



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 024**

51 Int. Cl.:
C08G 69/14 (2006.01)
C08G 69/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03760428 .7**
86 Fecha de presentación : **05.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1513886**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Poliamida, y composición y artículo que incluyen la misma.**

30 Prioridad: **14.06.2002 US 172389**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es:
H.B. FULLER LICENSING & FINANCING, Inc.
1200 Willow Lake Boulevard, Box 64683
Saint Paul, Minnesota 55164-0683, US

72 Inventor/es: **Scholl, Steven, L.;**
Ahmed, Sharf, U. y
Emiru, Anduaem, W.

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

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

Poliamida, y composición y artículo que incluyen la misma.

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a una poliamida y a composiciones que incluyen la poliamida.

10 Muchos artículos que incorporan una composición adhesiva o un recubrimiento polimérico deben resistir un contacto repetido o prolongado con una variedad de líquidos. Las etiquetas textiles, los filtros usados en las industrias de la automoción, y los filtros usados en la depuración del agua son ejemplos de artículos que se usan en aplicaciones que involucran agua, disolventes polares, gasolina o aceites.

15 Las etiquetas textiles incluyen con frecuencia información impresa sobre un trozo de material que se ha tratado con una composición de fusión en caliente. Algunas etiquetas textiles incluyen también una composición adhesiva que se ha aplicado como recubrimiento sobre una o más superficies del material. Las etiquetas textiles están diseñadas para retener permanentemente la información impresa y se usan en muchos formatos incluyendo, por ejemplo, emblemas, parches y etiquetas para instrucciones e identificación en el lavado de ropa. Estas etiquetas se aplican a prendas de vestir y otros materiales mediante cosido o termosoldadura y deben ser capaces de resistir satisfactoriamente condiciones y procesos repetidos de lavado doméstico, lavado comercial o limpieza en seco. Aunque se han desarrollado 20 varias composiciones adhesivas basadas en disolventes orgánicos para ayudar al mantenimiento de la impresión sobre etiquetas textiles, se desaconseja el uso de disolventes orgánicos en la industria debido a los efectos medioambientales nocivos y a los riesgos sanitarios y de seguridad asociados a dichos disolventes. Además, las composiciones basadas en disolventes orgánicos no son deseables debido a que tienden decolorarse cuando se exponen a una radiación ultravioleta. 25

Muchas aplicaciones para filtros requieren que la composición adhesiva presente en el filtro sea insoluble en el líquido que se está filtrando. Si la composición adhesiva es soluble o se descompone en presencia del líquido que se está filtrando, el líquido puede llegar a contaminarse, lo cual puede dañar o destruir la integridad y la función del filtro. 30

Resumen

En uno de sus aspectos, la invención da a conocer una poliamida que incluye el producto de la reacción de un ácido dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico, y opcionalmente, un agente terminador de cadena, 35 exhibiendo la poliamida una viscosidad no mayor que 20.000 centipoise a 205°C. En una de las realizaciones, la poliamida exhibe una viscosidad no mayor que 10.000 centipoise a 205°C. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una viscosidad de entre aproximadamente 2.000 centipoise y aproximadamente 10.000 centipoise a 205°C. En otra de las realizaciones, el ácido dímero comprende por lo menos un 98% en peso del dímero. En algunas realizaciones, la poliamida está exenta de un color visible. 40

En una de las realizaciones, el ácido dímero comprende ácidos grasos dimerizados que tienen entre 18 y 44 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el ácido dímero incluye 36 átomos de carbono. En otras realizaciones, el ácido dímero está esencialmente exento de monómeros de ácidos grasos. En otras realizaciones, el ácido dímero incluye una cantidad no mayor que el 0,1% en peso de un monómero de ácidos grasos. En algunas realizaciones, el ácido dímero 45 incluye una cantidad no mayor que el 1% en peso de un trímero de ácidos grasos.

En otras realizaciones, la caprolactama incluye épsilon caprolactama.

En otras realizaciones, la poliamida incluye el producto de la reacción de entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 40 partes en peso del ácido dímero, entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 60 partes en peso de la caprolactama, y entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso de la hexametildiamina. En algunas realizaciones, la poliamida incluye el producto de la reacción de un ácido 50 dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico y un agente terminador de cadena.

En algunas realizaciones, el agente terminador de cadena se selecciona del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido hexadecanoico y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el agente terminador de cadena comprende ácido esteárico. En algunas realizaciones, la cantidad de ácido esteárico está entre aproximadamente 0,1 partes en peso y aproximadamente 3,5 partes en peso. 55

En una de las realizaciones, la cantidad del ácido sebácico está comprendida entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso. 60

En otras realizaciones, la cantidad del ácido dímero está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, la cantidad de la caprolactama está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 45 partes en peso, la cantidad del ácido sebácico está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, y la cantidad de la hexametildiamina está comprendida entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso. En otra de las realizaciones, la cantidad del ácido dímero está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, la 65

cantidad de la caprolactama está comprendida entre aproximadamente 25 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso, la cantidad del ácido sebácico está comprendida entre aproximadamente 20 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, y la cantidad de la hexametildiamina está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso.

