

413122



Nº 413.122 F.P. 5-11-75

COBG // 001C-D21B

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 PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE POLI-(ETER-ESTER-AMIDAS) LINEALES
SINTETICAS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 239.729 del 30-3-72

IN.-

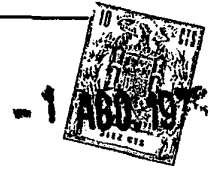


413122

1 Los agentes antiestáticos son ampliamente utilizados
como auxiliares de procesado en la hilatura y tejido de fi-
bras de poliéster, poliamida y poliolefina. Se han sugerido
5 como acabados antiestáticos para este fin un gran número de
agentes hidrofílicos, fundamentalmente polioxietilenglicoles
y derivados polioxietilénicos de ácidos grasos, alcoholes gra-
sos, alcoholes cíclicos, hidroxilamina, alquilaminas y alquil-
10 amidas. Estos agentes impiden la acumulación de carga eléctri-
ca cuando la fibra pasa por los guías o sobre superficies, a
gran velocidad, en el equipo de transformación. Los materiales
se aplican sobre la superficie de la fibra durante la trans-
formación para aumentar la conductancia superficial y evitar
así la acumulación de carga estática. Aunque estos agentes
15 antiestáticos satisfacen los requisitos del acabado textil,
no proporcionan la protección antiestática permanente neces-
aria para ciertas aplicaciones finales tales como prendas de
vestir, fundas de tapicería, alfombras y similares, ya que
son fácilmente eliminados por el uso repetido, sacudidas, fro-
tamientos, lavados y limpiezas en seco.

20 Para aumentar la permanencia de los agentes antiestá-
ticos se ha propuesto que la fracción antiestática sea combi-
nada químicamente a la composición formadora de fibra. Esto
puede conseguirse utilizando agentes reticulantes como las po-
liaminas que contienen segmentos de poliéter. La patente esta-
25 dounidense 3.473.956 describe la modificación de poliamidas
mediante el uso de grupos polioxialquilenos, estando dichos gru-
pos químicamente combinados a la poliamida en la cadena (polí-
mero de bloque), como grupo terminal o como cadena lateral (co-
30 polímero de injerto). La memoria de la patente inglesa
948.507 describe la copolimerización de polioxietilenglicol en

413122



1 el esqueleto de poliamida sustituyendo una parte de la diami-
na de bajo peso molecular que se condensa con el ácido dicarbo-
xílico por una diamina derivada de polioxietilenglicol. De es-
ta forma, se obtiene un copolímero de poliéter-poliamida o in-
5 terpoliamida capaz de ser configurado en filamentos con una
tendencia muy reducida a acumular carga electrostática. Aun-
que las fibras obtenidas por estos métodos presentan propieda-
des antiestáticas a largo plazo mejoradas en comparación con
las fibras que simplemente disponen de un recubrimiento super-
10 ficial del agente antiestático, existen algunos inconvenien-
tes asociados a estos procedimientos. En la mayoría de los
casos, la modificación química afecta adversamente a las pro-
piedades físicas de la poliamida así modificada y frecuente-
mente esto va acompañado de un aumento de la susceptibilidad
15 al deterioro por exposición al calor y/o la luz.

Los inconvenientes observados cuando se combina la frac-
ción antiestática (v.g. poliéter) con la estructura polimérica han hecho
evidente la necesidad de un método mejor para obtener unas com-
posiciones antiestáticas duraderas. Algunos teorizan que si
20 ha de obtenerse una protección antiestática permanente, la
fracción antiestática debe ser libre de migrar dentro de la
fibra de manera que el agente antiestático pueda estar cons-
tantemente regenerándose a sí mismo sobre la superficie de la
fibra donde es necesario para una disipación eficiente de las
25 cargas electrostáticas. Otros creen que el poli(éter alquilé-
nico) debe encontrarse presente como fase separada de manera
que las partículas alargadas de poli(éter alquilénico) puedan
funcionar como conductor eléctrico dentro de la fibra. Indepen-
dientemente de la razón y sin un conocimiento completo de los
30 mecanismos implicados, la industria, no obstante, ha llegado



413122

1 a la conclusión de que el antiestático ideal no es el que es
"ligado" por combinación química a la fibra sino más bien el
que se encuentra presente como aditivo.

