

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 378**

51 Int. Cl.:

C08G 69/00 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)
C08G 69/34 (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: **03.02.2014 PCT/US2014/014422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14126739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14704515 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2956494**

54 Título: **Polímeros y copolímeros de poliamidas telequémicas N-alquiladas**

30 Prioridad:

13.02.2013 US 201361764211 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ERDODI, GABOR;
POURAHMADY, NASER y
LAI, JOHN TA-YUAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 671 378 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 y copolímeros de poliamidas telequéricas N-alquiladas

5 Campo de la invención

La invención se refiere a poliamidas telequéricas que son líquidas por debajo de aproximadamente 70°C y se pueden hacer reaccionar en otros materiales poliméricos para conferir propiedades deseables. Muchas poliamidas, p. ej., los diversos polímeros de nailon, son sólidas a temperaturas inferiores a aproximadamente 80°C y, por lo tanto, sería difícil hacerlas reaccionar homogéneamente con otros materiales poliméricos. La N-alquilación del átomo de nitrógeno de la poliamida o el precursor que porta nitrógeno de la poliamida elimina el enlace de hidrógeno, lo que hace que la poliamida de esta descripción sea más fácil de fundir y más soluble.

15 Antecedentes de la invención

En el Vol. 38 (octubre de 1946) de Industrial and Engineering Chemistry, págs. 1016-1019 titulado Melting Points of N-Substituted Polyamides, por los autores B.S. Biggs, C.J. Frosch, y R.H. Erickson se estudia la sustitución del efecto en un nitrógeno de una poliamida y la correlación de los puntos de fusión de la poliamida con el grado y el tipo de sustitución.

Una compilación titulada Research in the Field of Synthesis of Condensation of a N-alkylated Hexamethylenediamine por los autores A. L. Klebanskii y M.S. Vilesova (1957), que comprende: VI. Synthesis of Polyamines Starting with N-Alkylated Hexamethylenediamine, Production of Partly N-alkylated Polyamides pág. 1820-1823 describe las propiedades fundamentales de las poliamidas (cristalinidad, resistencia a la tracción, estabilidad en disolventes orgánicos y otras); y VII. Preparation of Completely N-alkylated Polyamides and Coupling of Their Chains with a Diisocyanate pág. 1824-1828 describe el alargamiento de las cadenas de poliamida por acoplamiento con diisocyanatos.

La Patente de los Estados Unidos 4.992.500 describe dispersiones acuosas de poliamidas emulsionadas con derivados de colofonia.

El Vol. 184 de Makromol. Chem. (1983) pág. 1957-1965 describe la polimerización de una poliamida a partir de N-metildodecanolactama. Vol. 41 de Polymer (2000) pág. 7653-7866 titulado Crystallization Behavior of Poly(N-methyl-dodecano-12-lactam) describe homopolímeros de N-metildodecano-12-lactama.

El Vol. 28 de J. of Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem. (1990) pág. 1473-1482 titulada Polyurethane Elastomers with Hydrolytic and Thermoxidative Stability. I. Polyurethanes with N-Alkylated Polyamide Soft Blocks describe poliuretanos con enlaces poliamida N-alquilados.

El Vol. 28 de J. of Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem. (1990) titulado Polyurethane Elastomers with Hydrolytic and Thermoxidative Stability. II. Polyurethanes with N-Alkylated Polyamide Soft Blocks describe copoliamidas en las que el grupo alquilo en la amina es metilo, etilo, isopropilo o butilo y el diácido es un carbonato.

El documento US 5.610.224 describe polímeros de poliuretano modificados con poliamida iónica y no iónica para su uso en composiciones de recubrimiento, métodos de formación y composiciones de recubrimiento que contienen estos polímeros.

El documento EP 594 292 A1 describe aminoalcoholes N-alquilados que reaccionan con una lactona. Ese producto de reacción se hace reaccionar con un diéster de un ácido dicarboxílico o un anhídrido de un ácido dicarboxílico.

La Patente de los Estados Unidos US 7.276.570 titulada y cedida a Acushnet Company, describe pelotas de golf que comprenden composiciones de elastómeros termoplásticas, termoendurecibles, moldeables o susceptibles de ser fresadas que comprenden al menos un polímero que tiene una pluralidad de radicales aniónicos unidos a las mismas. Las composiciones se pueden utilizar como parte de la construcción de una pelota de golf.

El Vol. 22 de International J. of Adhesion & Adhesives (2002) pág. 75-79 titulada Polyamides Derived from Piperazine and Used for Hot-melt Adhesives: Synthesis and Properties describe copolímeros de piperazina con etilendiamina y ácidos grasos diméricos.

El documento WO2006/053777 A1 de Novartis Pharma GmbH describe prepolímeros de poliamida que contienen poli(oxialquileo) entrecruzable que se pueden utilizar para proporcionar prepolímeros solubles en agua que se pueden utilizar como un componente en lentes de contacto.

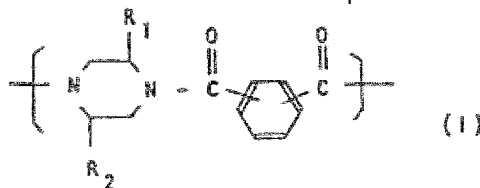
El documento US 2008/0090956 A1 describe poliuretanos con funcionalidad hidroxilo, diluibles en agua que contienen unidades estructurales de amida, un procedimiento para prepararlos, y composiciones de recubrimiento acuosas

preparadas a partir de los mismos.

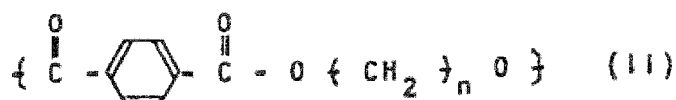
El documento US 2008/0223519 (equivalente a WO2008/070762) titulado Polyamide Polyols and Polyurethanes titulado, Methods for Making and Using, and Products Made Therefrom describe productos de reacción de una diamina polimérica y no polimérica con ácido dicarboxílico y ácido carboxílico sustituido con hidroxilo. También describe reacciones de la poliamida con diisocianatos.

El documento EP 449419 A1 describe la reacción de aminoalcoholes primarios con poliamidoéteres terminados en ácido para crear polímeros terminados en hidroxilo.

El documento EP 0089846 describe una copoliesteramida de bloques al azar que comprende de 0,05 a 20% en peso de bloques de poliamida compuestos de unidades de amida representadas por la siguiente fórmula (I)



donde cada uno de R_1 y R_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y de 99,95 a 80% en peso de bloques de poliéster compuestos por unidades de éster representadas por la siguiente fórmula (II)



donde n es 2, 3 o 4, teniendo la copoliesteramida una viscosidad intrínseca superior a 0,5 y siendo el número medio de unidades de amida repetitivas consecutivas en los bloques de poliamida de 2 a 40.

