

411239



Int. Cl.: C08G 21/00

F.C. 23-9-75

411.239

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER-EMERY N.V.

RESIDENCIA: BUURTJE 1-GOUDA.-HOLANDA

ENUNCIADO: UN METODO PARA LUBRICAR Y MEJORAR LAS
PROPIEDADES ANTIESTATICAS DE LOS MA-
TERIALES POLIMERICOS

Prioridad: Patente estadounidense n.º 223.752 del 4-2-72
nº 260.516 7-6-72

411239



1 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de éster que son emulsionables con agua y al uso de estas composiciones de éster como lubricantes para metales y fibras.

5 Los lubricantes de ésteres sintéticos, derivados de ácidos grasos poliméricos predominantemente constituidos por ácidos grasos dímeros (con frecuencia denominados en adelante ácido graso dímero o ácido dímero) obtenidos por polimerización de ácido oleico, ácido linoleico o similares, son conocidos por su eficacia como lubricantes aunque pueden ser utilizados solo con dificultad o nada en absoluto en forma de emulsiones acuosas.

10 Se ha sugerido mejorar el caracter hidrofílico de este tipo de lubricantes a base de ácidos grasos poliméricos por incorporación de un polioxialquilenglicol al lubricante de éster; sin embargo, las propiedades emulsionantes de estas composiciones no son bastante satisfactorias ya que las emulsiones acuosas que forman son relativamente inestables y se requiere el uso de agentes emulsionantes.

15 Ahora se ha encontrado que se obtienen composiciones lubricantes mejoradas derivadas de ácidos grasos poliméricos y polioxialquilenglicoles por incorporación a los ésteres de una cierta cantidad de ácido dibásico de cadena corta.

20 Las composiciones de éster de este tipo pueden ser obtenidas fácilmente por reacciones de transesterificación o interesterificación en las que intervienen el ácido dímero, el ácido dibásico de cadena corta, su anhídrido o sus ésteres alquílicos inferiores y el polioxialquilenglicol o sus ésteres derivados de ácidos monocarboxílicos C_1-C_4 , permitiendo que escape cualquier material de peso molecular más bajo. Preferiblemente el éster se prepara por transesterificación de

25

30

411239



1 los ácidos carboxílicos libres y del polioxialquilenglicol li-
bre como se describe con detalle más adelante.

5 Para obtener los ésteres lubricantes de esta inven-
ción, se emplea un polioxialquilenglicol con un peso molecu-
lar de 300 a 4000 aproximadamente y todavía mejor de 400 a
1000. Los grupos alquileo periódicos pueden contener de 2 a
4 átomos de carbono y los polioxialquilenglicoles útiles con
varios grados de polimerización son: polietilenglicoles, poli-
propilenglicoles, polibutilenglicoles, poli(etilenpropilen)gli-
10 coles y similares. Los polietilenglicoles con pesos molecula-
res de 400 a 1000 aproximadamente son especialmente útiles y
se encuentran en el mercado bajo los nombres comerciales de
"Carbowax" y "Polyox" o pueden ser sintetizados de forma con-
vencional. Los pesos moleculares antes citados indican el pe-
15 so molecular medio del polioxialquilenglicol y se sobreentien-
de que estas composiciones son mezclas de polioxialquilengli-
coles con pesos moleculares ampliamente divergentes. Sin em-
bargo, los polioxialquilenglicoles con pesos moleculares in-
feriores a 300 aproximadamente o superiores a 4000 aproxima-
20 damente no deben encontrarse en cantidades importantes.

Con el polioxialquilenglicol se condensa una mezcla
de ácidos dibásicos constituida por un ácido dímero y un áci-
do dibásico de cadena corta. La relación molar de los ácidos
dibásicos, incluidos el ácido dímero y el ácido dibásico de
25 cadena corta, a polioxialquilenglicol oscilará aproximadamen-
te entre 1:1,5 y 1:2,1, obteniéndose resultados excepcionales
cuando la relación molar es de 1:1,75-2,0. Las proporciones
de ácidos dibásicos dímero y de cadena corta pueden variar
dentro de amplios límites.