5

En otra de las realizaciones, una de las poliamidas descritas en el presente documento tiene un índice de acidez de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40. En otras realizaciones, una de las poliamidas descritas en el presente documento tiene un índice de acidez de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15. En algunas realizaciones, una poliamida descrita en el presente documento tiene un índice amínico de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40. En otra de las realizaciones, una de las poliamidas descrita en el presente documento tiene un índice amínico de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15. En algunas realizaciones, una poliamida descrita en el presente documento tiene un punto de reblandecimiento anillo y bola de entre aproximadamente 265°F y aproximadamente 310°F.

10

En otro de sus aspectos, la invención da a conocer una poliamida que incluye el producto de la reacción de un ácido dímero que comprende por lo menos el 98% en peso del dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico, y, opcionalmente, un agente terminador de cadena. En algunas realizaciones, la cantidad del ácido dímero está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, la cantidad de la caprolactama está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 45 partes en peso, la cantidad del ácido sebácico está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, y la cantidad de la hexametildiamina está comprendida entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso. En otras realizaciones, la cantidad del ácido dímero está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, la cantidad de la caprolactama está comprendida entre aproximadamente 25 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso, la cantidad del ácido sebácico está comprendida entre aproximadamente 20 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso, y la cantidad de la hexametildiamina está comprendida entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso.

15

20

25

En algunas realizaciones, la poliamida exhibe una variación de peso no mayor que el 25% después de exponerla a aceite durante un periodo de siete días a 250°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de peso no mayor que el 25% después de exponerla a una mezcla de glicol/agua 50/50 durante un periodo de siete días a 180°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de peso no mayor que el 25% después de exponerla a un combustible diésel durante un periodo de siete días a 140°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de peso no mayor que el 25% después de exponerla a gasolina sin plomo que contiene un 10% de etanol durante un periodo de siete días a 77°F. En otra de las realizaciones, la poliamida exhibe una dureza Shore A de entre aproximadamente 90 y aproximadamente 100. En otra de las realizaciones, la poliamida exhibe una variación de la dureza Shore A no mayor que el 15% después de exponerla a aceite durante un periodo de siete días a 250°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de la dureza Shore A no mayor que el 15% después de exponerla a un combustible diésel durante un periodo de siete días a 140°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de la dureza Shore A no mayor que el 15% después de exponerla a una mezcla de glicol/agua 50/50 durante un periodo de siete días a 180°F. En otras realizaciones, la poliamida exhibe una variación de la dureza Shore A no mayor que el 15% después de exponerla a gasolina sin plomo que contiene un 10% de etanol durante un periodo de siete días a 77°F.

30

35

40

En otro de sus aspectos, la invención da a conocer una composición de fusión en caliente que incluye un polímero de poliamida que comprende el producto de la reacción de un ácido dímero que comprende por lo menos el 98% en peso del dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido dicarboxílico, y opcionalmente, un agente terminador de cadena, y un agente estabilizador de luz ultravioleta. En algunas realizaciones, el agente estabilizador de luz ultravioleta incluye 2,5-tiofendiilbis(5-tert-butil-1,3-benzoxazol). En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido adípico, ácido azelaico, y combinaciones de los mismos.

45

50

En algunos de sus aspectos, la invención da a conocer un artículo que incluye una composición adhesiva de fusión en caliente que incluye un polímero de poliamida que incluye el producto de la reacción de un ácido dímero que comprende por lo menos el 98% en peso del dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico y opcionalmente, un agente terminador de cadena, y un sustrato que tiene una primera superficie y una segunda superficie, estando unida la primera superficie a la segunda superficie a través de la composición adhesiva de fusión en caliente. En algunas realizaciones, el sustrato incluye un filtro. En algunas realizaciones, el sustrato incluye un filtro plisado. En algunas realizaciones, la primera superficie incluye un primer pliegue terminal del filtro y la segunda superficie incluye un segundo pliegue terminal del filtro. En algunas realizaciones, el filtro incluye un filtro de combustible.

55

60

En algunas realizaciones, la composición adhesiva de fusión en caliente es capaz de mantener unidas entre sí las superficies del sustrato después de la inmersión del artículo en aceite de motor durante por lo menos siete días o 250°F. En algunas realizaciones, las superficies del sustrato permanecen unidas entre sí a través de la composición adhesiva después de la inmersión del artículo en combustible diésel durante por lo menos siete días a 140°F.

65

En otro de sus aspectos, la invención da a conocer un artículo que incluye una composición adhesiva de fusión en caliente que incluye un polímero de poliamida que incluye el producto de la reacción de un ácido dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico, y opcionalmente, un agente terminador de cadena, teniendo la composición

adhesiva de fusión en caliente una viscosidad no mayor que 20.000 centipoise a 205°C, y un sustrato teniendo una primera superficie y una segunda superficie, estando unida la primera superficie a la segunda superficie a través de la composición adhesiva de fusión en caliente.

En una de las realizaciones, el artículo incluye un sustrato, y una composición que incluye un polímero de poliamida dispuesto en el sustrato, incluyendo el polímero de poliamida el producto de la reacción de un ácido dímero que comprende por lo menos un 98% en peso del dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido sebácico, y opcionalmente, un agente terminador de cadena. En algunas realizaciones, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en una tela no tejida y una tela tejida.

