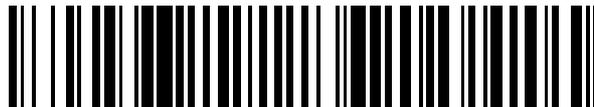


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 612**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/34** (2006.01)

**C09J 177/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2007 PCT/US2007/063838**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2007 WO07112200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2007 E 07758391 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 1999184**

54 Título: **Poliamidas**

30 Prioridad:

**24.03.2006 US 785560 P**

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

**25.02.2019**

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**NATANIEL, TINA y**

**HEINRICH, DWIGHT**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 701 612 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Poliamidas

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a poliamidas basadas en ácidos grasos diméricos insaturados C<sub>12-24</sub>, ácidos dicarboxílicos C<sub>10-C20</sub>, ácidos monocarboxílicos C<sub>12-24</sub>, y alquilendiaminas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, que comprenden etilendiamina y hexametilendiamina en una proporción en equivalentes de 99:1 a 60:40.

10

## Antecedentes de la invención

Las poliamidas se usan habitualmente como componentes de composiciones adhesivas, de sellado o de revestimiento para su uso en aplicaciones que van a estar expuestas a disolventes, aceites y similares.

15

Por ejemplo, el documento WO 03/106537 A1 divulga una poliamida que comprende el producto de reacción de un ácido dimérico; caprolactama; hexametilendiamina; ácido sebácico; y, opcionalmente, un agente de terminación de la cadena, exhibiendo dicha poliamida una viscosidad no superior a 20 Pa.s (20 000 centipoises) a 205 C.

20

El documento EP 1 533 331 A1 hace referencia a una poliamida que es el producto de reacción de a) un componente ácido que comprende al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado y al menos un ácido dicarboxílico alifático C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub> y b) un componente de amina que comprende al menos una alquilendiamina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, al menos una amina dimérica C<sub>24</sub> a C<sub>48</sub>, y al menos una polioxialquilendiamina.

25

El documento JP 2002 212535 A describe un adhesivo termofusible de poliamida que consiste en una resina de poliamida que tiene una viscosidad de fusión de 2000 to 6000 mPa.s a 160 °C, y un punto de reblandecimiento de al menos 80 °C e inferior a 150 °C, y una elongación de al menos un 300 % a 23 °C.

30

El documento WO 99/66003 A1 divulga una composición de adhesivo termofusible de poliamida que tiene un tiempo de apertura largo de al menos 45 segundos, que comprende el producto de condensación de (a) una mezcla de ácidos carboxílicos que consisten esencialmente en al menos un ácido graso polimérico y uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y (b) un componente de diamina que consiste esencialmente en (i) una o más diaminas alifáticas con un número par de átomos de carbono igual o superior a 4 por lo cual los grupos amino están en los extremos terminales de la cadena carbonada y al menos uno de (ii) una o más diaminas cicloalifáticas o heterocíclicas y (iii) una o más polioxialquilendiaminas por lo cual el producto de condensación tiene un punto de reblandecimiento superior a 80 °C.

35

Asimismo, el documento WO 95/09189 A1 describe una resina de poliamida que comprende el producto de condensación de un componente ácido que comprende ácidos grasos polimerizados no lineales y, opcionalmente, al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos lineales; y un componente de amina que comprende de aproximadamente un 90 a aproximadamente un 30 por ciento en equivalentes de 1,2-diaminopropano, y de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 70 por ciento en equivalentes de una diamina que contiene piperazina.

40

45

Asimismo, en el documento US 4 045 389 A se divulga un método mejorado para adherir textiles con un adhesivo fusible, en el que la mejora es que dicho adhesivo fusible es un adhesivo fusible de poliamida que tiene una viscosidad de fusión a 200 °C de 25 a 600 Pa.s y que es el producto de reacción de cantidades aproximadamente equivalentes de un componente ácido y un componente básico, comprendiendo dicho componente ácido

50

a.

1. un ácido graso dimerizado que tiene un contenido de un 70 a un 100 por cien en peso de un ácido graso dimérico y, opcionalmente,

55

2. un ácido monocarboxílico, como regulador del peso molecular, mediante el cual hasta un 50 por ciento en equivalentes de los grupos carboxi totales de la mezcla (a) (1) y (2) puede proceder del ácido monocarboxílico, y

60

b. uno o más ácidos codicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que tienen 6-13 átomos de carbono, en el que la proporción de ácidos carboxílicos de acuerdo con (a) (1) y (2) con respecto al ácido carboxílico de acuerdo con (b) es de 0,05:1 a 5:1, calculado respecto a los grupos carboxi, comprendiendo dicho componente básico

c. una diamina diprimaria alifática de cadena lineal que tiene 6-12 átomos de carbono y

d. caprolactama, ácido ε-aminocaproico, o mezclas de los mismos tal como de 0,5 a 1,5 moles de caprolactama, ácido ε-aminocaproico, o mezclas de los mismos, se hacen reaccionar por mol de grupos carboxilo en dicho componente ácido.