30 Los ácidos dímeros útiles para las composiciones de

411239 16 JUN



1 esta invención contienen alrededor de 32 a 54 átomos de car-
bono. Los ácidos dibásicos pueden ser obtenidos por procedi-
mientos conocidos en la técnica; sin embargo, con mucha fre-
cuencia se obtienen por polimerización de ácidos monocarboxí-
5 licos que contienen insaturación etilénica. Los ácidos insatu-
rados monocarboxílicos generalmente contienen alrededor de 16
a 26 átomos de carbono y comprenden, por ejemplo, ácido olei-
co, ácido linoleico, ácido oleostearico y ácidos similares
con insaturación sencilla o doble. Para obtener los ácidos dí-
10 meros preferidos se hacen reaccionar, es decir se dimerizan,
dos moles del ácido monocarboxílico insaturado. Si el ácido
dímero resultante contiene insaturación etilénica puede ser
beneficioso hidrogenarlo para obtener el material saturado
antes de la reacción con el polioxialquilenglicol. Pueden em-
15 plearse mezclas de ácidos dímeros. También pueden encontrarse
presentes y también pueden usarse ácidos trímeros y tetráme-
ros junto con el ácido dímero y no afectan adversamente a las
propiedades lubricantes de las composiciones de éster resul-
tantes siempre que alrededor del 50 % en peso de la mezcla
20 sea de ácidos polimerizados. Las composiciones comerciales
vendidas bajo el nombre comercial de "Empol", mezclas de áci-
dos grasos polimerizados con el ácido dímero como principal
constituyente, pueden ser empleadas ventajosamente. Son espe-
cialmente útiles los productos ácidos mixtos que contienen
25 75 % en peso o más de ácido dímero siendo el resto ácidos
grasos no polimerizados o ácidos más polimerizados como los
ácidos trímeros.

Los ácidos dibásicos de cadena corta contienen de 2 a
unos 12 átomos de carbono. Los ácidos dibásicos de cadena cor-
30 ta que contienen de 6 a 10 átomos de carbono son especialmen-

411239



1 te preferidos en esta invención. Los ácidos dibásicos de cade
na corta típicos son el ácido oxálico, ácido malónico, ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, áci
do sebácico, ácido dodecanodioico y similares. Pueden utilizar
5 se mezclas de uno o más ácidos dibásicos de cadena corta.

La mezcla de ácidos dibásicos está constituida aproxima
damente por 95 a 5 moles por ciento de ácidos dímeros y alre-
dedor de 5 a 95 moles por ciento de uno o más ácidos dibási-
cos de cadena corta. Las composiciones lubricantes preferidas
10 a base de éster contienen alrededor de 80 a 10 moles por cien-
to de ácido dibásico de cadena corta y de 90 a 20 moles por
ciento del dímero.

La condensación del polioxilalquilenglicol con los áci-
dos dímero y dibásico de cadena corta se lleva a cabo emplean-
15 do técnicas de esterificación convencionales, es decir, calen-
tando la mezcla de reacción con o sin un catalizador a una
temperatura de unos 100 a 300°C, mientras se separa el agua
de reacción. En el caso más común las reacciones se llevan a
cabo dentro de un intervalo de temperatura de 175 a 250°C. No
20 es necesario emplear un catalizador para la reacción de este-
rificación; sin embargo, pueden emplearse catalizadores áci-
dos convencionales como ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfó-
nicos y arilsulfónicos como el ácido p-toluensulfónico, áci-
dos del fósforo y similares. La reacción puede efectuarse en
25 un diluyente que sea inerte en las condiciones de reacción
empleadas y que, preferiblemente, forme un azeótropo con el
agua para facilitar la separación del agua de reacción. La
cantidad de sustancias reaccionantes empleadas está de acuer-
do con las relaciones molares antes establecidas. Para la pre-
30 paración de lubricantes adecuados a base de éster es indesea-

411239



1 ble que la reacción de esterificación alcance menos del 70 %
de su terminación, es decir, deben reaccionar el 70 % o más
de los grupos carboxilo. La reacción se prosigue en el caso
5 más general hasta que se ha completado aproximadamente en un
85 %. Esto puede determinarse por medida del índice de acidez
o del índice de hidroxilo o midiendo la cantidad de agua des-
prendida. Para la preparación de ciertos lubricantes de éster
preferidos que son solubles en agua se prefiere que la reac-
10 ción se prosiga hasta el 90 % de su terminación o incluso
más o, expresado como índice de acidez, la mezcla de reacción
debe tener un índice de acidez del orden de 15 o menos.

