



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 307 901**

(51) Int. Cl.:

**C08G 69/00** (2006.01)

**C08G 69/02** (2006.01)

**C08G 69/40** (2006.01)

**C08G 65/48** (2006.01)

**C08G 65/38** (2006.01)

**C08G 18/60** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08L 71/12** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03705523 .3**

(96) Fecha de presentación : **20.02.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1478679**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

(54) Título: **Copolímero que contiene uno o más segmentos amida.**

(30) Prioridad: **21.02.2002 EP 02075699**  
**13.09.2002 EP 02078787**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2008**

(73) Titular/es: **Stichting Dutch Polymer Institute**  
**Den Dolech 2**  
**5612 AZ Eindhoven, NL**

(72) Inventor/es: **Gaymans, Reinoud, Jaap y**  
**Krijgsman, Josien**

(74) Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

**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

Copolímero que contiene uno o mas segmentos amida.

5 La presente mención se refiere a un copolímero que contiene uno o más segmentos amida, el cual tiene una temperatura de transición vítrea por encima de 120°C.

10 La importancia de los materiales poliméricos como materiales de construcción crece continuamente. A efecto de ser adecuados para dicho uso, la estabilidad dimensional a elevada temperatura debería ser suficientemente alta. Los polímeros amorfos normalmente tienen una estabilidad dimensional alta hasta su temperatura de transición vítrea (Tg). De este modo, a efectos de permitir la utilización de polímeros en situaciones en las que se necesita una estabilidad dimensional alta hasta temperaturas elevadas, el material debería tener una Tg elevada. Por ejemplo, se sabe que los policarbonatos (PC) y el poli(fenilen éter) (PPE) tienen una estabilidad dimensional alta hasta su Tg, que puede ser tan alta como respectivamente aproximadamente 150° y aproximadamente 215°C.

15 Una desventaja principal de los polímeros amorfos es su baja resistencia a los solventes. Esto es importante, en particular, en aplicaciones en automoción. De manera alternativa, se pueden utilizar polímeros semicristalinos, que tienen una buena resistencia a los solventes, aunque sin embargo, sus Tg son generalmente no tan elevadas. La mayoría de los materiales semicristalinos siguen “la regla de 2/3” para la proporción Tg/Tm, la cual indica que la proporción entre Tg y Tm (en K) es aproximadamente de 2/3. Por ejemplo, con una temperatura de fusión práctica máxima (Tm) de 300°C, la Tg sería solamente de 110°C. Una Tg elevada (> 110°C) significa automáticamente una Tm muy elevada con la posibilidad de degradación térmica durante el proceso de fundido. Por lo tanto, un sistema polimérico con una Tg elevada y una Tm no muy elevada (y, de este modo, con una proporción Tg/Tm más elevada) resulta muy interesante. Algunos (co)polímeros tienen una proporción Tg/Tm elevada, aunque sin embargo, estos (co) polímeros tienen generalmente un orden cristalino pobre. Dichos polímeros cristalizan lentamente y sólo hasta una extensión baja. Además, la viscosidad del fundido a la temperatura de cristalización es más elevada, al igual que con una proporción Tg/Tm elevada, la temperatura de cristalización está ahora más próxima a la Tg. Por lo tanto, la velocidad de cristalización se reduce [D.W. v Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Asmterdam 1990, pág. 595]. En el proceso de fundido, un polímero de cristalización lenta dará lugar a un material con una cristalinidad muy baja y una resistencia a los solventes escasa. Sería muy interesante tener sistemas poliméricos que tuvieran una Tg elevada, una proporción Tg/Tm elevada y una cristalización rápida al enfriarse a partir del fundido.

30 Los polímeros con una Tg elevada tales como Poli(fenilen éter) (PPE), Poli(fenilen sulfuro) (PPS), Poliarilatos (PAR) y Policarbonatos (PC) no cristalizan a partir del fundido durante el proceso de fundido. Una manera de obtener un material con una Tg elevada y una buena resistencia a los solventes es mezclar estos materiales con un polímero semicristalino. Por ejemplo, los PC se mezclan a menudo con poli(butilen tereftalato) y el PPE con Poliamida 6.6. Sin embargo, al realizar esto, la morfología se vuelve compleja y el módulo por debajo de la Tg del polímero amorfo será inferior. La presencia de la fase del polímero semicristalino dará lugar a una segunda Tg inferior (Tg2) y una temperatura de fusión. La estabilidad dimensional de dicha mezcla es alta sólo hasta la Tg más baja. Otra desventaja de dicho material de mezcla es que se necesita un contenido elevado de polímero semicristalino (aproximadamente 40%) a efectos de obtener una cristalinidad suficiente y la morfología adecuada para una buena resistencia a los solventes.

45 Otra estrategia es una mezcla de un material semicristalino y un material amorfo con una Tg elevada que son miscibles. La Tg de la fase amorfa mixta se encontrará entonces entre las Tg de los polímeros que forman la fase mixta. La Tg de la fase mixta cambiará de manera proporcional a la cantidad de ambos polímeros. Estas mezclas tendrán una Tg y una Tm y tendrán una estabilidad dimensional alta hasta la Tg de la fase amorfa mixta.

50 Un ejemplo de dicha combinación es una mezcla de poliestireno sindiotáctico (sPS) y PPE. En una publicación reciente [S. Duff y otros, Polymer 42, 991, 2001] se describe esta mezcla. El sPS puro es capaz de cristalizar con un contenido cristalino máximo de 60% y una temperatura de fusión de 270°C y tiene una Tg de 100°C y una proporción Tg/Tm de 0,68. Mediante la mezcla de sPS y PPE la Tg de la fase amorfa (sPS/PPE) aumenta con el incremento del contenido de PPE. Sin embargo, al mismo tiempo disminuye la cristalinidad con el aumento del contenido de PPE y la cristalización durante el proceso de fundido es difícil a niveles más elevados de PPE. Por lo tanto, para la mayoría de aplicaciones, esta mezcla no da lugar a un sistema polimérico que tenga una Tg suficientemente elevada y una buena resistencia a los solventes.

55 Otra desventaja de los sistemas poliméricos descritos anteriormente que contiene una fase cristalizada, es que no son transparentes.