65

Por tanto, tales composiciones deben ser capaces de soportar una exposición repetida o prolongada a tales sustancias sin un deterioro significativo de sus propiedades. Al mismo tiempo, sin embargo, será deseable por lo general que tales poliamidas no se ablanden o se fundan a temperaturas elevadas y que tengan una buena flexibilidad (por ejemplo, resistencia al agrietamiento o a la rotura). Adicionalmente, la viscosidad de fusión de la poliamida debe ser lo suficientemente baja como para que la poliamida se pueda fabricar con facilidad y se pueda aplicar también a las superficies del sustrato (como adhesivo termofusible, por ejemplo) usando un equipo de aplicación convencional. Si bien las poliamidas se conocen en general desde hace muchos años, se ha demostrado que es difícil obtener poliamidas que tengan todas las propiedades anteriormente mencionadas combinadas.

#### 10 Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona poliamidas que tienen una combinación excepcionalmente deseable de propiedades, que incluyen una buena flexibilidad, una elevada resistencia térmica, y una buena resistencia a disolventes tales como la gasolina. Las poliamidas se forman haciendo reaccionar a) un componente ácido que comprende al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado (ácido dimérico), al menos un ácido dicarboxílico C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, y al menos un ácido monocarboxílico C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> y b) un componente de amina que comprende al menos una alquilendiamina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono (en particular hexametilendiamina), en las que el componente de amina comprende etilendiamina y hexametilendiamina y en las que la proporción en equivalentes de hexametilendiamina : etilendiamina es de 99:1 a 60:40. Las poliamidas de la invención son particularmente útiles para formulaciones de adhesivos termofusibles que se pondrán en contacto con disolventes orgánicos o aceites, tales como aplicaciones de filtros de combustible.

#### Descripción detallada de determinadas realizaciones de la invención

25 En realizaciones preferentes de la presente invención, la poliamida posee todas las características siguientes: una viscosidad de 225 °C de al menos 3 Pa.s (30 poises) pero no superior a 9 Pa.s (90 poises) (por ejemplo, de 5,5 a 9 Pa.s (de 55 a 90 poises)) o, alternativamente, no superior a 14 Pa.s (140 poises) (por ejemplo, de 10 a 14 Pa.s (de 100 a 140 poises)); un punto de reblandecimiento de al menos 182 °C (por ejemplo, de 182 a 196 °C); y una excelente resistencia a las formulaciones de gasolina europeas y al gasohol. Preferentemente, la poliamida adicionalmente es dura (por ejemplo, con una dureza Shore A superior a 90), aunque no quebradiza, y flexible (por ejemplo, donde una micromuestra con forma de hueso de perro de la poliamida que tiene un espesor de 1,27 mm (50 mil) exhibe un valor de elongación de al menos un 50 %, más preferentemente de al menos un 100 %).

35 El componente ácido usado para preparar las poliamidas de la presente invención contiene uno o más ácidos grasos insaturados C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizados. Se pueden producir ácidos diméricos adecuados combinando o condensando dos moles de ácido monocarboxílico insaturado (las moléculas de ácido monocarboxílico que reaccionan pueden ser iguales o diferentes). Los procesos para la producción de ácidos diméricos son bien conocidos en la técnica y, a modo de ejemplo, se puede hacer referencia a las patentes de Estados Unidos con números 2 793 219 y 2 955 121. Los ácidos diméricos con treinta y seis átomos de carbono (C<sub>36</sub>) obtenidos mediante dimerización de un ácido C<sub>18</sub> insaturado tal como el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linoléico y mezclas de los mismos (por ejemplo, ácidos grasos de *tall oil*) son especialmente útiles y se emplean ventajosamente para la preparación de las poliamidas. Tales ácidos diméricos tienen como componente principal un ácido dicarboxílico C<sub>36</sub> y tienen normalmente un índice de acidez en el intervalo de 180-215, un índice de saponificación en el intervalo de 190-205 y un equivalente neutro de 265-310. Los ácidos diméricos que contienen menos de un 30 % en peso de ácidos subproducto, que incluyen ácidos monobásicos, ácidos triméricos o ácidos poliméricos superiores, son especialmente útiles para la presente invención. Los ácidos diméricos se pueden hidrogenar también antes de su uso y/o se pueden destilar molecularmente o purificar de otra forma para aumentar el contenido de dímeros hasta un 90 % o más. En determinadas realizaciones de la invención, por ejemplo, el producto de ácido dimerizado utilizado como fuente de ácidos diméricos contiene no más de un 6 % de ácidos monobásicos (medido mediante la norma AOCS Tf 5-91), no más de un 5 % de ácidos polibásicos (es decir, compuestos que contienen tres o más grupos ácido carboxílico por molécula; medido mediante la norma AOCS Tf 5-91), y al menos un 90 % de ácidos dibásicos (medido mediante la norma AOCS Tf 5-91). Se pueden utilizar ácidos diméricos altamente o completamente saturados. El producto de ácido dimerizado en determinadas realizaciones pueden tener, por ejemplo, un índice de yodo (Wijs) no superior a 20 o no superior a 10 (medido mediante la norma AOCS Tg 1a-64). En una realización, se utilizan uno o más ácidos diméricos C<sub>32-40</sub> (es decir, ácidos dicarboxílicos que contienen de 32 a 40 átomos de carbono por molécula obtenidos mediante dimerización de ácidos grasos insaturados, tales como ácidos grasos insaturados C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>).

