



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 120-Sp.

409929

Int. Cl. <sup>2</sup> C08G

# Memoria Descriptiva

sobre:

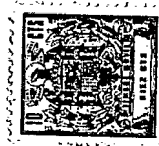
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES  
POLIAMIDICAS ANTIESTATICAS

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

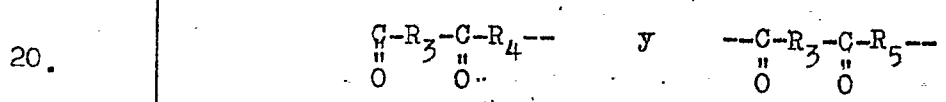
La presente invención se refiere a un  
procedimiento para la obtención de masas de poliami-  
da, de poliamidas alifáticas, lineales, de alto peso  
molecular, con resistencia superficial reducida, median-  
te condensación en fusión de sales de diaminas alifá-



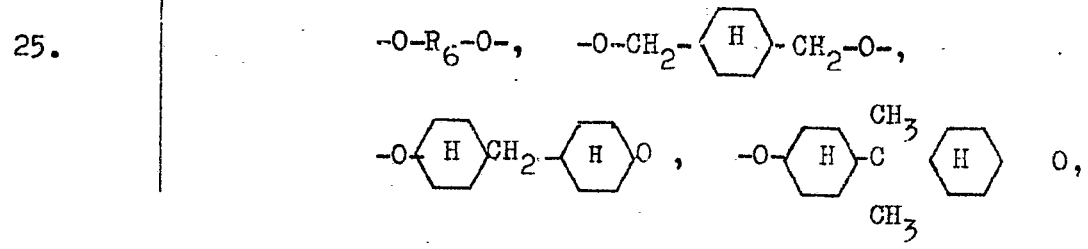
...ticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o de lactamas, que contienen poliésteramidas en distribución homogéneas, obtenidas por condensación de ácidos dicarboxílicos o de sus derivados, dioles y diaminas alifáticas disecundarias.

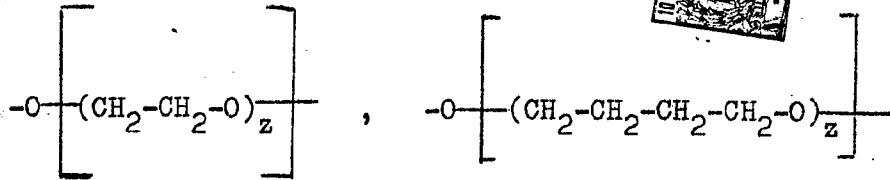
5. La posibilidad de empleo industrial de las estructuras conformadas, especialmente de los hilos de poliamidas, está considerablemente limitada por la muy molesta carga eléctrica de estos polímeros que tienen valores de resistencia superficial eléctrica superiores a  $1 \cdot 10^{12}$  ohmios. Ya es conocido que los aditivos de óxido polietilénico o de N-alquilpoliamidas reducen la resistencia superficial de las poliamidas a valores inferiores a  $1 \cdot 10^{12}$  ohmios (vease por ejemplo la publicación de la solicitud de patente alemana 1.794.167).

10. El objeto de la presente invención es la producción de una masa de poliamida antiestática compuesta de una poliamida alifática y un 1 a 30 % en peso, referido a la masa de polímero, de una poliésteramida de unidades estructurales repetidas de fórmula general

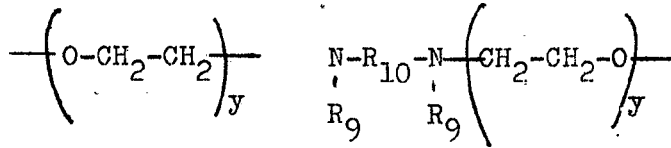
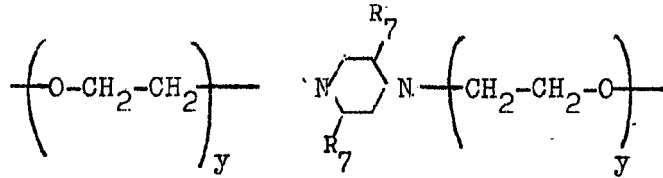


en repartición estadística, donde  $R_3$  significa un enlace sencillo, un resto alquileno de cadena recta o ramificado, un resto cicloalquilénico o un resto arileno,  $R_4$  significa los restos