60 Los copolímeros que se han observado que cristalizan rápido son copolímeros alifáticos poliéster-di-amida segmentados [R.J. Gaymans y J.L. de Haan; Polymer, 34, 4360, 1993 y M.C.E.J. Niesten, J. Feijen y R.J. Gaymans, Polymer, 41, 2000, 8487]. Estos copolímeros con diamidas derivados de diaminas alifáticas y diácidos aromáticos tienen una buena resistencia a los solventes. Sin embargo, para un contenido de diamida de 11-28% en peso, tienen una Tg baja (-70 a 65°C) y una temperatura de fusión en el intervalo de 84° a 153°C. Los copolímeros segmentados de poliésteres alifáticos y diamidas completamente aromáticas tienen, para un contenido de 9-29% en peso, una Tg baja (-70 a -58°C) y una temperatura de fusión de 170°-247°C. Estos materiales carecen de una estabilidad dimensional buena.

## ES 2 307 901 T3

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un polímero nuevo con una Tg elevada con una Tg de, como mínimo, 120°C, que cristaliza rápido desde el fundido y que puede servir como una alternativa a polímeros conocidos, por ejemplo, para su uso como material de construcción o en los mismos en aplicaciones a temperatura elevada.

- 5 Se ha observado que un polímero específico que comprende uno o más segmentos amida específicos y uno más segmentos de cadena rígida cumplen este objetivo.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un copolímero, representado por la fórmula I

10 
$$-(Y - \text{Amida} - (R - \text{Amida})_n)_m - \quad (I)$$

en la que cada Amida representa un grupo -N(H)C(O)- o -C(O)N(H)-,

- 15 en la que cada R se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquileo, grupos alicíclicos y grupos arileno,

en la que n tiene un valor promedio en número de, como mínimo, 3, más preferentemente entre 3 y 6,

- 20 en la que entre el 30% y el 100%, preferentemente entre el 50% y el 100% y más preferentemente entre el 70% y el 100% de los segmentos Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> tienen una longitud uniforme,

- en la que cada Y representa un segmento de cadena rígida que comprende un grupo seleccionado del grupo que consiste en poliéteres aromáticos, polisulfuros aromáticos, polisulfonas aromáticas, copoliésteréteres aromáticos, policarbonatos aromáticos, polifenilenos aromáticos, polixililenos aromáticos y polisiloxanos aromáticos y copolímeros de los mismos,

- 25 en la que m es, como mínimo, 1, preferentemente como mínimo, 2, más preferentemente, como mínimo 3, incluso más preferentemente entre 3 y 40, por ejemplo, entre 3 y 6,

- 30 en la que la temperatura de transición vítrea del copolímero está por encima de 120°C, preferentemente por encima de 130°C, más preferentemente por encima de 140°C,

- 35 en la que el valor Tm-Tc es inferior a 40°C, preferentemente inferior a 35°C, más preferentemente inferior a 30°C y

en la que la proporción Tg/Tm (en la que Tg y Tm representan una temperatura en K) es, como mínimo, 0,72, preferentemente, como mínimo, 0,75.

- 40 Los grupos terminales (no mostrados en la fórmula I) de un copolímero según la presente invención pueden tener cualquier estructura adecuada para un grupo terminal de un polímero, por ejemplo, cada grupo terminal se puede elegir de manera independiente del grupo que consiste en protones, grupos hidroxilo, aminas, ácidos, grupos éster, grupos tal como se define para Y, y otros grupos poliméricos.

- 45 A menos que se indique lo contrario, el término segmento amida se utiliza para describir el segmento Amida-(R-Amida)<sub>n</sub>.

- El término uniformidad tal como se utiliza en la presente invención indica la fracción del segmento Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> más abundante determinado por el número de segmentos que tienen el mismo valor para "n", es decir, que tienen el mismo número de grupos amida en el copolímero definido por la fórmula I. Por ejemplo, si los segmentos con n igual a un cierto valor "y" son los más abundantes y estos segmentos están presentes en una cierta fracción del "x %", el x % de los segmentos Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> tienen una longitud uniforme o, en otras palabras, la uniformidad es x %. En particular, la uniformidad que se indica aquí es el valor de uniformidad según se determina mediante <sup>1</sup>H-RMN (véase el Ejemplo 1).

- 55 Obviamente, la uniformidad de un segmento Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> se puede determinar de manera alternativa mediante métodos tales como <sup>13</sup>C-RMN, RMN-2D por difusión, análisis HPLC, análisis de espectrometría de masas MALDI-TOF y espectroscopía de masa-GLC.

- 60 El segmento de cadena rígida Y es un segmento que proporciona una Tg elevada (> 120°C) al copolímero.

- Los segmentos de cadena rígida pueden consistir principalmente en poliéteres aromáticos, polisulfuros aromáticos, polisulfonas aromáticas, copoliésteréteres aromáticos, policarbonatos aromáticos, polifenilenos aromáticos, polixililenos aromáticos, polisiloxanos aromáticos, y copolímeros de los mismos. El segmento de cadena rígida Y se puede acoplar a los segmentos amida mediante uno o más entre los diversos tipos de unidades, como éster, poliéster, carbonato, policarbonato, epoxi, polímero epoxi, imida, poliimida, etc.

## ES 2 307 901 T3

Un poliéter aromático preferente es un poli(fenilen éter) del grupo de poliéteres aromáticos tal como se mencionan en US 4.521.584 de Heitz y otros, US 5,880.221 de Liska y otros, y, en particular, poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen éter). Un policarbonato aromático preferente es del grupo de policarbonatos aromáticos tal como se mencionan en Quinn, US 4.238.596 o Sakahita y otros, y, en particular, un policarbonato basado en bisfenol A. Y pueden consistir en uno o más  
5 segmentos de cadena rígida que se extienden, preferentemente con un grupo éster, poliéster, carbonato, policarbonato, epoxi, poliepoxi, imida, poliimida. La Tg, tal como se utiliza en la presente invención, se define como la temperatura a la que el módulo de pérdida G'' presenta un máximo medido según el Análisis Mecánico Dinámico (DMA), a una velocidad de barrido de 1°C/min, según DIN53445, con la excepción de que se utilizan muestras de 2 mm de grosor. A menos que se indique lo contrario, cuando se hace referencia a la Tg de un polímero o de una composición que  
10 tiene más de una Tg, la Tg significa a qué temperatura la transición tiene el mayor módulo de pérdida (G''), medido mediante el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) indicado anteriormente.