60 Los ácidos de partida preferentes para la preparación de los ácidos grasos dimerizados usados en la presente invención son los ácidos oleico y linoleico, debido a su disponibilidad inmediata y su relativa facilidad de polimerización. Mezclas de los ácidos oleico y linoleico se encuentran en los ácidos grasos de *tall oil*, que son una fuente comercial conveniente de estos ácidos. Los ácidos grasos se pueden dimerizar usando diversos métodos de polimerización catalíticos y no catalíticos bien conocidos.

65 El componente ácido contiene adicionalmente uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, en los que los dos grupos funcionales ácido carboxílico son terminales (es decir, en cada

extremo de la cadena carbonada). En una realización, los ácidos dicarboxílicos alifáticos contienen de 14 a 20 átomos de carbono. La incorporación de tales ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga en una poliamida se ha descubierto que mejora significativamente la resistencia química y a los disolventes de la poliamida, en comparación con una poliamida preparada usando solamente ácidos diméricos. Si bien se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos alifáticos ramificados o sustituidos como ácido dicarboxílico alifático C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, son preferentes por lo general ácidos dicarboxílicos lineales (de cadena no ramificada). Ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados para su uso en la presente invención incluyen, si bien no se limitan a los mismos, compuestos que se corresponden con la fórmula general HOOC-R<sub>1</sub>-COOH en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene de 8 a 18 átomos de carbono tales como el ácido decanodioico (ácido sebácico), ácido undecanodioico, ácido tridecanodioico (ácido brasilico), ácido dodecanodioico (ácido 1,10-decanodicarboxílico), ácido tetradecanodioico (ácido 1,12-dodecanodicarboxílico), ácido pentadecanodioico (ácido 1,13-tridecanodicarboxílico), ácido hexadecanodioico (ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido tápsico), ácido octadecanodioico (ácido 1,16-hexadecanodicarboxílico) y mezclas de los mismos. R<sub>1</sub> es preferentemente polimetileno, es decir, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en el que n es de 8 a 18. En una realización de la invención, el ácido tetradecanodioico es uno de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> o el único de tales ácidos dicarboxílicos usado en el componente ácido. En una realización, el ácido tetradecanodioico puede comprender al menos un 50 % en moles (en otra realización, al menos un 80 % en equivalentes; en otra realización adicional, al menos un 90 % en equivalentes) de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> usados. En determinadas realizaciones de la invención, el ácido octadecanodioico es uno de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> o el único de tales ácidos dicarboxílicos usado en el componente ácido. En una realización, el ácido octadecanodioico puede comprender al menos un 50 % en equivalentes (en otra realización, al menos un 80 % en moles; en otra realización adicional, al menos un 90 % en equivalentes) de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> usados. En otras realizaciones de la invención, el ácido decanodioico es uno de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> o el único de tales ácidos dicarboxílicos usado en el componente ácido. En otra realización, el ácido decanodioico puede comprender al menos un 50 % en equivalentes (en otra realización, al menos un 80 % en moles; en otra realización adicional, al menos un 90 % en equivalentes) de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> usados. En otras realizaciones de la invención, el ácido dodecanodioico es uno de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> o el único de tales ácidos dicarboxílicos usado en el componente ácido. En una realización, el ácido dodecanodioico puede comprender al menos un 50 % en equivalentes (en otra realización, al menos un 80 % en moles; en otra realización adicional, al menos un 90 % en equivalentes) de los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> usados.

La proporción en equivalentes de ácidos grasos insaturados dimerizados con respecto a los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> en una realización es de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 0,65:1, en otra realización es de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,6:1. En determinadas realizaciones de la invención, el ácido o ácidos insaturados dimerizados y los ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> juntos comprenden al menos un 50 % en equivalentes (en otra realización, al menos un 80 % en equivalentes; en otra realización adicional, al menos un 90 % en equivalentes) del componente ácido. En una realización, el componente ácido consiste esencialmente o consiste en un ácido o ácidos grasos insaturados dimerizados, un ácido o ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub>, y un ácido o ácidos grasos monocarboxílicos. En otras realizaciones, el componente ácido contiene menos de un 10 % en equivalentes, o menos de un 5 % en equivalentes, de cualquier ácido dicarboxílico distinto del ácido o ácidos grasos insaturados dimerizados y del ácido o ácidos dicarboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. En otra realización adicional, el componente ácido no contiene, o no contiene esencialmente, un ácido dicarboxílico distinto del ácido o ácidos grasos insaturados dimerizados y del ácido o ácidos dicarboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. Preferentemente, el componente ácido contiene menos de un 5 % en equivalentes o esencialmente no contiene ácidos polibásicos (compuestos que contienen tres o más grupos ácido carboxílico por molécula).