También se describe un procedimiento para producir una copoliesteramida que comprende disolver oligómeros de poliamidas que tienen la unidad de repetición representada por la fórmula (I) y que tienen un grado medio de polimerización de 2 a 40 en un monómero de poliéster. El oligómero de poliamida representado por la fórmula (I) se debería bloquear en su extremo principalmente con grupos carboxilo o grupos formadores de éster derivados de grupos carboxilo. Los ejemplos de referencia 3 y 8 de dicho documento describen de manera obvia oligómeros de poliamida que comprenden unidades de piperazina y grupos terminales carboxilo.

La Patente de los Estados Unidos US 5.126.429 describe una poliamida amorfa, flexible que tiene una temperatura de transición vítrea T_g por debajo de $+10^\circ\text{C}$ y un comportamiento elastomérico, que consiste en unidades de amida derivadas de A) ácido graso dimérico que contiene al menos 80% en peso de ácido graso dimérico, y B) bis-diamina secundaria correspondiente a una fórmula específica. Los ejemplos de dicho documento describen poliamidas preparadas a partir de ácido graso dimérico y N,N'-dibutil-1,4-butilendiamina y N,N'-dibutil-hexametilendiamina. Las poliamidas están preferiblemente terminadas por grupos reactivos que pueden ser predominantemente carboxilo o predominantemente grupos amino (secundarios), dependiendo del exceso del ácido dicarboxílico o de los componentes de la diamina (secundaria) durante su producción.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a oligómeros de poliamida de bajo peso molecular y poliamidas telequéricas (que incluyen copolímeros) que comprenden grupos amida N-alquilados en la estructura de la cadena principal. Estos polímeros son útiles como segmentos blandos en la preparación de resinas termoplásticas, termoendurecibles o elastoméricas y dispersiones con una base acuosa de esas resinas. La característica única de estos polímeros de poliamida es su capacidad para ser procesados como líquidos a temperaturas de 20 a 50 u 80°C , lo que los hace adecuados para una reacción y polimerización adicionales formando diversas composiciones termoplásticas o elastoméricas termoplásticas.

En particular, la presente invención se refiere a

1. una poliamida telequérica que comprende:

a) dos grupos terminales funcionales seleccionados entre hidroxilo, carboxilo o amina primaria o secundaria;

b) un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados por derivar de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y comprendiendo dicho segmento de poliamida unidades de repetición derivadas de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre

lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas;

en donde al menos 25% de los enlaces amida derivan de la reacción de un grupo amina secundaria con un grupo carboxilo, y dicha poliamida telequímica se caracteriza como un líquido con una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cps) a 70°C medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield con el disco circular girando a 5 rpm, caracterizado porque

(i) dichos dos grupos terminales funcionales se seleccionan del grupo que consiste en grupos amina primaria o secundaria y dicha poliamida telequímica se hace reaccionar adicionalmente con una lactona de 2 o 4 a 10 átomos de carbono y/o ácido hidroxilcarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono para crear uno o más grupos terminales hidroxilo funcionales derivados de dicha lactona o dicho ácido hidroxilcarboxílico, o

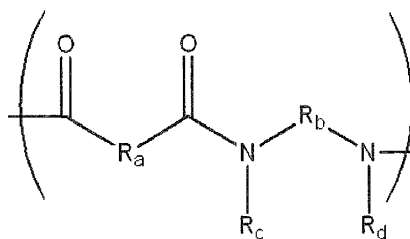
(ii) dicha poliamida telequímica se caracteriza por tener dos grupos hidroxilo terminales derivados de la reacción de una poliamida telequímica que tiene dos grupos carboxilo terminales con un aminoalcohol que tiene de 3 a 16 átomos de carbono y teniendo dicho aminoalcohol un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo para proporcionar grupos hidroxilo terminales para dicha poliamida telequímica.

2. Una poliamida telequímica de acuerdo con la realización 1, en donde dicha poliamida telequímica se caracteriza por un peso molecular medio ponderado de 200 a 10.000 g/mol y comprende una diversidad de unidades de repetición que forman amida que rompen los enlaces de hidrógeno entre los componentes amida.

3. Una poliamida telequímica, de acuerdo con la realización 1, en donde, en el caso de (i) se generan dos grupos terminales con funcionalidad hidroxilo por poliamida mediante dicha reacción de dicha poliamida telequímica con dicha lactona y/o dicho ácido hidroxilcarboxílico.

4. Una poliamida telequímica de acuerdo con la realización 1, en donde, en el caso de (ii) dicha poliamida después de añadir dichos grupos hidroxilo terminales tiene al menos 80% en moles de grupos hidroxilo primarios o secundarios terminales.

5. Una poliamida telequímica de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde al menos 50% en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprende unidades de repetición de diácidos y diaminas con una estructura de la unidad de repetición.



en donde Ra es la porción alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo 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 donde Rb es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado de 2 a 60 átomos de carbono, que opcionalmente es o incluye porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas, y Rc y Rd se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

6. Una poliamida telequímica de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde al menos 50%, 65%, 75%, 80%, 90% o 95% de los enlaces amida derivan de la obtención de un grupo amino secundario con un grupo carboxilo.

7. El uso de la poliamida telequímica como se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 6 como segmentos blandos en la preparación de resinas termoplásticas, termoendurecibles o elastoméricas.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Los siguientes términos tienen las siguientes definiciones: Los polímeros telequímicos, definidos como macromoléculas que contienen dos grupos reactivos y se utilizan como entrecruzadores, prolongadores de cadena y unidades fundamentales importantes para diversas estructuras macromoleculares, incluidos copolímeros de bloque e injerto, polímeros en estrella, hiperramificados o dendríticos. Los polímeros telequímicos de tipo polidieno, poliéster, poliéter y policarbonato son bien conocidos en la técnica. Estos polímeros telequímicos de la técnica anterior con grupos terminales 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 sus precursores telequímicos. Las poliamidas telequímicas fáciles de procesar, con puntos de

fusión bajos no han estado disponibles.

Los autores de la presente invención utilizarán 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 adicionalmente un término previamente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más limitadas.

Los poliesterpolioles proporcionan buenas propiedades mecánicas y resistencia a los rayos UV, pero adolecen de una resistencia a la hidrólisis deficiente. Los polieterpolioles tienen una mejor estabilidad hidrolítica que los poliésteres, pero no alcanzan la resistencia a los rayos UV. Los policarbonatopolioles ofrecen una mejor resistencia a la hidrólisis sobre los poliésteres con cierto grado de aumento de dureza, pero son un orden de magnitud más costosos que otros polioles. Los polidienopolioles son útiles pero son demasiado hidrófobos para interactuar bien con sustratos polares. Algunos polidienopolioles se hidrogenan para reducir los mecanismos de degradación que dependen de la insaturación residual del monómero de dieno. Por lo tanto, una clase de poliamida telequímica ayudará a superar estos problemas.