Mediante el DMA (utilizando el método modificado anteriormente según DIN 53445) también se mide la temperatura a la que el polímero empieza a fluir (Tfl) (es decir, la temperatura a la que el polímero alcanza un módulo de cizalladura de 0,5 MPa). La Tfl es habitualmente 1-20°C inferior a la Tm y esto es debido a la menor velocidad de barrido.  
15

La Tm, tal como se utiliza en la presente invención, se define como la temperatura de fusión que se mide mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a una velocidad de barrido de 20°C/min. Para polímeros, la Tm se determina en el segundo barrido de calentamiento que se realiza después del precalentar la muestra hasta 20°C por encima de la temperatura de fusión, enfriar a 20°C/min y recalentar a 20°C/min. El máximo se toma como la temperatura de fusión (Tm).  
20

La velocidad de cristalización (Tm-Tc) se puede cuantificar con el método de DSC midiendo la diferencia entre la temperatura de fusión (Tm) y la temperatura de cristalización (Tc). La Tm se determina con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en el máximo de la endoterma de fusión en el segundo barrido de calentamiento y la Tc en el primer barrido de enfriamiento a 20°C/min en el máximo de la exoterma de cristalización, después del primer barrido de calentamiento hasta 20°C por encima de la temperatura de fusión. Se observa sorprendentemente que un copolímero según la presente invención tiene un valor de Tm-Tc inferior a 40°C, que es notablemente bajo, en especial  
25 para un polímero con una proporción Tg/Tm elevada. Mediante comparación, se ha descrito en US 6.011.125 que un polímero de cristalización rápida como el poli(butilen tereftalato) tiene un valor Tm-Tc de 41°C y un polímero de cristalización baja como el poli(etilen tereftalato) tiene un valor de Tm-Tc de 78°C [US 6.011.125].  
30

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un copolímero que tiene un valor de Tm-Tc inferior a 40°C, preferentemente inferior a 35°C, más preferentemente inferior a 30°C. Cuanto más bajo sea este valor, más rápida es la cristalización. Esto es muy importante para el rápido procesado de materiales.  
35

Se ha observado que un copolímero según la presente invención tiene una estabilidad dimensional muy buena, como mínimo, hasta la Tg del copolímero. El módulo (por ejemplo, el módulo G) de un copolímero según la presente invención resulta elevado hasta la Tg y puede mostrar una meseta ahulada ("rubber plateau") a temperaturas más allá de la Tg.  
40

Un copolímero según la presente invención muestra un buen comportamiento de flujo fundido y una resistencia a los solventes muy favorable, en particular frente a solventes tales como hidrocarburos, hidrocarburos clorados, nafta, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y similares.  
45

Un copolímero según la presente invención muestra una buena resistencia frente a influencias perjudiciales de sales inorgánicas, lo que es ventajoso, por ejemplo, cuando dicho copolímero se utiliza en una aplicación en automoción, debido a la posible exposición a una sal que ha sido utilizada para cubrir una carretera.  
50

Se ha observado que un copolímero según la presente invención es transparente. Esto es muy inusual para un material semicristalino y presenta grandes ventajas en muchas aplicaciones.

Un copolímero según la presente invención se puede procesar bien mediante, por ejemplo, extrusión, inyección, moldeo, moldeo por soplado, hilatura de fibras.  
55

Un copolímero según la presente invención tiene una buena resistencia a los solventes. La resistencia a los solventes se puede mejorar cuando aumenta el porcentaje de amidas. Se ha observado que los copolímeros con un 3-10% de segmentos amida (Amida-(R-Amida-)n) tienen una resistencia a los solventes muy buena. Se ha observado que los copolímeros con más de un 10% de segmentos amida tienen una resistencia a los solventes excelente.  
60

Un copolímero según la presente invención tiene propiedades que pueden ser interesantes, por ejemplo, para aplicaciones en automoción, industria electrónica (placas de impresión), artículos deportivos, y aplicaciones con fibras. El copolímero también se puede utilizar como compatibilizador en mezclas, tal como una mezcla de poli(fenilen éter)-poliamida (por ejemplo, Noryl-GTX® de General Electric Plastics) y poli(fenilen éter)-poliéster.  
65

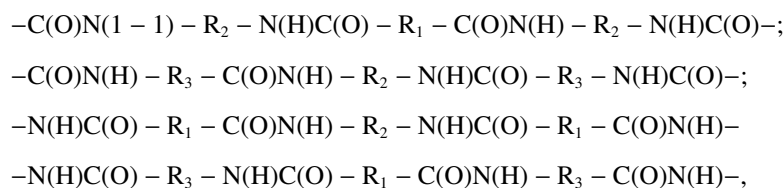
Se han conseguido muy buenos resultados con un copolímero segmentado según la presente invención, es decir, un copolímero donde m es superior a 1. Se ha observado sorprendentemente que, a pesar de la temperatura de fusión rela-

tivamente baja de dicho copolímero según la presente invención y dada la viscosidad razonablemente elevada de dicho copolímero por encima de T<sub>g</sub>, aún es posible cristalizar los segmentos amida en el copolímero de manera muy rápida, incluso para contenidos bajos de segmentos amida, consiguiendo de esa manera una fase cristalina dimensionalmente estable.

En una realización preferente, como mínimo, la mayoría de los segmentos amida están formados de segmentos triamida (n=2) y/o segmentos tetraamida (n=3).

Se han conseguido muy buenos resultados con un copolímero segmentado según la presente invención, en la que el copolímero tiene una proporción T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub> (T<sub>g</sub> y T<sub>m</sub> ambos en K) y/o una proporción T<sub>g</sub>/T<sub>fl</sub> (T<sub>g</sub> y T<sub>fl</sub> ambos en K) de, como mínimo, 0,72, preferentemente, como mínimo, 0,75, más preferentemente de más de 0,77.

Copolímeros muy adecuados según la presente invención son copolímeros en los que los segmentos amida (Amida-(R-Amida-)<sub>n</sub>) se eligen del grupo que consiste en



en los que cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquilenos, alicíclicos y arileno.

Preferentemente, como mínimo, la mayoría de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> se eligen independientemente del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupos alicíclicos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y grupos arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. Grupos más preferentes son alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alicíclico C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

En una realización preferente, como mínimo, la mayoría de los R<sub>1</sub> se eligen independientemente del grupo que consiste en residuos de ácido adípico, residuos de ácido tereftálico, residuos de ácido isoftálico y residuos de ácido naftálico.

Es muy adecuado un copolímero en el que, como mínimo, la mayoría de los grupos alquilenos son grupos alquilenos lineales, por ejemplo alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal, preferentemente alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal.