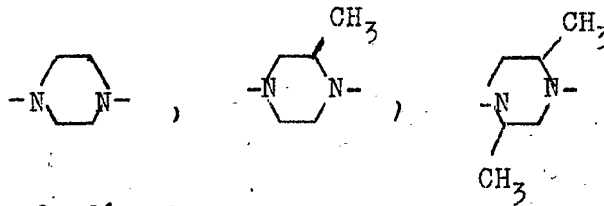




o los restos de fórmulas generales



5. donde  $R_6$  significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada, o un resto 1,4-ciclohexileno,  $R_7$  significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_9$  significa un resto alquilo de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_{10}$  significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada, con 2 a 20 átomos de carbono, cuya cadena también puede contener átomos de nitrógeno terciarios, z representa un número entero de 2 a 30 e y representa un número entero de 1 a 30,  $R_5$  significa un resto de fórmula
- 10.



o un resto de fórmula general

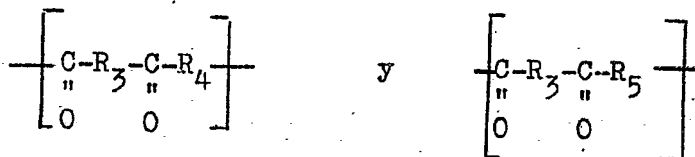


en la que  $R_9$  y  $R_{10}$  tienen los significados arriba indicados y donde las poliésteramidas tienen viscosidades relativas



en solución } rel en la zona entre 1,0 y 4,0 (medida en solu-  
ciones de 1 g de sustancia en 100 cc de m-cresol a 25°C).

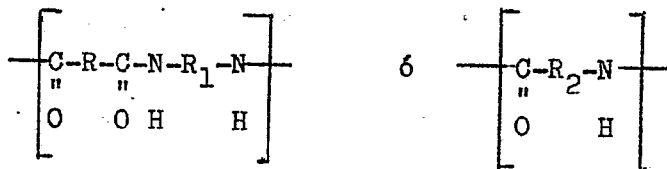
5. Las masas de poliamida antiestáticas según la presente invención, se obtienen agregando a las fusiones de poliamidas lineales, alifáticas, un 1 a 30 % en peso, referido a la masa de poliamida, de poliésteramidas con unidades estructurales repetidas de fórmula general



10. en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen el significado arriba mencionado y muestran viscosidades en solución de 1,0 a 4,0.

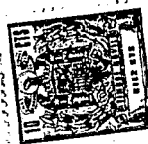
15. La adición a las poliamidas se efectúa convenientemente introduciendo la poliésteramida fundida a través de una extrusora, equipada con un dispositivo dosificador, en una fusión de poliamida normal, en la concentración deseada y antes del estructurado. Tales fusiones se pueden elaborar entonces sin dificultad alguna a estructuras moldeadas, tales como, por ejemplo, hilos o láminas.

20. Como poliamidas alifáticas, que conducen a las masas de poliamida antiestáticas, son adecuadas las poliamidas o bien copoliamidas lineales, compuestas de unidades estructurales recurrentes de fórmula general

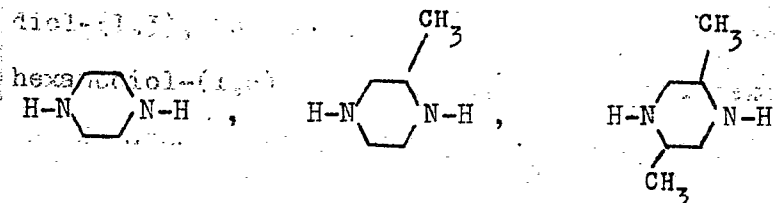


en las que R significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 20 átomos de carbono, R<sub>1</sub> significa un resto



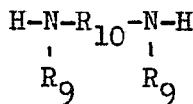


en la que  $R_4$  tiene el significado arriba indicado, junto con una diamina disecundaria de fórmula



ó de fórmula general

5.



donde  $R_9$  y  $R_{10}$  tienen los significados indicados, en fusión, a temperaturas de 50 a 300°C en una atmósfera de gas inerte a presiones entre 20 atmósferas y 0,001 Torr.