Se fabricaron oligómeros de poliamida terminados en amina con baja viscosidad, baja temperatura de transición vítrea, supresión de la cristalinidad, bajo índice de acidez, con diversas razones en peso de nitrógeno o amida: hidrocarburo (o equilibrio hidrófilo/hidrófobo), y con un número controlado de enlaces de hidrógeno o grupos amida sin enlace de hidrógeno.

Se elaboró una serie de oligómeros de poliamida a partir de ácidos y aminas difuncionales 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 preparación de polímeros de mayor peso molecular o redes entrecruzadas. Los autores de la presente invención descubrieron que la sustitución de los grupos N-alquilo en estos polímeros los hace blandos y fáciles de procesar.

Esta invención se refiere a oligómeros de poliamida o poliamidas telequímicas resistentes a la escisión de la cadena, p. ej., por hidrólisis o degradación UV, útiles como macromonómeros, prepolímeros o segmentos poliméricos para fabricar polímeros de mayor peso molecular y/o redes poliméricas entrecruzadas. Los polímeros o redes 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 construidos a partir de oligómeros de poliamida de peso molecular moderado y co-reaccionantes pueden formar enlaces químicos con grupos co-reactivos en los extremos de los oligómeros. Estos polímeros tienen muchas de las propiedades de los oligómeros de poliamida a partir de los que están fabricados ya que los oligómeros forman un porcentaje en peso sustancial del polímero final. Se puede utilizar la modificación del peso molecular y de la composición de los oligómeros para lograr las propiedades deseadas. También se pueden utilizar para fabricar poliurea/uretanos. El término poliurea/uretano se utilizará para referirse a polímeros que tienen enlaces urea, enlaces uretano o mezclas de tales enlaces. La composición puede contener pequeñas cantidades de otros polímeros y materiales como combinaciones físicas o donde los otros polímeros o materiales se pueden hacer reaccionar simultáneamente 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 especificados, de dos grupos funcionales de un único tipo químico, p. ej., dos grupos amina terminales (lo que significa primarias, secundarias o mezclas), dos grupos carboxilo terminales, dos grupos hidroxilo terminales (lo que significa nuevamente primarios, secundarios o mezclas), o dos grupos isocianato terminales (es decir, alifáticos, aromáticos o mezclas). Los intervalos para el porcentaje difuncional que se prefieren para satisfacer la definición de telequímico son de al menos 70 u 80, más deseablemente al menos 90 o 95% en moles de los oligómeros que son difuncionales en oposición a una funcionalidad más alta o más baja. Las poliamidas telequímicas terminadas en aminas reactivas serán oligómeros de poliamida telequímicas donde los grupos terminales son ambos tipos de amina, ya sean primarias o secundarias y mezclas de las mismas, es decir, excluyendo los grupos amino terciarios.

Una primera porción de esta invención es la sustitución de segmentos de poliamida por segmentos blandos de poliéster, poliéter o policarbonato en un polímero fabricado a partir de oligómeros telequímicos. El reemplazo o la sustitución de segmentos de poliamida por segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato pueden ser parciales o completos. La resistencia ambiental óptima, incluida la estabilidad térmica, sería el resultado del remplazo completo 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 el oligómero de poliamida telequímica o poliamida por su capacidad para ablandar la porción elastomérica o modificar la compatibilidad del polímero resultante con otras superficies poliméricas. Cuando los polímeros de poliésteres o poliéteres se degradan por hidrólisis o por escisión de cadena activada por UV, el peso molecular del polímero

disminuye de manera que el polímero, o segmento, pronto pierden su resistencia a la tracción, alargamiento hasta la rotura y resistencia a los disolventes.

5 Un segundo beneficio de la primera porción de esta invención, la sustitución de los segmentos de poliamida blandos por segmentos de poliéter o poliéster blandos, es que los segmentos de poliamida tienden a promover una mejor humectación y adherencia a una variedad de sustratos polares, tales como vidrio, nailon y metales que los polímeros basados en poliéster o poliéter. La naturaleza hidrófoba/hidrófila de la poliamida se puede ajustar utilizando diferentes razones en peso de enlaces hidrocarbonados a amida, o átomos de nitrógeno, en la poliamida. Los diácidos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas con grandes porciones hidrocarbonadas alifáticas con respecto a la porción de enlace amida tienden a ser hidrófobos. Cuando la razón en peso de porción hidrocarbonada con respecto al enlace 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 adherencia a los sustratos que tienen superficies similares o compatibles con las poliamidas.

15 Los polímeros fabricados de segmentos de poliamida pueden tener una buena resistencia a los disolventes. Los disolventes pueden provocar la deformación e hinchamiento de un polímero provocando así un fallo prematuro del polímero. Los disolventes pueden hacer que un recubrimiento se hinche y se deslamine de un sustrato en la interfase entre los dos.

20 Se debe observar 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., por encima de 100°C, como para servir como segmentos blandos si se desea un polímero termoplástico en bloque. En algunas de las publicaciones de la técnica anterior, se añadió la poliamida, a menudo un tipo de poliamida cristalina o de alta Tg, simplemente para aumentar la interacción de la superficie con un sustrato que fuera compatible con las poliamidas. Para crear un polímero de Tg inferior, se añadieron poliéster, poliéter o policarbonatos blandos (baja Tg) al segmento de poliamida para proporcionar un segmento elastomérico con una Tg del material compuesto inferior. En otras publicaciones de la técnica anterior, solamente se insertaron unos pocos enlaces poliamida en un polímero para modificar la polaridad del polímero, aumentar la resistencia al disolvente o aumentar la temperatura de reblandecimiento.

30 Un objetivo de la presente solicitud de patente es la utilización de altos porcentajes de enlaces amida en un oligómero telequérico compuesto por uno o más segmentos de poliamida para proporcionar resistencia a la escisión de la cadena a partir de la hidrólisis y/o a la escisión de la cadena activada por UV. Por lo 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 unidades de repetición sean distintos de los enlaces amida.

40 Una modificación importante de las poliamidas convencionales para obtener segmentos blandos de poliamida con una Tg baja es el uso de monómeros con grupos terminales de amina secundaria para formar la poliamida. El enlace amida formado a partir de una amina secundaria y un grupo de tipo de ácido carboxílico se denomina enlace 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 que a menudo se une por enlaces de hidrógeno con un grupo carbonilo de una amida cercana. Los enlaces de H intramoleculares inducen cristalinidad con alto punto de fusión y pueden actuar como enlaces entrecruzados que reducen la movilidad de la cadena. Con los grupos amida terciaria, el hidrógeno en el nitrógeno del enlace de amida se elimina junto con el enlace de hidrógeno. Un enlace de amida terciaria que tiene un grupo alquilo adicional unido a él en comparación con un grupo amida secundario, que tiene hidrógeno unido a él, tiene interacciones polares reducidas con grupos amida cercanos cuando el polímero existe en una muestra de polímero en masa. 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 amida secundarios. Una forma de obtener reaccionante de amina secundaria, un precursor de enlaces de amida terciaria, consiste en sustituir el átomo o los átomos de nitrógeno del monómero que contiene amina por un grupo alquilo. Otra forma de obtener un reaccionante de amina secundaria consiste en utilizar una molécula heterocíclica en la que el nitrógeno de la amina sea parte de la estructura del anillo. La piperazina es una diamina cíclica común donde ambos átomos de nitrógeno son del tipo secundario y forman parte del anillo heterocíclico.