Como procedimiento alternativo para la preparación
de estos lubricantes de éster, el ácido dímero y dibásico de
cadena corta pueden reaccionar en presencia de óxido de eti-
15 leno. De esta forma el polioxietilenglicol puede ser prepara-
do in situ. Pueden añadirse catalizadores y diluyentes ade-
cuados. Sin embargo, se ha encontrado que en general se obtie-
ne un control más uniforme del peso molecular de los produc-
tos cuando el polioxietilenglicol se prepara independiente-
20 mente.

También pueden incluirse pequeñas cantidades de otros
compuestos capaz de entrar en la reacción junto con el poli-
oxialquilenglicol, el ácido dímero y el ácido dibásico de ca-
25 dena corta y están comprendidos dentro de esta invención. Los
ácidos dibásicos aromáticos, los dioles y polioles, diaminas
y poliaminas pueden ser empleados en cantidades que no inter-
fieran con las propiedades de emulsificación y lubricación
para modificar la composición lubricante resultante. Por ejem-
30 plo, el uso de diaminas, como dimetilaminopropilamina, puede
ser conveniente para mejorar las propiedades contra la corro-

- 7 -
411239

16 JUN 1954



1 sión del éster si ha de ser utilizado como lubricante para el
trabajo de metales. La cantidad de estos materiales no pasará
de alrededor del 10 % y todavía mejor del 5 % del peso de la
composición de éster total.

5 Los ésteres de esta invención constituyen un medio con-
veniente para obtener un buen equilibrio de propiedades de lu-
bricación y emulsificación que no ha sido anteriormente posi-
ble cuando los polioxialquilenglicoles reaccionaban simplemen-
te con ácidos dímeros sin adición de ácidos dibásicos de cade-
10 na corta. Para conseguir buenas propiedades de lubricación
con los poliésteres de la técnica anterior sería necesario
comprometer las propiedades de emulsificación. Incluso aunque
se agregaran auxiliares emulsionantes externos adicionales,
15 las emulsiones resultantes no siempre eran completamente sa-
tisfactorias y en la mayoría de los casos comenzaban a sepa-
rarse después de un tiempo muy corto. Pueden producirse emul-
siones aceptables empleando las enseñanzas de la técnica ante-
rior si la cantidad de ácido dímero se reduce; sin embargo,
esto da lugar a una marcada disminución de las propiedades lu-
20 bricantes. Por ejemplo, un poliéster preparado por condensa-
ción de ácido dímero con un polietilenglicol de peso molecu-
lar igual a 2000 o mayor, de acuerdo con el procedimiento de
la técnica anterior, formaría una emulsión aceptable pero las
propiedades de lubricación serían inferiores e inaceptables
25 para la mayoría de las aplicaciones. Si, de acuerdo con el
procedimiento de la técnica anterior, se forma un poliéster
a partir de un ácido dímero y un polietilenglicol de bajo pe-
so molecular, del orden de 400, las propiedades de lubrica-
ción del poliéster serían considerablemente aumentadas pero
30 el material no se emulsionaría fácilmente o bien la emulsión,

16 JUN 1976



411239

1 en caso de formarse, no sería estable.

5 De acuerdo con esta invención, hemos preparado lubrican-
tes de ésteres mixtos que, al mismo tiempo, son fácilmente
emulsionables y excelentes lubricantes. Esto se consigue sus-
tituyendo una parte del ácido dímero por un ácido dibásico
de cadena corta. De esta forma pueden emplearse polioxialqui-
lenglicoles de peso molecular más bajo sin reducir el caracte-
10 ter hidrofílico del éster resultante y la capacidad de emul-
sión es comparable o superior a la de las composiciones que
contienen proporciones mucho mayores del radical hidrofílico.
Asimismo, mediante el uso de polioxialquilenglicoles de peso
molecular bajo, el porcentaje en peso del ácido dímero presen-
te en la mezcla de éster resultante puede ser proporcionalmen-
te aumentado con el resultado de que mejora considerablemente
15 la lubricidad de las composiciones de éster. Así, las composi-
ciones lubricantes a base de éster de esta invención propor-
cionan el equilibrio adecuado de dímero (que contribuye a la
lubricidad) y polioxialquilenglicol (que contribuye a la capa-
cidad de emulsión) de forma que se obtienen productos de ex-
20 ceptional utilidad. Cuando se hacen reaccionar polioxialqui-
lenglicoles de peso molecular muy alto con el ácido dímero en
ausencia de un ácido dibásico de cadena corta, se perjudican
las propiedades de lubricación de los productos ésteres resul-
tantes. Análogamente, cuando se emplean polioxialquilenglico-
25 les de peso molecular muy bajo, la capacidad de emulsión es
baja y el producto es inaceptable.