Los segmentos Y se pueden preparar primero o durante la copolimerización. Los segmentos podrían acoplarse a los segmentos amida mediante varios tipos de unidades, tales como éster, poliéster, carbonato, policarbonato, epoxi, polímero epoxi, imida y poliimida. Estos segmentos Y con grupos funcionales se pueden preparar primero o se pueden formar durante el proceso de polimerización. También es posible iniciar la polimerización con un polímero Y de peso molecular elevado y una diamida y construir en el segmento amida mediante una reacción de intercambio. Se han obtenido muy buenos resultados con un copolímero en el que, como mínimo, la mayoría de los segmentos Y tienen un peso molecular de 200 a 40.000 g/mol. En una realización muy preferente, como mínimo, la mayoría de los segmentos Y tienen un peso molecular en el intervalo de 600 a 20.000, más preferentemente 600 a 12.000 g/mol.

El peso molecular de un copolímero según la presente invención se puede elegir - dependiendo de uso pretendido - dentro un intervalo amplio. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) del copolímero puede estar en el intervalo de 1000 g/mol a 100.000 g/mol. Preferentemente, M<sub>n</sub> es aproximadamente de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol. El peso molecular se define en la presente invención en base a la metodología cromatográfica de permeación en gel, utilizando poliestireno como referencia.

Un copolímero según la presente invención se puede preparar en un principio de cualquier manera. Por ejemplo, los segmentos Amida-(R-Amida-)<sub>n</sub> se pueden preparar en una reacción de condensación, por ejemplo, mediante la reacción de diácidos con diaminas, mediante la reacción de poliaminoácidos, o mediante la reacción de aminoácidos con diácido o diamina. De esta manera, se forman los segmentos amida con más de un grupo amida, en los que n es habitualmente de 2 a 6. Los copolímeros se preparan mediante la reacción de un segmento amida que contiene material de partida y un segmento Y con grupos reactivos. En una realización preferente, el material de partida se prepara con el segmento Amida-(R-Amida-)<sub>n</sub> preparado en primer lugar y, a continuación, se forma un copolímero con un compuesto que facilita el segmento Y. Esto ofrece la posibilidad de obtener un copolímero con una uniformidad elevada de la longitud de los segmentos amida. Por ejemplo, un segmento tetraamida (n = 3) con grupos terminales éster puede reaccionar con un segmento Y que contiene grupos terminales hidroxilo.

La reacción entre el segmento amida que contiene material de partida y el segmento Y con grupos reactivos se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador adecuado, tales como los utilizados habitualmente para el acoplamiento de un material de partida de segmento amida con un segmento Y particular, por ejemplo, un catalizador utilizado para la síntesis del poliéster, poliarilato y policarbonato, tal como Ti(i-O-alquilo), acetato de zinc, acetato de

calcio, óxido de antimonio, acetilacetato de lantano [véase, por ejemplo, Comprehensive Polymer Science, G. Allan *et al.*, Pergamon Press Oxford, 1989, Capítulos 17, 18, 20].

La polimerización se puede llevar a cabo a temperatura constante. También es posible alterar la temperatura durante la polimerización, por ejemplo, para aumentar la temperatura gradualmente a efectos de no perder materiales de partida volátiles antes de que hayan reaccionado. En una polimerización en estado fundido, la temperatura es habitualmente, como mínimo, de 10°C, preferentemente, como mínimo, de 20°C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Para aumentar más el peso molecular, se puede utilizar una condensación posterior en estado sólido.

En otra realización preferente, el segmento amida se forma durante la polimerización utilizando un material de partida que tiene una longitud amida que es más corta que la longitud final. Los segmentos amida más cortos se preparan más fácilmente y tienen una temperatura de fusión inferior. Por ejemplo, una diamida con grupos terminales amina puede reaccionar con un compuesto Y que tiene (o produce) grupos terminales éster. En el transcurso de la reacción se forman segmentos tetraamida. Algunos ejemplos de diácidos, diaminas adecuados, respectivamente, son HOOC-R<sub>1</sub>-COOH, H<sub>2</sub>N-R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, y aminoácidos, H<sub>2</sub>N-R<sub>3</sub>-COOH, en los que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, respectivamente, son tal como se han identificado anteriormente. Es incluso posible preparar el segmento amida completo durante la polimerización y, de este modo, empezar a partir de diaminas, aminoácidos, diácidos, diésteres, y similares.

Un copolímero según la presente invención se puede preparar a partir de segmentos PPE con un peso molecular bajo y una funcionalidad elevada. Este tipo de copolímero PPE se puede obtener mediante síntesis a partir de monómeros [W. Risse, W. Heitz, Makromol Chem., 186, 1835, 1985] o se puede obtener mediante una reacción de redistribución de un copolímero [H.A.M. van Aert, R.W. Venderbosch, M. van Genderen, P.J. Lemstra, E.W. Meijer, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., A32, 515, 1995].

Un copolímero según la presente invención se puede utilizar como tal o en una composición que comprende además uno o más rellenos, fibras, colorantes, agentes endurecedores, antioxidantes y/o otros aditivos utilizados habitualmente en materiales de polímeros.

El copolímero también podría contener y/o puede mezclarse con un polímero no modificado, tal como un polímero que consiste esencialmente en uno o más grupos tal como se define para los segmentos Y de cadenas rígidas.

Un copolímero según la presente invención también se puede utilizar de manera muy adecuada en una mezcla con uno o más de otros polímeros, tales como con poliamidas, poliésteres y compuestos de caucho o combinaciones de los mismos.

La presente invención también se refiere a un material composite que comprende un copolímero según la presente invención, de manera opcional junto con otro polímero en forma de una mezcla. Preferentemente, un composite según la presente invención comprende un copolímero según la presente invención del que, como mínimo, la mayor parte de los segmentos amida son triamidas y/o tetraamidas (es decir, en los que n = 2 y n = 3, respectivamente).

Particularmente adecuados son composites que comprenden un copolímero según la presente invención con rellenos de refuerzo tales como mica, caolín, carbonato cálcico, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de carbono y similares.

La presente invención se ilustrará adicionalmente a continuación mediante los siguientes Ejemplos.

#### Ejemplo 1

Se fabricaron copolímeros segmentados con un segmento tetraamida bis metil éster - di(hexametilen tereftalamida) (T6T6T-dimetil) y un segmento poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen éter) (PPE) en una reacción de policondensación.