10.

Sin embargo, también está dada la posibilidad de condensar previamente el diol y el ácido dicarboxílico o bien su derivado, o bien diamina y ácido dicarboxílico, o bien su derivado, en cada caso, según procedimientos conocidos y agregar a continuación la diamina o bien el diol y policondensar hasta lograr la viscosidad deseada.

15.

A la mezcla de condensación se le pueden agregar antes o durante la condensación los catalizadores de esterificación conocidos, tales como, por ejemplo, acetato de zinc, trióxido de antimonio, dióxido de germanio y estabilizadores e inhibidores de la oxidación, tales como por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, para reducir así los tiempos de condensación y evitar una disociación térmica y oxidativa de la fusión.

20.

Como ejemplos de los dioles que se pueden

- emplear para obtención de las poliésteramidas sean mencionados etilenglicol, di-, tri-, tetra- y octaetilenglicol, propanodiol-(1,3), butanodiol-(1,4), 2,2-dimetil-propanodiol-(1,3) hexanodiol-(1,6), 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexanodiol-(1,6),
5. octadecanodiol-(1,12), ciclohexanodiol-(1,4), 1,4-bis-hidroxi-metil-ciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-metano, 2,2 bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-propano, los poliésterdioles, tales como por ejemplo, politetrahidrofuranos, los polietilenglicoles, las diaminas disecundarias N,N'-etoxiladas, tales como,
10. por ejemplo N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-piperazina. Los dioles anteriormente mencionados se pueden sustituir, en parte, por compuestos trifuncionales, tal como, por ejemplo, 1,2,3-trimetilol-propano; para que por la ligera ramificación o reticulación de la poliésteramida que se presenta durante la policondensación ésta se vuelva menos soluble y por lo tanto mas difícil de extraer por lavado.
- 15.

Como diaminas se pueden emplear para la obtención de las poliésteramidas, por ejemplo, los compuestos siguientes: N,N'-dimetil-etilendiamina, N,N'-dietiletilendiamina, N,N'-diethyl-hexametilendiamina-(1,6), bis-(2-metilaminoetil)-metilamina, piperazina, 2-metil-piperazina y 2,5-dimetilpiperazina.

20.

Como ácidos dicarboxílicos y sus derivados, que son adecuados para la obtención de poliésteramidas sean mencionados por ejemplo: ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico-(1,10), ácido ciclo-hexanodicarboxílico-(1,4), ácido isoftálico y ácido tereftálico o bien sus ésteres de alquilo inferior, tales como el éster dimetílico o dietílico.

25.

La policondensación para la obtención de

30.



- la poliésteramida se efectúa preferentemente calentando la mezcla de los componente durante 30 minutos hasta 20 horas en presencia de un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, hidrógeno o helio, bajo agitación, a 50 a 300°C, bajo presión normal o bajo sobrepresión. Preferentemente los componentes se emplean de manera que, por una parte, existan grupos OH y grupos amino y, por otra parte, grupos carboxilo en una proporción equivalente. Después de la condensación bajo sobrepresión o presión normal se puede reducir la presión por lo general a menos de 15 Torr, preferentemente a menos de 1 Torr.

5. Bajo estas condiciones se policondensa durante 15 minutos a 10 horas hasta haber alcanzado la viscosidad de fusión deseada. La etapa de condensación bajo vacío no es sin embargo imprescindible y sirve en algunos casos para desgasificar la fusión.

10. En el sentido de la invención se pueden preparar antiestáticamente todas las poliamidas y copoliamidas alifáticas hilables a partir de fusión mediante la mezcla con poliésteramidas. Es de gran ventaja que las estructuras moldeadas, tales como por ejemplo las fibras, no varien esencialmente su resistencia superficial, tampoco después de repetidos lavados con detergentes alcalinos usuales en el mercado.

15. Las viscosidades relativas en solución  $\eta_{rel}$  indicadas en las instrucciones de obtención y ejemplos dados a continuación se midieron a 25°C en soluciones de 1 g de sustancia en 100 cc de m-cresol.

