

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 467.591	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 6 Marzo 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
7702393	7-3-77	HOLANDA
3681/78	30-1-78	GRAN BRETAÑA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G / C09J	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIAMIDA

71 SOLICITANTE (S)

UNILEVER-EMERY N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Buurtje 1-Gouda- HOLANDA

72 INVENTOR (ES)

Adriën George Hinze y Hendrik Gijsbert Stigter, ambos de nacionalidad holandesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

BAD ORIGINAL

1

Esta invención se refiere a poliamidas y a su preparación, poliamidas que son adecuadas para uso como adhesivos termofusibles, artículos configurados constituidos total o parcialmente por dichas poliamidas, así como a un método para la manufactura de artículos adheridos con dichas poliamidas y a los artículos así obtenidos.

5

10

Se conocen poliamidas adecuadas para uso como adhesivos termofusibles. Estas poliamidas deben cumplir varios requisitos relativos a la adhesión, tenacidad, punto de fusión, viscosidad, alargamiento, elasticidad, resistencia a la tracción, etc. Para obtener propiedades favorables respecto al alargamiento y a la resistencia a la tracción, se han puesto a punto poliamidas muy viscosas que son lineales o casi completamente lineales. Estas poliamidas lineales se obtienen por reacción de ácidos grasos poliméricos destilados molecularmente, constituidos por 80-99 % en peso de dímero y en los que la proporción de trímero y oligómero superiores es aproximadamente compensada por la cantidad de monómero, junto con por lo menos una amina bifuncional. Algunas veces, también se incorpora un ácido dicarboxílico inferior.

15

20

25

30

Se obtienen poliamidas con mayor resistencia al pelado por incorporación no solamente de etilendiamina (EDA) sino también de otra poliamina como dietilentriamina (DETA) y/o hexametilendiamina (HMDA) a la mezcla de reacción. Se ha hallado que las poliamidas a base de DETA presentan unas resistencias al pelado especialmente altas. Sin embargo, probablemente debido a la trifuncionalidad de la DETA, las poliamidas basadas en la misma son frágiles y carecen de propiedades como alargamiento. Sin embargo, si hay presente otra diamina como, por ejemplo, HMDA, el alargamiento es

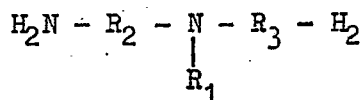
1 bastante satisfactorio pero la resistencia al pelado es insatisfactoria cuando se compara con las poliamidas a base de DETA.

5 Por lo tanto, ha existido la necesidad de poliamidas que combinan tenacidad y alargamiento por una parte con una gran resistencia al pelado por otra.

10 Las poliamidas que presentan alargamiento se obtienen habitualmente a partir de ácidos grasos poliméricos con un contenido en un dímero superior mayor del 80 ó del 85 % de dímero. También debe satisfacerse una cierta relación entre los porcentajes de constituyentes monoméricos y triméricos. Estos dímeros puros solamente pueden obtenerse a escala industrial mediante destilación molecular del dímero, que es molesta y contribuye considerablemente al coste de los productos obtenidos.

15 Ha existido una especial necesidad de poliamidas más frágiles a base de las calidades técnicas normales de los ácidos grasos poliméricos que contienen de 75 a 85 % de ácido dímero.

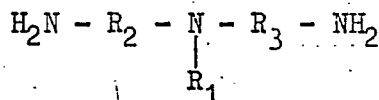
20 De acuerdo con esta invención, se proporcionan poliamidas que combinan un excelente alargamiento con una gran resistencia al pelado, adecuadas para uso como adhesivos termofusibles, cuyas poliamidas contienen grupos derivados de un ácido graso polimérico que contiene de 70 a 99 % en peso de ácido dímero y a partir de una triamina de estructura:



30 donde R_1 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, especialmente un grupo

1 metilo o etilo y R_2 y R_3 son grupos hidrocarburo iguales o
diferentes, conteniendo R_2 y R_3 en total por lo menos 4 pero
no más de 24 átomos de carbono y preferiblemente por lo me-
5 nos 5 pero no más de 8 átomos de carbono. Son aminas muy
adecuadas, por ejemplo, la bis-(3-aminopropil)metilamina, la
bis-(3-aminopropil)etilamina y otros homólogos de las mis-
mas. Además, R_2 y R_3 son preferiblemente grupos alquilo y
contienen de 2 a 6 átomos de carbono y preferiblemente 2 a 4.