El segmento T6T6T-dimetil se fabricó tal como se indica en dos etapas. En primer lugar, se fabricó la di-(6-aminoheptil)tereftalamida 6T6-diamina en una reacción de fundido a partir de tereftalato de dimetilo y 1,6-diaminohexano en exceso. En una siguiente etapa, se hizo reaccionar 6T6-diamina con metil fenil tereftalato (MPT) en exceso para obtener el producto T6T6T-dimetil. Para la polimerización se utilizaron segmentos PPE con grupos terminales de éster metílico de ácido tereftálico (Z-PPE-Z) (tal como se describe en la Solicitud de Patente Europea Euro 01201559.0). Los segmentos de PPE estaban fabricados de PPO-803<sup>®</sup> obtenidos de GE Plastics. PPO-803<sup>®</sup> tiene un Mn de 11.000 g/mol y tiene 75 µmol OH/g. Esto corresponde a una funcionalidad de grupo terminal OH de 0,8. La viscosidad inherente de los polímeros se determinó a una concentración de 0,1 g/dl en una mezcla 1:1 (proporción molar) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano a 25°C, utilizando un viscosímetro capilar Ubbelohde (ASTM D446). 1B Se registró el espectro <sup>1</sup>H-RMN en un espectrómetro Bruker AC 250 a 300 MHz utilizando ácido trifluoroacético (TFA) como solvente. La concentración de OH fenólico se determinó mediante valoración. Las muestras para la prueba de análisis mecánico dinámico (DMA) (70x9x2 mm) se prepararon en una máquina de moldeo por inyección manual Arbug H. Antes de su uso, las muestras se secaron en un horno al vacío a 70°C durante toda la noche. Utilizando un péndulo de torsión Myrenne ATM3 a una frecuencia de aproximadamente 1 Hz, se midieron los valores del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' en función de la temperatura. Como temperatura de transición vítrea (Tg)

## ES 2 307 901 T3

la temperatura se tomó donde el módulo de pérdida  $G''$  presentaba un máximo. La temperatura de fluencia ( $T_f$ ) se definió como la temperatura a la que el módulo de almacenamiento  $G'$  alcanzaba 0,5 MPa. La temperatura de fluencia es en general 1-20°C por debajo de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) tal como se determina mediante DSC. El módulo de almacenamiento de la meseta ahulada se determina a  $T_g + 40^\circ\text{C}$ .

El contenido de Amida se calcula en base al contenido de -Amida-(R-Amida-) $_n$  en el -(Y-Amida-(R-Amida-) $_n$ )-.

Se fabricó di-(6-aminohexil)tereftalamida (DAHT o 6T6-diamina) en un matraz agitado de base redonda de 1 L con entrada de nitrógeno y un condensador de flujo cargado con 38,8 g de tereftalato de dimetilo (DMT) (0,20 mol) y 139 g de 1,6-diaminohexano (1,2 mol). La mezcla se calentó hasta 120°C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. A 80°C se formó una solución clara y el metanol empezó a hervir. Cuando se alcanzó la temperatura de 120°C, la precipitación había provocado la solidificación de la mezcla de reacción. Después de 2 horas, se añadieron 500 ml de m-xileno y la mezcla se agitó durante 15 minutos. La suspensión se filtró con un filtro de vidrio caliente y se lavó con tolueno hirviendo. El producto se lavó con tolueno. El rendimiento fue del 91%. La uniformidad del producto fue del 70% (determinada mediante  $^1\text{H-RMN}$  a partir de los protones de metileno de la parte amina a 3,69 ppm y los protones de metileno de la parte amida a 3,31 ppm). La proporción [metileno de la parte amida a 3,69/metileno de la parte amina a 3,31] ( $R_{3,69/3,31}$ ) fue 1,0 para 6T6 y 2,0 para 6T6T6. La uniformidad se aproximó mediante  $[2-(R_{3,69/3,31}) \times 100\%]$ . La temperatura de fusión fue de 170°C.

Se fabricó T6T6T-dimetil en un matraz agitado de base redonda de 1 L con entrada de nitrógeno y un condensador de flujo cargado con 7,24 g de 6T6-diamina (0,02 mol), 20,5 g de metil fenil tereftalato (MPT) (0,08 mol) y 400 ml de n-metil pirrolidona (NMP). La mezcla se calentó hasta 120°C y se mantuvo a esa temperatura durante 16 horas. Después de enfriarse, el producto precipitado se filtró con un filtro de vidrio caliente y se lavó con NMP, tolueno y acetona. El rendimiento fue del 70%. La uniformidad fue del 80% (determinada mediante  $^1\text{H-RMN}$  a partir de la integridad de los protones tereftálicos de la parte amida a 7,93-7,98 ppm y los protones de la parte del éster tereftálico a 8,28 ppm). La proporción [protones tereftálicos de la parte amida/parte del éster tereftálico] ( $R_{7,93-7,98/8,28}$ ) fue 2,0 para T6T6T y 3,0 para T6T6T6T. La uniformidad de T6T6T6T se aproximó mediante  $[3-(R_{7,93-7,98/8,28}) \times 100\%]$ . La temperatura medida mediante DSC fue de 293°C.

Se sintetizó Z-PPE-Z a partir de PPO-803<sup>®</sup> mediante la redistribución con tetrametil bisfenol A, seguido de la modificación de los grupos terminales con benzoato de metilclorocarbonilo (MCCB). Se disolvieron 40 gramos de PPO-803<sup>®</sup> en 400 ml de tolueno a 60°C. Posteriormente, se añadieron 4 gramos (14 mmol) de tetrametil bisfenol A (TMBPA). La reacción se inició mediante la adición de 0,40 gramos (1,7 mmol) de tetrametil difenoquinona (TMDPQ). Después de 2 horas de reacción, la temperatura se aumentó hasta 70°C y se añadió MCCB (50 mmol, 10 g) en un exceso de 1,5 con respecto a la concentración de OH total (de PPE, TMBPA y TMDPQ). Después de 30 minutos, se añadió lentamente trietilamina en un exceso de 1,5 (con respecto a MCCB). Después de 3 horas, la mezcla de reacción se precipitó en metanol en un exceso de 10 veces. El polímero precipitado se recogió por filtración, se lavó con metanol y se secó en un horno al vacío a 50°C. El rendimiento fue de ~95%. El producto se denomina Z-PPE-Z y tiene un peso molecular de 2950 g/mol y alrededor de 575  $\mu\text{mol OCH}_3/\text{gramo}$ . También se utilizó Z-PPE-Z de otro peso molecular y funcionalidades.

