



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	457.376	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		29-3-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
671.325	29-3-76	USA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS.

71 SOLICITANTE (S)

UNILEVER-EMERY N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Buurtje 1, Gouda, Holanda.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR  
QUALITY

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Esta invención se refiere a poliamidas líquidas reactivas, derivadas de ácidos polibásicos y residuos amínicos, obtenidas como subproductos en el proceso de hidrogenación de adiponitrilo a hexametildiamina. Mediante el uso de estos residuos amínicos es posible obtener poliamidas líquidas con bajos índices de amina y viscosidades manejables. Las poliamidas reactivas líquidas son útiles para diversas aplicaciones, por ejemplo, pueden ser mezcladas con las resinas poliamídicas termoplásticas para comunicarles propiedades interesantes.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Se conocen las poliamidas líquidas reactivas derivadas de ácidos grasos poliméricos y diversas poliaminas conteniendo tres o más grupos amino. Estos productos forman productos de condensación lineales que contienen grupos amino primarios y secundarios que no han reaccionado, que los hacen extraordinariamente útiles como co-reactivos con resinas epóxicas y resinas de fenol-formaldehído. La utilidad de las poliamidas grasas reactivas líquidas también está bien documentada en la técnica anterior.

25

30

Para obtener poliamidas líquidas utilizando poliaminas y ácidos grasos poliméricos, es necesario emplear o un gran exceso de la poliamina o utilizar una poliamina con una funcionalidad amínica muy elevada o ambas cosas a la vez. En cualquier caso, para obtener un producto líquido de viscosidad manejable, la poliamida resultante debe presentar un elevado índice de amina que no es conveniente para todas las aplicaciones. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar un equivalente de ácido dímero con 2,4 equivalentes de dietilentri-

1 amina, la poliamida resultante tiene una viscosidad muy útil  
de unos 13 poises a 75°C pero el índice de amina es alrede-  
5 dor de 200-220. Reduciendo la cantidad de dietilentriamina  
a unos 1,6 equivalentes, se reduce el índice de amina del  
producto a 90-95 pero al mismo tiempo aumenta la viscosidad,  
de manera que para obtener la misma viscosidad es necesario  
calentar la poliamida producida a 150-160°C. Esto complica  
la manipulación, requiere un equipo más elaborado para bom-  
bear y/o calentar y además aumenta los costes del proceso.

10 Aunque la presencia de grupos amino libres en la ca-  
dena polimérica y colgando de la misma es necesaria para que  
estos sistemas poliamídicos sean reactivos, sería muy intere-  
sante disponer de poliamidas reactivas líquidas con una fun-  
cionalidad amino reducida. Esta característica aumentaría la  
15 utilidad de estos productos y los haría especialmente útiles  
para mezclar con las resinas poliamídicas termoplásticas. Es-  
tos procesos de mezcla están encontrando cada vez mayor acep-  
tación en la industria como medio de alterar cómoda y econó-  
micamente las propiedades físicas y químicas de los materia-  
20 les poliamídicos termoplásticos. Es posible utilizar estos  
procesos de mezcla para rebajar el punto de ablandamiento,  
reducir la viscosidad del fundido y, en algunos casos, mejo-  
rar las características de adhesión del material, sin perjui-  
cio de las otras propiedades interesantes del sistema. Si se  
25 dispusiera de poliamidas líquidas con una funcionalidad amino  
reducida, aumentaría la flexibilidad de estos procesos de mez-  
cla y sería posible obtener una mayor variedad de mezclas de  
poliamidas con propiedades útiles.