10 Estas poliamidas pueden obtenerse por reacción de un
ácido graso polimérico que contiene de 70 a 99 %, y preferi-
blemente de 75 a 80 %, en peso de dímero o de un éster al-
quílico inferior (C_1-C_4) del mismo, para formar una poliami-
da que contiene de 90 a 110 moles % (calculado sobre el com-
ponente ácido), de un componente poliamínico constituido por
15 0 a 90 moles % de una diamina C_2-C_{20} y 10 a 100 moles % de
una triamina de estructura:



20 donde R_1 , R_2 y R_3 son los grupos definidos anteriormente.

La diamina C_2-C_{20} , empleada opcionalmente, debe conte-
ner dos grupos amino primarios que están separados entre sí
por no más de 10 átomos de carbono. Preferiblemente la diami-
na contiene de 2 a 12 átomos de carbono. Son aminas muy ade-
25 cuadas la etilendiamina, propilendiamina y hexametilendiami-
na.

El constituyente amínico utilizado está constituido
preferiblemente por 0 a 90 moles % de la diamina y 10 a
30 100 moles % de la triamina indicadas anteriormente. En lu-
gar de las aminas, también es posible utilizar la sal co-
rrespondiente u otro derivado funcional siempre que todavía

1 pueda ser amidado.

5 Si se desea, puede introducirse en la poliamida otro ácido dicarboxílico que puede contener de 2 a 12 y preferiblemente de 6 a 9 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido adípico, ácido aze-
10 laico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido tereftálico. Estos ácidos o sus ésteres alquílicos inferiores (C_1-C_4) pueden incluirse en la mezcla de reacción en proporciones de hasta 60 moles % del componente ácido. La cantidad exacta de este ácido dicarboxílico depende de la naturaleza del ácido dicarboxílico y del aumento deseado en el punto de fusión de las poliamidas. Esto mismo es aplicable al ácido monocarboxílico, habitualmente C_2-C_{18} , que puede constituir hasta el 10 % en peso del constituyente ácido
15 total.

Por una parte, la cantidad de ácido polimérico y posiblemente de otro ácido dicarboxílico o de sus ésteres a utilizar y, por otra parte, la cantidad de componente amínico, son tales que hay presente de 90 a 110 moles % de amina o
20 sales de la misma, calculado sobre el ácido graso polimérico (calculado como ácido graso dímero), y posiblemente de otro ácido dicarboxílico o ácidos monocarboxílicos, de manera que hay presentes unas cantidades aproximadamente equivalentes de grupos amino primarios y grupos carboxílicos. Típicamente,
25 la poliamida obtenida presenta un índice de acidez inferior a 15, preferiblemente inferior a 10 y un índice de amina superior a 10 pero inferior a 125, preferiblemente superior a 20 pero inferior a 100 y más bien incluso inferior a 40.

30 Además, también puede incorporarse una pequeña cantidad de una lactama C_5-C_{12} como extendedor en la poliamida.

1 Estas lactamas son, por ejemplo, caprolactama y lauril-lactama. La cantidad de lactama es inferior al 40 % en peso, calculada sobre el dímero y preferiblemente inferior al 25 % en peso.

5 El ácido graso polimérico empleado se obtiene generalmente por polimerización catalítica de ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados, conteniendo predominantemente 18 átomos de carbono. Esto da lugar a la obtención de un
10 rendimiento de hasta el 60 % del peso de los ácidos grasos polimerizados. El catalizador se separa por filtración, después de lo cual la fracción monomérica no convertida se destila a presión reducida. Algunas veces es conveniente, en relación con la estabilidad o el color, hidrogenar el resto de ácido graso polimérico hasta un índice de yodo inferior
15 a 20 o incluso inferior a 10. Los ácidos grasos poliméricos de estos tipos se encuentran en el mercado bajo la marca registrada de "Empol" de Unilever-Emery N.V., Gouda, Holanda.