55 Otra modificación para reducir la Tg de los segmentos blandos de poliamida es la utilización de al menos un monómero adicional más allá del número mínimo de monómeros para formar la poliamida. Así, para una poliamida formada a partir de una polimerización de lactama, tal como N-metil-dodecil lactama, se incluiría una lactama, ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico adicionales en los monómeros para la polimerización para cambiar la separación (entre unidades de repetición) entre los enlaces amida formados por el monómero de modo que la separación 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 adicionales (con

diferente longitud física entre los grupos reactivos primarios del monómero) en la combinación de monómeros para que la polimerización cambie la separación entre las unidades de repetición entre los enlaces amida. El cambio de los grupos terminales sobre los monómeros también puede alterar la regularidad en la separación de los enlaces de amida polares y disminuir la Tg eficaz del copolímero. Por lo tanto, la copolimerización de un ácido aminocarboxílico C₆ con una pequeña porción de un diácido C₆ y una diamina C₆ puede alterar 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, alterando ligeramente la uniformidad de la separación de los enlaces amida a lo largo de la cadena principal de poliamida. Típicamente, cuando se siguiera este procedimiento, se trataría de agregar un monómero de rotura que aumentara o disminuyera el número de átomos entre los grupos terminales que forman la amida del monómero o los monómeros utilizados como monómero primario en la poliamida. También se podría utilizar un segundo monómero de rotura que tuviera una estructura cíclica, tal como piperazina, un monómero de diamina cíclica con dos átomos de metileno que formarían la mitad superior del anillo y dos átomos de metileno que formarían la mitad inferior del anillo, para romper la regularidad de 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 método de copolimerización para reducir la Tg y, en consecuencia, la dureza de la poliamida es que la poliamida se caracteriza por estar dentro de a, b o c:

a) cuando dichos enlaces amida derivan de la polimerización de uno o más monómeros y más de 90% en moles de dichos monómeros derivan de monómeros polimerizantes seleccionados entre lactama y monómero de ácido aminocarboxílico, dicha poliamida se define como un copolímero de al menos dos monómeros diferentes (lo que significa que dichos monómeros se caracterizan por ser al menos dos monómeros diferentes porque tienen una porción de hidrocarbilo de diferente longitud de separación entre los grupos amina y ácido carboxílico, en donde cada uno de dichos al menos dos monómeros diferentes está presente a concentraciones molares de al menos 10%, más deseablemente al menos 20 o 30% de los monómeros totales de lactama y/o ácido aminocarboxílico en dicha poliamida) o

b) cuando dichos enlaces amida derivan de la polimerización de dos o más monómeros y más de 90% en moles de dichos monómeros se obtuvieron de la polimerización de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina, dicha poliamida se define como un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes (lo 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 donde dichos al menos tres monómeros diferentes se caracterizan por ser diferentes entre sí por un grupo hidrocarbilo de diferente longitud de separación entre los grupos ácido carboxílico del ácido dicarboxílico, o diferente longitud de separación entre los grupos amina de la diamina, en donde cada uno de dichos al menos tres monómeros diferentes está presente a concentraciones de al menos 10% en moles, más deseablemente al menos 20 o 30% en moles, de los monómeros totales en dicha poliamida), o

c) con la condición de que si dichos enlaces amida derivan de la polimerización de una combinación de ácido dicarboxílico, diamina y monómeros de lactama y/o ácido aminocarboxílico de manera que los monómeros de ácido dicarboxílico y los monómeros de diamina totales están presentes en combinación de monómeros a concentraciones de al menos 10% en moles, más deseablemente al menos 20 o 30% en moles, y los monómeros de lactama y ácido aminocarboxílico totales están presentes en la combinación de monómeros a concentraciones de al menos 10% en moles, más deseablemente al menos 20 o 30% en moles, no hay restricciones que requieran monómeros diferentes adicionales.

Generalmente, tener cantidades casi iguales de dos o más monómeros formadores de amidas diferentes da como resultado una separación 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 combinación 50:50 en moles de dos diaminas diferentes. Sería deseable una combinación 50:50 en moles de dos diácidos diferentes. Sería deseable una combinación 33:33:33 en moles de una lactama con un diácido y una diamina.

Los autores de la presente invención utilizan el término Tg, temperatura de transición vítrea, baja aunque son conscientes 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, el valor medido se vería drásticamente afectado por el peso molecular. Los polímeros de alta Tg, p. ej., que tienen valores de Tg superiores a 70, 80 o 90°C medidos por calorimetría de barrido diferencial (DSC), tenderían a formar sólidos o geles incluso a bajos pesos moleculares. De este modo, los oligómeros de poliamida, las poliamidas telequéricas e incluso los oligómeros de poliamidas telequéricas u oligómeros de poliamida se describen a menudo en esta 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 estuviera 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 la poliamida telequérica tendrán una viscosidad medida por un viscosímetro de disco circular Brookfield con el disco circular girando a 5 rpm de menos de 100.000 mPa·S (cps) a

una temperatura de 70°C, más deseablemente menor que 15.000 o 10.000 mPa·S (cps) a 70°C, aún más deseablemente menor que 100.000 mPa·S (cps) a 60 o 50°C, y más preferiblemente menor que 15.000 o 10.000 mPa·S (cps) a 60°C; y aún más preferible menor que 15.000 o 10.000 mPa·S (cps) a 50°C. Deseablemente, estas viscosidades son las de los prepolímeros telequéricos u oligómeros de poliamida puros sin disolvente o plastificantes. Estos valores de viscosidad facilitarán la mezcla de la poliamida telequérica con co-reaccionantes 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, manera significativa. 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 esta memoria descriptiva se preparan mediante reacciones de condensación de grupos reactivos sobre el monómero o los monómeros deseados. La polimerización de la lactama en una poliamida da como resultado enlaces amida similares mediante un procedimiento de polimerización en cadena y es bien conocida 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 se puede catalizar con ácido bórico, ésteres de ácido bórico, boranos, ácido fosforoso, fosfatos, ésteres fosfato, aminas, ácidos, bases, silicatos y silsesquioxanos. Los catalizadores y condiciones 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 al 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 han reaccionado con isocianatos, y grupos hidroxilo que han reaccionado con isocianatos, no liberan una porción de la molécula al medio ambiente sino que conservan todo el monómero en el polímero resultante.