#### Obtención de las poliésteramidas

20. a) En un matraz de tres cuellos de 250 cc de capacidad, dotado de tubo de alimentación de gas y puente de destilación, se calienta una mezcla de 73 partes en peso

de oxalato de dietilo 48,5 partes en peso de hexahidrato de piperazina, 92,5 partes en peso de octaetilenglicol y 4,5 partes en peso de una solución al 5% en peso de dióxido de germanio en glicol, conduciendo por encima una corriente de nitrógeno, libre de oxígeno, en un baño de aceite durante 15 minutos a 90°C y durante 15 minutos a 120°C. Después de este periodo de tiempo comienza a separarse fuertemente por destilación etanol y agua. La condensación se continua durante 30 minutos a 130°C, 220 minutos a 160°C y 180 minutos a 180°C bajo presión normal, obteniéndose así 83 cc de destilado. Se obtiene un policondensado como jarabe muy viscoso a 200°C, sólido a temperatura ambiente, lechosamente turbio.  $\eta_{rel}$ : 1,84.

b) En el aparato descrito bajo a) se calentaron, bajo un gas protector, 73 partes en peso de oxalato de dietilo, 71,5 partes en peso de octadecanodiol-(1,12) y 0,22 partes en peso de acetato de zinc en un baño metálico durante 15 horas a 90°C y durante 15 minutos a 120°C. La disociación de etanol que entonces se inicia se termina después de 15 minutos a 160°C y 120 minutos a 180°C. El contenido del matraz se enfria a temperatura ambiente y se agrega una mezcla de 36,3 partes en peso de bis-(2-metilaminoetil)-metilamina y 1,8 partes en peso de un ácido subfosfórico acuoso al 50 % en peso y a continuación se vuelve a calentar a 90°C. Se obtiene una fusión homogénea de color rojo que se condensa durante 90 minutos a 90°C, durante 30 minutos a 120°C y durante dos horas a 160°C. Bajo fuerte desarrollo de etanol se vuelve la fusión más clara y hacia el final de la reacción tiene una tonalidad en bruto solamente ligeramente amarillenta. Solidifica al enfriar a temperatura ambiente a una pasta blanda.  $\eta_{rel}$  : 1,30.

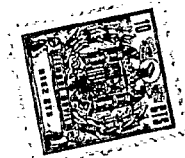
c) 97,1 partes en peso de tereftalato de di-



- metilo, 92,5 partes en peso de octaetilenglicol y 0,29 partes en peso de acetato de zinc se calientan según a) bajo nitrógeno a 90°C y durante 15 minutos a 90°C durante 15 minutos a 120°C, durante 15 minutos a 160°C, durante 15 minutos a 180°C y durante 120 minutos a 200°C bajo dosificación de metanol.
5. Se enfría a temperatura ambiente y se agrega una mezcla de 48,5 partes en peso de hexahidrato de piperazina y 1,9 partes en peso de un ácido subfosfórico al 50 % y la temperatura se aumenta a 90°C. La condensación se continua bajo disociación de agua y de metanol durante 15 minutos a 90°C, 15 minutos a 120°C, 15 minutos a 160°C, 15 minutos a 180°C y 165 minutos a 200°C hasta que se haya obtenido una fusión lechosamente turbia altamente viscosa.  $\eta_{rel}$ : 1,28
10. d) Se calientan 87 partes en peso de adipato de dimetilo, 48,5 partes en peso de tetraetilenglicol y 0,27 partes en peso de acetato de zinc, como se ha indicado en el ejemplo a) durante 40 minutos a 160°C y durante 90 minutos a 180°C bajo nitrógeno y buena agitación. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 28,5 partes en peso de 2,5-dimetilpiperazina esmeradísicamente destilada y el contenido del matraz se calienta durante 15 minutos a 90°C, 15 minutos a 120°C, 15 minutos a 130°C, 75 minutos a 160°C, 60 minutos a 180°C y 70 minutos a 200°C bajo presión normal. Después de aplicar vacío se termina de condensar durante 30 minutos a 220°C/15 Torr y 180 minutos a 220°C y 0,1 Torr. Se obtiene una fusión altamente viscosa, ligeramente coloreada, algo turbia
15.  $\eta_{rel}$ : 1,98
20. e) Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo a) se introducen 87,1 partes en peso de adipato de dimetilo, 11,8 partes en peso de hexanodiol-(1,6) y 13,4 partes en
- 25.
- 30.