20 Una realización de esta invención consiste en que los ácidos grasos poliméricos, que contienen alrededor del 75 % de dímero, pueden convertirse en poliamidas que son especialmente adecuadas como adhesivos termofusibles. Hasta ahora, para este fin se habían utilizado especialmente ácidos grasos dímeros de mayor pureza que además tenían que cumplir requisitos especiales relativos al contenido de trímero y
25 oligómeros superiores con respecto al contenido de monómeros. Estos dímeros puros, que contienen más del 83 % y generalmente más del 90 % de dímero, solamente pueden obtenerse a escala práctica por destilación molecular, que es molesta y costosa.

30 Constituye un hecho bastante inesperado el que, basán-

1 dise en los ácidos grasos poliméricos de calidad técnica,
pueden obtenerse poliamidas flexibles con buen alargamiento,
que son tenaces y cuya resistencia al pelado del metal (ace-
5 ro) es excepcionalmente alta. Las poliamidas que satisfacen
estos requisitos son especialmente adecuadas para uso como
adhesivos termofusibles para metales, madera, papel y texti-
les.

10 La preparación de las poliamidas se realiza por méto-
dos conocidos, es decir, calentando las sustancias reaccionan-
tes a una temperatura de 180-300°C, algunas veces en atmós-
fera de nitrógeno. Los productos volátiles que se despren-
den, por ejemplo agua o un alcohol inferior, pueden ser se-
parados por destilación, opcionalmente azeotrópica cuando se
15 ha agregado un agente de arrastre. Frecuentemente, al final
de la reacción, se calienta a presión reducida. La poliami-
da obtenida generalmente se cuela formando artículos moldea-
dos como bloques, barras, gránulos, escamas, filmes y simi-
lares. La poliamida sólida es adecuada como tal como adhesi-
vo termofusible pero algunas veces se agregan otros ingre-
20 dientes, por ejemplo estabilizantes frente a la oxidación.

25 La invención también proporcionará un método para la
adhesión de piezas de substrato, en el que también es impor-
tante que el punto de fusión no sea demasiado bajo y que
la viscosidad del fundido sea relativamente alta, ya que el
adhesivo debe volverse firme rápidamente de manera que las
piezas a adherir solamente tengan que ser prensadas juntas
durante generalmente menos de medio minuto. Este requisito
también es cumplido por la poliamida de acuerdo con esta in-
30 vención.

1 La invención será explicada ahora mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS 1-7

5 En estos experimentos se preparan poliamidas haciendo reaccionar cantidades equivalentes de un ácido y una amina reactiva durante 2 horas a 200°C y finalmente calentando durante 2 horas bajo una presión de 15-20 mm Hg a 230°C. Las composiciones y sus propiedades se encuentran en la Tabla I.