Aunque la posibilidad presentada por esta invención de
proporcionar composiciones de éster con excelentes propieda-
des lubricantes y emulsionantes es por sí misma muy útil, una
30 realización preferida de esta invención es todavía más venta-

411239



1 josa porque proporciona lubricantes de éster completamente
solubles en agua, las soluciones acuosas son transparentes y
homogéneas en todas las proporciones. Para obtener las compo-
siciones de éster solubles en agua, el éster lubricante debe
5 contener alrededor de 7,5 a 20 % en peso del ácido dibásico
de cadena corta y presentar un índice de acidez de 15 aproxi-
madamente o menos. Los índices de acidez por encima de alre-
dedor de 15 son inaceptables si se desea obtener una solución
transparente. Es inesperado el hecho de que a medida que dis-
10 minuye el índice de acidez de la composición de éster, aumen-
te la solubilidad en agua o caracter hidrofílico de los éster-
res. Las soluciones producidas de acuerdo con esta realización
preferida son estables y no adquieren color ni se vuelven tur-
bias al permanecer en reposo. Los ésteres presentan una exce-
15 lente lubricidad además de ser completamente solubles en agua
y pueden ser utilizados con éxito en diversas operaciones de
trabajo de metales y como acabados de fibras.

Los lubricantes de esta invención son útiles para el
trabajo de metales en forma de emulsiones acuosas o de solucio-
20 nes acuosas transparentes. La concentración del éster para es-
te fin oscilará en general aproximadamente entre 0,1 y 5 %
del peso de la emulsión o solución, aunque estos ésteres se
mezclan con el agua en todas las proporciones. Los preparados
lubricantes pueden ser agregados a los elementos para traba-
25 jar el metal o al propio metal por pulverización o con cual-
quier otro equipo similar y forman una película continua y
uniforme entre los rodillos y el metal, reduciendo con ello
la fricción y la acumulación de calor. Los lubricantes son
útiles para trabajar metales férreos y no férreos y pueden ser
30 formulados con otros aditivos como estabilizantes, inhibidores

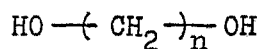
411239



1 de la corrosión y similares, según el uso final a que se des-
tinen.

5 Las composiciones de éster de esta invención son tam-
bién útiles como recubrimiento de acabado de fibras poliméri-
cas derivadas de materiales como poliolefinas, poliamidas, po-
liacrilonitrilos y poliésteres. Estos acabados son necesarios
durante la transformación de las fibras en hilos y tejidos pa-
ra aumentar la lubricidad superficial, reduciendo con ello
10 la fricción de fibra a fibra y la fricción entre la fibra y
las vías, clavijas estiradoras, etc, del equipo transforma-
dor. El uso de estos agentes de acabado reduce al mínimo el
daño causado a las fibras, disminuye la rotura de filamentos
y facilita las diversas etapas de la transformación. Las com-
posiciones de éster de esta invención también reducen la acu-
mulación de carga estática en las fibras durante la transfor-
15 mación. Los ésteres de esta invención son especialmente úti-
les con los poliésteres y poliamidas y mejoran considerable-
mente la lubricidad de las fibras y aumentan la resistencia
a la acumulación de carga estática eléctrica.