- peso de 1,2,3-trimetilol-propano bajo adición de 0,19 partes en peso de acetato de zinc en un baño calentado a 110°C y se mantiene durante 45 minutos a 110°C, durante 15 minutos a 120°C durante 75 minutos a 160°C, durante 45 minutos a 180°C y durante 135 minutos a 200°C hasta que por destilación se haya separado la cantidad teórica de metanol. Se retira el baño, el contenido del matraz se deja enfriar a temperatura ambiente y se agregan 21,5 partes en peso de piperazina anhidra y 1,75 partes en peso de un ácido subfosfórico acuoso al 50 % en peso.
5. A continuación se vuelve a aumentar la temperatura y se mantiene durante 15 minutos a 90°C, durante 15 minutos a 110°C, durante 15 minutos a 120°C, durante 30 minutos a 160°C, durante 20 minutos a 180°C, durante 40 minutos a 200°C y durante 330 minutos a 220°C. Se obtiene una fusión lechosamente turbia, líquida bajo calor, que solidifica al enfriar.  $\eta$  rel : 2,11
10. f) 73 partes en peso de oxalato de dietilo 71,5 partes en peso de octadecanodiol-(1,12), 0,22 partes en peso de acetato de zinc y 1,7 partes en peso de un ácido subfosfórico al 50 % en peso se condensan bajo nitrógeno según a)
15. durante 15 minutos a 100°C, 15 minutos a 120°C, 30 minutos a 160°C y 15 minutos a 180°C, hasta que por destilación se haya separado la cantidad teórica de metanol. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 31,4 partes en peso de una solución al 70 % en peso en agua de N,N'-dimetiletildiamina y se sigue condensando durante 15 minutos a 90°C, 45 minutos a 110°C, 60 minutos a 120°C, 15 minutos a 130°C 75 minutos a 140°C, 180 minutos a 160°C y 150 minutos a 180°C. Se obtiene un policondensado viscoso, ligeramente coloreado.  $\eta$  rel: 1,59
20. g) Según a) se condensa 97,1 partes en peso de isoftalato de dimetilo, 40 partes en peso de trimetil-hexam
- 25.
- 30.



5. diol-(1,6) (mezcla de isómeros de aproximadamente en cada caso 50 moles % de los isómeros 2,2,4 y 2,4,4) y 0,21 partes en peso de acetato de zinc bajo nitrógeno durante 30 minutos a 160°C, 30 minutos a 180°C, 60 minutos a 200°C y 220 minutos a 250°C. Se enfría a temperatura ambiente y se agregan 43 partes en peso de N,N'-dietilhexametildiamina-(1,6) junto con 0,9 partes en peso de ácido fosfórico y después se vuelve a calentar a 120°C. La condensación se continua durante 30 minutos a 120°C, 30 minutos a 160°C, 30 minutos a 180°C y 260 minutos a 200°C. Se obtiene un policondensado incoloro, altamente viscoso a temperatura ambiente  $\eta_{rel}: 1,66$
- 10.

Ejemplo 1

15. 7 partes en peso de la poliésteramida obtenida en b) se introducen junto con 63 partes en peso de una poliamida 6 con un valor  $\eta_{rel}$  de 2,64 en el aparato descrito bajo a) a 250°C y se mantiene a 250°C hasta que se haya formado una fusión homogénea. Se hilan filamentos ( $\eta_{rel}: 2,55$ ) cuya resistencia eléctrica superficial después de estirar y retirar el preparado de hilado y ulterior acondicionamiento
20. en clima normalizado (23°C, humedad relativa del aire 50 %) se mide con los ohmímetros usuales en la industria. Los hilos así obtenidos se lavan entonces con 5 g/l de un detergente alcalino a 60°C en la lavadora y a continuación se vuelven a acondicionar durante 48 horas en el clima normalizado. El ciclo de lavado-medición indicado se repite en total 10 veces. Los valores de la resistencia eléctrica superficial obtenidos se han resumido en la tabla I dada a continuación.
- 25.