En otras realizaciones, el artículo es una etiqueta. En algunas realizaciones, la etiqueta incluye tinta. En otra de las realizaciones, la composición está en la forma de un recubrimiento sobre el sustrato de la etiqueta y la tinta está dispuesta en el recubrimiento. En otras realizaciones, el sustrato de la etiqueta está impregnado con la composición. En otra de las realizaciones, la tinta está en forma de información. En una de las realizaciones, el sustrato de la etiqueta se selecciona de entre el grupo que consiste en una tela no tejida y una tela tejida, y el polímero de la poliamida incluye el producto de la reacción de entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso del ácido dímero, entre aproximadamente 25 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso de la épsilon caprolactama, entre aproximadamente 20 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso del ácido sebácico, y entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso de la hexametildiamina.

En otra de las realizaciones el artículo es un filtro. En otra de las realizaciones, la invención da a conocer un filtro que incluye un sustrato poroso, y una composición adhesiva dispuesta en dicho sustrato poroso, incluyendo la composición adhesiva el producto de la reacción de un ácido dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido dicarboxílico, y opcionalmente, un agente terminador de cadena, exhibiendo la composición adhesiva una cantidad menor que 18 mg de residuos de extracción/pulgada² del sustrato poroso cuando se prueba según el Método de Prueba de Extracción usando un medio de extracción con agua.

En uno de sus aspectos, la invención da a conocer una fibra que incluye una de las poliamidas descritas en el presente documento.

En otro de sus aspectos, la invención da a conocer una tela no tejida que incluye una de las poliamidas descritas en el presente documento. En una de las realizaciones, la tela no tejida incluye fibras que incluyen una de las poliamidas descritas en el presente documento.

En otro de sus aspectos, la invención da a conocer una película que incluye una de las poliamidas descritas en el presente documento.

La invención da a conocer una poliamida que es muy adecuada para aplicaciones textiles. La poliamida se puede formular de manera que sea clara e incolora y de manera que exhiba una buena estabilidad a la luz ultravioleta. La poliamida también se puede formular de manera que exhiba una buena estabilidad cuando se exponga a calor y agua, por ejemplo, puede ser resistente al lavado. La poliamida también se puede formular de manera que sea imprimible, es decir, capaz de recibir y retener tinta.

El uso de la poliamida en lugar de composiciones basadas en disolventes orgánicos también puede proporcionar un tratamiento exento de los efectos medioambientales nocivos asociados a los disolventes orgánicos de las composiciones basadas en disolventes orgánicos.

Se pondrán de manifiesto otras características de la invención a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas de la misma, y de las reivindicaciones.

Descripción detallada

La poliamida exhibe propiedades adhesivas de fusión en caliente, es decir, es no pegajosa a temperatura ambiente, es pegajosa cuando es caliente, y exhibe una unión adhesiva resistente. La poliamida además es no bloqueante y se puede devanar sobre si misma para formar un rollo sin que el material se adhiera a sí mismo. La poliamida se puede formular de manera que sea estable al calor y al agua y preferentemente supera el Método de Prueba de la *Food and Drug Administration* (FDA) FDA-175-300 para un uso repetido (Prueba de Extracción con Agua y Heptano 21 CFR 175.300 FDA, 20 de febrero de 2002).

La poliamida se puede formular con componentes tales como estabilizadores de luz ultravioleta (UV) para exhibir estabilidad UV.

La poliamida exhibe además una buena resistencia a productos químicos tales como aceite y gas. Un método de determinación de la resistencia química incluye la medición de la variación de peso y de la variación de la dureza Shore A del compuesto antes y después de su exposición al producto químico. Preferentemente, la poliamida exhibe una variación de peso no mayor que el 25%, preferentemente no mayor que el 20%, más preferentemente no mayor que el 10%, de forma más preferente un 0% después de su inmersión en aceite durante un periodo de siete días a 250°F, después de su inmersión en una mezcla de glicol/agua 50/50 durante un periodo de siete días a 180°F, en un

ES 2 293 024 T3

combustible diésel durante un periodo de siete días a 140°F, o en gasolina sin plomo que contenga un 10% de etanol durante un periodo de siete días a 77°F.

La poliamida además exhibe preferentemente una dureza Shore A de entre aproximadamente 96 y aproximadamente 100 y una variación de la dureza Shore A no mayor que el 15%, preferentemente no mayor que el 10%, más preferentemente el 0% después de su inmersión en aceite durante un periodo de siete días a 250°F, después de su inmersión en una mezcla de glicol/agua 50/50 durante un periodo de siete días a 180°F, después de su inmersión en un combustible diésel durante un periodo de siete días a 140°F, o después de su inmersión en gasolina sin plomo que contenga un 10% de etanol durante un periodo de siete días a 77°F.

La poliamida se prepara haciendo reaccionar ácido dímero, caprolactama, hexametildiamina, ácido dicarboxílico, y, opcionalmente, un agente terminador de cadena. La poliamida resultante exhibe preferentemente una viscosidad de entre aproximadamente 2.000 centipoise (cps) y aproximadamente 40.000 cps, más preferentemente entre aproximadamente 4.000 cps y aproximadamente 20.000 cps, de la forma más preferente entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 10.000 cps a 400°F, y tiene un índice de acidez de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40, más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20, de forma más preferente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15. Alternativamente, la poliamida puede terminar en amina y tener un índice amínico de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40, más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20, de la forma más preferente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 15. La poliamida exhibe un punto de reblandecimiento anillo y bola de entre aproximadamente 250°F y aproximadamente 350°F, más preferentemente entre aproximadamente 265°F y aproximadamente 310°F.

