiladas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a polímeros fabricados usando poliamidas telequéricas, que incluyen aquellas que son líquidas por debajo de aproximadamente 70 °C y pueden hacerse reaccionar en otras redes de polímeros para transmitir propiedades deseables.

Antecedentes de la invención

10 Los poliuretanos termoplásticos (PUT) son materiales útiles bien conocidos en la técnica. Generalmente se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato con un polioliol y opcionalmente un prolongador de cadena. Los materiales resultantes tienen muchas propiedades útiles y se usan en una amplia diversidad de aplicaciones.

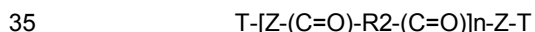
15 Los PUT contienen segmentos duros y segmentos blandos, en los que los segmentos blandos son típicamente a base de poliéster o a base de poliéter. Los PUT de poliéster sufren degradación hidrolítica mientras que los PUT de poliéter son propensos a la degradación oxidativa y/o térmica. Existe la necesidad continua de materiales de PUT que tengan las propiedades útiles esperadas pero que también proporcionen una estabilidad hidrolítica, oxidativa y/o térmica mejorada.

20 También existe el deseo de mejorar la adhesión de los materiales de PUT a materiales polares tales como poliamidas o poliésteres, por ejemplo nailon-6,6. Actualmente, la capacidad de usar materiales de PUT en combinación con materiales polares es limitada debido a la adhesión relativamente pobre entre materiales de PUT existentes y materiales polares, especialmente cuando la aplicación implica combinar una capa de material de PUT con una capa de material polar. La adhesión entre la capa es demasiado débil para cumplir los requisitos para muchas aplicaciones en las que una combinación de capas de este tipo sería de otro modo muy útil. Por tanto, PUT no se puede usar en muchas aplicaciones que requieren altos niveles de adhesión entre capas de PUT y otros materiales, especialmente materiales polares. Existe la necesidad continua de materiales de PUT con adhesión a otros materiales, especialmente materiales polares, que permitan el uso de PUT en aplicaciones en las que se requiere una adhesión buena/mejorada a otros materiales, especialmente, materiales polares.

25 En conjunto, existe la necesidad continua de un material de PUT mejorado que tenga las propiedades útiles esperadas de un PUT de poliéter y/o poliéster pero que también proporcione una mayor estabilidad hidrolítica, oxidativa y/o térmica, una mayor adhesión a materiales polares tales como poliamidas o poliésteres, y alguna combinación de los mismos. El documento de patente US 2008/0223519 A1 desvela una composición de poliuretano representada mediante la fórmula



en la que m es al menos 1; cada R4 se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es un grupo hidrocarburo C2 a C100; cada P se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es un diol de poliamida representado mediante la fórmula



en la que n es al menos 1; cada T se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es X-R1-(C=O); cada X se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es H o OH; cada R1 se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 54 átomos de carbono; cada R2 se selecciona independientemente, pueden ser iguales o diferentes y es un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 54 átomos de carbono; y Z es de la forma NLN, un par de átomos de nitrógeno unidos por un enlace hidrocarburo L, L puede ser un grupo hidrocarburo entre los átomos de nitrógeno o puede ser un grupo hidrocarburo cíclico en el que al menos uno de los átomos de nitrógeno se incorpora en el mismo.

Sumario de la invención

45 La presente invención se refiere a polímeros fabricados a partir de oligómeros de poliamida de bajo peso molecular y poliamidas telequéricas (incluyendo copolímeros) que incluyen grupos amida N-alquilados en la estructura de la cadena principal. Las poliamidas telequéricas descritas se usan como segmento blando en el PUT descrito. Estas poliamidas telequéricas son excepcionales en su capacidad para procesarse como líquidos a temperaturas de 20 a 50 u 80 °C. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esto puede deberse a que tienen temperaturas de transición vítrea inesperadamente bajas lo que las hace adecuadas para una reacción y polimerización adicionales, lo que permite la formación del PUT descrito. El PUT resultante puede proporcionar una estabilidad hidrolítica, oxidativa y/o térmica mejorada así como una adhesión mejorada a otros materiales, especialmente materiales polares.

La invención proporciona una composición de polímero que incluye el producto de reacción de: (i) un componente de polioliol que comprende una poliamida telequérica y (ii) un componente de poliisocianato y opcionalmente (iii) un

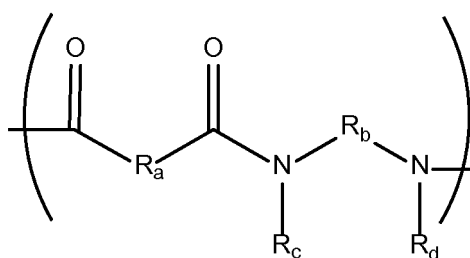
componente prolongador de cadena. La poliamida telequímica: (a) tiene unidades de repetición procedentes de monómeros de polimerización conectados por enlaces entre las unidades de repetición y los grupos extremos funcionales seleccionados entre carboxilo o amina primaria o secundaria, en la que al menos 70 por ciento en moles de poliamida telequímica tienen exactamente dos grupos extremos funcionales del mismo tipo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos extremos amino o carboxílicos; (b) tiene un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados porque se obtienen de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y que dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición procedentes de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas (e incluyendo también cualquier equivalente reactivo de cualquiera de los anteriores); (c) en la que al menos el 10 por ciento del número total de los enlaces que contienen los heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarburo se caracterizan por ser enlaces amida y (d) en la que al menos el 25 por ciento de los enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria.

Con respecto a la característica (b) anterior, la invención proporciona la composición de polímero descrita, cuyo segmento de poliamida se caracteriza por cumplir al menos una de las siguientes condiciones: (i) dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de monómeros formadores de amidas y al menos el 90 por ciento en moles de dichos monómeros se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de lactamas y ácido aminocarboxílico de manera que dicha poliamida es un copolímero de al menos dos monómeros diferentes o (ii) dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de monómeros formadores de amidas y al menos el 90 por ciento en moles de dichos monómeros son cantidades combinadas de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina de manera que dicha poliamida es un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes o (iii) dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de una combinación de monómeros de ácido dicarboxílico, diamina y lactama y/o ácido aminocarboxílico de manera que el monómero o monómeros de ácido dicarboxílico y el monómero o monómeros de diamina totales están presentes en un 10 por ciento en moles o más y los monómeros totales de lactama y/o ácido aminocarboxílico están presentes en la mezcla de monómeros en un 10 por ciento en moles o más. Aún en otras realizaciones, al menos el 25, 50, 75, 80 o incluso el 95 por ciento de dichos enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria. En algunas realizaciones, al menos el 76 por ciento de dichos enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria.

En algunas realizaciones, al menos el 50 por ciento en peso de dicha poliamida telequímica está compuesta por unidades repetitivas procedentes de monómeros seleccionados entre el grupo de monómeros de lactama, monómeros de ácido aminocarboxílico, monómeros de ácido dicarboxílico y monómeros de diamina.

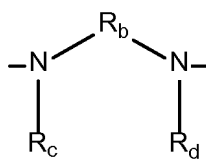
En algunas realizaciones, al menos el 10 por ciento en peso de dicho polímero está compuesto por unidades repetitivas procedentes de monómeros seleccionados entre el grupo de monómeros de lactama, monómeros de ácido aminocarboxílico, monómeros de ácido dicarboxílico y monómeros de diamina. En otras realizaciones, al menos el 20, 30 o incluso el 40 por ciento en peso de dicho polímero está compuesto por estas unidades repetitivas.

En algunas realizaciones, al menos el 50 por ciento en peso de dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición de la estructura:



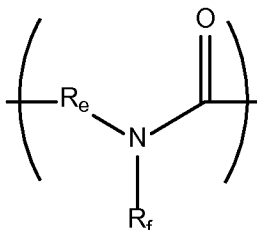
en la que R_a es la porción alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que incluye opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 a 10 átomos de carbono del diácido, más preferentemente de 4 a 36 átomos de carbono y en la que R_b es un enlace directo o un grupo alquileo (que contiene opcionalmente hasta 1 a 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono) lineal o ramificado (que opcionalmente es o que incluye una porción o porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas) de 2 a 60 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 36 o incluso 2 o 4 a 12 átomos de carbono y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un único grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u, opcionalmente con uno de R_c y R_d se conecta a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d un grupo alquilo de 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, la unidad:



dentro de la estructura de la unidad de repetición de dicho segmento de poliamida se obtiene de la polimerización de monómeros de diamina que incluyen piperazina.

- 5 En algunas realizaciones, al menos el 50 por ciento en peso de dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición de la estructura:



- 10 en la que dichas unidades de repetición se obtienen de monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de lactama y monómeros de ácido aminocarboxílico; en la que cada R_e es independientemente un alquilo lineal o ramificado que contiene 5 a 12 átomos de carbono, y cada R_f es independientemente un alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 8 átomos de carbono.