30 Ahora se ha encontrado bastante inesperadamente que  
pueden obtenerse poliamidas reactivas líquidas con índices de

1 amina inferiores a 200 mediante la reacción de ácidos poli-  
básicos y ciertos residuos amínicos que serán descritos con  
más detalle a continuación. Se ha encontrado sorprendentemen-  
te que los productos típicos de esta invención presentan  
5 unas viscosidades manejables de 25 poises o menos a 100°C  
o menos, con unos índices de amina inferiores a 140. Esta  
característica es muy interesante ya que los 25 poises se  
consideran que son aproximadamente el límite superior de  
viscosidad y un producto ha de ser manipulado utilizando la  
10 acción de la gravedad o una ligera presurización. A visco-  
sidades más elevadas, se requieren unos medios de transferen-  
cia más elaborados, v.g. bombas de engranajes, o bien el pro-  
ducto ha de ser calentado a una temperatura más alta para  
reducir la viscosidad - sistema que es indeseable debido al  
15 mayor consumo de energía y también debido a la tendencia  
de estos materiales a decolorarse cuando se exponen a tempe-  
raturas más altas.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a nuevas poliamidas reacti-  
vas líquidas con viscosidades manejables a unos índices de  
amina inferiores a 200. Estos productos presentan típicamen-  
te unas viscosidades comprendidas entre 1 y 25 poises a 100°C  
o menos. Se obtienen por reacción de un residuo amínico obte-  
nido como fracción de la destilación del proceso de hidro-  
25 genación del adiponitrilo y un ácido polibásico alifático o  
cicloalifático, de 18 hasta 72 átomos de carbono y de 2 a 4  
grupos carboxilo. Preferiblemente, el componente ácido poli-  
básico es un ácido graso polimerizado obtenido por polimeri-  
zación de un ácido monocarboxílico insaturado que contiene  
30 de 16 a 26 átomos de carbono. Los residuos amínicos útiles

1 contienen 60-95 % en peso, preferiblemente 67-83 %, de  
1,2-diaminociclohexano; 4-20 % en peso, preferiblemente  
5 6-14 %, de 2-metilpentametildiamina; 3-15 % en peso, pre-  
feriblemente 5-11 %, de hexametildiamina y 4-10 % en pe-  
so, preferiblemente 5-9 %, de 2-(aminometil)ciclopentilamina.  
Puede haber presentes ácido carboxílico y componentes anió-  
nicos adicionales y pueden constituir hasta alrededor de  
20 equivalentes por 100 de los componentes respectivos to-  
tales. La relación de equivalentes del componente amínico  
10 a componente carboxílico oscila entre 1,25:1 y 4:1.

#### DESCRIPCION DETALLADA

Las poliamidas líquidas reactivas de esta invención  
se obtienen por reacción de un ácido polibásico con un exce-  
so de un residuo amínico a la presión atmosférica.

#### El residuo amínico

15 Para la preparación de las poliamidas líquidas reac-  
tivas se utiliza un residuo amínico obtenido como fracción  
destilada en el proceso de la hidrogenación catalítica del  
adiponitrilo a hexametildiamina (HMDA). La hidrogenación  
20 catalítica del adiponitrilo se utiliza mucho en la industria  
para la preparación de HMDA y estos procedimientos están  
descritos en las patentes estadounidenses 3.235.600,  
3.471.563 y 3.917.707 y en otras numerosas patentes y publi-  
caciones. Uno de los subproductos de destilación obtenidos  
25 en este proceso es un residuo amínico constituido por una  
mezcla de productos diamínicos primarios, siendo el 1,2-di-  
aminociclohexano (DCH) el componente diamínico predominante  
en la mezcla. Otros componentes diamínicos que completan tí-  
picamente esta mezcla son la hexametildiamina, la 2-metil-  
30 pentametildiamina (MPMDA) y la 2-(aminometil)ciclopentil-

1 amina (ACPA). También puede haber en la mezcla pequeñas can-  
tidades de otros compuestos nitrogenados como hexametileno-  
imina.