Entre los ácidos dímeros adecuados se incluyen, por ejemplo, dímeros hidrogenados de ácidos grasos que tengan grupos alquilo que incluyan entre 18 y 44 átomos de carbono. Los ácidos dímeros preferidos son puros, es decir, los componentes presentes en el ácido dímero que no sean el dímero, por ejemplo, monómeros y trímeros, están presentes en una cantidad menor que el 2%, más preferentemente menor que el 1%, de la forma más preferente menor que el 0,5% en peso basándose en el peso del ácido dímero. Preferentemente el ácido dímero tiene por lo menos un 98% en peso del dímero, más preferentemente por lo menos un 98,5% en peso. Uno de los ácidos dímeros disponibles comercialmente y útiles está disponible con el nombre comercial Pripol 1009 en Unichema (New Castle, Delaware) e incluye una mezcla de ácidos grasos dimerizados hidrogenados que tienen 36 átomos de carbono e incluye una cantidad mayor que el 98,5% del dímero, no mayor que el 0,1% del monómero y no mayor que el 2,0% del trímero.

La cantidad de ácido dímero presente en la mezcla de la reacción está comprendida preferentemente entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 40 partes en peso, más preferentemente entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, de la forma más preferente entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso.

La épsilon caprolactama es la caprolactama preferida. La caprolactama está presente preferentemente en la mezcla de la reacción en una cantidad de entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 60 partes en peso, más preferentemente entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 45 partes en peso, de la forma más preferente entre aproximadamente 25 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados tienen un grupo alquilo que incluye 6, 8, 10 o 12 átomos de carbono. Entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados se incluyen ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido adipico y combinaciones de los mismos. Preferentemente el ácido dicarboxílico es ácido sebácico. La cantidad de ácido dicarboxílico presente en la mezcla de la reacción está comprendida entre aproximadamente 5 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso, preferentemente entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, más preferentemente entre aproximadamente 20 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso.

La cantidad de hexametildiamina presente en la mezcla de la reacción está comprendida entre 5 partes en peso y aproximadamente 35 partes en peso, preferentemente entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, más preferentemente entre aproximadamente 15 partes en peso y aproximadamente 25 partes en peso.

La mezcla de la reacción puede incluir opcionalmente un terminador de cadena. Entre los terminadores de cadena útiles se incluyen, por ejemplo, ácido esteárico, ácido hexadecanoico, monoaminas incluyendo, por ejemplo, bencilamina, hexilamina, octadecilamina, y monoaminas disponibles comercialmente con el nombre comercial ARMEEN 18D en Akzo Nobel Chemicals Inc., (McCook, Illinois), y combinaciones de las mismas. La cantidad del terminador de cadena, cuando esté presente en la mezcla de la reacción, está presente preferentemente en una cantidad no mayor que 5 partes en peso, y puede estar presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 partes en peso y aproximadamente 3,5 partes en peso, y entre aproximadamente 1 parte en peso y aproximadamente 3,5 partes en peso.

La poliamida se prepara preferentemente mediante reacción de condensación.

La composición puede incluir un catalizador para acelerar la tasa de la reacción de la formación de la poliamida. Un ejemplo de un catalizador adecuado es ácido hipofosfórico, fosfonato benceno de sodio, el fosfinato benceno de sodio y combinaciones de los mismos.

ES 2 293 024 T3

La poliamida se puede usar sola como una composición de fusión en caliente sólida a 100% o formulada con otros componentes para formar diversas composiciones de fusión en caliente incluyendo, por ejemplo, adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión. Otros componentes que se pueden combinar con la poliamida incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos, agentes promotores de la pegajosidad, plastificantes, antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1098, 1010 y 1076), agentes colorantes incluyendo, por ejemplo, pigmento (por ejemplo, dióxido de titanio, carbonato de calcio arcilla, talco, terra alba, bentonita, sulfato de bario, óxido de cinc, sílice, alúmina, polvo de celulosa, partículas de almidón, pigmento de ftalocianina polvos de resina sintética, y combinaciones de los mismos), estabilizadores UV, inhibidores de la corrosión, y combinaciones de los mismos.

Entre los agentes promotores de la pegajosidad adecuados se incluyen, por ejemplo, derivados de colofonia que incluyen colofonia de madera, tall oil, derivados de tall oil, ésteres de pentaeritritol de tall oil, colofonia natural, resinas de ésteres de colofonia, terpenos naturales y sintéticos, y resinas alifáticas promotoras de pegajosidad (por ejemplo, resinas C₉ hidrogenadas, resinas C₅ ramificadas y no ramificadas y mezclas de las mismas) y resinas mixtas aromáticas-alifáticas promotoras de la pegajosidad (por ejemplo, resinas terpénicas estirenadas, resinas C₅ estirenadas y mezclas de las mismas) y mezclas de los mismos.