20 Los poliésteres para los cuales son útiles estos com-
puestos, especialmente los dimeratos de poli(etilenglicol),
comprenden cualesquiera de los polímeros de condensación ob-
tenidos cuando se hacen reaccionar uno o más dioles con uno
o más ácidos dibásicos o derivados adecuados de los mismos.
25 También son útiles con los copoliésteres y copoliésteres mo-
dificados. Los glicoles de los que se obtienen poliésteres
útiles generalmente responden a la fórmula:



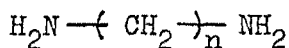
30 donde n es un número entero de 2 a 10 aproximadamente. Estos
glicoles son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol,

411239



1 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonano-
diol, 1,10-decanodiol y similares. Los ácidos dicarboxílicos
típicamente empleados son ácido tereftálico, ácido isoftálico,
ácido adípico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido oxálico,
5 ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelai-
co y similares. Además de estos dioles y ácidos dicarboxílicos
más comunes, otras sustancias reaccionantes útiles pueden ser
glicerol, sorbitol, pentaeritritol, metoxipolietilenglicol,
monohidroxipivalato de neopentilglicol, trimetilolpropano, áci-
10 do trimésico, p,p'-dicarboxidifenilmetano, p,p'-dicarboxidife-
noxietano, ácido p-carboxifenoxiacético y similares. Poliés-
teres especialmente útiles para los fines de esta invención
son el poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de
1,4-ciclohexilendimetileno) debido a su disponibilidad comer-
15 cial y a sus superiores características de fabricación de
fibra.

Estas composiciones también son útiles como acabados de
hilatura para lubricar y proporcionar protección contra la
acumulación de carga estática en las poliamidas formadas por
20 la reacción de ácidos dicarboxílicos, como los descritos ante-
riormente para la preparación de poliésteres, y una diamina o
un derivado adecuado de la misma. Las diaminas que pueden ser
empleadas responden a la fórmula general



25 donde n es un número entero de 2 a 10 aproximadamente, tales
como etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pen-
tametilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina y si-
milares. El nylon-6 y el nylon-6,6 son especialmente útiles
para esta invención. Las poliamidas derivadas de la reacción
30 de ciertos aminoácidos como el ácido 6-aminocaproico, el ácido

411239

6 JUN 1974



1 7-aminoheptanoico o las lactamas de estos ácidos también pueden ser tratadas de acuerdo con esta invención.

5 En general, los ésteres de esta invención pueden ser empleados con cualquier material polimérico como lubricante y para obtener una mayor resistividad a la acumulación de carga estática eléctrica. Las emulsiones o soluciones de los ésteres pueden ser aplicadas al polímero en polvo, sobre la superficie de objetos formados como gránulos, varillas, fibras, filamentos, hilos, etc. Cuando se emplea como acabado para fibras, la concentración del éster y la absorción son controladas para dar el peso final de éster deseado para una transformación aceptable. Los acabados se aplican típicamente a la fibra haciéndola pasar a través de un baño o sobre un rodillo saturado que contiene la emulsión o solución o directamente pulverizándolo sobre la fibra. Los ésteres pueden ser agregados a poliésteres, poliamidas u otros polímeros formadores de fibra por sí solos o en combinación con otros aditivos como estabilizantes, plastificantes, lubricantes adicionales, agentes antiestáticos y similares.

15 20 Los ésteres pueden ser incorporados al poliéster, poliamida u otro material polimérico utilizando el equipo de mezcla convencional. Pueden ser añadidos directamente al polimerizador mientras se está formando el polímero o hacerlos reaccionar con un prepolímero adecuado. La adición puede realizarse en cualquier fase de la polimerización, en continuo, por incremento o por dosificación, dependiendo el modo y la manera de adición de las reactividades relativas de las sustancias reaccionantes y de las condiciones de reacción empleadas. Utilizando esta técnica, el éster se convierte en una parte integrante de la estructura polimérica y, por consiguiente, comu-

6 JUN 1973



411239

1 nica cierta permanencia a las propiedades lubricantes y anti-
estáticas. La cantidad de éster que reacciona con el políme-
ro variará con el número de grupos reactivos existentes en el
éster. Como ya saben los expertos en la técnica, son posibles
5 numerosas variaciones que dependen de la aplicación final par-
ticular y todas ellas están comprendidas dentro de los lími-
tes de esta invención. Independientemente del método de tra-
tamiento del polímero con el éster para obtener las propieda-
des antes descritas, el éster constituirá alrededor de 0,1 a
10 10 % del peso de la composición polimérica y todavía mejor
del 0,2 al 2,5 %.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención con
más detalle; no obstante, no se pretende que los ejemplos li-
miten el alcance de la invención. Todas las partes y porcen-
15 tajos en los ejemplos se dan en peso salvo indicación en con-
trario.