5 Como el residuo amínico es una fracción destilada  
obtenida en el proceso (la fracción inicial obtenida antes  
de separar la HMDA de gran pureza), son posibles variacio-  
nes considerables en la composición del residuo. La rela-  
10 ción de los componentes diamínicos principales también va-  
riará con las condiciones empleadas para el proceso, la pu-  
reza del adiponitrilo, etc. Sin embargo, para los fines de  
esta invención, los residuos amínicos útiles contienen alre-  
dedor de 60 a 95 % en peso de DCH, 4 a 20 % en peso de MPMDA,  
3 a 15 % en peso de HMDA, 4 a 10 % en peso de ACPA y hasta  
15 alrededor del 7 % en peso de otros subproductos nitrogena-  
dos. El residuo amínico es típicamente un producto fluido,  
cuyo color oscila entre pajizo claro y negro y hierve en el  
intervalo de 180 a 210°C a la presión atmosférica. El resi-  
duo amínico tiene un equivalente de neutralidad comprendido  
entre 55 y 85 y preferiblemente entre 57 y 68. El equivalen-  
20 te de neutralidad es determinado convencionalmente por valo-  
ración con un ácido mineral normalizado, empleando verde de  
bromocresol como indicador. Preferiblemente los residuos amí-  
nicos contienen alrededor de 67 a 83 % en peso de DCH, 6 a  
14 % en peso de MPMDA, 5 a 11 % en peso de HMDA, 5 a 9 % en  
25 peso de ACPA y menos de 5 % en peso de otros subproductos  
nitrogenados.

30 Aunque no es necesario, el residuo amínico puede ser  
destilado antes de su uso para la preparación de las poliami-  
das reactivas líquidas, con objeto de eliminar el agua y los  
cuerpos coloreados indeseables. Se realiza un proceso de des-

1 tilación típico a una temperatura máxima de unos 220°C a la  
presión atmosférica. Después de separar cualquier agua pre-  
sente en el residuo, el producto diamínico mixto se recoge  
típicamente a una temperatura comprendida entre 140 y 220°C  
5 y se desecha el residuo mínimo del calderín. Se obtienen  
poliamidas líquidas reactivas útiles utilizando residuos  
amínicos que no han sido destilados más, es decir, utilizados  
tal como se obtienen directamente del proceso de hidrogena-  
ción del adiponitrilo.

10 Los ácidos polibásicos

Los ácidos polibásicos útiles para la preparación de  
las poliamidas líquidas reactivas de esta invención son áci-  
dos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos, de 18 has-  
ta unos 72 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos carboxilo por  
15 molécula. Los ácidos pueden ser de cadena lineal o ramifica-  
da con uno o más grupos alquilo y los grupos carboxilo pue-  
den estar situados en posiciones terminales o distribuidos  
a lo largo en la molécula. Aunque los ácidos polibásicos útiles  
pueden contener alrededor de 18 a 72 átomos de carbono, pre-  
feriblemente son ácidos C<sub>21-54</sub> o mezclas de los mismos. Los  
20 ácidos polibásicos de elevado peso molecular se obtienen nor-  
malmente en forma de mezclas. Generalmente contienen algunos  
ácidos monobásicos formados como intermediarios de la reac-  
ción o resultantes de una reacción incompleta; sin embargo,  
25 el contenido en ácidos monobásicos habitualmente no debe pa-  
sar de alrededor del 15 % del peso de la mezcla ácida y más  
generalmente es inferior al 10 %.

Los ácidos polibásicos útiles para esta invención se obtie-  
nen empleando métodos convencionales conocidos en la indus-  
30 tria. Los ácidos pueden obtenerse por oxidación de hidrocar-



1 merización.

5 Los métodos conocidos para la preparación de los ácidos poliméricos son: (a) tratamiento de ácidos grasos insaturados con catalizadores ácidos como HF, BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> y similares; (b) tratamiento de ácidos grasos insaturados con descargas eléctricas; (c) tratamiento de ácidos grasos con peróxidos; (d) tratamiento térmico de ácidos grasos conteniendo insaturación y (e) calentamiento de ácidos grasos insaturados en presencia de arcillas tratadas o no tratadas. Los procedimientos anteriores, así como otras técnicas menos frecuentemente utilizadas, son muy conocidos y están descritos en la bibliografía.