Los plastificantes útiles tienen preferentemente carácter aromático y un punto de reblandecimiento de por lo menos 60°C. Otros plastificantes útiles incluyen ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos de alcohol polifuncional con entre 1 y 10 grupos hidroxilo. Entre los alcoholes polifuncionales adecuados se incluyen, por ejemplo, compuestos que tengan por lo menos dos grupos hidroxilo y por lo menos dos átomos de carbono incluyendo, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, glicerina, glucosa, fructosa, sacarosa, manitol, trimetilol etano, 1,4-ciclohexano dimetanol, pentaeritritol, 2,2-dimetil-1,3-propano dioles, 2-hidroxi metil-2-metil-1,3propano diol y neopentilglicol. Entre los ácidos aromáticos que se pueden usar con los alcoholes polifuncionales para formar plastificantes de ésteres se incluyen, por ejemplo, ácidos carboxílicos aromáticos (preferentemente con un grupo aromático y por lo menos una función carboxilo) entre cuyos ejemplos se incluyen ácido benzoico, ácido naftanoico, ácido 4-metil benzoico y dibenzoato de 1,4-ciclohexano dimetanol. Entre los ejemplos de plastificantes adecuados se incluyen benzoatos, ftalatos, polioles, poliésteres líquidos (preferentemente poliésteres líquidos que tengan un peso molecular menor que aproximadamente 1.500) y combinaciones de los mismos.

Los estabilizadores UV útiles confieren a la poliamida resistencia a la luz ultravioleta y preferentemente inhiben o evitan el amarilleamiento visible de la poliamida y de las composiciones formuladas con la poliamida. Entre los ejemplos de estabilizadores UV adecuados se incluyen 2,5-tiofendiilbis(5-tert-butil-1,3-benzoxazol); sebacato de bis-(1-Octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); 2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniléter)fenol; 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetil-4-metilfenol); 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetilpropil)fenol; polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol; sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina,N,N''-[1,2-etanodiilbis[[[4,6-bis(butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino)-1,3,5,-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]-bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)]; poli[[6-[1.1.3.3-tetrametilo butil)amino]-s-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]hexametilenol[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]; 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.

Los estabilizadores UV adecuados están disponibles comercialmente bajo la serie de marcas comerciales TINUVIN que incluyen, por ejemplo, TINUVIN 123, 234, 326, 328, 622 y 770, y CHIMASSORB 119, 944 y 202, todos ellos disponibles en Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, Nueva York), mezclas de estabilizadores a la luz disponibles bajo la serie de marcas comerciales TINUVIN, que incluyen, por ejemplo, TINUVIN 111, 123 S, 492, 494, 783, 791, y C 353, bajo la serie de marcas comerciales IRGASTAB que incluyen, por ejemplo, IRGASTAB FS 210, FS 410, FS 811 y FS 812, FIBERSTAB L 112 y UVITEX OB 2,5-tiofendiilbis(5-tert-butil-1,3-benzoxazol) todos ellos de Ciba Specialty Chemicals.

La poliamida y las composiciones formuladas con la misma son útiles en una variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, recubrimientos (por ejemplo, recubrimientos continuos y discontinuos), adhesivos, selladores (por ejemplo, termoselladores), películas y laminados (por ejemplo, para laminación textil) y se pueden formar en varios artículos entre los que se incluyen, por ejemplo, fibras, filamentos, telas tejidas y no tejidas, películas, compuestos y combinaciones de los mismos. Las películas que incluyen la poliamida son útiles en procesos tales como laminación e impresión.

La poliamida se puede aplicar en sus diversos formatos a una variedad de sustratos que incluyen, por ejemplo, telas tejidas y no tejidas, fibras, filamentos, filtros, textiles, estructuras alveolares, componentes de calzado y películas (por ejemplo, polímeros y celulosa). La poliamida es muy adecuada para su uso como recubrimiento sobre etiquetas tejidas y no tejidas usadas en las industrias textil y de la confección, y como adhesivo para unir sustratos entre sí incluyendo, por ejemplo, los pliegues (por ejemplo, pliegues terminales) de un filtro incluyendo, por ejemplo, filtros de aire, filtros de agua, filtros de aceite, filtros de combustible y filtros usados en motores incluyendo, por ejemplo, motores de vehículos (por ejemplo, automóviles, camiones, tractores, equipamiento ganadero y equipamiento agrícola) y filtros industriales que incluyen filtros industriales expuestos a diversos productos químicos.

A continuación se describirá la invención adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos. Todas las partes, ratios, porcentajes y cantidades establecidas en los Ejemplos son en peso a no ser que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Procedimientos de prueba

- 5 Los procedimientos de prueba usados en los ejemplos incluyen los siguientes.

Método de Determinación de la Viscosidad

- 10 La viscosidad de una muestra se determina usando un Viscosímetro Brookfield Modelo DVII+ (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, Massachusetts) según el siguiente procedimiento. Se fija un husillo número 27 al viscosímetro y se sitúa en una muestra de 10,5 g que se mantiene calentada a 400°F (205°C). El husillo se hace girar a 20 rotaciones por minuto (rpm) durante 20 minutos. Después de 20 minutos se toma una lectura y se registra en centipoise.

15 Método de Determinación del Punto de Reblandecimiento Anillo y Bola

- El punto de reblandecimiento anillo y bola se determina según el Método de Prueba ASTM *Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naveal Stores by Ring and Ball Apparatus* ASTM E 28-99 (10 de diciembre de 1999) en el cual en lugar de glicerina se usa aceite kaidol (es decir, aceite mineral blanco).