Los autores de la presente invención definirán el oligómero de poliamida como una especie con un peso molecular por debajo de 20.000 g/mol, p. ej., a menudo por debajo de 10.000; 5.000; 2.500; o 2.000 g/mol, que tiene dos o más enlaces amida por oligómero. Más adelante los autores de la presente invención definirán los porcentajes preferidos de enlaces amida o monómeros que proporcionen como promedio un enlace amida por unidad de repetición en diversas especies oligoméricas. Un subconjunto de oligómeros de poliamida serán los oligómeros telequéricos. La poliamida telequérica tiene preferencias de peso molecular idénticas al oligómero de poliamida anterior. El término telequérico ha sido definido anteriormente. Se pueden unir múltiples oligómeros de poliamida o poliamidas telequéricas con 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 amida en una estructura anular se convierte en un enlace amida en un polímero. En una realización preferida, una gran parte de los grupos amina de los monómeros son grupos amino secundarios o el nitrógeno de la lactama es un grupo amida terciaria. Los grupos amina secundarios forman grupos de amida terciaria cuando el grupo amina reacciona con el ácido carboxílico para formar una amida. Para los fines de esta descripción, el grupo carbonilo de una amida, p. ej., como en una lactama, se considerará derivado 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 amina del mismo ácido aminocarboxílico. En una realización, los autores de la presente invención quieren menos de 20, 10 o 5 por ciento en moles de los monómeros utilizados para hacer que la poliamida tenga funcionalidad en la polimerización de enlaces amida de 3 o más. Esto reducirá la ramificación en el oligómero de poliamida o la poliamida telequérica.

Los oligómeros de poliamida y las poliamidas telequéricas de esta descripción pueden contener pequeñas cantidades de enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces urea, etc., si los monómeros adicionales utilizados para formar estos enlaces son útiles para el uso pretendido de los polímeros. Esto permite incluir otros monómeros y oligómeros en la poliamida para proporcionar propiedades específicas, que podrían ser necesarias y no alcanzables con un oligómero de segmentos de poliamida al 100%. A veces, el poliéter, el poliéster o el policarbonato añadidos proporcionan segmentos más blandos, p. ej., Tg más baja. A veces es deseable convertir los grupos terminales carboxílicos o los grupos terminales amina primaria o secundaria de una poliamida en otros grupos terminales funcionales susceptibles de polimerizaciones por condensación. Una poliamida telequérica con grupos terminales carboxílicos se puede convertir en un oligómero con grupos terminales hidroxilo haciendo reaccionar la poliamida telequérica con un poliéter que tiene dos grupos terminales hidroxilo o un poliéter que tiene un grupo amino, primario o secundario y un grupo terminal hidroxilo. Esto se muestra en la Tabla 1, ejemplos E, F y G, y es una realización preferida. Los oligómeros o polímeros con segmentos de poliéter tienen susceptibilidad a la rotura de la cadena debido a la exposición a los rayos UV. El efecto de la exposición a UV en copolímeros de bloques de copolímeros de bloques de nailon 6-poliétilenglicol es referido por Gauvin, Pascal; Lemaire, Jacques en

Makromolekulare Chemie (1987), 188(5), 971-986. Algunas veces se utiliza un iniciador para la polimerización en cadena de oligómeros de una lactama que no genera un enlace amida. A veces, se podría utilizar un poliéter como un segmento o porción de una poliamida para reducir la Tg, o proporcionar un segmento blando, del oligómero de poliamida resultante. A veces se puede funcionalizar un segmento de poliamida, p. ej., posiblemente difuncional con grupos ácido carboxílico o amina terminales, con dos segmentos terminales de poliéter (tales como 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 terminales amina e hidroxilo. A veces, un segmento de poliamida telequímica terminado en ácido carboxílico se funcionaliza al reaccionar con un aminoalcohol, tal como N-metilaminoetanol o HN(R^α)(R^β) donde R^α es un grupo alquilo C₁ a C₄ y R^β comprende un grupo alcohol y un grupo alquileo C₂ a C₁₂, alternativamente R^α y R^β se puede interconectar para formar un grupo alquileo C₃ a C₁₆ que incluye una estructura cíclica y un grupo hidroxilo colgante (tal como en la 2-hidroximetilpiperidina), cualquiera de los cuales puede crear una poliamida telequímica con grupos hidroxilo terminales. La reacción de la amina secundaria (a diferencia del grupo hidroxilo) con el ácido carboxílico se puede favorecer utilizando un exceso de 100% en moles del aminoalcohol y llevando a cabo la reacción a 160°C +/- 10 o 20°. El exceso de aminoalcohol se puede eliminar por destilación después de la reacción. En una realización, los grupos funcionales amina primaria o secundaria de una poliamida telequímica se hacen reaccionar con una lactona de 2 o 4 a 10 átomos de carbono (p. ej., una valero- o capro-lactona) y/o ácido hidroxicarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono para crear uno o dos grupos terminales hidroxilo funcionales derivados de dicha lactona o dicho ácido hidroxilcarboxílico en dicha poliamida telequímica. De manera óptima, solamente se agrega una unidad de repetición de dicha lactona o ácido hidroxilcarboxílico a cada extremo de dicha poliamida telequímica.

Como se indicó anteriormente, muchos monómeros que forman amidas crean como promedio un enlace amida por unidad de repetición. Estos incluyen diácidos y diaminas cuando se hacen reaccionar entre sí, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Cuando los autores de la presente invención comentan estos monómeros o unidades de repetición de estos monómeros, generalmente se refieren a estos monómeros, sus unidades de repetición y sus equivalentes reactivos (es decir, monómeros que generan la misma unidad de repetición que el monómero nombrado). Estos equivalentes reactivos podrían incluir anhídridos de diácidos, ésteres de diácidos, etc. Estos monómeros, cuando reaccionan con otros monómeros en el mismo grupo, también crean enlaces amida en ambos extremos de las unidades de repetición formadas. Por lo tanto, los autores de la presente invención utilizarán 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 utilizarán para hacer referencia a monómeros que forman como promedio un enlace amida por unidad de repetición en reacciones de unión por condensación que forman amidas normales.

En una realización, deseablemente al menos 10% en moles, más deseable al menos 25, 45 o 50, más deseablemente al menos 55, 60, 70, 75, 80, 90 o 95% en moles del número total de enlaces que contienen heteroátomos que conectan los enlaces de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser enlaces amida. Los enlaces con heteroátomos son enlaces tales como enlaces amida, éster, uretano, urea, éter donde un heteroátomo conecta dos porciones de un oligómero o polímero que generalmente se caracterizan como hidrocarbonadas (o que tienen un enlace carbono a carbono, tales como enlaces hidrocarbonados). A medida que aumenta la cantidad de enlaces amida en la poliamida, aumenta la cantidad de unidades de repetición de monómeros que forman amidas en la poliamida.