EJEMPLO 1

En un reactor de vidrio provisto de agitador, termó-
metro y separador de agua se cargan 1030 g (3,6 equivalentes)
20 de ácido dímero (Empol 1018 conteniendo 83 % de ácido dibási-
co C_{36}), 37,6 g (0,4 equivalentes) de ácido azelaico y 1600 g
(8,0 equivalentes) de polietilenglicol con un peso molecular
medio de 400 ($M = 400$). La mezcla de reacción se calienta a
unos 200°C con agitación y se mantiene a esta temperatura du-
25 rante 4 horas aproximadamente, durante las cuales se separan
51 ml de agua. Se aplica al sistema un vacío de 1 torr apro-
ximadamente para separar agua adicional de reacción. Al cabo
de 1 hora se muestrea la mezcla de reacción y se observa que
tiene un índice de acidez de 15,5 aproximadamente. Se conti-
30 núa calentando a vacío durante 4 horas más antes de que la



411239

1 de corte con el acero frío.

EJEMPLO 2

5 Empleando sustancias reaccionantes idénticas y un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1, se calientan a 200°C, durante 6 horas, 715 g (2,5 equivalentes) de ácido dímero, 235 g (2,5 equivalentes) de ácido azelaico y 2000 g (10 equivalentes) de polietilenglicol (M = 400), durante cuyo tiempo se separan 55 ml de agua. Se separan otros 10 ml de agua una vez aplicado el vacío al sistema durante una hora.

10 La mezcla de reacción del éster tiene en esta fase un índice de acidez de 19,8 y forma fácilmente una emulsión con agua. El calentamiento adicional de la mezcla de reacción durante 2 horas a vacío reduce el índice de acidez a 12,1. El éster (conteniendo alrededor de 8 % en peso de ácido azelaico) tiene un índice de hidroxilo de 105; la viscosidad a 100°F (37,8°C) es de 316 cs, la viscosidad a 200°F (93,3°C) es de 36,6 cs y los puntos de inflamación y combustión son de 530°F (276,5°C) y 585°F (307°C), respectivamente. El éster se disuelve rápidamente en agua en todas las proporciones. No se observa turbidez y la solución resultante es transparente y homogénea.

15

20

Los ensayos de desgaste Falex dieron los siguientes resultados:

Muestra	Unidades de desgaste
Estersolo: después de 30 minutos	30
después de 60 minutos	67
Solución acuosa al 10 %: después de 30 min.	132
Solución acuosa al 5 %: después de 30 min.	146

30

411239



1

EJEMPLO 3

5

10

15

20

25

30

Se obtiene un lubricante éster soluble en agua en la reacción de 0,4 equivalentes de ácido dímero (83 % de ácido dibásico C_{36}), 0,6 equivalentes de ácido adípico y 2,0 equivalentes de polietilenglicol con un peso molecular de 400. La reacción se prosigue hasta que se alcanza un índice de acidez de 10,3. La composición de éster resultante tiene una viscosidad de 163 cs a $100^{\circ}F$ ($37,8^{\circ}C$). El lubricante éster se mezcla con agua en todas las proporciones dando soluciones transparentes. Las soluciones acuosas que contienen 10 % y 5 % del éster así preparado se evalúan en la máquina de ensayo Falex y presentan solamente 132 y 156 unidades de desgaste, respectivamente, después de 30 minutos de ensayo a 1000 psi (70 kg/cm^2).

Repitiendo el ejemplo anterior utilizando 0,5 equivalentes de ácido dímero y 0,5 equivalentes de ácido adípico y llevando la reacción hasta un índice de acidez de 12,9, se obtienen útiles lubricantes de éster. Cuando estas composiciones se mezclan con agua no dan soluciones transparentes pero forman emulsiones estables sin necesidad de utilizar auxiliares emulsionantes externos. Las emulsiones tienen excelente duración útil en almacenamiento y son eficaces lubricantes.