10

15

20

25

30

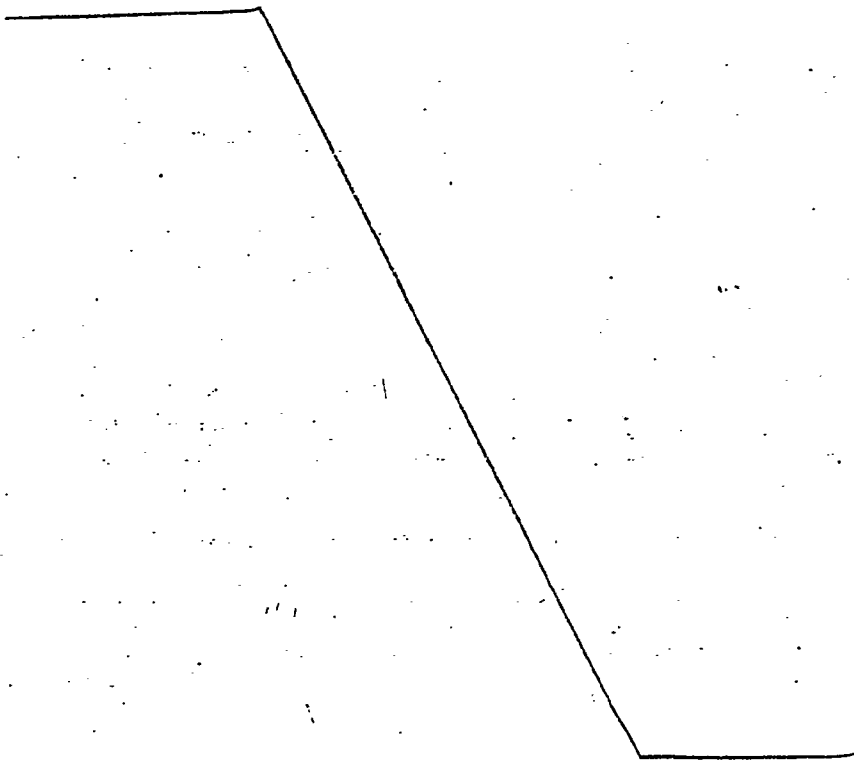


TABLA I

Composición de los ácidos gra- T:DiH	Moles % de ácidos gra- poliméricos		Moles % de ácido eze- laico		Moles % de EDA		Moles % de BAFMA		Índice de aci- dez	Índice de ami- na	Punto de ablanda- miento (°C)	Alarga- miento (%)	Módulo E (kN/cm)	Pelado T (N/cm)
	ácidos gra- poliméricos	ácidos gra- poliméricos	ácido eze- laico	ácido eze- laico	EDA	BAFMA	BAFMA	BAFMA						
3:97:0	100	0	0	10	90	2,2	12,2	110	>650	25				
3:97:0	80	20	85	15	15	7,9	15,5	160	>600	22				
3:97:0	70	30	65	35	35	7,0	38,1	150	>700	10				
3:97:0	75	25	80	20	20	7,6	18,7	160	>600	19				
22:75:3	72,5	27,5	80	20	20	2,3	25,9	165	500	18				
22:75:3	70	30	70	30	30	2,5	31,0	160	525	15	12			
22:75:3	70	30	70	30	30	2,6	33,8	165	625	14	12			

EDA es etilendiamina

BAFMA es bis(3-aminopropil)metilamina (pureza 98 %, punto de ebullición 105-110°C a 10 mm Hg)

El punto de ablandamiento se determinó por el método de bola y aro.

El alargamiento y el módulo E se determinaron con un aparato Instron Tensile, Modelo 1122, de acuerdo con los métodos de ensayo ASTM D 638-68 y D 790-66 respectivamente.

Pelado T (placa de acero estafiado) fue determinado de acuerdo con el método ASTM 876-61 T.

TABLA I

1
5
10
15
20
25
30

Composición de los ácidos grasos poliméricos T:D:M	Moles % de ácidos grasos poliméricos	Moles % de ácido azelaico	Moles % de EDA	Moles % de BAPMA	Índice de acidez	Índice de amina
3:97:0	100	0	10	90	2,2	12,2
3:97:0	80	20	85	15	7,9	15,5
3:97:0	70	30	65	35	7,0	38,1
3:97:0	75	25	80	20	7,6	18,7
22:75:3	72,5	27,5	80	20	2,3	25,9
22:75:3	70	30	70	30	2,5	31,0
22:75:3	70	30	70	30	2,6	33,8

EDA es etilendiamina

BAPMA es bis(3-aminopropil)metilamina (pureza 98 %, punto de ebullición)

El punto de ablandamiento se determinó por el método de bola y aro.

El alargamiento y el módulo E se determinaron con un aparato Instron los métodos de ensayo ASTM D 638-68 y D 790-66 respectivamente.