A partir de Z-PPE-Z, dodecanodiol (C12) y T6T6T-dimetil, se preparó un polímero. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía 10 gramos de Z-PPE-Z (5,75 mmol  $\text{OCH}_3$ ), dodecanodiol (1,16 g, 5,75 mmol), T6T6T-dimetil (1,97 g, 2,88 mmol), 20 ml de NMP y una solución de catalizador (0,58 ml de  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  0,05 M en m-xileno), se calentó en un baño de aceite bajo una corriente de nitrógeno seco hasta 180°C. A continuación, la temperatura se aumentó en etapas: 30 minutos a 180°C, 30 minutos a 220°C, 60 minutos a 250°C y 60 minutos a 280°C. Posteriormente, la presión se redujo con precaución (desde la presión atmosférica hasta  $P < 20$  mbar) para destilar la NMP restante durante 30 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente (hasta  $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. Una presión baja ayuda a evaporar los productos de condensación y, de este modo, aumentar el peso molecular. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja. Cuando se enfrió, la masa polimérica se sacó del reactor y se rompió en pequeñas partículas. El producto tenía una viscosidad inherente de 0,39 dl/g.

Los copolímeros con cantidades diferentes de T6T6T se fabricaron mediante el cambio de la cantidad de T6T6T-dimetil y dodecanodiol (C12). Los productos tienen viscosidades inherentes de 0,3-0,6 dl/g. Las propiedades de los copolímeros se indican en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió utilizando diferentes dioles: etilenglicol (C2), 1,6-hexanodiol (C6), C36-diol (un diol de ácido graso dimerizado C36 suministrado por Uniquema, en Gouda, Holanda) y poli(tetrametilenoóxido) (PTMO) de 1000 g/mol (P1000). Las propiedades de estos copolímeros se indican en la Tabla 1.

## Ejemplo comparativo A

Se prepararon copolímeros de Z-PPE-Z y diferentes dioles (1,12-dodecanodiol, C36-diol (un diol de ácido graso dimerizado C36 suministrado por Uniquema, en Gouda, Holanda) y poli(tetrametilenóxido) (PTMO) de diferentes longitudes de cadena (1000 y 2000 g/mol), (P1000 y P2000) sin T6T6T-dimetil, según el procedimiento del Ejemplo 1. Las propiedades de estos copolímeros se indican en la Tabla 1. (identificado como CE1-4).

## Ejemplo 3

Se utilizó bis metil éster-di(tetrametilen tereftalamida) (T4T4T-dimetil) en lugar de T6T6T-dimetil como en los Ejemplos 1 y 2. Los polímeros con T4T4T tienen una temperatura de fusión más elevada. Las propiedades de los polímeros resultantes se indican en la Tabla 1.

Se fabricó T4T4T-dimetil según el procedimiento para T6T6T-dimetil (Ejemplo 1). Se fabricó di-(4-aminobutil) tereftalamida (4T4-diamina) en una reacción de fusión a partir de tereftalato de dimetilo y 1,4-diaminobutano. Se fabricó T4T4T-dimetil a partir de 4T4-diamina y MPT.

Se fabricó 4T4-diamina en un matraz agitado de base redonda de 1 L con entrada de nitrógeno y un condensador de flujo cargado con 38,8 g de DMT (0,20 mol) y 106 g de 1,4-diaminobutano (1,2 mol). La mezcla se calentó hasta 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. A 80°C se formó una solución clara y el metanol empezó a hervir. Después de 3 horas, se añadieron 500 ml de m-xileno y la mezcla se agitó durante 15 minutos. La suspensión se filtró con un filtro de vidrio caliente y se lavó con tolueno hirviendo. El producto se lavó con tolueno. El rendimiento fue del 93% y la uniformidad del 70%.

Se fabricó T4T4T-dimetil en un matraz agitado de base redonda de 1 L con entrada de nitrógeno y un condensador de flujo cargado con 6,12 g de 4T4-diamina (0,02 mol), 20,5 g de MPT (0,08 mol) y 400 ml de NMP. La mezcla se calentó hasta 120°C y se mantuvo a esa temperatura durante 16 horas. Después de enfriar, el producto precipitado se filtró con un filtro de vidrio y se lavó con NMP, tolueno y acetona. El rendimiento fue del 85% y la uniformidad del 80%. La temperatura de fusión medida mediante DSC fue 340°C.

## Ejemplo 4

El procedimiento para la polimerización del Ejemplo 1 se repitió utilizando T6T6T-dimetil con una uniformidad de >95% (Tabla 1).

La uniformidad de T6T6T-dimetil se puede mejorar mediante la utilización de 6T6-diamina con una mayor uniformidad. La uniformidad de la 6T6-diamina se mejoró hasta > 95% mediante recristalización a partir de n-butilacetato (15 g/litro, 110°C). La temperatura de fusión después de la recristalización fue 180°C. El T6T6T-dimetil sintetizado a partir de esta 6T6-diamina presentaba una uniformidad >95% y una Tm medida mediante DSC de 303°C. La polimerización con estos segmentos T6T6T y PPE fue como en el ejemplo 1. El polímero obtenido de esta manera tenía una viscosidad inherente de 0,5, Tg de 185°C, Tfl de 269°C, Tm de 272°C, Tc de 250°C y, por tanto, una Tg/Tm de 0,84, una Tg/Tfl de 0,85 y una Tm-Tc de 21°C. La Tg-Tm es elevada y la Tg/Tfl tiene aproximadamente el mismo valor. La Tm-Tc tiene un valor muy bajo (21°C) que es mucho menor que el valor de Tm-Tc de homopolímeros de cristalización rápida conocidos.

## Ejemplo 5

Se preparó Z-PPE-Z con una distribución de peso monomodal. Se siguió el método para la síntesis de Z-PPE-Z del Ejemplo 1. Después de la reacción, se añadieron 175 ml de metanol para precipitar de manera selectiva la fracción de peso molecular elevado. Después de la filtración, la fracción monomodal de peso molecular bajo se obtuvo mediante precipitación del filtrado en metanol en un exceso de 10 veces. El procedimiento de polimerización del Ejemplo 1 se repitió utilizando Z-PPE-Z monomodal (Tabla 1).