5 A la vista de la aparente conveniencia de esta última
solución, se han sugerido muchas composiciones antiestáticas
para mezclar con los polímeros como las poliamidas y los poli-
liésteres. Por ejemplo, la patente estadounidense 3.329.557
describe el uso de alrededor de 2 % en peso o más de un poli-
10 (éter alquilénico) uniformemente dispersado en un polímero
sintético hilable por fusión antes de la hilatura por fusión
(véase también la patente estadounidense 3.475.898). También
se han sugerido los triglicéridos polialcoxilados para las
poliamidas con objeto de mejorar las propiedades antiestáticas
de los filamentos resultantes en la patente estadounidense
15 3.388.104. Sin embargo, frecuentemente se plantean problemas
graves con estas composiciones, debido a la excesiva volati-
lidad, falta de estabilidad térmica, fácil solubilidad en agua
y otros disolventes e incompatibilidad con la poliamida. La
volatilidad y la estabilidad térmica son importantes conside-
20 raciones de la transformación y la incompatibilidad puede dar
lugar a separación de fases durante la hilatura por fusión,
produciendo así dificultades de transformación o después de la
fabricación estos agentes antiestáticos suelen exudar a la
superficie dentro de un corto periodo de tiempo dejando una
25 película oleosa o pegajosa que comunica un aspecto y un tacto
indeseables al tejido, aumenta la tendencia a ensuciarse y de-
ja la fibra con una protección antiestática esencialmente no
permanente.

30 Las patentes estadounidenses 3.549.724 y 3.594.266
describen composiciones de copolímeros de bloque y su uso en

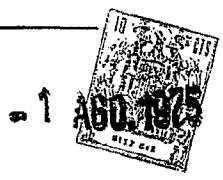


413122

1 los filamentos de poliamida. La patente 3.549.724 emplea
mezclas de poliamidas con copolímeros de bloque de poliéter-
poliamida, siendo preparados dichos copolímeros de bloque
5 por una reacción de policondensación de monómeros productores
de poliamida, como diaminas y ácidos dicarboxílicos, con
poliéteres terminados en grupos amino o sales de los mismos
y/o grupos carboxilo o sales amónicas orgánicas de los mis-
mos. Una característica esencial de esta invención es que el
10 poliéter esté terminado de manera que prácticamente no contenga
grupos hidroxilo libres capaces de reaccionar con los monó-
meros productores de poliamida, como el ácido dicarboxí-
lico, a través de un enlace éster. El poliéter se termina de
tal manera que solamente pueda reaccionar con los monómeros
15 productores de poliamida a través de uniones amida. La polia-
mida formadora de fibra y el componente poliamida del copolí-
mero de bloque son formados preferiblemente a partir de los
mismos monómeros.

Ahora hemos descubierto, bastante inesperadamente,
20 unos agentes antiestáticos duraderos mejorados capaces de
ser mezclados con poliamidas y poliésteres así como con otras
composiciones poliméricas. Las composiciones antiestáticas
de esta invención son copolímeros de bloque constituidos por
bloques de poliéter y poliamida unidos linealmente a través
de uniones éster. Los copolímeros de bloque, que también pue-
25 den ser denominados poli(éter-éster-amidas), son materiales
poliméricos de peso molecular relativamente bajo, es decir,
inferior a la gama de pesos moleculares formadores de fibra.
Se mezclan fácilmente y son compatibles con las poliamidas
y los poliésteres. Siendo materiales poliméricos, su peso
30 molecular es tal que su volatilidad es extraordinariamente

413122



1

baja. También poseen excelente estabilidad térmica. Sin embargo, lo más importante es que son fácilmente compatibles con las poliamidas y poliésteres durante las operaciones de transformación y una vez mezclados con las fibras u otros artículos moldeados y configurados, comunican propiedades antiestáticas permanentes, es decir, no son eliminados después de lavados y limpiezas repetidas.

5

10

15

20

25

30

Los copolímeros de bloque están constituidos por segmentos discretos del bloque formados por poliéter y poliamida, dispuestos linealmente y unidos entre sí a través de uniones éster. Las composiciones copoliméricas de esta invención tienen unos pesos moleculares inferiores al intervalo formador de fibra y presentan requisitos definidos relativos a los grupos éster y amida presentes en ellos así como a la cantidad de poliéter combinado. El copolímero de bloque, constituye alrededor del 10 al 75% del peso los bloques de poliéter teniendo los segmentos de poliéter individuales unos pesos moleculares que oscilan entre 300 y 10.000 aproximadamente. Preferiblemente, los bloques de poliéter derivan de polioxietilenglicoles con pesos moleculares de 1000 a 5000 aproximadamente y constituyen alrededor del 20 al 60% del peso de la composición de copolímero de bloque. La relación teórica de uniones amida/éster dentro de los copolímeros de bloque es de 0,5-25:1 aproximadamente y más preferiblemente de 2-10:1; los valores reales son hasta 50% más bajos. Una realización preferida de esta invención comprende las composiciones antiestáticas de copolímeros de bloque en las que los bloques de poliamida derivan de ácidos dibásicos de peso molecular más elevado preferiblemente ácidos grasos dímeros. El uso de estos ácidos introduce un segmento hidrocarbonado, de

413122

-1



1 cadena lineal o ramificada, en los bloques de poliamida. Em-
pleando esta última técnica, es posible obtener composiciones
antiestáticas con excelentes permanencia y compatibilidad con
las fibras.