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

En una realización, deseablemente, al menos 25, 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 amida terciaria. Como se explicó anteriormente, los enlaces amida terciaria resultan de la polimerización de apertura de anillo de lactamas con amidas terciarias o reacciones de aminas secundarias con grupos ácido carboxílico.

55 **Cálculo del % de enlace amida terciaria:**

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

$$\% \text{ Enlaces amida terciaria} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{terc}N,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{total}N,i} \times n_i)} \times 100$$

60 dónde n es el número de monómeros,
 el índice i se refiere a un cierto monómero,

5 w_{tercN} es el número promedio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de enlaces amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas formadoras de grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades están excluidas de w_{tercN}), w_{totalN} es el número promedio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de enlaces de amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas formadoras de grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades están excluidas de w_{totalN}), y n_i es el número de moles del monómero con el índice i .

10 Cálculo del % de enlace amida:

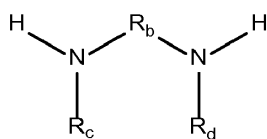
El % de enlaces amida del número total de todos los enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) se calculó mediante la siguiente ecuación:

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

15 dónde w_{totalS} es la suma del número promedio de enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) en un monómero y el número de enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) que se forman a partir de ese monómero mediante la reacción con un monómero portador de ácido carboxílico durante las polimerizaciones de poliamida. Los "enlaces hidrocarbonados" son solamente la porción hidrocarbonada de cada unidad de repetición formada a partir de enlaces continuos carbono a carbono (es decir, sin heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno) en una unidad de repetición. Esta porción hidrocarbonada sería la porción de etileno o propileno del óxido de etileno u óxido de propileno; el grupo undecilo de la dodecil lactama, el grupo etileno de la etilendiamina y el grupo $(CH_2)_4$ (o butileno) del ácido adípico.

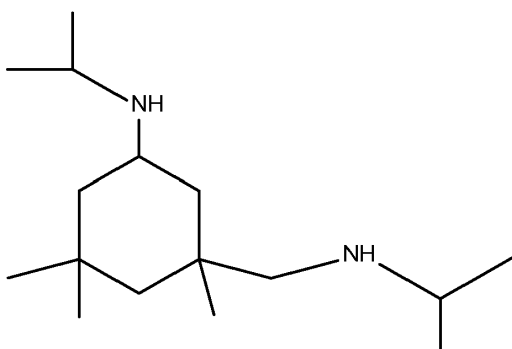
25 Los monómeros formadores de amida o amida terciaria preferidos incluyen ácidos dicarboxílicos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Los ácidos dicarboxílicos preferidos son aquellos en los que la porción alquileo del ácido dicarboxílico es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que incluye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

35 Las diaminas preferidas incluyen aquellas con hasta 60 átomos de carbono, que incluyen opcionalmente 1 heteroátomo (además de los dos átomos de nitrógeno) por cada 3 o 10 átomos de carbono de la diamina y opcionalmente incluyen una variedad de grupos cíclicos, aromáticos o heterocíclicos siempre que uno o ambos grupos amina sean aminas secundarias, una fórmula preferida es

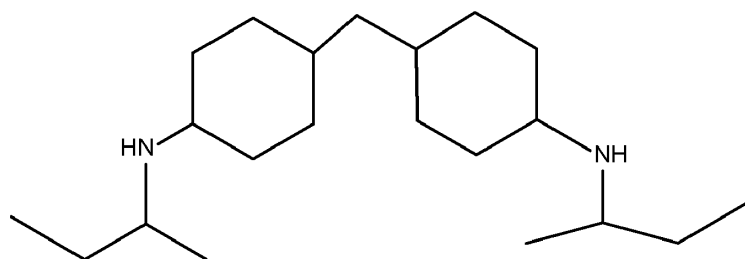


40 en donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado (opcionalmente que es, o que incluye una o varias porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas) (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono de la diamina) de 2 a 36 átomos de carbono y más preferiblemente 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 preferiblemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u opcionalmente con uno de R_c y R_d conectado a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

50 Tales 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; poli(óxido de alquileo) terminado en dihidroxi, terminado en hidroxilo y amina o terminado en diamina, donde el alquileo tiene de 2 a 4 átomos de carbono y tiene pesos moleculares de aproximadamente 40 o 100 a 2.000; N,N'-diisopropil-1,6-hexanodiamina; N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina; piperazina; homopiperazina; y metilpiperazina. Jefflink™ 754 tiene la estructura

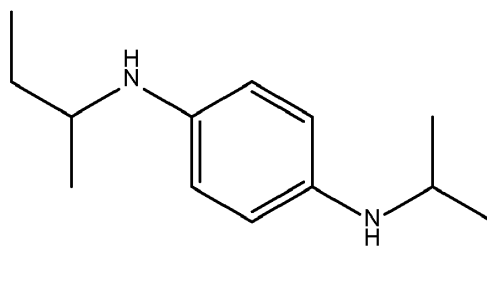


Clearlink™ 1000 tiene la estructura



5

Otra diamina con un grupo aromático es: N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina, véase la estructura a continuación:



10

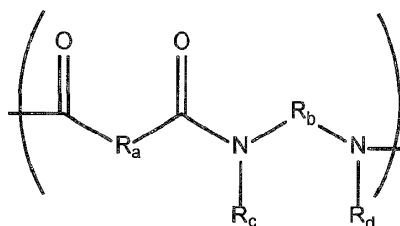
Las diaminas preferidas son diaminas en donde ambos grupos amina son aminas secundarias.

15

Las lactamas preferidas incluyen segmentos de alqueno de cadena lineal o ramificada de 4 a 12 átomos de carbono tales que la estructura del anillo sin sustituyentes en el nitrógeno de la lactama tiene de 5 a 13 átomos de carbono totales (cuando se incluye el carbonilo) y el sustituyente en el nitrógeno de la lactama (si la lactama es una amida terciaria) es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y más deseablemente un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. La dodecil lactama, la dodecil lactama sustituida con alquilo, la caprolactama, la caprolactama sustituida con alquilo y otras lactamas con grupos alqueno más grandes son las lactamas preferidas ya que proporcionan unidades de repetición con valores de Tg más bajos. Los ácidos aminocarboxílicos tienen el mismo número de átomos de carbono que las lactamas. Deseablemente, el número de átomos de carbono en el grupo alqueno lineal o ramificado entre el grupo amina y el ácido carboxílico del ácido aminocarboxílico es de 4 a 12 y el sustituyente en el nitrógeno del grupo amina (si es un grupo amina secundaria) es un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren ácidos aminocarboxílicos con grupos amina secundarias.