15 Los ácidos dímeros (ácidos polímeros obtenidos por reacción de dos moléculas grasas) de los ácidos C<sub>18</sub>, como el ácido oleico, el ácido linoleico o sus mezclas (v.g. ácido graso del tall-oil) son especialmente útiles y empleados ventajosamente para la reacción con los residuos amínicos para obtener las poliamidas líquidas reactivas. Los ácidos polímeros cuyo componente principal es el ácido dímero C<sub>36</sub> se encuentran en el mercado bajo el nombre comercial de "Empol" y responde a las siguientes especificaciones:

20	Indice de acidez	180-215
	Indice de saponificación	190-215
25	Equivalente de neutralidad	265-310.

30 Los ácidos dímeros C<sub>36</sub> conteniendo menos de 25 % en peso de ácidos trímeros o polímeros superiores y menos del 1 % en peso de ácidos monobásicos son especialmente útiles en esta invención. Si se desea, los ácidos polímeros conteniendo insaturación pueden ser hidrogenados antes de su uso.

Las nuevas y útiles poliamidas de esta invención pue-

1 den prepararse por métodos convencionales donde los componen-  
tes amínico y ácido carboxílico se hacen reaccionar en pro-  
porciones tales que haya un exceso de equivalentes de compo-  
5 nente amínico en la mezcla de reacción. La relación de equi-  
valentes de componente amínico a componente ácido carboxíli-  
co oscilará entre 1,25:1 y 4:1 y preferiblemente entre 1,50:1  
y 2,5:1.

Reactivos adicionales

10 Aunque pueden obtenerse productos extraordinariamen-  
te útiles empleando los residuos amínicos y los ácidos poli-  
básicos antes descritos como únicos componentes, también es  
posible incluir uno o más compuestos amínicos o carboxílicos  
15 adicionales en la reacción. De esta manera, es posible alte-  
rar más las propiedades deseables de los sistemas poliamídi-  
cos reactivos líquidos de esta invención.

Aunque el ácido polibásico constituirá alrededor de  
20 70 a 100 equivalentes por ciento del ácido carboxílico to-  
tal utilizado, también pueden emplearse hasta unos 30 equi-  
valentes por ciento de uno o más ácidos carboxílicos alifáti-  
cos o cicloalifáticos conteniendo de 2 a 28 átomos de car-  
bono y preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono. Los áci-  
dos carboxílicos pueden ser ácidos monocarboxílicos o dicarbo-  
xílicos, de cadena lineal (no ramificada) y ramificada y son  
25 ácidos hidrocarbonados, es decir, además del grupo o grupos  
carboxilo no contienen ninguna otra función. Como los ácidos  
monocarboxílicos funcionan como interruptores de cadenas, algu-  
nas veces son utilizados para modificar el peso molecular de  
las poliamidas. Aunque estos componentes ácidos carboxílicos  
30 adicionales pueden constituir de 0 a 30 equivalentes por  
ciento, en general constituyen menos de 15 equivalentes por

1 ciento de la carga total de ácido carboxílico. Para ilustrar  
los diversos componentes ácidos mono- y di-carboxílicos que  
pueden emplearse, citaremos los siguientes: ácido 2-etilhe-  
5 xoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico,  
ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoleico, ácido  
oleico, ácido linolénico, ácidos grasos del coco, ácidos  
grasos del tall-oil, ácido erúxico, ácido oxálico, ácido  
malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico,  
10 ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido dode-  
canodioico y similares. Son especialmente útiles los  
ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen de 14 a  
18 átomos de carbono.

Además de los residuos amínicos antes mencionados que  
pueden constituir alrededor de 70 a 100 equivalentes por cien-  
15 to de la amina total presente en la mezcla de reacción, pue-  
den incluirse hasta unos 30 equivalentes por ciento de uno  
o más compuestos amínicos adicionales. En general pueden uti-  
lizarse las aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas  
de 2 hasta 20 átomos de carbono, incluidas las monoaminas,  
20 diaminas y aminas con mayor número de funciones. Estos com-  
puestos amínicos pueden ser de cadena lineal o no sustituidos  
o pueden ser ramificados o contener sustituyentes en el ani-  
llo. Entre las monoaminas típicas se encuentran la morfolina  
y las aminas alifáticas superiores (por encima de C<sub>8</sub> aproxima-  
25 damente), como la pelargonilamina, estearilamina y aminas com-  
plejas, como etanolamina, dietanolamina y similares. Son di-  
aminas representativas la etilendiamina, hexametildiamina,  
propilendiamina, xilendiamina, piperazina, aminoetilpiperazi-  
na, bis(aminoetil)benceno, metilen- o isopropiliden-bis-ci-  
30 clohexilamina, 1,4-piperazin -bis-propilamina y similares.