20 Método de Determinación del Índice de Acidez

- El índice de acidez se determina colocando una muestra de 2 g de poliamida en un matraz Erlenmeyer de vidrio de 250 mL, y a continuación añadiendo al matraz 100 ml de alcohol isopropílico/tolueno 50:50 y una barra agitadora. La muestra se somete a reflujo con un condensador refrigerado con agua sobre una placa calefactora con agitación hasta que la muestra se ha disuelto completamente. Si la muestra no se ha disuelto después de 30 minutos de reflujo se usa como esté. A continuación, la disolución se deja enfriar a temperatura ambiente. Se añade 1 ml de indicador de fenoltaleína a la disolución. A continuación, el matraz se agita mientras se valora hasta un punto final rosa usando hidróxido potásico alcohólico 0,1 N estandarizado. El punto final debería persistir durante cinco minutos. El volumen de hidróxido potásico requerido para alcanzar el punto final se registra en mililitros.

- En un matraz Erlenmeyer de vidrio se coloca una muestra virgen de 100 ml de alcohol isopropílico/tolueno 50:50, se añade a la disolución 1 ml de indicador de fenoltaleína, y a continuación la mezcla se valora usando potasio alcohólico 0,1 N estandarizado hasta un punto final rosa. El volumen de hidróxido potásico requerido para alcanzar el punto final se registra en mililitros.

A continuación, se calcula el índice de acidez según la siguiente ecuación:

$$40 \quad \text{Índice de Acidez} = (A \times N \times 56,1) / w$$

en la que A = mililitros de hidróxido potásico valorado (muestra - muestra virgen), N = normalidad de la disolución de hidróxido potásico alcohólico y w = gramos de muestra.

45 Método de Determinación del Índice Amínico

- El índice amínico se determina colocando una muestra de 2 g de poliamida en un matraz Erlenmeyer de vidrio de 250 mL. Al matraz se le añaden 100 ml de una disolución de alcohol isopropílico/agua destilada 50:50. La muestra se somete a reflujo con un condensador refrigerado por agua sobre una placa calefactora con agitación hasta que la muestra se ha disuelto completamente. A continuación, la disolución se deja enfriar ligeramente aunque se mantiene tibia durante la valoración. A la disolución se le añaden 5 ml de indicador verde de bromocresol. A continuación, el matraz se sacude o agita mientras se valora hasta un punto final amarillo usando ácido clorhídrico 0,100 N estandarizado.

- 55 A continuación se calcula el índice amínico según la siguiente ecuación:

$$\text{Índice Amínico} = (A \times N \times 56,1) / w$$

- 60 en la que A = mililitros de ácido clorhídrico valorado, N = normalidad de la disolución de ácido clorhídrico y w = gramos de muestra.

Método de Determinación de la Dureza Shore A

- 65 La dureza Shore A se determina midiendo la dureza de una muestra de 1,40 pulgadas x 1,25 pulgadas x 0,15 pulgadas mediante el uso de un durómetro Shore A Modelo n.º 306L Tipo A conforme a ASTM 2240-75 (Pacific Transducer Corp., Los Ángeles, California).

ES 2 293 024 T3

Estabilidad UV

La estabilidad de la poliamida en presencia de luz ultravioleta se determina según el Método de Prueba 12,8 de la Oficina de Estandarización General de Canadá. Se coloca una película de muestra en una Cámara de Niebla Canadiense y la misma se expone a luz ultravioleta generada por una lámpara Sylvania R-S1 de 100 vatios de salida #H44GS-100 durante un periodo de siete días a 140°F.

Se retira la muestra de la cámara y se observa el color de la misma. Si no se ha producido un amarilleamiento o empardecimiento visible, se considera que la muestra es estable a la UV.

Estabilidad Hidrolítica

Una película de la muestra se sumerge en un baño de agua a 140°F y se deja en el baño de agua durante siete días. Después de siete días, la muestra se retira y se observa para determinar si se ha producido alguna degradación, por ejemplo, una solvatación. Si la muestra está intacta, se considera que la misma es hidrolíticamente estable. Si la muestra se ha degradado, por ejemplo, se ha disuelto por lo menos parcialmente, la muestra no es hidrolíticamente estable.

Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica se determina según la ASTM-D-4499-95 (Reaprobada 2000) titulada “*Heat Stability of Hot-Melt Adhesives*”. Se mide la viscosidad inicial de una parte de la muestra y se registra junto con el color de la muestra. A continuación, la muestra se coloca en un *thermosel* y el *thermosel* se coloca en un horno que ha sido calentado previamente a 400°F. Se mide la viscosidad de la muestra a intervalos de cuatro horas durante un periodo de 24 horas y se registra. Se observa también la muestra en relación con el color y con signos de degradación que incluyen la presencia de chamuscado o gelificación. Las observaciones se registran.

Una muestra que esté exenta de o que tenga una degradación, un amarilleamiento y un empardecimiento insignificantes después de 24 horas, y que no exhiba un cambio de la viscosidad mayor que el 75% con respecto a su valor de viscosidad inicial, se reporta como térmicamente estable.

Resistencia Química

Se mide la dureza Shore A de una muestra de 1,40 pulgadas x 1,25 pulgadas x 0,15 pulgadas según el método antes descrito y la misma se registra.

A continuación el peso de la muestra se mide. Se coloca la muestra en un tarro de cristal. Al tarro se le añaden entre 30 g y 35 g del fluido de prueba. A continuación, la muestra sumergida se expone a calor durante un periodo de 7 días. A continuación, las muestras se enfrían a temperatura ambiente, se mantienen a temperatura ambiente durante 24 horas, se retiran del fluido de prueba y se limpian secándolas usando una toalla de papel absorbente suave. A continuación, las muestras secadas se pesan y se mide la dureza Shore A.