EJEMPLO 4

Cuando se repite el Ejemplo 1 utilizando 0,7 equivalentes de ácido dímero, 0,3 equivalentes de ácido azelaico y 2,0 equivalentes de polietilenglicol ($M = 400$), se obtiene una útil composición lubricante a base de éster, con un índice de acidez de 9,1. El éster tiene una viscosidad de 425 cs a $100^{\circ}F$ ($37,8^{\circ}C$) y es rápidamente emulsionable en

411239



1 agua corriente fría con mínima agitación y sin adición de
auxiliares de emulsificación externos. La emulsión así pro-
ducida presenta una excelente duración en almacenamiento y
es un eficaz lubricante. Una emulsión acuosa al 5 % de este
5 éster da menos de 150 unidades de desgaste en la máquina Fax-
lex al cabo de 30 minutos a 1000 psi (70 kg/cm²).

También se han preparado composiciones lubricantes
a base de éster que incorporan hasta 0,2 equivalentes de un
inhibidor de la corrosión amínico como dietanolamina o dime-
10 tilaminopropilamina. La presencia de estas aminas mejora con-
siderablemente las propiedades de corrosión de la composi-
ción lubricante sin afectar adversamente a las característi-
cas de emulsión y lubricación. En algunos casos, las aminas
mejoran las propiedades de emulsión de la composición de
15 éster incluso a niveles bajos de polietilenglicol.

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 1 utilizando 0,8 equivalentes
de ácido dímero, 0,2 equivalentes de ácido azelaico y 2 equi-
20 valentes de polietilenglicol (M = 500). El éster lubricante
(índice de acidez 15,5) se emulsiona fácilmente. Se obtienen
emulsiones estables que resultan útiles aceites de corte
cuando se utilizan con una punta de carburo de wolframio.

EJEMPLO 6

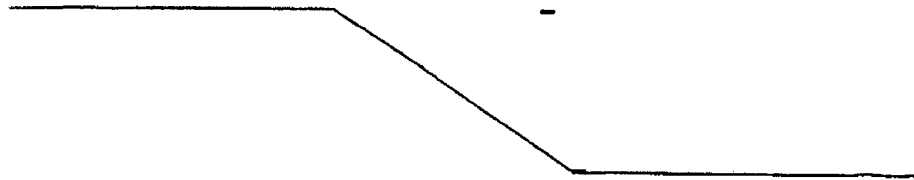
Para poner de manifiesto la capacidad de estos éste-
25 res para funcionar como lubricantes fibra/metal y aumentar
la resistencia de las fibras así lubricadas a la acumulación
de carga estática, varios de los ésteres producidos se apli-
caron como acabados a un hilo de poliéster y se compararon
con un producto comercial utilizado por la industria como
30 componente de los acabados textiles. Se prepararon tres mues-



411239

1 tras (A-C) y se aplicaron a una fibra al 0,5 % en peso sobre
un hilo de poliéster de 50 deniers que había sido lavado con
disolvente para eliminar cualquier acabado aplicado por el pro-
ductor. Las muestras A y B contenían los ésteres de los ejem-
5 plos 1 y 2 , respectivamente, mientras que la muestra C fué
preparada con Emerest 2650, un producto de las Emery Indus-
tries, Inc., identificado como monolaurato de polietilenglicol
400. Todos los acabados fueron aplicados a partir de sistemas
acuosos con un aplicador de acabados Atlab y después las fi-
10 bras tratadas fueron acondicionadas durante 24 horas a 70°F
(21°C) y 65 % de humedad relativa antes del ensayo. Las pro-
piedades de fricción fueron medidas con un aparato Rothschild-
F con la tensión inicial mantenida constante en 10 g, una ve-
locidad del hilo de 100 m/minuto y un ángulo de contacto hi-
15 lo/metall de 180°. Los resultados del ensayo se encuentran más
adelante. También se determinaron las propiedades antiestáti-
cas aislando una de las poleas del aparato F, conectándola a
un voltímetro y midiendo la carga estática producida sobre la
polea después de un intervalo de 8 segundos. La "acumulación"
20 de voltaje se encuentra en la tabla dada a continuación. Se
realizó una medida estática de las propiedades antiestáticas
aplicando una carga de 100 voltios sobre un cabo del hilo co-
nectado a tierra y determinando el tiempo requerido para que
la carga se disipara hasta 50 voltios. Estos datos están re-
25 gistrados en la siguiente tabla bajo la columna encabezada
"disipación".