Para controlar la viscosidad de fusión de la poliamida que se produce se incluyen uno o más ácidos monocarboxílicos C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> en la mezcla de componentes que se va a hacer reaccionar. Por ejemplo, el componente ácido puede contener una cantidad de ácido monocarboxílico eficaz para proporcionar una poliamida que tenga una viscosidad a 225 °C no superior a 15 Pa.s (150 poises) o no superior a 12 Pa.s (120 poises) o no superior a 9 Pa.s (90 poises). En términos generales, es preferente utilizar ácidos monocarboxílicos que tengan volatilidades relativamente bajas, tales como ácidos grasos monobásicos. El ácido monocarboxílico puede ser, por ejemplo, un ácido graso saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, tal como ácido láurico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, o similares. El producto de ácido dimerizado empleado como fuente del ácido dimérico usado en el componente ácido puede servir también como fuente del ácido monocarboxílico, ya que tales productos de ácidos dimerizados contienen comúnmente bajos niveles (por ejemplo, de un 1 a un 15 %) de uno o más ácidos monocarboxílicos. Sin embargo, tales ácidos monocarboxílicos presentes como impurezas en el producto de ácido dimerizado se pueden complementar mediante la adición de cantidades adicionales de un ácido o ácidos monocarboxílicos a fin de tener la concentración total de ácido monocarboxílico del componente ácido dentro de los límites deseados (es decir, la cantidad requerida para controlar la viscosidad de fusión de la poliamida dentro del intervalo deseado). La cantidad total de ácido monocarboxílico presente durante la polimerización por condensación que se lleva a cabo para formar la poliamida se puede variar o controlar como se desee a fin de ajustar la viscosidad de fusión de la poliamida, aunque normalmente es de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 6 % en equivalentes o de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 4 % en equivalentes.

El componente de amina está compuesto por al menos una alquilendiamina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, en la que el componente de amina comprende etilendiamina y hexametilendiamina y en la que la proporción en equivalentes de hexametilendiamina : etilendiamina es de 99 : 1 a 60 : 40. Otros tipos de aminas también pueden estar opcionalmente presentes en el componente de amina. Sin embargo, la alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o la mezcla de alquilendiaminas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> en una realización juntas comprenden al menos un 50 % en equivalentes (en otra realización, al menos un 80 % en equivalentes; en otra realización adicional, al menos un 95 % en equivalentes) del componente de amina. En otra realización adicional, el componente de amina consiste o consiste esencialmente en una o más alquilendiaminas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el componente de amina carece o carece esencialmente de aminas diméricas y/o polioxialquilendiaminas (por ejemplo, el componente de amina puede contener menos de un 5 % en equivalentes o menos de un 1 % en equivalentes de una amina dimérica o una polioxialquilendiamina).

La alquilendiamina en una realización se corresponde con la fórmula:



en la que "n" es de 2 a 8 (en una realización, de 2 a 4), y R es hidrógeno o alquilo inferior (por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Los grupos R dentro de una molécula individual pueden ser iguales o diferentes. Se usan alquilendiaminas de cadena lineal (en las que todos los grupos R son H) en una realización de la invención, aunque se podrían usar también alquilendiaminas de cadena ramificada (en las que al menos un grupo R es un grupo alquilo) (solas o en combinación con una o más alquilendiaminas de cadena lineal). Así pues, ejemplos ilustrativos no limitantes de alquilendiaminas útiles que pueden estar presentes adicionalmente incluyen 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, y mezclas de las mismas. Preferentemente, "n" en la fórmula anteriormente indicada es al menos 4 o al menos 5. Cuando se emplea una mezcla de diferentes alquilendiaminas en el componente de amina, "n" es al menos 4 o al menos 5 en promedio. El uso de alquilendiaminas que tienen un valor de "n" relativamente elevado (por ejemplo, de al menos 4) ayuda a mejorar la flexibilidad y a reducir la fragilidad de la poliamida obtenida mediante polimerización por condensación de los componentes ácidos y de amina. Se obtienen poliamidas especialmente útiles de acuerdo con la presente invención cuando el componente de amina consiste esencialmente o consiste en una mezcla de etilendiamina y hexametilendiamina. La proporción en equivalentes de hexametilendiamina:etilendiamina es de 99:1 a 60:40, preferentemente de 95:5 a 65:35 o, más preferentemente, de 90:10 a 70:30. En otras realizaciones de la invención, sin embargo, el componente de amina está compuesto por al menos un 95 % en equivalentes de hexametilendiamina.

En determinadas realizaciones, la mezcla de reactantes usados para preparar la poliamida contiene menos de un 15 % en peso (o menos de un 10 % en peso o menos de un 5 % en peso) de lactama (en particular caprolactama, por ejemplo, épsilon caprolactama). Por ejemplo, la mezcla de reacción puede carecer o carecer esencialmente de lacatama (en particular caprolactama, por ejemplo, épsilon caprolactama).

En una realización de la presente invención, se prepara una poliamida haciendo reaccionar los siguientes componentes:

Ácido dimérico C <sub>32-40</sub>	16-26 o 19-23 % en equivalentes
Ácido graso monobásico	0,5-6 o 1-4 % en equivalentes
Ácido tetradecanodioico	70-80 o 73-77 % en equivalentes
Etilendiamina	15-25 o 18-22 % en equivalentes
Hexametilendiamina	75-85 o 78-82 % en equivalentes

El % en equivalentes total de ácido dimérico C<sub>32-40</sub>, ácido graso monobásico (por ejemplo, ácido esteárico), y ácido tetradecanodioico puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de ácidos distintos a los ácidos mencionados pueden formar parte también del componente ácido). El % en equivalentes total de etilendiamina y hexametilendiamina puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de aminas distintas a las aminas mencionadas pueden formar parte también del componente de amina). También pueden estar presentes adicionalmente antioxidantes y/o catalizadores.