A una muestra se le asigna una calificación aprobatoria si no se produce una variación mayor del 25% en el peso y la dureza medidos desde los valores originales obtenidos sobre la muestra hasta los valores obtenidos en la muestra después de su exposición a los productos químicos y las condiciones especificados.

A una muestra se le asigna una calificación reprobatoria si se produce una variación mayor del 25% en el peso o la dureza medidos desde los valores originales obtenidos en la muestra hasta los valores obtenidos en la muestra después de su exposición a los productos químicos y las condiciones especificados.

Método de la Prueba de Extracción

Se prepara una composición de muestra en forma de una película de 4 pulgadas x 6 pulgadas. Se usan siete muestras peliculares en cada prueba para un área total de 168 pulgadas². Las muestras se someten a prueba según la Prueba de Extracción con Agua y Heptano (20 de febrero de 2002) 21 CFR 175.300 FDA (*Food and Drug Administration*) con las siguientes excepciones: la muestra de ensayo es una película de la composición por contraposición a un artículo sobre el cual se ha aplicado un recubrimiento de la composición, como recipiente de extracción se usa un vaso de precipitados de vidrio de dos litros, y los residuos de extracción se calculan en partes por millón (ppm) basándose en 2.000 g (es decir, el peso total del medio de extracción en el recipiente de extracción).

Las siete muestras peliculares se sumergen en dos litros de medio de extracción. Cuando el medio de extracción es agua, el agua se mantiene a 212°F y las muestras permanecen en el agua durante 30 minutos. Cuando el medio de extracción es heptano, el heptano se mantiene a 120°F y las muestras permanecen en el heptano durante 30 minutos.

A continuación, las muestras se retiran del recipiente, el medio de extracción se concentra a aproximadamente 100 mL, se transfiere a un platillo de balanza, se seca completamente, y se pesa el residuo.

ES 2 293 024 T3

La cantidad de residuo extraído de las siete muestras peliculares se registra en mg. A continuación, se calcula el residuo extraído por pulgada al cuadrado de muestra y se reporta en mg/pulgada².

Un espécimen recibe una calificación aprobatoria para un recubrimiento destinado a un uso repetido si el residuo de la extracción es menor que 18 mg/pulgada².

Si el residuo de la extracción supera los 18 mg/pulgada², se realiza una extracción con cloroformo en la cual al residuo se le añaden 50 ml de cloroformo (a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 72°F) y a continuación la mezcla cloroformo/residuo se filtra. Esta etapa de extracción con cloroformo se repite una vez más. El extracto de cloroformo se recoge en un platillo pesado previamente, se evapora, y se pesa. Se registra en mg la cantidad de residuo resultante de la extracción con cloroformo, y se calcula y reporta en mg/pulgada² la cantidad de residuo de la extracción.

La muestra supera los criterios bajo la 21 CFR 175.300 FDA para un uso repetido si el residuo de la extracción con cloroformo es menor que 18 mg/pulgada².

Ejemplo 1

El polímero de poliamida se preparó combinando 19,99 g de ácido dímero PRIPOL 1009 (Uniqema Corp., New Castle, Delaware), 22,26 g de ácido sebácico, 3,2 g de ácido esteárico, 30,38 g de épsilon caprolactama, 23,3 g de hexametildiamina al 70% y 0,04 g de ácido hipofosfórico al 50% en un reactor de cuatro cuellos. El reactor se mantuvo a una temperatura de entre 120°F y 140°F con su válvula cerrada para hacer reaccionar el ácido y la amina. Después de 5 minutos, el recipiente se situó bajo gas nitrógeno y la mezcla se calentó a entre 265°F y 285°F hasta que el primer lote de agua comenzó a salir fuera del recipiente. A continuación, la temperatura se incrementó lentamente hasta una temperatura de entre 500°F y 520°F. Después de haber eliminado la mayor parte del agua de la composición, la reacción se mantuvo a entre 500°F y 520°F durante entre 1 y 2 horas bajo un vacío. El vacío se eliminó introduciendo gas nitrógeno en el reactor 0,73 g de antioxidante IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals Corp, Tarrytown, Nueva York), y 0,10 g de estabilizador de luz ultravioleta UVITEX OB (Ciba Specialty Chemicals) fueron añadidos al reactor y se mezclaron a entre 475°F y 500°F durante 30 minutos. Se aplicó vacío en el reactor durante unos 30 minutos adicionales a entre 450°F y 475°F. A continuación, el producto se mantuvo bajo nitrógeno mientras se vertía en un contenedor adecuado.

La composición tenía un punto de reblandecimiento anillo y bola de 290°F, una viscosidad de 5.300 cps (5300 mPas-segundo) a 400°F, un índice de acidez de 10,7 y un índice amínico de 0,1.

A continuación, la composición resultante se probó en relación con la estabilidad UV, la estabilidad térmica y la estabilidad higroscópica. La composición exhibía una variación de la viscosidad menor que el 10% después de 24 horas a 400°F. No se observó ninguna decoloración o degradación visibles. La composición no se disolvió cuando se ensayó según la prueba de estabilidad hidrolítica. La composición exhibía estabilidad UV, estabilidad térmica y estabilidad hidrolítica.