- 15 En algunas realizaciones, los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) descrito anteriormente, antes de que el componente (i) se haga reaccionar con el componente (ii) y el componente opcional (iii), se hacen reaccionar con otra molécula para dar como resultado un poliamida telequímica con al menos 80 por ciento en moles de grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios. En otras palabras, la poliamida telequímica descrita, donde tiene dos grupos extremos carboxilo, puede hacerse reaccionar adicionalmente con un aminoalcohol y/o diol que tiene una amina terminal y un grupo hidroxilo terminal o dos grupos hidroxilo terminales para proporcionar bloques de extremo para dicha poliamida telequímica. Este aminoalcohol y/o diol puede ser una molécula de poliéter, o puede ser un poliéster, una policaprolactona, un policarbonato, una mezcla de los mismos, o uno cualquiera o más de los materiales de poliálcool descritos en el presente documento. La poliamida resultante, después de añadir dichos bloques de extremo, tiene al menos 80 por ciento en moles de grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios terminales.

- 20 En algunas realizaciones, al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos de amina secundaria.

- 25 En algunas realizaciones, al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos de amina primaria.

En algunas realizaciones, al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios terminales.

- 30 En algunas realizaciones, la poliamida telequímica tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 200 a 10.000 g/mol y la poliamida telequímica, libre de cualquier disolvente y/o tiene una viscosidad de menos de 100.000 cps a 70 °C medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield girando el disco circular a 5 rpm.

La invención proporciona además cualquiera de las composiciones de polímero descritas en las que la poliamida telequímica comprende adicionalmente al menos un segmento de oligómero, que puede incluir un segmento de poliéster, un segmento de poliéter, un segmento de policarbonato o una combinación de los mismos.

- 35 La invención proporciona una composición de polímero que comprende el producto de reacción de: (i) un componente de poliálcool que comprende una poliamida telequímica y (ii) un componente de poliisocianato y opcionalmente (iii) un componente prolongador de cadena; en el que la poliamida telequímica comprende: (a) dos grupos extremos funcionales seleccionados entre hidroxilo, carboxilo o amina primaria o secundaria y (b) un segmento de poliamida en el que: (i) dicho segmento de poliamida comprende al menos dos enlaces amida caracterizados porque se obtienen de la reacción de una amina con un grupo carboxilo; (ii) dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición procedentes de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de lactama, monómeros de ácido aminocarboxílico, monómeros de ácido dicarboxílico y monómeros de diamina y (iii) al menos el 76 por ciento en moles de los enlaces amida se obtienen de la reacción de un grupo amino secundario con un grupo carboxilo; en el que dicha poliamida telequímica, en algunas realizaciones, se puede caracterizar como un líquido con una viscosidad de menos de 100.000 cps a 70 °C medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield girando el disco circular a 5 rpm y

en el que dicha poliamida telequímica se caracteriza por un peso molecular medio en peso de aproximadamente 200 a 10.000 g/mol y comprende una diversidad de unidades repetitivas que forman amidas que interrumpen la unión de hidrógeno entre los componentes amida.

5 La invención proporciona además cualquiera de las composiciones de polímero descritas en las que el producto de reacción incluye además uno o más segmentos de poliéster y/o uno o más segmentos de policarbonato, en las que dichos segmentos están químicamente unidos a dicho producto de reacción o se mezclan físicamente con dicho producto de reacción.

En algunas realizaciones, el componente (ii), el componente de poliisocianato, incluye un diisocianato aromático, un diisocianato alifático o una mezcla de los mismos.

10 En algunas realizaciones, el componente (ii), el componente de poliisocianato, incluye difenil metano-4,4'-diisocianato (MDI), H₁₂ MDI, m-xililendiisocianato (XDI), m-tetrametil xililendiisocianato (TMXDI), 1,4-fenileno diisocianato (PPDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), difenil metano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI), isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), hexametileno diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametil hexano (TMDI), 1,10-decano diisocianato, trans-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) o cualquier combinación de los mismos.

15 En algunas realizaciones, el componente (iii), el componente prolongador de la cadena, incluye uno o más glicoles de cadena corta que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

20 En algunas realizaciones, el componente (iii), el componente prolongador de la cadena, incluye etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, isómeros cis-trans de ciclohexil dimetilol, neopentilglicol, 1,4 butanodiol, 1, 6-hexandiol, 1,3-butanodiol y 1,5-pentanodiol, benceno glicol (HQEE), xililenglicoles, resorcinol, bis (beta-hidroxiethyl) éter, catecol o cualquier combinación de los mismos.

25 La invención proporciona además un procedimiento de fabricación de una composición de polímero que comprende las etapas de: (1) hacer reaccionar (i) un componente de poliol que comprende una poliamida telequímica y (ii) un componente de poliisocianato y opcionalmente (iii) un componente prolongador de cadena. En los procedimientos descritos, la poliamida telequímica: (a) tiene unidades de repetición procedentes de monómeros de polimerización conectados por enlaces entre las unidades de repetición y los grupos extremos funcionales seleccionados entre carboxilo o amina primaria o secundaria, en la que al menos 70 por ciento en moles de poliamida telequímica tienen exactamente dos grupos extremos funcionales del mismo tipo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos extremos amino o carboxílicos; (b) tiene un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados porque se obtienen de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y que dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición procedentes de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas; (c) en la que al menos el 50 por ciento de los enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria, y (d) en la que al menos el 10 por ciento del número total de los enlaces que contienen los heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarburo se caracterizan por ser enlaces amida.

35 En algunas realizaciones del procedimiento, los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i), antes de que el componente (i) se haga reaccionar con el componente (ii) y el componente opcional (iii), se hacen reaccionar con otra molécula para dar como resultado un poliamida telequímica con al menos 80 por ciento en moles de grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios.

40 **Descripción detallada de la invención**

Los polímeros telequímicos, definidos como macromoléculas que contienen dos grupos extremos reactivos, se pueden usar como reticuladores, prolongadores de cadena y bloques de construcción importantes para diversas estructuras macromoleculares, que incluyen copolímeros de bloque e injerto, polímeros estrella, hiperramificados o dendríticos. Los polímeros telequímicos del tipo polidieno, poliéster, poliéter y policarbonato son bien conocidos en la técnica. Estos polímeros telequímicos de la técnica anterior con grupos extremos funcionales seleccionados entre hidroxilo primario o secundario, amina primaria o secundaria y ácido carboxílico se han hecho reaccionar con reactivos complementarios para formar polímeros más grandes con las propiedades de los precursores telequímicos. Los telequímicos de poliamida fácilmente procesables no han estado disponibles, y análogamente así tienen la disponibilidad de los polímeros fabricados a partir de dichos telequímicos de poliamida, tales como poliuretano termoplástico (PUT) fabricado a partir de dichos telequímicos de poliamida.

55 Los polímeros tales como PUT fabricados a partir de polioles de poliéster presentan buenas propiedades mecánicas y resistencia al UV y al calor, pero sufren de una resistencia a la hidrólisis deficiente. Los polioles de poliéter tienen una mejor estabilidad hidrolítica que los polioles de poliéster, pero no alcanzan la resistencia al UV y al calor. Los polioles de policarbonato ofrecen mayor resistencia a la hidrólisis y a la temperatura en comparación con los polioles de poliéster con cierto grado de dureza incrementada, pero son un orden de magnitud más costoso que otros polioles. Los polioles de polidieno son útiles pero son demasiado hidrófobos para interactuar bien con sustratos polares. Algunos polioles de polidieno se hidrogenan para reducir los mecanismos de degradación que dependen de la insaturación residual del monómero de dieno. Los PUT fabricados a partir de cualquiera de estos materiales

generalmente tienen poca adhesión a materiales polares tales como poliamidas y poliésteres. Por lo tanto, una nueva clase de poliamida telequímica ayudará a superar estos problemas y permitirá la preparación de polímeros tales como PUT que tienen propiedades globales mejoradas.

5 Los oligómeros de poliamida terminada en amina se fabrican con baja viscosidad, baja temperatura de transición vítrea, cristalinidad suprimida, bajo índice de acidez, con diversas relaciones ponderales de nitrógeno o amida: hidrocarburo (o equilibrio hidrófilo/hidrófobo), con un número controlado de grupos amida con uniones de hidrógeno o sin uniones de hidrógeno. Los polímeros, y más específicamente PUT, se fabricaron a partir de los oligómeros de poliamida terminada en amina descritos. La presente invención se refiere a estos polímeros.

10 La invención proporciona una composición de polímero que incluye el producto de reacción de: (i) un componente de polioli que incluye la poliamida telequímica descrita y (ii) un componente de poliisocianato y opcionalmente (iii) un componente prolongador de cadena.

El componente de poliisocianato

15 El componente de poliisocianato no está excesivamente limitado y puede incluir cualquiera de los poliisocianatos generalmente usados en la preparación de PUT. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye un diisocianato, y puede incluir diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye un diisocianato alifático. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye un diisocianato aromático.