En un ejemplo de preparación no de acuerdo con la invención, se prepara una poliamida haciendo reaccionar los siguientes componentes:

Ácido dimérico C <sub>32-40</sub>	16-26 o 19-23 % en equivalentes
Ácido graso monobásico	0,5-6 o 1-4 % en equivalentes
Ácido octadecanodioico	72-82 o 75-79 % en equivalentes
Hexametilendiamina	90-100 o 95-100 % en equivalentes

El % en equivalentes total de ácido dimérico C<sub>32-40</sub>, ácido graso monobásico (por ejemplo, ácido esteárico), y ácido octadecanodioico puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de ácidos distintos a los ácidos mencionados pueden formar parte también del componente ácido). Hasta un 10 % en

equivalentes (alternativamente hasta un 5 % en equivalentes) de aminas distintas a la hexametildiamina pueden formar parte también del componente de amina. También pueden estar presentes adicionalmente antioxidantes y/o catalizadores.

- 5 En otro ejemplo de preparación no de acuerdo con la invención, se prepara una poliamida haciendo reaccionar los siguientes componentes:

Ácido dimérico C <sub>32-40</sub>	28-38 o 31-35 % en equivalentes
Ácido graso monobásico	0,5-6 o 1-4 % en equivalentes
Ácido tetradecanodioico	60-70 o 63-67 % en equivalentes
Hexametildiamina	90-100 o 95-100 % en equivalentes

- 10 El % en equivalentes total de ácido dimérico C<sub>32-40</sub>, ácido graso monobásico (por ejemplo, ácido esteárico), y ácido tetradecanodioico puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de ácidos distintos a los ácidos mencionados pueden formar parte también del componente ácido). Hasta un 10 % en equivalentes (alternativamente hasta un 5 % en equivalentes) de aminas distintas a la hexametildiamina pueden formar parte también del componente de amina. También pueden estar presentes adicionalmente antioxidantes y/o catalizadores.

- 15 En otra realización de la presente invención, se prepara una poliamida haciendo reaccionar los siguientes componentes:

Ácido dimérico C <sub>32-40</sub>	18-28 o 21-25 % en equivalentes
Ácido graso monobásico	0-6 o 0,5-4 % en equivalentes
Ácido decanodioico	72-82 o 75-79 % en equivalentes
Etilendiamina	13-23 o 16-20 % en equivalentes
Hexametildiamina	77-87 o 80-84 % en equivalentes

- 20 El % en equivalentes total de ácido dimérico C<sub>32-40</sub>, ácido graso monobásico (por ejemplo, ácido esteárico), y ácido decanodioico puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de ácidos distintos a los ácidos mencionados pueden formar parte también del componente ácido). El % en equivalentes total de etilendiamina y hexametildiamina puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de aminas distintas a las aminas mencionadas pueden formar parte también del componente de amina). También pueden estar presentes adicionalmente antioxidantes y/o catalizadores.

- 25 En una realización adicional de la presente invención, se prepara una poliamida haciendo reaccionar los siguientes componentes:

Ácido dimérico C <sub>32-40</sub>	17-27 o 19-25 % en equivalentes
Ácido graso monobásico	0,5-6 o 1-4 % en equivalentes
Ácido dodecanodioico	72-82 o 75-79 % en equivalentes
Etilendiamina	15-25 o 18-22 % en equivalentes
Hexametildiamina	75-85 o 78-82 % en equivalentes

- 30 El % en equivalentes total de ácido dimérico C<sub>32-40</sub>, ácido graso monobásico (por ejemplo, ácido esteárico), y ácido dodecanodioico puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de ácidos distintos a los ácidos mencionados pueden formar parte también del componente ácido). El % en equivalentes total de etilendiamina y hexametildiamina puede ser, por ejemplo, de un 95 a un 100 % (por ejemplo, hasta un 5 % en equivalentes de aminas distintas a las aminas mencionadas pueden formar parte también del componente de amina). También pueden estar presentes adicionalmente antioxidantes y/o catalizadores

- 35 El número de grupos ácido libres y/o grupos amino libres presentes en la poliamida está directamente relacionado con las cantidades relativas del componente ácido y el componente de amina implicados en la reacción de  
40 polimerización y el grado de terminación de la reacción. La poliamida puede estar terminada en ácido, terminada en amina, o puede contener grupos terminales tanto de ácido como de amina. Los grupos terminales de la poliamida pueden ser también no funcionales, por ejemplo, un grupo alquilo derivado de un ácido monocarboxílico añadido al  
45 componente ácido para controlar el peso molecular y la viscosidad de la poliamida. En términos generales, las poliamidas de acuerdo con la invención que están terminadas en ácido tienden a tener mejor estabilidad a  
temperaturas elevadas que las poliamidas terminadas en amina correspondientes. Sin embargo, las poliamidas  
terminadas en amina tienden a exhibir una mejor adhesión a las superficies del sustrato. Se pueden usar cantidades  
aproximadamente estequiométricas (por ejemplo, una proporción de los grupos ácido respecto a los grupos amino  
50 totales de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,1:1, más normalmente de aproximadamente 0,97:1 a  
aproximadamente 1,03:1) basadas en el número total de grupos ácido y amino disponibles para preparar las resinas  
de poliamida de la presente invención y se pueden seleccionar las condiciones de reacción para asegurar la  
terminación o la terminación sustancial de la reacción de amidación (condensación).