La poliamida del Ejemplo 1 se ensayó según el método de la prueba de resistencia química. Las muestras se pesaron y se midió la dureza Shore A antes y después de exponer las muestras a los fluidos de prueba y las condiciones expuestos en la Tabla 1. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 293 024 T3

TABLA 1

Muestra	Temperatura	Fluido de prueba	Peso (g)	Peso (g)	Shore A	Shore A	% de variación de peso	% de variación de la dureza Shore A
1	250°F	Aceite diésel ¹	3.6	3.6	100	100	0 Calificación aprobatoria	0 Calificación aprobatoria
2	250°F	Aceite ²	4.2	4.2	97	100	0 Calificación aprobatoria	3 Calificación aprobatoria
3	180°F	Etilenglicol/agua ³ 50/50	4.3	4.6	98	98	6.9 Calificación aprobatoria	0 Calificación aprobatoria
4	180°F	Propilenglicol / agua ⁴ 50/50	3.8	4.6	97	95	21.0 Calificación aprobatoria	2 Calificación aprobatoria
5	140°F	Combustible diésel ⁵	3.5	3.5	99	99	0 Calificación aprobatoria	0 Calificación aprobatoria
6	77°F	Gasolina sin plomo y por lo menos un 10 % de etanol	4.1	4.8	98	85	17 Calificación aprobatoria	13.2 Calificación aprobatoria
7	140°F	Gasolina sin plomo y por lo menos un 10 % de etanol	3.8	5.1	98	85	34.2 Calificación reprobatoria	13.2 Calificación aprobatoria

1 = Aceite diésel Premium Blue

2 = Aceite Hy-Tran plus MS1207

3 = Mezcla 50/50 en peso de polietilenglicol y agua.

4 = Una mezcla 50/50 en peso de polipropilenglicol y agua.

5 = Combustible diésel de invierno.

ES 2 293 024 T3

Con parte de la composición del Ejemplo 1 se formó una película y la misma se sometió a prueba según el Método de la Prueba de Extracción. Los resultados se reportan en la Tabla 2.

TABLA 2

Medio de Extracción	Extractos (mg)	Extractos (mg/pulgada ²)	Calificación aprobatoria o reprobatoria 21 CFR 175.300 para un uso repetido
Agua	514	3.1	aprobatoria
Cloroformo	257	1.5	aprobatoria
Heptano	21.6	0.026	aprobatoria

REIVINDICACIONES

1. Poliamida que comprende el producto de la reacción de

un ácido dímero;

caprolactama;

hexametilendiamina;

ácido sebácico; y

opcionalmente, un agente terminador de cadena,

exhibiendo dicha poliamida una viscosidad no mayor que 20 Pa·s (20.000 centipoise) a 205°C.

2. Poliamida según la reivindicación 1, en la que dicha poliamida exhibe una viscosidad no mayor que 10 Pa·s (10.000 centipoise) a 205°C.

3. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho ácido dímero comprende por lo menos un 98% en peso del dímero.

4. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que dicho ácido dímero comprende ácidos grasos dimerizados que tienen entre 18 y 44 átomos de carbono.

5. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 4, en la que dicho ácido dímero comprende una cantidad no mayor que el 0,1% en peso de un monómero de ácido graso.

6. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 ó 5, en la que dicho ácido dímero comprende una cantidad no mayor que el 0,1% en peso de trímero de ácido graso.

7. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 ó 6, en la que dicha caprolactama comprende épsilon caprolactama.

8. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 ó 7, que comprende el producto de la reacción de

entre 5 partes en peso y 40 partes en peso de dicho ácido dímero,

entre 10 partes en peso y 60 partes en peso de dicha caprolactama,

entre 5 partes en peso y 35 partes en peso de dicha hexametilendiamina, dicho ácido sebácico, y

opcionalmente dicho agente terminador de cadena.

9. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 u 8, en la que dicho producto de la reacción comprende dicho agente terminador de cadena, seleccionándose dicho agente terminador de cadena de entre el grupo que consiste en ácido esteárico, ácido hexadecanoico y combinaciones de los mismos.

10. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 ó 9, en la que dicha poliamida está exenta de un color visible.

11. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 ó 10, que tiene un índice de acidez o un índice amínico de entre 2 y 40.

12. Poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 u 11, que presenta un punto de reblandecimiento anillo y bola de entre 129°C (265°F) y 154°C (310°F).

13. Composición de fusión en caliente que comprende el polímero de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 12 y un agente estabilizador de luz ultravioleta.

14. Composición de fusión en caliente según la reivindicación 13, en la que dicho agente estabilizador de luz violeta comprende 2,5-tiofendiilbis(5-tert-butil-1,3-benzoxazol).

15. Artículo que comprende:

un sustrato; y

ES 2 293 024 T3

una composición adhesiva de fusión en caliente dispuesta en dicho sustrato, comprendiendo dicha composición el polímero de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 ó 13.

16. Artículo según la reivindicación 15, en el que dicho sustrato comprende una primera superficie y una segunda superficie, estando unida dicha primera superficie a dicha segunda superficie a través de dicha composición adhesiva de fusión en caliente.

17. Artículo según las reivindicaciones 15 ó 16, en el que dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en una etiqueta, un filtro, un filtro plisado, una tela no tejida, o una tela tejida.

18. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 15, 16 ó 17 que además comprende tinta.

19. Fibra, película, tela tejida o tela no tejida que comprende la poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 12.