30





411239

1	<u>Muestra</u>	<u>t₂(g)</u>	<u>f</u>	<u>Acumulación (V)</u>	<u>Disipación (segundos)</u>
	A	37	0,39	500	30
	B	30	0,32	350	10
	C	22	0,22	625	12

5 Los datos anteriores muestran la capacidad de los ésteres de la invención para reducir la fricción fibra/metal y comunicar propiedades antiestáticas a los hilos de poliéster tratados con ellos. Las propiedades antiestáticas obtenidas son superiores tanto en el ensayo estático como en el dinámico a las propiedades obtenidas con el producto comercial. La reducción de la fricción se compara favorablemente con la del producto comercial.

EJEMPLO 7

15 Un cabo único de nylon (Dupont 15847) se sumerge en una emulsión/solución acuosa al 0,5 % de los siguientes materiales:

<u>Muestra</u>	<u>Aditivo</u>
A	Producto del Ejemplo 1
B	Producto del Ejemplo 2

20 Después las fibras se acondicionan a 68°F (20°C) y 40 % de humedad relativa y se someten a ensayo utilizando el ensayo de disipación estática. Los resultados son los siguientes:

<u>Fibra tratada con</u>	<u>Minutos para una disipación del 50%</u>
A	11,08
B	7,76

25 Una fibra que no ha sido tratada con ninguna de las soluciones anteriores no presenta disipación de la carga incluso al cabo de 10 minutos.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita

411239



1 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para lubricar y mejorar las propieda-
des antiestáticas de los materiales poliméricos que consiste
en tratar un polímero seleccionado entre el grupo formado por
poliésteres y poliamidas con un éster obtenido por reacción
de alrededor de 1,5 a 2,1 moles de polioxialquilenglicol, con
un peso molecular de 300 a 4000 aproximadamente y en el que
los grupos alquileno periódicos contienen de 2 a 4 átomos de
10 carbono, con un mol de una mezcla de ácidos dibásicos consti-
tuída por 5 a 95 moles por ciento de ácidos dímeros conteniendo
de 32 a 54 átomos de carbono y 95 a 5 moles por ciento de
ácidos dibásicos de cadena corta conteniendo de 2 a 12 átomos
de carbono, de manera que reaccionen alrededor del 70 % o más
15 de los grupos carboxilo.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que
el polioxialquilenglicol es un polietilenglicol de peso mole-
cular comprendido entre 400 y 1000 y el ácido dibásico de ca-
dena corta contiene de 6 a 10 átomos de carbono y constituye
20 del 20 al 90 % en moles de la mezcla de ácidos dibásicos.

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que
la relación molar de ácidos dibásicos a polioxialquilenglicol
es de 1:1,75-2,0 y reaccionan más del 85 % de los grupos car-
boxilo del ácido dibásico.

25 4. Un método según la Reivindicación 3, en el que
el índice de acidez del éster es 15 o menos y el ácido dibá-
sico de cadena corta constituye alrededor del 7,5 al 20 % en
peso de la composición de éster.

Re

30 5. Un método según la Reivindicación 1, en el que
el polímero se encuentra en forma de fibra y es tratado con

411239



1 una composición acuosa que contiene alrededor de 0,1 a 25 %
en peso del éster obtenido en la reacción de 1,75-2,0 moles
de polietilenglicol, de peso molecular comprendido entre
400 y 1000, con un mol de una mezcla de ácidos dibásicos cons
5 tituída por ácidos dibásicos de cadena corta conteniendo de
6 a 10 átomos de carbono y un ácido dímero conteniendo por
lo menos el 75 % en peso de un ácido dibásico C_{36} , reaccio-
nando más del 85 % de los grupos carboxilo de dichos ácidos.

6. Un método según la Reivindicación 5, en el que
10 el éster contiene alrededor de 7,5 a 20 % en peso de ácido
dibásico de cadena corta y tiene un índice de acidez de 15
o menos.

7. Un método según la Reivindicación 6, en el que
el ácido dibásico de cadena corta es ácido azelaico.

15 8. Se reivindicada por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN METODO PARA LUBRICAR Y MEJORAR LAS PROPIEDADES ANTIESTA-
TICAS DE LOS MATERIALES POLIMEROS.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintidos páginas
mecanografiadas.

Madrid, 2 febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.
[Handwritten signature]

25

30
[Handwritten signature]