En una realización de la invención, la poliamida puede ser el resultado de una reacción de amidación tan completa como sea posible entre el componente ácido y el componente de amina de partida. Los expertos en la materia reconocerán que el grado de terminación del proceso de amidación se puede determinar evaluando el índice de acidez y el índice de amina del polímero final. La poliamida puede tener índices de acidez y de amina relativamente bajos, normalmente inferiores a aproximadamente 40 en total, más normalmente inferiores a aproximadamente 20 en total e, incluso más normalmente inferiores a aproximadamente 15 en total.

Las presentes poliamidas se pueden preparar usando procedimientos y condiciones de reacción convencionales conocidos en la técnica. Cabe señalar que, aunque se hace referencia a componentes ácidos y de amina para los fines de determinar las cantidades relativas de cada ácido y amina usadas para preparar la poliamida, no es necesario formar una premezcla separada de ácidos y una premezcla separada de aminas, ni tampoco se requiere que todos los reactantes se carguen conjuntamente al inicio de la reacción. En general, los componentes de ácido y de amina se pueden hacer reaccionar hasta que el producto final tenga un índice de acidez y un índice de amina inferiores a 20 (en otra realización, inferiores a 15), efectuando generalmente la reacción a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 horas. Muy a menudo las reacciones se calentarán a una temperatura de 140 °C a 240 °C hasta que se desprenda la cantidad teórica de agua. Normalmente son necesarias varias horas para terminar la reacción. La reacción se lleva a cabo preferentemente en atmósfera inerte, tal como de nitrógeno, y durante las etapas finales de la reacción se aplica un vacío al sistema a fin de facilitar la eliminación de las trazas finales de agua y cualquier otro material volátil. La aplicación de un vacío elevado tenderá a dar como resultado la producción de una poliamida con un peso molecular más alto y una viscosidad correspondientemente más alta, lo que reduce generalmente la fragilidad de la poliamida (tal como reflejan los valores de elongación más elevados). Se puede utilizar catalizadores, tales como ácido fosfórico, ácido hipofosfórico, benceno fosfonato de sodio, benceno fosfinito de sodio y similares, y/o vacío, especialmente en la última parte de la reacción, para dar una reacción de amidación más completa y/o para aumentar la velocidad de reacción. También se pueden usar agentes antiespumantes para controlar o suprimir la espumación durante la reacción de los componentes.

Las poliamidas obtenidas mediante los procedimientos anteriores se pueden usar sin una modificación adicional. No obstante, las composiciones de poliamida de la presente invención se pueden combinar o modificar con aditivos convencionales ampliamente conocidos y usados en la técnica de las resinas. Por ejemplo, se pueden incluir de forma útil estabilizadores térmicos, antioxidantes, estabilizadores UV, plastificantes, agentes nucleantes, modificadores de impacto, pegamentos, retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes reforzantes, auxiliares de procesamiento que incluyen agentes desmoldeantes, lubricantes y similares, así como pigmentos, colorantes, cargas orgánicas o inorgánicas tales como negro de carbón, talco, arcilla, mica y similares.

Las poliamidas de la presente invención y las composiciones formuladas con las mismas se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen, si bien no se limitan a las mismas, revestimientos, adhesivos, sellantes, encapsulantes, películas, laminados, piezas moldeadas y materiales compuestos. Por ejemplo, la poliamida y las composiciones que contienen la poliamida se pueden aplicar a diferentes tipos de sustratos o se pueden usar junto con diferentes sustratos que incluyen redes, fibras, filamentos, películas, mallas, espumas, textiles, plásticos, cerámicas y metales, así como papel, madera y otros sustratos celulósicos.

Las poliamidas de la presente invención son particularmente útiles como adhesivos termofusibles o componentes de adhesivos termofusibles en los que se requiere una buena resistencia a los disolventes, aceites y/o combustibles. Por ejemplo, las poliamidas se pueden usar en el ensamblaje de filtros de combustible, aceite o fluido hidráulico, y similares.

La poliamida y las formulaciones preparadas a partir de la misma se pueden aplicar a los sustratos usando cualquiera de los métodos conocidos en la técnica de los adhesivos termofusibles. Por ejemplo, la poliamida o la composición que contiene poliamida se puede calentar a una temperatura superior a su punto de fusión o licuefacción (por ejemplo, una temperatura suficientemente alta para reducir la viscosidad a un nivel deseado, normalmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 250 °C) y aplicar la poliamida o composición a la superficie del sustrato. Si la composición se usa como adhesivo termofusible, se puede poner en contacto un segundo sustrato con la poliamida, o la composición que contiene la poliamida, sobre la superficie del primer sustrato antes de que la poliamida, o la composición que contiene la poliamida, se enfríe y se solidifique por completo. Se puede aplicar presión durante dicho contacto para asegurar la creación de una unión adhesiva fuerte. La poliamida, o la composición que contiene la poliamida, se deja a continuación enfriar y solidificar, uniéndose de este modo los dos sustratos (es decir, los dos sustratos están adheridos entre sí mediante la poliamida, o la composición que contiene la poliamida). Alternativamente, la poliamida, o la composición que contiene la poliamida, se puede aplicar a un sustrato en forma fundida, se puede solidificar mediante enfriamiento y después se puede fundir de nuevo mediante calentamiento antes, o incluso después, de ponerla en contacto con la superficie de un segundo sustrato.