## Ejemplo 6

Se preparó un polímero segmentado basado en PPE-20H y bis fenil éster - di(hexametilen tereftalamida) T6T6T-difenil.

Se disolvieron 40 gramos de PPE en 400 ml de tolueno a 60°C. Posteriormente, se añadieron 4 gramos (14 mmol) de tetrametil bisfenol A (TMBPA). La reacción se inició mediante la adición de 0,40 gramos (1,7 mmol) de tetrametil difenoquinona (TMDPQ). Después de 3 horas, la mezcla de reacción se precipitó en metanol en un exceso de 10 veces. El polímero precipitado se recogió por filtración, se lavó con metanol y se secó en un horno al vacío a 50°C. El rendimiento fue del 94%. El producto denominado PPE-20H tenía 450  $\mu\text{mol OH/g}$  y un peso molecular de  $\sim 3500 \text{ g/mol}$ .



## ES 2 307 901 T3

Se fabricó bis fenil éster-di(hexameten tereftalamida) T6T6T-difenil en un matraz agitado de base redonda de 1 L con entrada de nitrógeno y un condensador de flujo cargado con 7,24 g de 6T6-diamina (0,02 mol) (ejemplo 4), 38 g de tereftalato de difenilo (DPT) (0,12 mol) y 400 ml de NMP. La mezcla se calentó hasta 120°C y se mantuvo a esa temperatura durante 16 horas. Después de enfriarse, el producto precipitado se filtró con un filtro de vidrio y se lavó con NMP, tolueno y acetona. El rendimiento fue del 74%, la uniformidad del 70%. La uniformidad se mejoró hasta >95% mediante la recristalización a partir de NMP (15 g/400 ml, disolviendo a 120°C) y la temperatura de fusión fue ahora de 316°C.

A partir de PPE-20H y el T6T6T-difenil recristalizado, se preparó un polímero. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía 10 gramos de PPE-20H (4,50 mmol OH), T6T6T-difenil (1,82 g, 2,25 mmol) y 20 ml de NMP, se calentó en un baño de aceite hasta 180°C. Después de 30 minutos de reacción, la temperatura se aumentó 250°C y después de otros 30 minutos hasta 280°C durante una hora. A continuación, la presión se redujo con precaución ( $P < 20$  mbar) para destilar la NMP durante 60 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente ( $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja. El producto tenía una viscosidad inherente de 0,33 dl/g (Tabla 1).

### Ejemplo 7

Se prepararon polímeros segmentos basados en PPE-20H, DPT y 6T6-diamina (uniformidad >95%).

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía 10 gramos de PPE-20H (4,50 mmol OH), 6T6-diamina (0,81 g, 2,25 mmol), DPT (1,43 g, 4,50 mmol) y 20 ml de NMP, se calentó en un baño de aceite hasta 140°C. A continuación, la temperatura se aumentó en dos etapas: 2 horas a 140°C, 30 minutos a 180°C, 30 minutos a 250°C y 60 minutos a 280°C. A continuación, la presión se redujo con precaución ( $P < 20$  mbar) para destilar la NMP restante durante 30 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente ( $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja. El producto tenía una viscosidad inherente de 0,31 dl/g (Tabla 1).

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 307 901 T3

TABLA 1

*Propiedades de los polímeros PPE/TxTxT/diol*

Ejemplo	Tipo TxTxT	diol	Z-PPE-Z [g/mol]	TxTxT [%peso]	$\eta_{inh}$ [dl/g]	T <sub>g</sub> [°C]	Meseta G' [MPa]	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub> * [-]	Res. Solvente+
Ejemplo 1										
1.1	T6T6T	C12	3300	8,7	0,39	185	10	275	0,8	1
1.2	T6T6T	C12	3500	7,3	0,45	185	5	264	0,85	1
1.3	T6T6T	C12	3500	5,9	0,49	185	2	262	0,85	2
Ejemplo 2										
2.1	T6T6T	C2	3500	8,2	0,32	185	1	265	0,85	1
2.2	T6T6T	C6	3500	8,2	0,32	185	3	264	0,85	1
2.3	T6T6T	C36	3000	9,0	0,39	135	5	275	0,74	1
2.4	T6T6T	P1000	3300	6,5	0,54	amplia	amplia	255	-	2
Comparativo A (CE)										
CE1	-	C12	3300	0	0,33	175	np	190	np	3
CE2	-	C36	3300	0	0,43	155	np	180	np	3
CE3	-	P1000	3300	0	0,48	120	np	160	np	3
CE4	-	P2000	3300	0	0,51	-	np	115	np	3
Ejemplo 3										
3.1	T4T4T	C12	3300	8,0	0,31	180	4	>300	<0,79	1
3.2	T4T4T	C36	2800	7,6	0,38	135	2	>300	<0,74	1
3.3	T4T4T	P1000	3300	5,9	0,52	Amplia	Amplia	130	-	2
Ejemplo 4										
4.1	T6T6T	C12	3500	9,4	0,50	185	6	269	0,8	1
Ejemplo 5										
5.1	T6T6T	C12	2500	10,0	0,36	150	2,5	235	0,83	1
Ejemplo 6										
6.1	T6T6T	No diol	3500**	6,6	0,33	190	1	290	0,82	1
Ejemplo 7										
7.1	T6T6T	No diol	3500**	6,6	0,31	185	1,5	265	0,85	1
np: no presente -: no determinable *: T <sub>g</sub> /T <sub>fl</sub> tiene aproximadamente el mismo valor que T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub> , véase el Ejemplo 4 **: Se utilizó PPE-20H en lugar de Z-PPE-Z +: Resistencia a los solventes (24 horas en cloroformo): 1, apenas atacado; 2, parcialmente atacado; 3 completamente disuelto										

## Ejemplo 8

Se prepararon polímeros segmentados basados en policarbonato y tetraamida-diéster partiendo de T6T6T-difenil (según el procedimiento del Ejemplo 6). Como ejemplo, se facilita un polímero basado en policarbonato y T6T6T al 10% en peso.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía bisfenol A (5,06 gramos, 22,2 mmol), carbonato de difenilo (4,54 g, 21,2

## ES 2 307 901 T3

mmol), T6T6T-difenil (0,81 g, 1 mmol) y 20 ml de NMP, se calentó en un baño de aceite hasta 180°C. A continuación, la temperatura se aumentó por etapas: 30 minutos a 180°C, 30 minutos a 220°C, 30 minutos a 250°C y 60 minutos a 280°C. A continuación, la presión se redujo con precaución ( $P < 20$  mbar) para destilar la NMP restante durante 60 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente ( $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja. El producto tenía una  $T_g$  de 150°C, una temperatura de fluencia de 260°C y una  $G'$  a 190°C de 5 MPa.