1 También son útiles las diaminas del tipo de dipiperidilo como  
1,3-di(4-piperidil)propano, 1,4-di(4-piperidil)butano y 1,2-  
di(4-piperidil)etano y las diaminas del tipo de piperazina  
o dipiperidilo N-sustituídas, donde el sustituyente está for-  
5 mado por un radical aminoalquilo o hidroxialquilo de 1 a 4  
átomos de carbono, como N-aminoetilpiperazina, N-aminopropil  
piperazina y similares. Son aminas especialmente útiles, con  
funcionalidad superior a 2, la dietilentriamina y la trieti-  
lontetraamina. Como ya se ha dicho, los componentes amínicos  
10 adicionales pueden constituir de 0 hasta 30 equivalentes por  
ciento del componente amínico total presente en la mezcla de  
reacción; sin embargo, el compuesto o compuestos amínicos  
adicionales, si hay alguno, constituye preferiblemente menos  
de alrededor de 15 equivalentes por ciento, especialmente si  
15 se utilizan monoaminas. Cuando se emplean monoaminas en com-  
binación con el residuo amínico, típicamente se utilizarán  
a niveles no superiores a 10 equivalentes por ciento.

La preparación de las poliamidas reactivas líquidas  
se realiza utilizando procedimientos convencionales y muy  
20 conocidos. La reacción se lleva a cabo calentando los compo-  
nentes amínico y carboxílico en un reactor adecuado, dispues-  
to para permitir que el agua formada durante la reacción sea  
destilada de la mezcla de reacción y eliminada del sistema.  
En general esto se consigue mediante el uso de un refrigeran-  
25 te de reflujo provisto de un separador adecuado para separar  
y recoger el destilado acuoso. Todos los reactivos pueden ser  
agregados como carga unitaria pero para evitar la excesiva  
formación de espuma, generalmente se carga primero en el  
reactor el ácido carboxílico, se calienta a unos 160°C y des-  
30 pués se añade lentamente la amina con agitación. Para comple-

1 tar la reacción (obtener un índice de acidez inferior a 1),  
generalmente se aumenta la temperatura hasta unos 220-240°C.  
Deben evitarse las temperaturas muy superiores a 250°C.

5 Aunque la reacción se lleve a cabo habitualmente a la presión atmosférica, puede aplicarse vacío especialmente cuando la reacción se efectúa a temperaturas más bajas. Puede hacerse burbujear nitrógeno u otro gas inerte a través o sobre la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción. Aunque no es necesario, puede agregarse a la mezcla de  
10 reacción una pequeña cantidad (generalmente del orden de 0,05 a 0,5 % en peso) de ácido fosfórico o de un fosfato metálico alcalino como  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , como secuestrador de metales, para mejorar el color de la poliamida reactiva líquida resultante. Si estos compuestos se incluyen  
15 en la mezcla de reacción, las sales se separan de la poliamida por filtración al final de la reacción; en caso contrario la mezcla de reacción no requiere ninguna transformación especial y puede ser descargada directamente del reactor y utilizada como tal.

20 Los productos de esta invención pueden caracterizarse generalmente como poliamidas líquidas de bajo índice de amina, con viscosidades manejables a 100°C o menos. Más específicamente, estas poliamidas tienen unos índices de amina inferiores a 200, unos índices de acidez inferiores a 5 y unas  
25 viscosidades comprendidas entre 1 y 80 poises a 100°C. Preferiblemente, estos productos tienen unos índices de acidez inferiores a 2, unos índices de amina inferiores a 140 y una viscosidad de 1-25 poises a 100°C o menos.