**EJEMPLOS**

Se preparó una serie de poliamidas usando diferentes mezclas de componentes reactantes tal como se expone en la Tabla 1 (la cantidad de cada componente se expresa en partes en peso). Los materiales mezclados se calientan durante 90 minutos en atmósfera de nitrógeno a 227 °C y después durante 60 minutos adicionales a vacío a la misma temperatura a fin de obtener la poliamida.

En cada ejemplo, el componente ácido contenía un 21,3 % en equivalentes de ácido dimérico, un 1,7 % en equivalentes de ácido esteárico y un 77,0 % en equivalentes de un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal, mientras que el componente de amina contenía un 20,0 % en equivalentes de etilendiamina y un 80,0 % en equivalentes de hexametildiamina. El componente coácido usado se varió tal como sigue: Ejemplo 1 - ácido decanodioico; Ejemplo 2 - ácido undecanodioico; Ejemplo 3 - ácido dodecanodioico; Ejemplo 4 - ácido tetradecanodioico; Ejemplo 5 - ácido pentadecanodioico; Ejemplo 6 - Ácido octadecanodioico. Usando este tipo particular de formulación, solo se pudo obtener una excelente resistencia a los disolventes cuando se usó un ácido dicarboxílico que contenía 14 o más átomos de carbono junto con el ácido dimérico para formar la poliamida. También se mantuvieron una resistencia térmica y unas viscosidades de fusión satisfactorias, a pesar del uso de los ácidos dicarboxílicos de cadena más larga. Asimismo, se encontró que la poliamida del Ejemplo 4 tenía una resistencia "excelente" tanto a la gasolina como al combustible diésel (4 días, temperatura ambiente), una resistencia "excelente" al aceite de motor (4 días, 149 °C), una resistencia "excelente" al fluido hidráulico de aviación SKYDROL (10 días, 88 °C; el índice de resistencia bajó a "malo" después de 30 días) y una resistencia "excelente" al glicol acuoso (10 días, 66 °C; el índice de resistencia bajó a "bueno" después de 30 días).

Tabla 1.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Ácido dimérico	27,63	26,95	26,30	25,09	24,53	22,98
Ácido esteárico	2,22	2,17	2,11	2,02	1,97	1,85
Coácido	35,77 (C10)	37,31 (C11)	38,77 (C12)	41,49 (C14)	42,76 (C15)	46,25 (C18)
Etilendiamina	2,70	2,63	2,57	2,45	2,40	2,25
Hexametildiamina	20,76	20,24	19,75	18,85	18,42	17,26
Antioxidante <sup>2</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ácido fosfórico	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Viscosidad a 225 °C, x 10 <sup>-1</sup> Pa.s	32	36	38	64	63	67
Punto de reblandecimiento, °C	199	186	192	188	179	180
Resistencia a la gasolina europea <sup>3</sup>	mala	mala	mala	excelente	mediocre	excelente
Resistencia al gasohol <sup>4</sup>	baja	mala	mediocre	excelente	excelente	excelente

Se prepararon poliamidas adicionales usando las diferentes combinaciones de reactantes expuestas en las Tablas 2 y 3. Para los componentes de ácido dimérico, ácido esteárico, coácido, etilendiamina y hexametildiamina, el primer número dado en las tablas es la cantidad de tal componente en % en equivalentes y el segundo número dado en las tablas es la cantidad de cada componente en partes en peso. La Tabla 2 muestra que es posible formular poliamidas que tienen una resistencia a los disolventes de buena a excelente y elevados puntos de reblandecimiento usando ácidos dicarboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>. Si se desea, las viscosidades de fusión de las poliamidas descritas en la Tabla 2 se podrían reducir incorporando mayores proporciones de un ácido monocarboxílico tal como el ácido esteárico en la mezcla de reactantes usados para preparar las poliamidas.

Tabla 2.

El Ejemplo 8 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención.				
Ejemplo	7	8	9	10
Ácido dimérico <sup>1</sup>	29,0/34,73	23,0/29,62	22,5/27,78	21,9/27,04
Ácido esteárico	1,0/1,21	-/-	0,5/0,62	1,1/1,37
Coácido	70,0/30,03 (C10)	77,0/35,51 (C10)	77,0/38,78 (C12)	77,0/38,77 (C12)
Etilendiamina	20,0/2,67	18,0/2,43	20,0/2,57	20,0/2,57
Hexametildiamina	80,0/20,54	82,0/21,29	80,0/19,76	80,0/19,76

## ES 2 701 612 T3

Antioxidante <sup>2</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00
Ácido fosfórico	0,02	0,02	0,02	0,02
Viscosidad a 225 °C, x 10 <sup>-1</sup> Pa.s	118	383	98	73
Punto de reblandecimiento, °C	195	202	193	194
Resistencia a la gasolina europea <sup>3</sup>	buena	excelente	excelente	excelente
Resistencia al gasohol <sup>4</sup>	buena	excelente	excelente	excelente

Tabla 3.