25

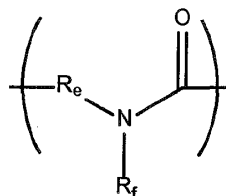
En una realización deseablemente al menos 50% en peso, más deseablemente al menos 60, 70, 80 o 90% en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequelica comprende unidades de repetición de diácidos y diaminas siendo la estructura de la unidad de repetición



en donde 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 o 10 átomos de carbono del diácido, más preferiblemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción de alquileo) y

en donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado (opcionalmente que es o que incluye una o varias porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas) (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono) de 2 a 36 o 60 átomos de carbono y más preferiblemente 2 o 4 a 12 átomos de carbono y R_c y R_d conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

En una realización deseablemente al menos 50% en peso, más deseablemente al menos 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



Las unidades de repetición pueden estar en una variedad de orientaciones en el oligómero derivado de lactamas o ácido aminocarboxílico dependiendo del tipo de iniciador, en donde cada R_e es independientemente 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.

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

Los autores de la presente invención fabricaron una serie de oligómeros de poliamida a partir de ácidos difuncionales y aminas convencionales. Estos oligómeros contenían terminaciones amina y en reacción con diisocianatos formaban una cadena principal de poliamida-poliurea. Las unidades fundamentales de poliamida en los nuevos polímeros de dispersión de los autores de la presente invención proporcionan una excelente estabilidad hidrolítica, mayor resistencia al calor y a los rayos UV, y mejores propiedades mecánicas en general en comparación con los segmentos de poliéster y poliéter. Además, la terminación de la cadena amina en estos oligómeros de poliamida, cuando reacciona con isocianatos, forma enlaces urea, frente a un enlace uretano a partir del poliol que ha reaccionado con isocianatos. Se sabe que estos enlaces poliurea tienen atracciones intermoleculares más fuertes que actúan más como un verdadero polímero entrecruzado, dando como resultado ventajas de rendimiento sobre los uretanos, que incluyen, pero no se limitan a, mejor resistencia a los disolventes y elasticidad.

Combinaciones con otros polímeros convencionales

El oligómero de poliamida o la poliamida telequímica de esta invención se pueden combinar con polímeros y dispersiones poliméricas compatibles mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Tales polímeros, soluciones de polímeros y dispersiones incluyen los descritos por A. S. Teot. en "Resins, Water-Soluble" en: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 3ª Ed., Vol. 20, H. F. Mark et al., Eds., pág. 207-230 (1982).

Aplicaciones

Las poliamidas oligoméricas o poliamidas telequéricas de la presente invención son útiles como componentes en composiciones poliméricas utilizadas como recubrimientos, películas, fibras, adhesivos o productos moldeados o extruidos.

5 Ejemplos de trabajo

En estos ejemplos, se utilizaron los siguientes reactivos:

Jeffamine-D230: polipropilenglicol terminado en di-amina primaria, Mn = 230 g/mol.

IPA: alcohol isopropílico

10 DBTL: dilaurato de dibutilestaño

EC-90: Ethacure™ 90 de Albermarle N,N'-bis(1,2,2-trimetilpropil)-1,6-hexanodiamina)

PTMO-270: poli(óxido de tetrametileno)diol de aproximadamente 270 g/mol de peso molecular

15 Poliamida A

Todos los diácidos, la piperazina (cantidad: suma de "bloques" y "diaminas" en la receta) y el agua se cargaron en el reactor en atmósfera de N₂. El reactor se calentó a 100°C y el agua se evaporó. Se continuó el calentamiento a 170°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 h. La presión del reactor se redujo a 1-30 mbar y la reacción se hizo continuar durante 10 h adicionales. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos finales eran aminas secundarias.

20

Poliamida B

Todos los diácidos, EC-90 y el ácido bórico se cargaron en el reactor en atmósfera de N₂. El reactor se calentó a 250°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 h. El reactor se enfrió a 130°C y la piperazina se cargó en el reactor (cantidad: suma de "bloques" y "diaminas" en la receta). El reactor se calentó a 170°C y el polímero se hizo reaccionar durante 2 h a presión atmosférica. La presión del reactor se redujo a 1-30 mbar y la reacción se hizo continuar durante 10 h adicionales. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos finales eran aminas secundarias.

25

30

Poliamida C

Todos los diácidos, la piperazina, la homopiperazina, la 2-metilpiperazina y el agua se cargaron en el reactor en atmósfera de N₂. El reactor se calentó a 100°C y el agua se evaporó. El calentamiento continuó hasta 180°C y el reactor se mantuvo a esta temperatura durante 3 h. El reactor se enfrió a 130°C y la etilendiamina se cargó en el reactor. El reactor se calentó a 170°C y el polímero se hizo reaccionar durante 2 h a presión atmosférica. La presión del reactor se redujo a 1-30 mbar y la reacción se hizo continuar durante 10 h adicionales. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales fueron aminas primarias.

35

40

Poliamida D

Todos los diácidos, la piperazina y el agua se cargaron en el reactor en atmósfera de N₂. El reactor se calentó a 100°C y el agua se evaporó. El calentamiento continuó hasta 180°C y esta temperatura se mantuvo durante 3 h. El reactor se enfrió a 130°C y se cargó Jeffamine-D230 en el reactor. El reactor se calentó a 170°C y el polímero se hizo reaccionar durante 2 h a presión atmosférica. La presión del reactor se redujo a 1-30 mbar y la reacción se hizo continuar durante 10 h adicionales. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales fueron aminas primarias.

45

50

Tabla 1. Poligómeros de poliamida

Poliamida	Poliamida A	Poliamida B	Poliamida C	Poliamida D
Mn g/mol	920	1.700	1.780	1.650
Monómero 1	Ácido sebácico 271,5 g	Ácido sebácico 202,6 g	Ácido sebácico 142,6 g	Ácido sebácico 94,8 g
Monómero 2	Ácido dodecanoico 162,4 g	Ácido dodecanoico 109,5 g	Ácido dodecanoico 74,2 g	--
Monómero 3	Ácido dimérico hidrogenado 387,3 g	Ácido dimérico hidrogenado 694,9 g	Ácido dimérico hidrogenado 647,3 g	Ácido dimérico hidrogenado 584,9 g
Monómero 4	Piperazina 178,1 g	Piperazina 270,0 g	Piperazina 72,9 g	Piperazina 72,9 g
Monómero 5	-	EC-90 Mw 274 103,6 g	Homo-piperazina 26,3 g	Jeffamina D 230 Mn 230 302,6 g
Monómero 6	--	--	Metil piperazina 55,6 g	--
Monómero 7	--	--	Etilen-diamina 60,1 g	--
Catalizador	-	Ácido bórico 1,3 g	-	-
Agua	350 g	0 g	350 g	400 g
Terminal	Diamina secundaria	Diamina secundaria		
Tg	-17,3°C	-14,0°C	-13°C	-20°C
Viscosidad	26.000 cps@60°C	55.000 cps@70°C	--	21.000@55°C
% Enlaces amida terciaria	100%	100%	77%	56%
% Enlaces amida	100%	100%	100%	43%

Tabla 1. Oligómeros de poliamida (cont.)