20 El uso de compuestos de isocianato multifuncionales, es decir, triisocianatos, etc., que provocarán la reticulación del polímero resultante, generalmente se evita en algunas realizaciones y, por tanto, la cantidad usada, si la hay, en dichas realizaciones es generalmente inferior a 4 por ciento en moles o incluso inferior a 2 por ciento en moles basándose en los moles totales de todos los diversos isocianatos usados.

Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados incluyen 4,4'-metilénbis-(fenil isocianato) (MDI), 2,4'-metilénbis-(fenilisocianato), m-xililendiisocianato (XDI), m-tetrametil xililendiisocianato (TMXDI), 1,4-fenileno diisocianato (PPDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI) y tolueno diisocianato (TDI).

25 Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), hexametileno diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametil hexano (TMDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,6-hexano diisocianato (HDI), 1,10-decano diisocianato y dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI). Un diisocianato de uso común es 4,4'-metilénbis (fenilisocianato) (MDI). También se pueden usar dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores así como una mezcla de dos o más diisocianatos.

30 El poliisocianato usado en la presente invención también puede estar en forma de un polímero u oligómero de bajo peso molecular que está dotado en el extremo de una capa de un isocianato. Por ejemplo, un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo puede hacerse reaccionar con un compuesto que contiene isocianato para crear un polímero de bajo peso molecular dotado en el extremo de una capa de isocianato. En el campo de los PUT, dichos materiales se denominan normalmente prepolímeros. Dichos prepolímeros normalmente tienen un peso molecular promedio en número (M_n) que está dentro del intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 Daltons.

El componente prolongador de la cadena

El componente prolongador de la cadena opcional no está excesivamente limitado y puede incluir cualquiera de los prolongadores de cadena generalmente usados en la preparación de PUT.

40 Los prolongadores de cadena adecuados incluyen glicoles alifáticos o de cadena corta inferiores que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, isómeros cis-trans de ciclohexil dimetilol, neopentilglicol, 1,4 butanodiol, 1, 6-hexandiol, 1,3-butanodiol y 1,5-pentanodiol. Los glicoles aromáticos también se pueden usar como prolongadores de cadena y son a menudo la opción para aplicaciones de alta temperatura. El benceno glicol (HQEE) y los xililenglicoles son prolongadores de cadena adecuados para su uso en la fabricación del PUT de la presente invención. El xililenglicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno y 1,2-di(hidroximetil)benceno. El benceno glicol es un prolongador de cadena aromático adecuado e incluye específicamente hidroquinona, es decir, éter bis(beta-hidroxietilo) también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno; resorcinol, es decir, éter bis(beta-hidroxietilo) también conocido como 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno; catecol, es decir, éter bis(beta-hidroxietilo) también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno; y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena es 1,4-butanodiol.

Los prolongadores de cadena adecuados también incluyen prolongadores de cadena de diamina. Los prolongadores de cadena de diamina adecuados pueden ser de naturaleza alifática o aromática, tales como alquilendiaminas de 1-30 átomos de carbono (p. ej., etilendiamina, butanodiamina y hexametilendiamina).

55 En algunas realizaciones, el PUT de la invención se fabrica usando uno o más prolongadores de cadena. En otras realizaciones, el PUT de la invención se fabrica sin el uso de ningún prolongador de cadena.

El componente de poliol

El componente de poliol usado en la invención incluye la poliamida telequímica descrita que está N-alquilada. Se pueden describir como oligómeros de poliamida de bajo peso molecular y poliamidas telequímicas (incluyendo copolímeros) que contienen grupos amida N-alquilados en la estructura de la cadena principal.

- 5 Las poliamidas telequímicas usadas en la invención son exclusivas en cuanto a que pueden ser líquidas por debajo de aproximadamente 70 °C y pueden hacerse reaccionar en otras redes de polímeros para transmitir propiedades deseables. Muchas poliamidas, p. ej., los diversos polímeros de nailon, son sólidos insolubles a temperaturas de aproximadamente 80 a 260 °C y, por tanto, sería difícil hacer reaccionar homogéneamente en otras redes de polímeros. La N-alquilación del átomo de nitrógeno de la poliamida o el precursor que lleva nitrógeno de la poliamida interrumpe parte de la unión de hidrógeno, lo que hace que la poliamida de la presente divulgación tenga una fusión más baja y sea más soluble.

- 10 Los siguientes términos tienen las definiciones que se indican a continuación: los polímeros telequímicos, definidos como macromoléculas que contienen dos grupos extremos reactivos y se usan como reticuladores, prolongadores de cadena y bloques de construcción importantes para diversas estructuras macromoleculares, que incluyen copolímeros de bloque e injerto, polímeros estrella, hiperramificados o dendríticos. Los polímeros telequímicos del tipo polidieno, poliéster, poliéter y policarbonato son bien conocidos en la técnica. Estos polímeros telequímicos de la técnica anterior con grupos extremos funcionales seleccionados entre hidroxilo primario o secundario, amina primaria o secundaria y ácido carboxílico se han hecho reaccionar con reactivos complementarios para formar polímeros más grandes con las propiedades de los precursores telequímicos. Los telequímicos de poliamida fáciles de procesar con bajos puntos de fusión bajos no han estado disponibles.

Se usarán los paréntesis para designar 1) que algo está opcionalmente presente de manera que monómero(s) significa monómero o monómeros o (met)acrilato significa metacrilato o acrilato, 2) para calificar o definir aún más un término previamente mencionado, o 3) para enumerar las realizaciones más limitadas.

- 15 Los polioles de poliéster, y a menudo el PUT fabricado a partir de dichos polioles, presentan buenas propiedades mecánicas y resistencia al UV, pero sufren de una resistencia a la hidrólisis deficiente. Los polioles de poliéter y el PUT resultante, tienen mejor estabilidad hidrolítica que los poliésteres, pero no alcanzan la resistencia al UV. Los polioles de policarbonato y el PUT resultante, ofrecen una mayor resistencia a la hidrólisis en comparación con los poliésteres con cierto grado de dureza incrementada, pero son un orden de magnitud más costoso que otros polioles. Los polioles de polidieno son útiles pero son demasiado hidrófobos para interactuar bien con sustratos polares. Algunos polioles de polidieno se hidrogenan para reducir los mecanismos de degradación que dependen de la insaturación residual del monómero de dieno. Por lo tanto, una nueva clase de poliamida telequímica ayudará a superar estos problemas.

- 20 Se han descubierto oligómeros de poliamida terminada en amina que tienen baja viscosidad, baja temperatura de transición vítrea, cristalinidad suprimida, bajo índice de acidez, con diversas relaciones ponderales de nitrógeno o amida: hidrocarburo (o equilibrio hidrófilo/hidrófobo), y con un número controlado de grupos amida con uniones de hidrógeno o sin uniones de hidrógeno.

- 25 Se fabricaron una serie de oligómeros de poliamida a partir de ácidos difuncionales y aminas convencionales. Los oligómeros iniciales contenían terminaciones de amina y en reacción con diisocianatos forman la cadena principal de poliamida-poliurea. Sin embargo, la presencia de un fuerte enlace de hidrógeno en estas estructuras las hace muy duras (alta transición vítrea) incluso a bajo peso molecular y, por lo tanto, no adecuadas para modificaciones estructurales adicionales o para la preparación de polímeros de mayor peso molecular o redes reticuladas. Los inventores descubrieron que la sustitución de los grupos N-alquilo en estos polímeros hace que sean blandos y fáciles de procesar.

- 30 La presente invención se refiere a composiciones de PUT preparadas a partir de estos oligómeros de poliamida o poliamidas telequímicas, que son resistentes a la escisión de cadena, p. ej., por hidrólisis o degradación UV, útiles como macromonómeros, prepolímeros o segmentos de polímero para fabricar polímeros de mayor peso molecular y/o redes de polímeros reticulados. Las composiciones de PUT resultantes tienen mejor estabilidad térmica que los polímeros o redes similares de poliéteres y/o poliésteres debido a la mayor estabilidad térmica de los enlaces amida. Los polímeros se construyen a partir de oligómeros de poliamida de peso molecular moderado y co-reativos que pueden formar enlaces químicos con grupos co-reativos en los extremos de los oligómeros. Estos polímeros tienen muchas de las propiedades de los oligómeros de poliamida a partir de los cuales están fabricados ya que los oligómeros forman un porcentaje en peso sustancial del polímero final. Se puede usar la modificación del peso molecular y la composición de los oligómeros para conseguir las propiedades deseadas. La composición puede contener pequeñas cantidades de otros polímeros y materiales como mezclas físicas o en las que los otros polímeros o materiales pueden ser co-reaccionados en la poliamida.