Los Ejemplos 12 a 14 son ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención.				
Ejemplo	11	12	13	14
Ácido dimérico	21,0/24,75	33,0/34,65	21,0/21,78	21,9/27,04
Ácido esteárico	2,0/2,37	2,0/2,11	2,0/2,09	1,1/1,37
Coácido	77,0/41,5 (C14)	65,0/31,22 (C14)	77,0/38,78 (C18)	77,0/38,77 (C18)
Etilendiamina	20,0/2,45	-/-	-/-	-/-
Hexametilendiamina	80,0/18,82	100,0/21,00	100,0/20,75	100,0/19,64
Antioxidante <sup>2</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00
Ácido fosfórico	0,02	0,02	0,02	0,02
Viscosidad a 225 °C, x 10 <sup>-1</sup> Pa.s	36	53	92	51
Punto de reblandecimiento, °C	187	194	193	186
Resistencia a la gasolina europea <sup>3</sup>	excelente	excelente	excelente	excelente
Resistencia al gasohol <sup>4</sup>	excelente	excelente	excelente	excelente

<sup>1</sup>Ácido dimérico hidrogenado EMPOL 1008, obtenido en Cognis Corporation (2-6 % de ácidos monobásicos, 90-98 % de ácidos dibásicos, 1-5% de ácidos polibásicos, índice de saponificación 196-203)  
<sup>2</sup>Antioxidante de aminas NAUGARD 445, obtenido de Uniroyal Chemical  
<sup>3</sup>Ensayado usando la mezcla de un 42,3 % de tolueno, un 4,2 % de etanol, un 15,0 % de metanol, un 25,3% de isooctano, un 12,7 % de diisobutileno y un 0,5 % de agua; 4 días a temperatura ambiente  
<sup>4</sup>80 % de gasolina, 20 % de etanol; 4 días a temperatura ambiente

5 La resistencia a los disolventes se midió sumergiendo una muestra de prueba de la poliamida que tenía un espesor de 1,27 mm (50 mil) en el disolvente a una temperatura específica durante un tiempo determinado. La resistencia a los disolventes se calificó tal como sigue:

Excelente = sin grietas, la muestra sigue siendo flexible

10 Buena = grietas pequeñas en los bordes, la muestra sigue siendo flexible

Mediocre = algunas grietas grandes, la muestra sigue siendo flexible

Baja = escamas y grietas grandes, la muestra se vuelve quebradiza

15 Mala = muestra completamente rota en pequeñas piezas y parcialmente disuelta

La viscosidad de fusión de la poliamida se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D3236-88 usando un viscosímetro Brookfield Modelo DVI+ (obtenido de Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, MA).

20 El punto de reblandecimiento se puede medir como el punto de reblandecimiento de anillo y bola de acuerdo con la norma ASTM E 28-99.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una poliamida que es el producto de reacción de a) un componente ácido que comprende al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado, que puede estar hidrogenado, al menos un ácido dicarboxílico alifático C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, y al menos un ácido monocarboxílico C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> y b) un componente de amina que comprende al menos una alquilendiamina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, en la que el componente de amina comprende etilendiamina y hexametilendiamina y en la que la proporción en equivalentes de hexametilendiamina: etilendiamina es de 99:1 a 60:40.
- 10 2. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el componente ácido comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático seleccionado entre el grupo que consiste en ácido decanodioico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tetradecanodioico y ácido octadecanodioico.
- 15 3. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicho al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado tiene un índice de yodo inferior a 20, medido mediante la norma AOCS Tg 1a-64.
- 20 4. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado se prepara usando uno o más ácidos grasos seleccionados entre el grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, y mezclas de los mismos.
- 25 5. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el componente ácido consiste en dicho al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado, al menos un ácido dicarboxílico alifático C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, y al menos un ácido monocarboxílico C<sub>10</sub> a C<sub>24</sub>.
- 30 6. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el componente de amina comprende etilendiamina y hexametilendiamina y en la que la proporción en equivalentes de hexametilendiamina: etilendiamina es de 95:5 a 65:35.
- 35 7. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el componente de amina consiste en una o más alquilendiaminas que tienen la fórmula H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> en la que n es al menos 5 en promedio.
- 40 8. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicho al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado y dicho al menos un ácido dicarboxílico alifático C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> juntos comprenden al menos un 80 % en equivalentes del componente ácido.
- 45 9. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicha al menos una alquilendiamina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> comprende al menos un 80 % en equivalentes del componente de amina.
- 50 10. Una poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la proporción en equivalentes de dicho al menos un ácido graso insaturado C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> dimerizado con respecto a dicho al menos un ácido dicarboxílico alifático C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> es de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,6:1.
11. Un artículo que comprende un primer sustrato unido a un segundo sustrato mediante un adhesivo, en el que dicho adhesivo está compuesto por la poliamida de acuerdo con la reivindicación 1.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, siendo dicho artículo un filtro.
13. Un método para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, comprendiendo dicho método aplicar un adhesivo en forma fundida compuesto por la poliamida de acuerdo con la reivindicación 1 a una superficie de dicho primer sustrato para formar una superficie revestida de adhesivo, poner en contacto dicha superficie revestida de adhesivo con una superficie de dicho segundo sustrato mientras dicho adhesivo está aún en forma fundida, y enfriar dicho adhesivo hasta que dicho adhesivo se solidifica.