### Ejemplo 9

Se prepararon polímeros segmentados basados en policarbonato y tetraamida-diéster T6T6T partiendo de T6T6T-difenil (Ejemplo 6) y un policarbonato de peso molecular elevado.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía 10 g de policarbonato, 1,29 g de T6T6T-difenil y 20 ml de NMP, se calentó en un baño de aceite hasta 180°C. A continuación, la temperatura se aumentó por etapas: 30 minutos a 180°C, 30 minutos a 250°C y 60 minutos a 280°C. A continuación, la presión se redujo con precaución ( $P < 20$  mbar) para destilar la NMP restante durante 60 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente ( $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja.

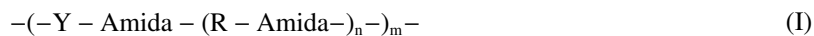
### Ejemplo 10

Se prepararon polímeros segmentados basados en poliarilato y tetraamida-diéster T6T6T partiendo de T6T6T-difenil (Ejemplo 6). Como ejemplo se facilita un polímero de poliarilato (50/50 DPI/copolímero DPT-bisfenol A) y T6T6T al 10% en peso.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml con una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El reactor, que contenía bisfenol A (3,66 gramos, 16,1 mmol), tereftalato de difenilo (2,39 g, 7,5 mmol), isoftalato de difenilo (2,39 g, 7,5 mmol), T6T6T-difenil (0,81 g, 1 mmol) y 20 ml de NMP, se calentó en un baño de aceite hasta 180°C. A continuación, la temperatura se aumentó por etapas: 30 minutos a 180°C, 30 minutos a 220°C, 30 minutos a 250°C y 60 minutos a 280°C. A continuación, la presión se redujo con precaución ( $P < 20$  mbar) para destilar la NMP restante durante 60 minutos y, a continuación, se redujo adicionalmente ( $P < 1$  mbar) durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue un líquido claro. Finalmente, el recipiente se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente manteniendo la presión baja.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero, representado por la fórmula I



en la que cada Amida representa un grupo -N(H)C(O)- o -C(O)N(H)-,

en la que cada R se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquileo, grupos alicíclicos y grupos arileno,

en la que n tiene un valor promedio en número de, como mínimo, 3,

en la que m es, como mínimo, 1,

en la que, como mínimo, el 30% de los segmentos Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> tienen una longitud uniforme,

en la que cada Y representa un segmento de cadena rígida que comprende un grupo seleccionado del grupo que consiste en poliéteres aromáticos, polisulfuros aromáticos, polisulfonas aromáticas, copoliésteréteres aromáticos, policarbonatos aromáticos, polifenilenos aromáticos, polixililenos aromáticos y polisiloxanos aromáticos y copolímeros de los mismos,

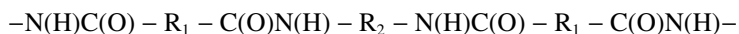
en la que la temperatura de transición vítrea del copolímero está por encima de 120°C,

en la que el valor T<sub>m</sub>-T<sub>c</sub> es inferior a 40°C,

en la que la proporción T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub> (en la que T<sub>g</sub> y T<sub>m</sub> representan una temperatura en K) es, como mínimo, 0,72.

2. Copolímero, según la reivindicación 1, en el que, como mínimo el 50%, preferentemente como mínimo, el 70%, de los segmentos Amida-(R-Amida)<sub>n</sub> tienen una longitud uniforme.

3. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los segmentos amida (Amida-(R-Amida)<sub>n</sub>) se eligen del grupo que consiste en



y



en los que cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquileo y arileno.

4. Copolímero, según la reivindicación 3, en el que cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupos alicíclicos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y grupos arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

5. Copolímero, según la reivindicación 4, en el que cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alicíclico C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

6. Copolímero, según la reivindicación 4 ó 5, en el que cada R<sub>1</sub> se elige independientemente del grupo que consiste en residuos de ácido adípico, residuos de ácido tereftálico, residuos de ácido isoftálico y residuos de ácido naftálico.

7. Copolímero, según la reivindicación 5, en el que cada R<sub>2</sub> se elige independientemente del grupo que consiste en grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

8. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y tiene un peso molecular de 200 a 40.000 g/mol, preferentemente de 600 a 20.000 g/mol, más preferentemente de 5.000 a 20.000 g/mol.

9. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y consiste en uno o más segmentos de cadena rígida que se extienden con un grupo éster, poliéster, carbonato, policarbonato, epoxi, poliepoxi, imida y/o poliimida.

## ES 2 307 901 T3

10. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $m$  es, como mínimo, 2, preferentemente, como mínimo, 3, más preferentemente, entre 3 y 6.

5 11. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero tiene una proporción  $T_g/T_m$  (en la que  $T_g$  y  $T_m$  representan una temperatura en K) de, como mínimo, 0,75, preferentemente, como mínimo, 0,77.

10 12. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero es un material transparente.

13. Copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero tiene un valor de  $T_m - T_c$  inferior a 35°C, preferentemente inferior a 30°C.

15 14. Mezcla que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y uno o más de otros polímeros, preferentemente uno o más de otros polímeros seleccionados del grupo que consiste en poliamidas, poliésteres y cauchos.

20 15. Composite que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, o una mezcla, según la reivindicación 14, y, como mínimo, un tipo de relleno de refuerzo, que comprende preferentemente, como mínimo, un tipo de relleno de refuerzo seleccionado del grupo que consiste en mica, caolín, carbonato cálcico, fibra de vidrio, fibra de aramida y fibra de carbono.

25 16. Proceso para la preparación de un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que los segmentos amida se prepararan a partir de grupos ácido dicarboxílico, grupos diamina y/o grupos aminoácido mediante polimerización en estado fundido.

30 17. Proceso para la preparación de un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que se utiliza un material de partida que contiene, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en tetraamidadiésteres, diamina-diamidas y diaminas.

18. Proceso para la preparación de un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el material de partida contiene un segmento Y con funcionalidad amina.