Pelado T (placa de acero estañado) fue determinado de acuerdo con el

TABLA I

Moles % de ácido azelaico	Moles % de EDA	Moles % de BAPMA	Índice de acidez	Índice de amoníaco	Punto de ablandamiento (°C)	Alargamiento (%)	Módulo E (kN/cm)	Pelado T (N/cm)
0	10	90	2,2	12,2	110	>650	25	
20	85	15	7,9	15,5	160	>600	22	
30	65	35	7,0	38,1	150	>700	10	
25	80	20	7,6	18,7	160	>600	19	
27,5	80	20	2,3	25,9	165	500	18	
30	70	30	2,5	31,0	160	525	15	12
30	70	30	2,6	33,8	165	625	14	12

)metilamina (pureza 98 %, punto de ebullición 105-110°C a 10 mm Hg)

se determinó por el método de bola y aro.

o E se determinaron con un aparato Instron Tensile, Modelo 1122, de acuerdo con I D 638-68 y D 790-66 respectivamente.

astañado) fue determinado de acuerdo con el método ASTM 876-61 T.

	Ejemplo	9	10	11	12	Comparación C
1	Acidos grasos poliméricos ^A (equivalentes)	3	1,96	1,79	3,0 ^{AA}	2,28
	Acido azelaico (equivalentes)	1,59	1,03	0,98	3,0 ^{AAA}	0,53
5	Acido isoftálico (equivalentes)			0,23		
	BAPMA (equivalentes) ^{AAAA}	2,1	1,37	1,36	3,74	
	EDA (equivalentes)	2,67		1,75	2,48	2,3
	HMDA (equivalentes)		1,75			0,57
10	Acido esteárico (equivalentes)					0,18
	Indice de acidez	2,4	0,7	1,4	1,1	8,5
	Indice de amina	58,5	62,9	55,	77	2,6
	Viscosidad a 190°C (PaS)	4,47	5,44	5,0	4,15	4,62
15	Punto de ablandamiento. (B + R)	116,5°C	116°C	117°C	148°C	151°C
	Alargamiento (%)	510	500	800	250	75
	Pelado T (N/cm)	14	13	14,5	17,5	6

* Empol 1024

** Empol 1010

20 *** Acido adípico

**** Equivalentes de grupos amino primarios solamente.

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

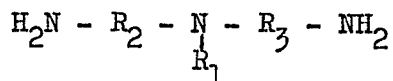
25 REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de una poliamida que contiene grupos derivados de acidos grasos poliméricos que contienen 70-99% en peso de ácido dimero opcionalmente, combinado con un ácido dicarboxílico que contiene de

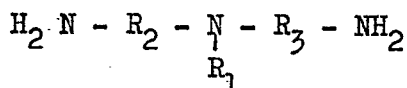
30

Mle

1 2 a 12 átomos de carbono y constituye de 0 a 60 moles % del
constituyente ácido total y de una triamina de estructura



5 donde el radical R_1 de la triamina es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$
y los radicales R_2 y R_3 son grupos hidrocarburo iguales o
diferentes, conteniendo en total por lo menos 4 átomos de
carbono, opcionalmente, combinada con una diamina $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$
10 en un porcentaje molar de 10 - 100: 0 - 90, cuyo procedimien
to comprende hacer reaccionar un ácido polimérico o un éster
alquilico inferior del mismo, que contiene de 70 a 99% de
dímero, opcionalmente combinado con un ácido dicarboxílico
que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, con un constituyen
te poliamínico constituido por una triamina o una sal de es-
15 tructura:



20 donde R_1 , R_2 y R_3 son los definidos anteriormente, opcional-
mente, combinado con una diamida $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$.

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
los radicales R_2 y R_3 de la triamina representan grupos al-
quileno $\text{C}_2\text{-C}_4$.

25 3.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó
2, donde R_1 es un grupo CH_3 .

4.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2
y 3, donde el ácido graso polimérico contiene de 75 a 80 %
en peso de dímero

30 5.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a
4, donde la triamina se combina con una diamina $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ en

mCe

1 un porcentaje molar de 10-100: 0-90.

6.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde de la diamina C₂-C₂₀ contiene dos grupos amino primarios se parados entre sí por menos de 10 átomos de carbono.

5 7.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 6, donde el ácido graso polimérico se combina con un ácido dicarboxílico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, que constituye de 0 a 60 moles % del constituyente ácido carboxílico total.

10 8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIAMIDA.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 6 de Marzo de 1978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30

or Ge