Ejemplo 2

30. En una extrusionadora de dos árboles, se agrega a una fusión de poliamida 66 ( $\eta_{rel}=2,45$ ), a través de



5. un tornillo sinfin dosificador, un 10 % en peso, referido a la poliamida 66, de la poliesteramida obtenida según el ejemplo C y despues de mezclar bien se hila a una seda de 100 den. Después de estirar se liberó como se ha indicado en el ejemplo 1 del preparado de hilado, se acondicionó en el clima normalizado y el ciclo de lavado-medición allí descrito se repitió en total 10 veces. Los valores de la resistencia eléctrica superficial se han resumido en la tabla I.

10. En la tabla se mencionan además los valores de resistencia superficial eléctrica para hilos de Nylon-6 ó bien Nylon 66 con los aditivos de poliesteramidas de efecto antiestático obtenidos según a) a g).

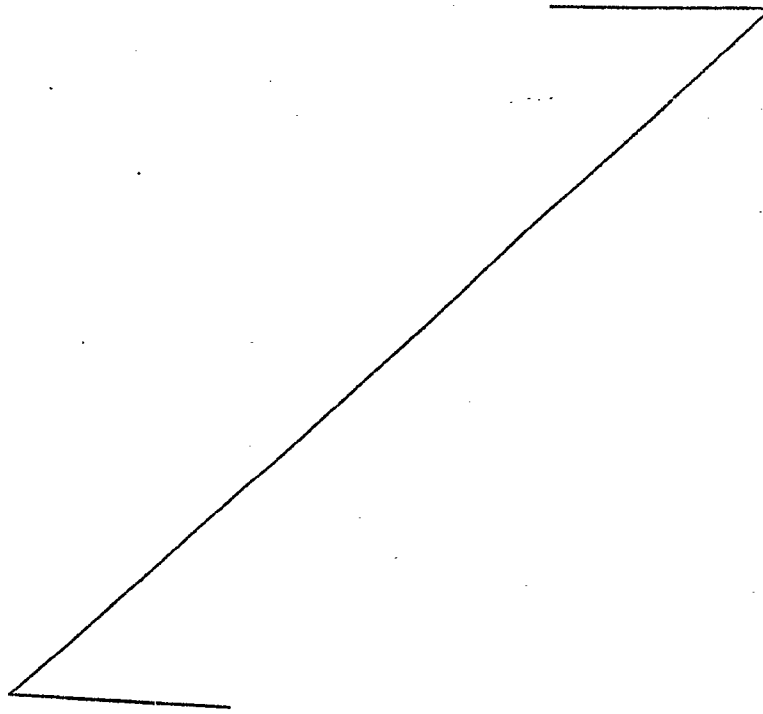




TABLA I

Poliamidas con adición de

Poliamida	Sustancia antiestática		Resistencia después de 1 lavado	Resistencia superficial eléctrica [Ω]		
	% en peso	clase		después de 3 lavados	después de 5 lavados	después de 10 lavados
Nylon 6	0	-	7.10 12	1.10 13	1.10 13	9.10 12
Nylon 6	10	B)	4.10 10	8.10 10	7.10 10	8.10 10
Nylon 6	6	E)	7.10 10	6.10 10	1.10 11	9.10 10
Nylon 6	8	D)	5.10 10	8.10 10	8.10 10	7.10 10
Nylon 66	0	-	9.10 12	1.10 13	1.10 13	1.10 13
Nylon 66	10	G)	4.10 10	7.10 10	6.10 10	8.10 10
Nylon 66	5	F)	8.10 10	7.10 10	7.10 10	7.10 10
Nylon 66	15	G)	8.10 10	6.10 10	8.10 10	8.10 10
Nylon 66	8	A)	7.10 10	7.10 10	8.10 10	7.10 10