30 Esta invención es ilustrada con más detalle mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes en



1 no brillante, tiene una viscosidad de 19,5 poises a 100°C.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que se utilizan dos equivalentes (117 g) del residuo amínico. La mezcla de reacción se mantiene a 160°C durante 2 horas y después se eleva la temperatura hasta unos 230°C para completar la reacción. El producto líquido resultante (índice de acidez cero) tiene un índice de amina de 122. La viscosidad a 100°C es inferior a la viscosidad de la poliamida del Ejemplo 1. A 75°C, la viscosidad del producto tiene todavía un valor muy aceptable, 45,4 poises. Se obtienen resultados similares empleando un producto ácido graso polimerizado conteniendo 95 % o más de ácido dibásico C<sub>36</sub>. También se obtienen resultados similares empleando una fracción diferente del residuo amínico conteniendo menos DCH y proporcionalmente más de los componentes MPMDA, HMDA y ACPA.

10

15

EJEMPLO 3

20 Para poner de manifiesto la capacidad de modificar las poliamidas líquidas reactivas de esta invención mediante la incorporación de una pequeña cantidad de otro reactivo carboxílico, se realizó el siguiente experimento. Se añaden 1,65 equivalentes (97 g) de residuo amínico mixto a una mezcla de 0,8 equivalentes (230 g) del ácido dímero y 0,2 equivalentes (56 g) de un producto ácido mixto (índice de acidez 202) conteniendo alrededor de 75 % de ácido oleico y 11 % de ácido palmitoleico, siendo el resto de los ácidos principalmente ácido mirístico, palmítico, margárico, miristoleico y linoleico. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 170°C durante 2 horas y después a 200-240°C durante un periodo adicional de 2 horas antes de subir a 260°C para eli-

25

30

1 minar las trazas finales de agua. Se enfría la poliamida  
(índice de amina 92) y se descarga del reactor. La viscosi-  
dad del producto es inferior a 20 poises a 100°C. Incluso  
5 a 75°C, la viscosidad tiene todavía un valor muy aceptable  
de 33 poises. Se obtienen prácticamente los mismos resulta-  
dos utilizando ácido oleico esencialmente puro.

#### EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 3 empleando 1,8 equivalentes  
del residuo amínico. La poliamida reactiva líquida resultan-  
10 te tiene un índice de acidez cero y un índice de amina de  
115. El producto muy fluído tiene viscosidades de 17 poises  
y 8,5 poises a 75°C y 85°C respectivamente.

#### EJEMPLO 5

15 Se prepara una poliamida reactiva líquida a mayor  
escala, siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción  
de que se utilizan 1,65 equivalentes de residuo amínico por  
equivalente de ácido dímero. También se añade una pequeña  
cantidad de fosfatos de metales alcalinos mixtos como se-  
cuestrador de metales. Para eliminar las sales metálicas de  
20 la mezcla de reacción al final de la misma, el producto se  
filtra a unos 100°C. El producto final presenta un índice  
de acidez despreciable, un índice de amina de 95, un color  
Gardner igual a 6 y una viscosidad a 100°C de unos 18 poises.  
Para poner de manifiesto la utilidad de los productos poli-  
25 amídicos líquidos de esta invención y su compatibilidad con  
otras poliamidas, se fundió una mezcla de 10 partes de la  
poliamida líquida y 90 partes de una resina poliamídica  
termoplástica comercial (índice de acidez 7,4, índice de  
amina 0,4, punto de ablandamiento 167°C), una resina adhesi-  
30 va comúnmente utilizada para unir el cuero en la construc-

1 ción de zapatos, para obtener un producto útil con un índice de acidez de 6,8 y un índice de amina de 6,4. La viscosidad a 190°C de la resina resultante era 48 poises menos  
5 que la viscosidad de la resina original a la misma temperatura. También el punto de ablandamiento se redujo en unos 10°C. Una mezcla de 75 partes de la resina sólida y 25 partes de poliamida líquida tiene un punto de ablandamiento de 154°C y una viscosidad de 30 poises a 190°C.