El término oligómero de poliamida se referirá a un oligómero con dos o más enlaces amida, o a veces se especificará la cantidad de enlaces amida. Un subconjunto de oligómeros de poliamida serán poliamidas telequímicas. Las poliamidas telequímicas serán oligómeros de poliamida con altos porcentajes, o porcentajes

5 especificados, de dos grupos funcionales de un único tipo químico, p. ej., dos grupos amino terminales (que significa primario, secundario o mezclas), dos grupos carboxilo terminales, dos grupos hidroxilo terminales (que nuevamente significa primario, secundario o mezclas), o dos grupos isocianato terminales (que significa, alifáticos, aromáticos o mezclas). Los intervalos del porcentaje difuncional que se prefieren para cumplir la definición de telequémico son de al menos el 70 u 80, más deseablemente de al menos el 90 o 95 % en moles de los oligómeros que son difuncionales a diferencia de una mayor o menor funcionalidad. Las poliamidas telequémicas terminadas en aminas reactivas serán oligómeros de poliamida telequémica en las que los grupos terminales son ambos tipos de amina, primaria o secundaria y mezclas de los mismos, es decir, excluyendo grupos de amina terciaria.

10 La invención implica el uso de los oligómeros de poliamida o poliamidas telequémicas descritos en la preparación de composiciones de PUT. Los oligómeros de poliamida o poliamidas telequémicas se pueden usar como el componente de polioli en la reacción de formación de PUT.

15 La invención incluye la sustitución de segmentos de poliamida por segmentos blandos de poliéster, poliéter o policarbonato en oligómeros telequémicos. El reemplazo o sustitución de los segmentos de poliamida por segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato puede ser parcial o completo. La resistencia ambiental óptima, incluida la estabilidad térmica, sería resultado de la sustitución completa de los segmentos de poliéster y poliéter, debido a su potencial para una escisión de cadena más fácil en poliéteres y poliésteres. En algunas realizaciones, algunos de los segmentos de poliéster y/o poliéter podrían conservarse en la poliamida telequémica u oligómero de poliamida por su capacidad para ablandar la porción elastomérica o modificar la compatibilidad del polímero resultante con otras superficies de polímeros. Cuando el polímero de los poliésteres o poliéter se degrada por hidrólisis o por escisión de cadena activada por UV, el peso molecular del polímero disminuye de tal manera que el polímero, o segmento, pronto pierde su resistencia a la tracción, su elongación a la rotura, su resistencia a los disolventes, etc.

20 Un segundo beneficio de la invención, que sustituye los segmentos de poliamida blanda por segmentos de poliéter o poliéster blandos, es que los segmentos de poliamida tienden a promover una mejor humectación y adhesión a una diversidad de sustratos polares, tales como vidrio, nailon y metales que los polímeros a base de poliéster o poliéter. La naturaleza hidrófoba/hidrófila de la poliamida se puede ajustar usando diferentes relaciones ponderales de enlaces hidrocarburo a amida, o átomos de nitrógeno, en la poliamida. Los diácidos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas con grandes porciones de hidrocarburos alifáticos relativas a la porción de enlace amida tienden a ser hidrófobos. Cuando la relación ponderal de hidrocarburo al enlace de amida, o átomos de nitrógeno, se vuelve más pequeña, la poliamida es más hidrófila. Aumentar la cantidad de poliamida en un polímero puede aumentar la adhesión a los sustratos que tienen superficies similares o compatibles con las poliamidas.

25 El PUT fabricado a partir de los segmentos de poliamida descritos puede tener una buena resistencia a los disolventes. Los disolventes pueden provocar la deformación e hinchamiento de un polímero provocando así una falla prematura del polímero. Los disolventes pueden hacer que un revestimiento se hinche y se deslamine desde un sustrato en la interfaz entre los dos.

35 Debe indicarse que muchas de las poliamidas de la técnica anterior son poliamidas cristalinas de alto punto de fusión tales como 6-nailon, 6,6-nailon, 6,10-nailon que se funden a temperaturas demasiado altas, p. ej., exceden 100 °C, que sirven como segmentos blandos si se desea un polímero termoplástico de bloque. En algunas de las publicaciones de la técnica anterior, la poliamida, a menudo un tipo de poliamida cristalina o de alta Tg, se añadió simplemente para aumentar la superficie de interacción con un sustrato que era compatible con las poliamidas. Para crear un polímero de Tg inferior, se añadió poliéster, poliéter o policarbonatos blandos (baja Tg) al segmento de poliamida para proporcionar un segmento elastomérico combinado de Tg inferior. En otras publicaciones de la técnica anterior, solo se insertaron unos pocos enlaces de poliamida en un polímero para modificar la polaridad del polímero, aumentar la resistencia del disolvente o elevar la temperatura de reblandecimiento.

45 Un objetivo de la presente solicitud de patente es usar altos porcentajes de enlaces amida en un oligómero telequémico compuesto por uno o más segmentos de poliamida para proporcionar resistencia a la escisión de la cadena de la hidrólisis y/o escisión de la cadena activada por UV. Por tanto, muchas realizaciones describirán segmentos blandos con altos porcentajes de enlaces totales entre unidades de repetición en el segmento blando que son enlaces amida. Algunas realizaciones pueden permitir que algunos enlaces entre las unidades de repetición sean distintos de los enlaces amida.

50 Una modificación importante de las poliamidas convencionales para obtener segmentos blandos de poliamida de baja Tg es el uso de monómeros con grupos terminales de amina secundaria en la formación de la poliamida. El enlace amida formado a partir de una amina secundaria y un grupo de tipo ácido carboxílico se llama enlace de amida terciaria. Las aminas primarias reaccionan con grupos de tipo ácido carboxílico para formar amidas secundarias. El átomo de nitrógeno de una amida secundaria tiene un átomo de hidrógeno unido en el que a menudo el hidrógeno se une con un grupo carbonilo de una amida cercana. Los enlaces de H intra-molecular inducen una cristalinidad con alto punto de fusión y pueden actuar como reticulantes que reducen la movilidad de la cadena. Con los grupos de amida terciaria, el hidrógeno en el nitrógeno del enlace amida se elimina junto con la unión de hidrógeno. Un enlace de amida terciaria que tiene un grupo alquilo adicional unido a él en comparación con un grupo de amida secundaria, que tiene hidrógeno unido a ella, tiene interacciones polares reducidas con grupos amida cercanos cuando el polímero existe en una muestra de polímero a granel. Las interacciones polares reducidas

significan que las fases vítreas o cristalinas, que incluyen el enlace amida se funden a temperaturas más bajas que los grupos amida similares que son grupos de amida secundaria. Una forma de fuente de reactivo de amina secundaria, un precursor de enlaces de amida terciaria, es sustituir el átomo(s) de nitrógeno del monómero que contiene amina por un grupo alquilo. Otra forma de fuente de un reactivo de amina secundaria es usar una molécula heterocíclica en la que el nitrógeno de la amina es parte de la estructura del anillo. La piperazina es una diamina cíclica común en la que ambos átomos de nitrógeno son del tipo secundario y parte del anillo heterocíclico.

Otra modificación para reducir la Tg de los segmentos blandos de poliamida es usar al menos un monómero adicional más allá del número mínimo de monómeros para formar la poliamida. Por tanto, para formar una poliamida a partir de una polimerización de lactama tal como a partir de N-metil-dodecil lactama se incluiría una lactama, un ácido aminocarboxílico, una diamina o un ácido dicarboxílico adicional en los monómeros para que la polimerización cambie el espaciado (entre unidades de repetición) entre los enlaces amida formados por el monómero de modo que el espaciado entre los enlaces amida en la poliamida sea irregular a lo largo de la cadena principal, p. ej., no sea la misma dimensión física para algunas de las unidades de repetición en cada oligómero. Para una polimerización de ácido aminocarboxílico, se incluiría lactama, ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico adicional (con diferente longitud física entre los grupos reactivos primarios del monómero) en la mezcla de monómeros para que la polimerización cambie el espaciado entre las unidades de repetición entre los enlaces amida. El cambio de los grupos extremos en los monómeros también puede interrumpir la regularidad en el espaciado de los enlaces amida polares y disminuir la Tg efectiva del copolímero. Por tanto, la copolimerización de un ácido aminocarboxílico C₆ con una pequeña porción de un diácido C₆ y una diamina C₆ puede interrumpir la regularidad de los enlaces amida ya que las unidades diácido y diamina cambiarían la orientación del enlace amida de la orientación cabeza a cola a la orientación cola a cabeza, interrumpiendo ligeramente la uniformidad del espaciado de los enlaces amida a lo largo de la cadena principal de poliamida. Típicamente, cuando se sigue este procedimiento, se tratará de añadir un monómero de interrupción que aumente o disminuya el número de átomos entre los grupos extremos formadores de la amida del monómero(s) usado(s) como el monómero primario en la poliamida. También se podría usar un segundo monómero de interrupción que tenía una estructura cíclica, tal como piperazina, un monómero de diamina cíclica en la que dos átomos de metileno forman la mitad superior del anillo y dos átomos de metileno forman la mitad inferior del anillo, para interrumpir la regularidad de la poliamida formada a partir de un diácido que reacciona con un monómero de diamina con dos átomos de metileno entre los átomos de nitrógeno de la diamina.