5

Poliamida	Poliamida E	Poliamida F	Poliamida G1	Poliamida G2
Mn g/mol	1.500 g/mol	1.700 g/mol	450 g/mol	1.500 g/mol
Monómero 1	Ácido dodecanoico 46,0 g	Ácido sebácico 37,2 g	Ácido sebácico 246,6 g	Poliamida G1
Monómero 2	Etilauril lactama 161,1 g	Ácido dodecanoico 20,7 g	Ácido dodecanoico 240,6 g	
Monómero 3	Lauril lactama 8,5 g	Ácido dimérico 183,3 g	Piperazina 92,0 g	
Monómero 4	Jeffamine D230 92,0 g	Piperazina 19,8 g		PTMO-270 503,7 g
Monómero 5	-	Homo-piperazina 5,4 g	--	
Monómero 6		Metil piperazina 10,7 g	--	
Monómero 7	--	Jeffamine D230 94,7 g	--	
Catalizador	--	--		0,15 g DBTL
Agua	105 g	122,5 g	300 g	--
Terminal (dos)	Amina primaria	Amina primaria	Ácido carboxílico	Hidroxilo primario
Tg	-44°C	-34°C		-41°C
Viscosidad	5.000 cps@5°C	8.800 cps@5°C	--	4.000 cps@55°C
% Enlaces amida terciaria	70%	65%	100%	100%
% Enlaces amida	49%	49%	100%	23%

10

Procedimiento general para **Poliamida E**. La cadena principal del polímero se fabricó mediante polimerización de apertura de anillo de lactamas donde el nitrógeno en el grupo amida se alquiló parcial o totalmente. Se añadieron bloques terminales y la mezcla se mantuvo a 170°C durante 3 h a presión atmosférica. Se aplicó vacío y la temperatura se mantuvo durante 3 horas. El polímero se enfrió a temperatura ambiente.

15

Procedimiento general para **Poliamida F**: Los diácidos, las diaminas y el agua se calentaron a 200°C durante 2 h. Se añadieron bloques terminales y la mezcla se mantuvo a 170°C durante 3 h a presión atmosférica. Se aplicó vacío y la temperatura se mantuvo durante 3 horas. El polímero se enfrió a RT.

Poliamida G1

5 Todos los diácidos, la piperazina y el agua se cargaron en el reactor en atmósfera de N₂. El reactor se calentó a 100°C y el agua se evaporó. El calentamiento continuó hasta 180°C y esta temperatura se mantuvo durante 3 h. El producto es una pasta de color blanco a temperatura ambiente con grupos terminales de ácido carboxílico.

Poliamida G2

10 La poliamida G1 y el PTMO se cargaron en el reactor. El reactor se calentó a 180°C y el polímero se hizo reaccionar durante 3 h a presión atmosférica. Se añadió el catalizador DBTL y la presión del reactor se redujo a 1-30 mbar. La reacción se hizo continuar durante 4 horas adicionales a 180°C y después durante 4 horas a 200°C. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales fueron alcoholes primarios.

15 cps en la Tabla 1 es mPa.S.

1-30 mbar en **Poliamidas A-D y G2** es 100-30000 Pa.

20 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y valores de formulación son molares. A menos que se indique lo contrario, todos los pesos moleculares son pesos moleculares medios numéricos. A menos que se indique lo contrario, se debe interpretar que cada producto químico o composición a los que se hace referencia en la presente memoria documento es un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad 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 lo contrario. Según se utiliza en la presente memoria, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada. Todas las realizaciones de la invención descrita en la presente memoria se contemplan y se pueden leer tanto desde una perspectiva abierta como inclusiva (es decir, utilizando la expresión "que comprende") como desde una perspectiva cerrada y exclusiva (es decir, utilizando la expresión "que consiste en"). Según se utilizan en la presente memoria, los paréntesis designan 1) que el 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 mejor un término previamente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más limitadas.

30

REIVINDICACIONES

1. Una poliamida telequímica que comprende:

- 5 a) dos grupos terminales funcionales seleccionados entre hidroxilo, carboxilo o amina primaria o secundaria;
 b) un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados por derivar de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y comprendiendo dicho segmento de poliamida unidades de repetición derivadas de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre
 10 lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas;

en donde al menos 25% de los enlaces amida derivan de la reacción de un grupo amina secundaria con un grupo carboxilo, y dicha poliamida telequímica se caracteriza como un líquido con una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cps) a 70°C medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield con el disco circular girando a 5
 15 rpm, **caracterizada porque**

(i) dichos dos grupos terminales funcionales se seleccionan del grupo que consiste en grupos amina primaria o secundaria y dicha poliamida telequímica se hace reaccionar adicionalmente con una lactona de 2 o 4 a 10 átomos de carbono y/o ácido hidroxilcarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono para crear uno o más grupos terminales hidroxilo funcionales derivados de dicha lactona o dicho ácido hidroxilo carboxílico, o

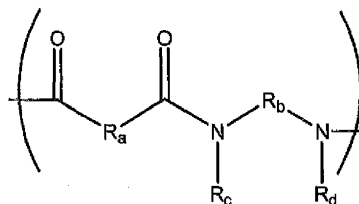
(ii) dicha poliamida telequímica **se caracteriza por** tener dos grupos hidroxilo terminales derivados de la reacción de una poliamida telequímica que tiene dos grupos carboxilo terminales con un aminoalcohol que tiene de 3 a 16 átomos de carbono y teniendo dicho aminoalcohol un grupo amina secundaria y un grupo hidroxilo para proporcionar grupos hidroxilo terminales para dicha poliamida telequímica.

2. Una poliamida telequímica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha poliamida telequímica **se caracteriza** por un peso molecular medio ponderal de 200 a 10.000 g/mol y comprende una diversidad de unidades de repetición que forman amida que rompen la unión de hidrógeno entre los componentes amida.

3. Una poliamida telequímica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el caso de (i) se generan dos grupos terminales hidroxilo funcionales por poliamida mediante dicha reacción de dicha poliamida telequímica con dicha lactona y/o dicho ácido hidroxilcarboxílico.

4. Una poliamida telequímica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el caso de (ii) dicha poliamida después de añadir dichos grupos hidroxilo terminales tiene al menos 80% en moles de grupos hidroxilo primarios o secundarios terminales.

5. Una poliamida telequímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos 50% en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprende unidades de repetición de diácidos y diaminas siendo la estructura de la unidad de repetición



45 en donde Ra es la porción alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo 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 donde Rb es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado de 2 a 60 átomos de carbono, que opcionalmente es o incluye porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas, y Rc y Rd se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

6. Una poliamida telequímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos 50%, 65%, 75%, 80%, 90% o 95% de los enlaces amida derivan de la obtención de un grupo amina secundaria con un grupo carboxilo.

7. El uso de la poliamida telequímica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como segmentos blandos en la preparación de resinas termoplásticas, termoendurecibles o elastoméricas.