- N O T A -

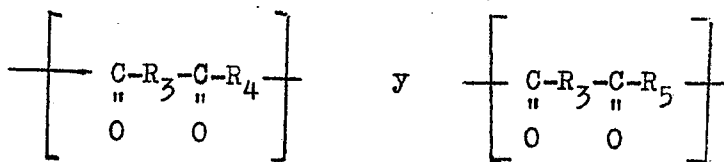
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania bajo el número y la fecha siguiente: P 21 64 308.3

10. de 23 de Diciembre de 1.971, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES POLIAMIDICAS ANTIESTATICAS, caracterizandose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones poliamidicas antiestáticas, caracterizado porque comprende añadir a una fusión de poliamida alifática lineal, de 1 a 30 % en peso, referido a la masa de poliamida, de una poliamida de unidades estructurales recurrentes de fórmula general

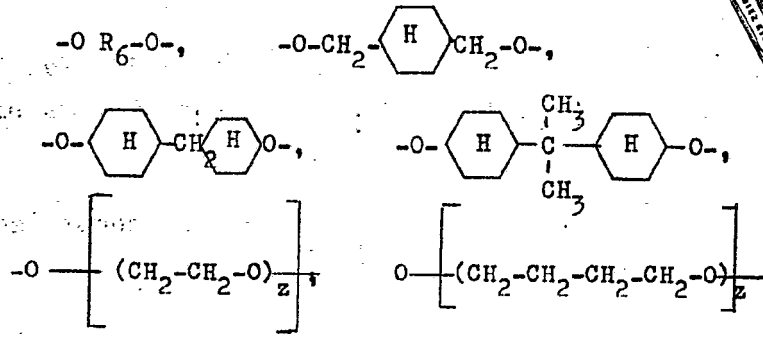
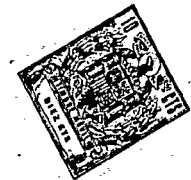
20.



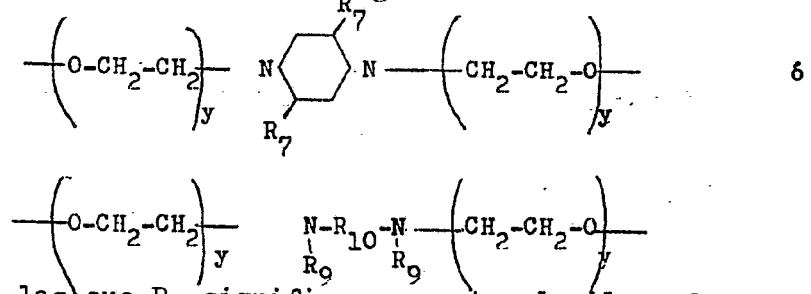
en distribución estadística, en la que R<sub>3</sub> significa un enlace sencillo, un resto alquileno de cadena recta o ramificada, un resto cicloalquileno o un resto arileno, R<sub>4</sub> significa los res-

25. tos

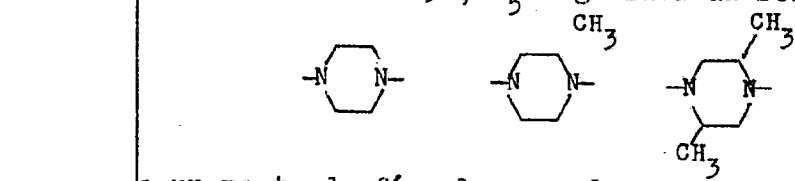
MGE



o los restos de fórmula general



5. en las que  $R_6$  significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada, o un resto 1,4-ciclohexileno,  $R_7$  significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_9$  significa un resto alquilo de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_{10}$  significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, cuya cadena también puede contener átomos de nitrógeno terciarios, z representa un número entero de 2 a 30 e y representa un número entero de 1 a 30,  $R_5$  significa un resto de fórmula



o un resto de fórmula general



en la que  $R_9$  y  $R_{10}$  tienen los significados arriba indicados y donde las poliésteramidas tienen unas viscosidades relativas

*ME*



rel entre 1,0 y 4,0, medidas en soluciones de 1 g de sustan-  
cia en 100 cc de m-cresol a 25°C.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de com-  
posiciones poliamidicas antiestáticas, tal y como queda sus-  
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid

22 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
S. B. Elmsdorff, L. García Fernández

AGE