Otra forma de expresar el uso de un procedimiento de copolimerización para reducir la Tg y, por consiguiente, la dureza de la poliamida es que la poliamida se caracteriza por estar dentro de (a), (b) o (c); (a) cuando dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de uno o más monómeros y más del 90 por ciento en moles de dichos monómeros se obtienen de los monómeros de polimerización seleccionados entre un monómero de lactama y ácido aminocarboxílico, entonces dicha poliamida se define como un copolímero de al menos dos monómeros diferentes (que significa que dichos monómeros se caracterizan por ser al menos dos monómeros diferentes porque tienen una porción hidrocarbilo de diferente longitud de espaciado entre los grupos amina y ácido carboxílico, en los que cada uno de dichos al menos dos monómeros diferentes está presente en concentraciones molares de al menos el 10 %, más deseablemente al menos el 20 o el 30 % de los monómeros de lactama y/o ácido aminocarboxílico totales en dicha poliamida) o (b) cuando dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de dos o más monómeros y más del 90 por ciento en moles de dichos monómeros proceden de monómeros de polimerización de ácido dicarboxílico y diamina, entonces dicha poliamida se define como un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes (que significa que dichos enlaces amida se forman a partir de al menos tres monómeros diferentes seleccionados del grupo de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina en los que dichos al menos tres monómeros diferentes se caracterizan por ser diferentes entre sí por un grupo hidrocarbilo de diferente longitud de espaciado entre los grupos de ácido carboxílico del ácido dicarboxílico, o diferente longitud de espaciado entre los grupos amino de la diamina, en los que cada uno de dichos al menos tres monómeros diferentes está presente en concentraciones de al menos el 10 % en moles, más deseablemente al menos el 20 o el 30 por ciento en moles, del total de monómeros de dicha poliamida) o (c) a condición de que dichos enlaces amida se obtengan de la polimerización de una combinación de monómeros de ácido dicarboxílico, diamina y lactama y/o ácido aminocarboxílico de manera que el(los) monómero(s) de ácido dicarboxílico y el (los) monómero (s) de diamina totales están presente en la mezcla de monómeros en concentraciones de al menos 10 por ciento en moles, más deseablemente al menos 20 o 30 por ciento en moles, y los monómeros de lactama y ácido aminocarboxílico totales están presentes en la mezcla de monómeros en concentraciones de al menos 10 % en moles, más deseablemente al menos el 20 o el 30 por ciento en moles, sin entonces restricciones que requieran monómeros diferentes adicionales.

En general, tener cantidades casi iguales de dos o más monómeros formadores de amida diferentes da como resultado un espaciado diferente entre los enlaces amida a lo largo de la cadena principal de poliamida y proporciona una reducción óptima de las temperaturas de fusión cristalina y de transición vítrea. Por ejemplo, sería deseable una mezcla 50:50 en moles de dos diaminas diferentes. Sería deseable una mezcla 50:50 en moles de dos diácidos diferentes. Sería deseable una mezcla 33:33:33 en moles de una lactama con un diácido y una diamina.

Los investigadores usan el término temperatura de transición vítrea Tg baja, incluso aunque se den cuenta de que la mayoría de los segmentos de poliamida son inicialmente de bajo peso molecular y no sería fácilmente posible medir la Tg de los oligómeros de bajo peso molecular y el valor medido se vería notablemente afectado por el peso molecular. Los polímeros de alta Tg, p. ej., que tienen valores de Tg por encima de 70, 80 o 90 °C, medidos por

calorimetría diferencial de barrido (CDB), tenderían a formar sólidos o geles incluso a bajos pesos moleculares. Por tanto, los oligómeros de poliamida, las poliamidas telequéricas, e incluso los oligómeros de poliamidas telequéricas u oligómeros de poliamida se describen a menudo en la presente memoria descriptiva por su viscosidad a temperaturas específicas. Los oligómeros de poliamidas de baja Tg se definirán como aquellas composiciones que tendrían una Tg, si están por encima de 20.000 g/mol de peso molecular, por debajo de 50 °C, más deseablemente por debajo de 25 o 0 °C.

En una realización, el oligómero telequérico o poliamida telequérica tendrá una viscosidad medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield girando el disco circular a 5 rpm de menos de 100.000 cps a una temperatura de 70 °C, más deseablemente inferior a 15.000 o 10.000 cps a 70 °C, aún más deseablemente inferior a 100.000 cps a 60 o 50 °C, y más preferentemente inferior a 15.000 o 10.000 cps a 60 °C y aún más preferente inferior a 15.000 o 10.000 cps a 50 °C. Deseablemente, estas viscosidades son las de los prepolímeros telequéricos puros u oligómeros de poliamida sin disolvente o plastificantes. Estos valores de viscosidad facilitarán la mezcla de la poliamida telequérica con los co-reactivos y/o materiales particulados en condiciones adecuadas para que se produzcan reacciones deseables a velocidades razonables y no se produzcan reacciones indeseables, p. ej., reacciones secundarias, en un grado significativo. En algunas realizaciones, la poliamida telequérica se puede diluir con disolvente para conseguir viscosidades en estos intervalos.

Muchos de los oligómeros, telequéricos y polímeros de la presente memoria descriptiva se fabrican mediante las reacciones de condensación de grupos reactivos sobre el monómero(s) deseado(s). La polimerización de la lactama en una poliamida da como resultado similares enlaces amida mediante un procedimiento de polimerización en cadena y es bien conocido en la técnica. Estas reacciones de condensación entre grupos ácido carboxílico y grupos amina o hidroxilo son bien conocidas y están impulsadas por la eliminación de agua y, o catalizadores. La formación de amidas a partir de la reacción de grupos ácido carboxílico y grupos amina puede catalizarse con ácido bórico, ésteres de ácido bórico, boranos, ácido fosforoso, fosfatos, ésteres de fosfato, aminas, ácidos, bases, silicatos y silsesquioxanos. Los catalizadores, condiciones, etc. adicionales están disponibles en libros de texto tales como «Comprehensive Organic Transformations» de Larock.

La reacción de condensación de los grupos reactivos se definirá como la creación de enlaces químicos entre los monómeros. La porción del monómero que se incorpora en el oligómero o polímero se definirá como la unidad de repetición del monómero particular. Algunos monómeros, tales como el ácido aminocarboxílico, o un extremo del diácido que reacciona con un extremo de una diamina, pierden una molécula de agua a medida que el monómero pasa de ser un monómero a ser una unidad de repetición de un polímero. Otros monómeros, tales como lactamas, isocianatos, aminas que reaccionan con isocianatos, grupos hidroxilo que reaccionan con isocianatos, etc. no liberan una porción de la molécula al medio ambiente, sino que conservan todo el monómero en el polímero resultante.

Se definirá el oligómero de poliamida como una especie por debajo de 20.000 g/mol de peso molecular, p. ej., a menudo por debajo de 10.000; 5.000; 2.500 o 2000 g/mol, que tiene dos o más enlaces amida por oligómero. Más adelante se definirán los porcentajes preferentes de enlaces amida o monómeros que proporcionan en promedio un enlace amida por unidad de repetición en diversas especies oligoméricas. Un subconjunto de oligómero de poliamida será un oligómero telequérico. La poliamida telequérica tiene preferencias de peso molecular idénticas al oligómero de poliamida anterior. El término telequérico ha sido definido anteriormente. Múltiples oligómeros de poliamida o poliamidas telequéricas se pueden unir a reacciones de condensación para formar polímeros, generalmente superiores a 100.000 g/mol.

Generalmente, los enlaces amida se forman a partir de la reacción de un grupo de ácido carboxílico con un grupo amina o la polimerización de apertura de anillo de una lactama, p. ej., donde un enlace de amida en una estructura de anillo se convierte en un enlace amida en un polímero. En una realización preferente, una gran parte de los grupos amino de los monómeros son grupos amino secundarios o el nitrógeno de la lactama es un grupo amida terciario. Los grupos amino secundarios forman grupos amida terciarios cuando el grupo amino reacciona con el ácido carboxílico para formar una amida. Para los fines de la presente divulgación, el grupo carbonilo de una amida, p. ej., como en una lactama, se considerará procedente de un grupo ácido carboxílico. El enlace amida de una lactama se forma a partir de la reacción del grupo carboxílico de un ácido aminocarboxílico con el grupo amino del mismo ácido aminocarboxílico. En una realización, los inventores quieren menos del 20, 10 o 5 por ciento en moles de los monómeros usados en la fabricación de la poliamida que tiene una funcionalidad en la polimerización de enlaces amida de 3 o más. Esto reducirá la ramificación en el oligómero de poliamida o poliamida telequérica.