10 De forma similar, se mezclaron 80 partes de Emerz<sup>®</sup> 1568, una resina de poliamida termoplástica útil como adhesivo para unir el vinilo plastificado al neopreno, con 20 partes de la poliamida líquida para reducir la viscosidad y rebajar el punto de ablandamiento de la resina. La mezcla de  
15 poliamida resultante tenía un punto de ablandamiento de 115°C y una viscosidad de 59 poises a 190°C, presentando al mismo tiempo unas propiedades adhesivas aceptables.

20 Se mezclan 15 g de la poliamida reactiva líquida con 5 g de una resina epóxida líquida (Epon<sup>®</sup> 828) a 80°C y se deja curar a la temperatura ambiente durante la noche. El producto curado presenta una flexibilidad aceptable y puede ser utilizado para encapsular y aplicaciones similares. Se deposita un revestimiento epóxido con una varilla aplicadora arrollada con alambre del n° 28 y se deja secar y curar a la  
25 temperatura ambiente durante 3 días. Se disuelven la resina epóxida (Epon<sup>®</sup> 1001) y la poliamida en xileno (al 75 % de sólidos) y se combinan partes iguales de estas soluciones y se utilizan para formar la película seca de 1 mil (0,0254 mm).  
30 Cuando la película curada se trata con isopropanol a ebullición durante una hora aproximadamente, la película permanece intacta y flexible.

EJEMPLO 6

1  
5  
5  
Se hace reaccionar un equivalente de un ácido dibásico  $C_{36}$  con 1,5 equivalentes de residuo amínico y 0,15 equivalentes de dietilentriamina durante unas 6 horas, a una temperatura máxima de 220°C. La poliamida resultante tiene un índice de acidez de 4,6, un índice de amina de 81 y una viscosidad de 20 poises a 110°C.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10  
1. Un procedimiento para la preparación de poliamidas que consiste en hacer reaccionar a una temperatura de 160-240°C, mientras se separan los productos de reacción volátiles, una mezcla constituida por:

15  
(a) 70-100 equivalentes por ciento de una mezcla de aminas constituida por:

60-90 % en peso, preferiblemente 67-83 %, de 1,2-diaminohexano,

4-20 % en peso, preferiblemente 6-14 %, de 2-metilpentametildiamina,

3-15 % en peso, preferiblemente 5-10 %, de hexametildiamina,

4-10 % en peso, preferiblemente 5-9 %, de 2-(aminometil)ciclopentilamina y

25  
0- 7 % en peso, preferiblemente 0-5 %, de otras aminas;

(b) 70-100 equivalentes por ciento de un ácido carboxílico

1

$C_{18}-C_{72}$  conteniendo 2-4 grupos carboxilo;

(c) 0-30 equivalentes por ciento de un ácido mono- o di-carboxílico  $C_2-C_{28}$ ;

5

(d) 0-30 equivalentes por ciento de una mono-, di- o poli-amina  $C_2-C_{20}$ , alifática, heterocíclica y/o aromática.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde los componentes (b) son ácidos grasos  $C_{16}-C_{26}$  insaturados polimerizados, preferiblemente ácidos grasos  $C_{18}$ .

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el ácido graso polimerizado contiene menos de 10 % de ácido monocarboxílico  $C_{18}$ , más de 65 % y preferiblemente 75 % de ácido dicarboxílico  $C_{36}$  y menos de 25 %, preferiblemente 15 % de ácidos grasos oligoméricos superiores.

15

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el componente (d) es dietilentriamina o trietilentetraamina.

20

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la relación de equivalentes totales de amina a equivalentes totales de ácido oscila entre 1,25:1 y 4:1, preferiblemente entre 1,5:1 y 2,5:1.

25

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIAMIDAS.

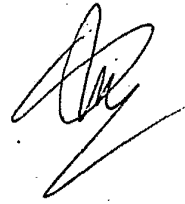
30

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas me  
canografiadas.

Madrid, 29 de Marzo de 1.977

5            BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30