Los oligómeros de poliamida y las poliamidas telequéricas de la presente divulgación pueden contener pequeñas cantidades de enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces de urea, etc. si los monómeros adicionales usados para formar estos enlaces son útiles para el uso previsto de los polímeros. Esto permite que otros monómeros y oligómeros se incluyan en la poliamida para proporcionar propiedades específicas, que podrían ser necesarias y no alcanzables con un oligómero de segmento 100% de poliamida. A veces, el poliéter, poliéster o policarbonato añadido proporciona segmentos más blandos, p. ej., Tg más bajas. A veces es deseable convertir los grupos extremos carboxílicos o los grupos extremos de la amina primaria o secundaria de una poliamida en otros grupos extremos funcionales que puedan polimerizar por condensación. Una poliamida telequérica con grupos extremos carboxílicos puede convertirse en un oligómero con grupos extremos hidroxilo haciendo reaccionar la poliamida telequérica con un poliéter que tiene dos grupos extremos hidroxilo o un poliéter que tiene un amino,

primario o secundario y un grupo extremo hidroxilo. Los oligómeros o polímeros con segmentos de poliéter tienen susceptibilidad a la rotura de la cadena debido a la exposición a UV. El efecto de la exposición a UV sobre los copolímeros de bloque de los copolímeros de bloque de nailon 6-polietilenglicol se presenta en Gauvin, Pascal; Lemaire, Jacques en Makromolekulare Chemie (1987), 188(5), 971-986. A veces se usa un iniciador para la polimerización en cadena de los oligómeros de una lactama que no genera un enlace amida. A veces, un poliéter se puede usar como un segmento o porción de una poliamida para reducir la Tg, o proporcionar un segmento blando del oligómero de la poliamida resultante. A veces un segmento de poliamida, p. ej., posiblemente difuncional con ácido carboxílico o grupos terminales de amina, puede funcionalizarse con dos segmentos extremos de poliéter (tales como en Jeffamine™ D230) para reducir aún más la Tg, o proporcionar un segmento blando en el oligómero de poliamida y crear una poliamida telequímica con grupos extremos amino o hidroxilo. A veces, un segmento de poliamida telequímica terminada en un ácido carboxílico se funcionaliza mediante la reacción con un aminoalcohol, p. ej., N-metilaminoetanol, que puede crear una poliamida telequímica con grupos hidroxilo terminales. En una realización, los grupos amino funcionales primarios o secundarios de una poliamida telequímica se hacen reaccionar con una lactona de 2, 3 o 4 a 10 átomos de carbono (p. ej., un butiro-, valero- o caprolactona) y/o un ácido hidroxilcarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono para crear uno o dos grupos extremos hidroxilo funcionales procedentes de dicha lactona o dicho ácido hidroxilcarboxílico en dicha poliamida telequímica. De manera óptima, solo se añade una unidad de repetición de dicha lactona o ácido hidroxilcarboxílico a cada extremo de dicha poliamida telequímica.

Como se indicó anteriormente, muchos monómeros formadores de amidas crean en promedio un enlace amida por unidad de repetición. Estos incluyen diácidos y diaminas cuando se hacen reaccionar entre sí, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Estos monómeros, cuando se hacen reaccionar con otros monómeros en el mismo grupo, también crean enlaces amida en ambos extremos de las unidades de repetición formadas. Por tanto, se usarán tanto porcentajes de enlaces amida como porcentajes en moles y porcentajes en peso de unidades de repetición a partir de monómeros formadores de amidas. Los monómeros formadores de amida se usarán para referirse a monómeros que forman en promedio un enlace amida por unidad de repetición en la amida normal que forma reacciones de enlace de condensación.

En una realización, deseablemente al menos el 10 por ciento en moles, más deseable al menos el 25, 45 o 50, y aún más deseablemente al menos el 60, 70, 80, 90 o 95 por ciento en moles del número total de enlaces que contienen los heteroátomos que conectan los enlaces de tipo de hidrocarburo se caracterizan por ser enlaces amida. Los enlaces de heteroátomos son enlaces de tipo enlaces amida, éster, uretano, urea y éter en los que un heteroátomo conecta dos porciones de un oligómero o polímero que generalmente se caracterizan como hidrocarburos (o que tienen un enlace carbono a carbono, tal como enlaces de hidrocarburos). A medida que aumenta la cantidad de enlaces amida en la poliamida, aumenta la cantidad de unidades de repetición a partir de los monómeros formadores de amidas en la poliamida.

En una realización, deseablemente al menos el 25 % en peso, más deseable al menos el 30, 40, 50, más deseablemente al menos el 60, 70, 80, 90 o el 95 % en peso del oligómero de poliamida o poliamida telequímica son unidades de repetición de los monómeros formadores de amidas, también identificados como monómeros que forman enlaces amida en ambos extremos de la unidad de repetición. Dichos monómeros incluyen lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas.

En una realización, deseablemente al menos el 50, 65, 75, 76, 80, 90 o 95 por ciento en moles de los enlaces amida en el oligómero de poliamida o poliamina telequímica son enlaces de amida terciaria. Como se explicó anteriormente, los enlaces de amida terciaria son resultado de la polimerización de apertura del anillo de lactamas con amidas terciarias o reacciones de aminas secundarias con grupos de ácido carboxílico.

El porcentaje de enlaces de amida terciaria del número total de enlaces amida se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de enlaces de amida terciaria} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tercN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

en la que: n es el número de monómeros; el índice i se refiere a un determinado monómero; w_{tertN} es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o forman parte de enlaces de amida terciaria en las polimerizaciones, nota: las amidas que forman grupos extremos no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades quedan excluidas de w_{tertN} ; w_{totalN} es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o forman parte de enlaces de amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las amidas que forman grupos extremos no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades quedan excluidas de w_{totalN}) y n_i es el número de moles del monómero con el índice i.

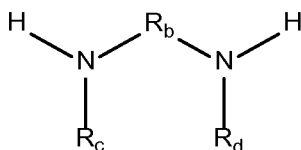
El porcentaje de enlaces amida del número total de todos los enlaces que contienen heteroátomos (enlaces de hidrocarburo de conexión) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de enlaces amida} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

en la que: w_{totalS} es la suma del número medio de los enlaces que contienen heteroátomos (enlaces de hidrocarburo de conexión) en un monómero y el número de enlaces que contienen heteroátomos (enlaces de hidrocarburo de conexión) que se forman a partir de ese monómero mediante la reacción con un monómero que porta ácido carboxílico durante las polimerizaciones de poliamida y todas las otras variables son como se definió anteriormente. El término «enlaces de hidrocarburos» tal como se usa en el presente documento es solo la porción de hidrocarburo de cada unidad de repetición formada a partir de enlaces continuos de carbono a carbono (es decir, sin heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno) en una unidad de repetición. Esta porción de hidrocarburo sería la porción de etileno o propileno del óxido de etileno u óxido de propileno; el grupo undecilo de dodecilactama, el grupo etileno de la etilendiamina y el grupo $(CH_2)_4$ (o butileno) del ácido adipico.

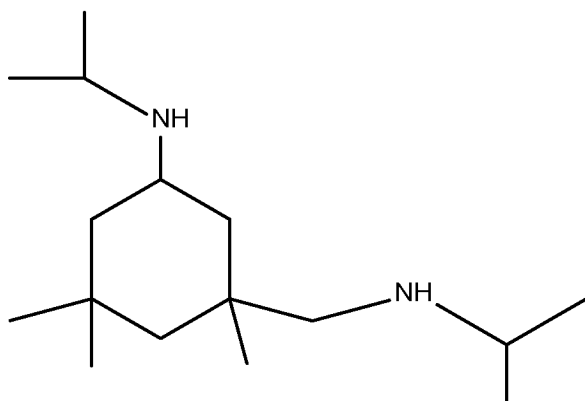
Los monómeros formadores de amida o amida terciaria preferentes incluyen ácidos dicarboxílicos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Los ácidos dicarboxílicos preferentes son aquellos en los que la porción alquileo del ácido dicarboxílico es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que incluye opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono del diácido, más preferentemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción de alquileo). Estos incluyen ácidos grasos dímeros, ácido dímero hidrogenado, ácido sebácico, etc. En general, los inventores prefieren diácidos con grupos alquileo más grandes, ya que esto generalmente proporciona unidades de repetición de poliamida con un valor de Tg más bajo.

Las diaminas preferentes incluyen aquellas con hasta 60 átomos de carbono, que incluyen opcionalmente un heteroátomo (además de los dos átomos de nitrógeno) por cada 3 o 10 átomos de carbono de la diamina y que opcionalmente incluyen una diversidad de grupos cíclicos, aromáticos o heterocíclicos que proporcionan que uno o ambos grupos amino sean aminos secundarias, una fórmula preferente es:



en la que: R_b es un enlace directo o un grupo alquileo (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono de la diamina) lineal o ramificado (opcionalmente que es o que incluye una porción(es) cíclica, heterocíclica o aromática) de 2 a 36 átomos de carbono y más preferentemente 2 o 4 a 12 átomos de carbono y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un único grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u, opcionalmente con uno de R_c y R_d se conecta a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

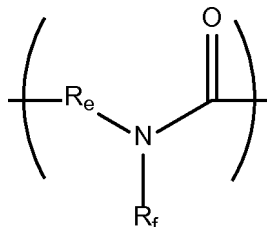
Dichas diaminas incluyen Ethacure™ 90 de Albermarle (supuestamente una N,N'-bis(1,2,2-trimetilpropil)-1,6-hexanodiamina); Clearlink™ 1000 de Dorfketal, o Jefflink™ 754 de Huntsman; N-metilaminoetanol; hidroxilo terminado en dihidroxi poli(óxido de alquileo)terminado en amina o terminado en diamina en el que el alquileo tiene de 2 a 4 átomos de carbono y que tiene pesos moleculares de aproximadamente 40 o 100 a 2000; N, N'-diisopropil-1,6-hexanodiamina; N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina; piperazina; homopiperazina y metil-piperazina. Jefflink™ 754 tiene la estructura:



mientras que Clearlink™ 1000 tiene la estructura:

de carbono.

En una realización, deseablemente al menos el 50 % en peso, más deseablemente al menos el 60, 70, 80 o 90 % en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprende unidades de repetición de lactamas o ácidos aminocarboxílicos de la estructura:



5 Las unidades de repetición pueden estar en una diversidad de orientaciones en el oligómero procedente de lactamas o ácido aminocarboxílico dependiendo del tipo de iniciador, en las que cada R_e es independientemente un alquileo lineal o ramificado de 4 a 12 átomos de carbono, y cada R_f es independientemente un alquilo lineal o ramificado de 1 a 8, más deseablemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

10 Los oligómeros de poliamida y la poliamida telequímica anteriormente descritos son útiles para fabricar polímeros haciendo reaccionar el oligómero de poliamida o poliamida telequímica con co-reactivos que tienen dos o más grupos reactivos que pueden formar enlaces químicos cuando se hacen reaccionar con los grupos funcionales de los oligómeros de poliamida o poliamida telequímica (p. ej., estos grupos funcionales de la poliamida incluyen un grupo amino primario y secundario, hidroxilo primario o secundario o ácido carboxílico). Los grupos reactivos en los
15 co-reactivos pueden ser isocianato, o con poliamidas telequímicas particulares, pueden ser grupos hidroxilo, amino o ácido carboxílico.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que las poliamidas telequímicas descritas en el presente documento son excepcionalmente adecuadas para su uso en la preparación de polímeros, que incluyen PUT. Esto se debe principalmente a sus propiedades viscosimétricas y a sus temperaturas de transición vítrea relativamente
20 bajas. Estas propiedades hacen que las poliamidas telequímicas descritas en el presente documento sean mucho más fáciles de usar y manipular en condiciones generalmente usadas para la preparación de polímeros como PUT, superando por tanto una barrera significativa de uso de materiales de poliamida que anteriormente han dificultado la preparación efectiva de PUT usando materiales de poliamida.

Los polímeros de la invención también se pueden mezclar con uno o más polímeros convencionales. Por ejemplo,
25 uno o más polímeros de la invención se puede mezclar físicamente con un PUT de poliéster, un PUT de poliéter, un PUT de policarbonato o cualquier combinación de los mismos.

El peso molecular medio en peso (Mp) de los polímeros de la invención puede oscilar entre 80.000 y 600.000 g/mol, o entre 100.000 y 300.000, o entre 80.000 y aproximadamente 250.000 g/mol. El Mp del polímero se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (CPG) contra el patrón de poliestireno.

30 Los polímeros de PUT de la presente invención se pueden mezclar con diversos aditivos o agentes de preparación de compuestos convencionales, tales como cargas, antioxidantes, agentes antiozono, agentes antihidrólisis, adyuvantes de extrusión, estabilizadores UV, terminadores de cadena, estabilizadores de luz, colorantes, expansores, pigmentos, lubricantes, plastificantes, retardadores de llama, absorbentes de UV y similares. Las cargas que se pueden usar incluyen talco, silicatos, arcillas, carbonato de calcio y similares. El nivel de aditivos dependerá
35 de las propiedades finales y el costo de la aplicación de uso final deseada, como es bien sabido por los expertos en la técnica de la composición de PUT. Los aditivos se pueden añadir durante la reacción para formar el PUT o en una segunda etapa de preparación de compuestos.

Típicamente, los antioxidantes evitan o terminan las reacciones de oxidación que dan como resultado la degradación del artículo de poliuretano durante la vida útil del artículo. Los antioxidantes típicos incluyen cetonas, aldehídos y aril
40 aminas, así como compuestos fenólicos. Ejemplos específicos de compuestos incluyen etilenbis(oxietileno)bis(3-*t*-butil-4-hidroxi-5-metilcinamato y tetrakis[metileno(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano. Ejemplos de antioxidantes comerciales adecuados incluyen Irganox 1010, Irganox 1098, Irganox 565 e Irganox 1035 (Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY).

Los agentes antiozono evitan o reducen el daño causado por el ozono y los agentes antihidrólisis evitan o reducen el
45 daño por el agua y otros compuestos de hidrolización. Ejemplos de antiozonantes adecuados incluyen derivados de *p*-fenilendiamina. Los agentes antihidrólisis incluyen, por ejemplo, Stabaxol P y Stabaxol P-200 (Rhein Chemie, Trenton, NJ).

Los adyuvantes de extrusión facilitan el movimiento del poliuretano a través de la extrusora. Las ceras, tales como
50 cera E (Hoechst-Celanese Corp., Chatham, NJ), Acrawax (Lonza Inc., Fair Lawn, NJ) y polietileno oxidado 629A (Allied-Signal Inc., Morristown, NJ), son adyuvantes de extrusión adecuados. Estos adyuvantes de extrusión también

pueden actuar como agentes de liberación de molde o se pueden añadir agentes de liberación de molde adicionales a la composición.

Los terminadores de cadena se usan para controlar el peso molecular. Ejemplos de terminadores de cadena incluyen compuestos de monoalcohol que tienen 8 o más átomos de carbonos.

- 5 Los estabilizadores de la luz evitan o reducen la degradación de un producto de polímero debido a la luz visible o ultravioleta. Ejemplos de estabilizadores de luz adecuados incluyen benzotriazol, tal como Tinuvin P, y estabilizadores de luz de amina impedida, tales como Tinuvin 770.

10 En términos generales, las composiciones de la invención son poliuretanos termoplásticos concentrados. En algunas realizaciones, las composiciones de la invención están esencialmente libres e incluso libres de poliuretanos termoendurecibles, es decir, materiales que no pueden volverse a fundir o volverse a trabajar, por ejemplo debido a la reticulación significativa o reacción similar que es una característica de los materiales termoendurecibles.

15 Los polímeros de la invención son útiles en una amplia diversidad de aplicaciones, y especialmente en aplicaciones en las que los polímeros convencionales, y más específicamente PUT convencionales, no tienen el nivel necesario de resistencia a los disolventes, estabilidad hidrolítica, estabilidad oxidativa, estabilidad térmica, y/o adhesión a materiales polares.

20 Los polímeros de la invención se pueden usar en la construcción de bolsas de aire de cortina laterales, como la capa a usar con nailon 6,6, un material de uso común en bolsas de aire de cortina laterales pero que tiene poca adhesión a los PUT convencionales, que evita el uso más extendido del PUT convencional de la presente solicitud. Los polímeros de la invención se pueden usar en aplicaciones de mantillas de revestimiento, en combinación con Mylar™ y/o tejido de PET. Los polímeros de la invención se pueden usar en aplicaciones de bolsas de combustible y/o aplicaciones de cables de alta temperatura en las que se requiere una estabilidad química, térmica y/o hidrolítica mejorada. Los polímeros de la invención se pueden extraer en fibras. Los polímeros de la invención se pueden usar en combinación con tejido de nailon y/o fibra de nailon en los que se requiere una mayor adhesión entre los materiales.

25 Aunque se han mostrado determinadas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar la invención objeto, será evidente para los expertos en esta técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del ámbito de la invención objeto.

Ejemplos

30 La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen las realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no están destinados a limitarla.

Ejemplo 1

35 Se prepara una poliamida telequímica mediante el siguiente procedimiento: se cargan 246,6 gramos de ácido sebácico, 240,6 gramos de ácido dodecanodioico, 92 gramos de piperazina, 300 gramos de agua en un reactor bajo atmósfera de N₂. El reactor se calienta a 100 °C y el agua se evapora. El calentamiento se continúa a 180 °C y esta temperatura se mantiene durante 3 horas. El producto resultante es una pasta blanca a temperatura ambiente con grupos extremos de ácido carboxílico y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 450, con un 100 % de enlaces de amida terciaria y un 100 % de enlaces amida.

Ejemplo 2

40 Se prepara una poliamida telequímica mediante el siguiente procedimiento: la poliamida telequímica del Ejemplo 1 se combina con 503,7 gramos de un politetrametilen éter glicol de peso molecular promedio en número 270 en un reactor. El reactor se calienta a 180 °C y la mezcla se hace reaccionar durante 3 horas a presión atmosférica. Se añaden 0,15 gramos de catalizador de dilaurato de dibutilestaño y la presión del reactor se reduce a 1-30.000 pa. La reacción se continúa durante 4 horas adicionales a 180 °C y luego durante 4 horas a 200 °C. El producto resultante es una pasta blanca a temperatura ambiente con grupos extremos de alcohol primario y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1500, con un 100 % de enlaces de amida terciaria y un 23% de enlaces amida.

Ejemplo 3

50 Se prepara un polímero mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido a alta temperatura convencional usado para la síntesis de PUT. El material del Ejemplo 2 (189 gramos) se funde en un vaso de reacción a 120 °C y se mezcla con 1,4-butanodiol (10,51 gramos) durante 20 minutos. A continuación, esta mezcla se hace reaccionar con 4,4'-metileno-bis-(fenilisocianato) fundido (70,30 gramos) a la temperatura durante 2 minutos. El PUT final se cura en un horno convencional a 105 °C durante 2 horas.

El polímero resultante tiene las propiedades útiles esperadas de un PUT de poliéter y/o poliéster pero también proporciona una estabilidad hidrolítica, oxidativa y/o térmica mejorada junto con una adhesión mejorada a materiales

polares tales como poliamidas o poliésteres, por ejemplo nailon-6,6.

5 A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes y valores de formulación son en moles. A menos que se indique otra cosa, todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número. A menos que se indique otra cosa, cada producto químico o composición a los que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de uso comercial que puede contener los isómeros, los subproductos, los derivados y otros materiales de este tipo que normalmente se entiende que están presentes en el uso comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique otra cosa. Debe entenderse que los límites superiores e inferiores de cantidad, intervalo y proporción expuestos en el presente documento pueden combinarse independientemente. De forma análoga, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión «que consiste esencialmente en» permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición en consideración. Todas las realizaciones de la invención descrita en el presente documento se contemplan y pueden leerse tanto desde una vista abierta e inclusiva (es decir, que usa «que comprende el lenguaje») y una vista cerrada y exclusiva (es decir, que usa «que consiste en» el lenguaje) . Tal como se usa en el presente documento, se usan paréntesis para designar 1) que el algo está opcionalmente presente de tal manera que monómero(s) significa monómero o monómeros o (met)acrilato significa metacrilato o acrilato, 2) para calificar o definir aún más un término previamente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más limitadas.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de: (i) un componente de polioli que comprende una poliamida telequímica; y (ii) un componente de poliisocianato y opcionalmente (iii) un componente prolongador de cadena; en la que la poliamida telequímica:

5 (a) tiene unidades de repetición procedentes de monómeros de polimerización conectados por enlaces entre las unidades de repetición y los grupos extremos funcionales seleccionados entre carboxilo o amina primaria o secundaria, en la que al menos 70 por ciento en moles de poliamida telequímica tienen exactamente dos grupos extremos funcionales del mismo tipo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos extremos amino o carboxílicos;

10 (b) tiene un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados porque se obtienen de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y que dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición procedentes de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas;

15 (c) en la que al menos el 10 por ciento del número total de los enlaces que contienen los heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarburo se caracterizan por ser enlaces amida; y

(d) en la que al menos el 65 por ciento de los enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria.

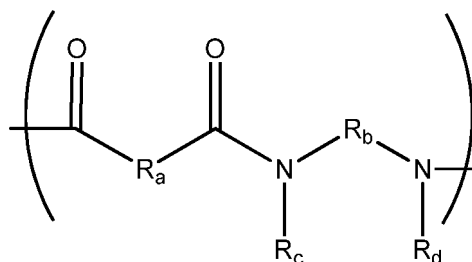
2. La composición de polímero de la reivindicación 1 en la que dicho segmento de poliamida de la característica (b) se caracteriza por cumplir al menos una de las siguientes condiciones:

20 (i) en la que dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de monómeros formadores de amidas y al menos el 90 por ciento en moles de dichos monómeros se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de lactamas y ácido aminocarboxílico, de manera que dicha poliamida es un copolímero de al menos dos monómeros diferentes o

25 (ii) en la que dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de monómeros formadores de amidas y al menos el 90 por ciento en moles de dichos monómeros son cantidades combinadas de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina, de manera que dicha poliamida es un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes; o

30 (iii) en la que dichos enlaces amida se obtienen de la polimerización de una combinación de monómeros de ácido dicarboxílico, diamina y lactama y/o ácido aminocarboxílico de manera que el monómero o monómeros de ácido dicarboxílico y el monómero o monómeros de diamina totales están presentes en un 10 por ciento en moles o más y los monómeros totales de lactama y/o ácido aminocarboxílico están presentes en la mezcla de monómeros en un 10 por ciento en moles o más.

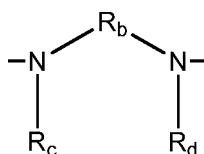
3. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que al menos el 50 por ciento en peso de dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición de la estructura:



35 en la que R_a es la porción alqueno del ácido dicarboxílico y es un alqueno cíclico, lineal o ramificado de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono del diácido y en la que R_b es un enlace directo o un grupo alqueno lineal o ramificado de 2 a 60 átomos de carbono y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un único grupo alqueno lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u, opcionalmente con uno de R_c y R_d se conecta a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d un grupo alquilo de 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

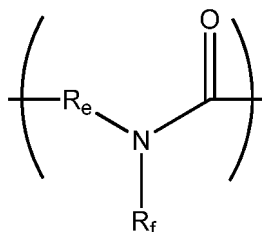
40

4. La composición de polímero de la reivindicación 3 en la que dicha unidad:



45 dentro de la estructura de la unidad de repetición de dicho segmento de poliamida se obtiene de la polimerización de monómeros de diamina que incluyen piperazina.

5. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que al menos el 50 por ciento en peso de dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición de la estructura:



- 5 en la que dichas unidades de repetición se obtienen de monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de lactamas y monómeros de ácido aminocarboxílico; en la que cada R_e es independientemente un alquilo lineal o ramificado que contiene 5 a 12 átomos de carbono, y cada R_f es independientemente un alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 8 átomos de carbono.
- 10 6. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que dicha poliamida tiene dichos dos grupos extremos carboxilo y se hace reaccionar adicionalmente con un aminoalcohol y/o diol que tiene una amina terminal y un grupo hidroxilo terminal o dos grupos hidroxilo terminales para proporcionar bloques de extremo a dicha poliamida telequímica, teniendo dicha poliamida después de añadir dichos bloques de extremo, al menos 80 por ciento de grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios terminales.
- 15 7. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos de amina secundaria.
- 15 8. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos de amina primaria.
9. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que al menos el 80 por ciento de los grupos extremos funcionales de la poliamida telequímica del componente (i) son grupos extremos hidroxilo primarios o secundarios terminales.
- 20 10. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la que la poliamida telequímica tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 200 a 10.000 g/mol; y en la que dicha poliamida telequímica, libre de cualquier disolvente, tiene una viscosidad menor de 100.000 cps a 70 °C medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield girando el disco circular a 5 rpm.
- 25 11. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en la que dicha poliamida telequímica comprende además al menos un segmento de oligómero seleccionado entre el grupo que consiste en un segmento de poliéster, un segmento de poliéter, un segmento de policarbonato o una combinación de los mismos.
12. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en la que el componente (ii), el componente de poliisocianato, comprende un diisocianato aromático, un diisocianato alifático o una mezcla de los mismos.
- 30 13. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la que el componente (iii), el componente prolongador de la cadena, comprende uno o más glicoles de cadena corta que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono.
14. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la que el componente (iii), el componente prolongador de la cadena, comprende etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, isómeros cis-trans de ciclohexil dimetilol, neopentilglicol, 1,4 butanodiol, 1, 6-hexandiol, 1,3-butanodiol y 1,5-pentanodiol, benceno glicol (HQEE), xililenglicoles, resorcinol, bis (beta-hidroxietil) éter, catecol o cualquier combinación de los mismos.
15. Un procedimiento de fabricación de una composición de poliuretano termoplástico que comprende las etapas de:
- 40 (1) hacer reaccionar (i) un componente de polioli que comprende una poliamida telequímica; y (ii) un componente de poliisocianato; y opcionalmente (iii) un componente prolongador de cadena; en la que la poliamida telequímica:
- 45 (a) tiene unidades de repetición procedentes de monómeros de polimerización conectados por enlaces entre las unidades de repetición y los grupos extremos funcionales seleccionados entre carboxilo o amina primaria o secundaria, en la que al menos 70 por ciento en moles de poliamida telequímica tienen exactamente dos grupos extremos funcionales del mismo tipo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos extremos amino o carboxílicos;
- (b) tiene un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados porque se obtienen de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y que dicho segmento de poliamida comprende

unidades de repetición procedentes de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas;

(c) en la que al menos el 10 por ciento del número total de los enlaces que contienen los heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarburo se caracterizan por ser enlaces amida; y

5 (d) en la que al menos el 65 por ciento de los enlaces amida se caracterizan por ser enlaces de amida terciaria.

16. Un artículo fabricado a partir de la composición de poliuretano termoplástico de las reivindicaciones 1 a 10.