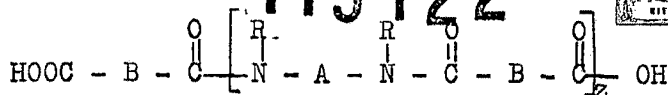
5 Las composiciones antiestáticas mejoradas de esta in-
vención son materiales poliméricos de peso molecular moderado,
pero inferior al intervalo de pesos moleculares formadores de
fibra, constituidos por bloques de poliéter y poliamida uni-
dos linealmente a través de uniones éster. Las poli(éter-éster-
10 amidas) se mezclan fácilmente y son compatibles con los poli-
ésteres, poliamidas y otros materiales poliméricos y, cuando
se incorporan a las fibras y artículos configurados, comuni-
can una resistencia permanente a la acumulación de carga es-
tática. La superior duración de estas composiciones antiestá-
15 ticas es atribuible, por lo menos en parte, al hecho de que
los copolímeros de bloque no son eliminados después de numero
sos lavados. Los agentes antiestáticos de esta invención pre-
sentan una volatilidad extraordinariamente baja y una excelen-
te estabilidad térmica. Además, estos copolímeros de bloque
20 son poco solubles en agua y no afectan adversamente al color
de los artículos acabados. Además de su capacidad para resis-
tir numerosos lavados en virtud de su escasa solubilidad, tam-
bién son resistentes a los tratamientos severos encontrados
durante las operaciones de teñido.

25 La fracción poliamida de las composiciones de copolí-
mero de bloque se prepara haciendo reaccionar poliaminas y áci-
dos polibásicos utilizando técnicas de reacción convenciona-
les. Preferiblemente, los bloques de poliamida predominantes
son los productos de condensación de diaminas y ácidos dibá-
30 sicos y responden a la fórmula general

413 122 - 1



1



5

10

15

donde R es hidrógeno o un radical alquilo conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, B es un radical alquilenos conteniendo de 4 a unos 54 átomos de carbono y preferiblemente de 30 a 52 átomos de carbono, A es un radical o radicales derivado de una diamina y z es un número entero de 1 a 20 aproximadamente. Resulta evidente en la fórmula anterior que la poliamida puede variar desde el simple producto de reacción obtenido por reacción de un mol de diamina y dos moles de ácido dibásico (z es igual a 1) o puede estar constituida por composiciones poliméricas de alto peso molecular, por término medio del orden de 10.000 o más. El peso molecular medio de los bloques de poliamida terminados en ácido que posteriormente reaccionarán con el polioxialquilenglicol está comprendido preferiblemente entre 1000 y 6000 aproximadamente.

20

El radical A es el grupo que une los dos átomos de nitrógeno amínicos y puede ser un radical alquilenos como etileno, hexametileno o similar; un radical cicloalquilenos como ciclohexileno; un radical arileno como fenileno; y



25

30

donde R es un radical divalente, preferiblemente alquilenos y los átomos de nitrógeno estarán situados en las posiciones x para cerrar el anillo. Estos radicales se producen cuando se condensan con el ácido dibásico, para formar el segmento del bloque poliamida, las alquildiaminas que contienen de 2 a 54 átomos de carbono, las diaminas alicíclicas donde el sistema cíclico contiene de 4 a 8 átomos de carbono y que adicionalmente pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, las arildiaminas donde el núcleo



413122

1 aromático puede contener otros sustituyentes como grupos alqui
lo y alcoxi conteniendo alrededor de 1 a 8 átomos de carbono
y las diaminas heterocíclicas donde uno o los dos átomos de
5 nitrógeno amínicos forman parte de una estructura cíclica.
Las diaminas útiles de los tipos citados son etilendiamina,
propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina,
hexametilendiamina, decametilendiamina, hexadecametilendiami-
na, siendo preferidas estas α - ω -alquilendiaminas; también
son útiles la 3,4,5-trimetilhexametilendiamina, las diaminas
10 dímeras (diaminas de ácidos dímeros obtenidos por polimeriza-
ción de ácido oleico o ácidos insaturados similares), p-xili-
lendiamina, p-fenilendiamina, 1-metil-2,4-diaminobenceno, N,-
N'-dimetilfenilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(p-ami-
nociclohexil)metano, N,N'-dimetil-1,4-diaminociclohexano,
15 bis-(p-aminociclohexil)metano, N,N-dimetil-1,4-diaminociclohe-
xano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, isoforondiamina, N-
oleil-1,3-diaminopropano, N-coco-1,3-propilendiamina, metilen-
imino-bis-propilamina y similares.

20 Para formar los bloques de poliamidas se hacen reac-
cionar con la diamina los ácidos polibásicos que contienen de
6 a unos 56 átomos de carbono o sus derivados formadores de
poliamida. Se prefiere el uso de ácidos ya que esto reduce al
mínimo los subproductos indeseables que posteriormente podrían
interferir con la formación del copolímero de bloque y/o con
25 su eficacia como agente antiestático. En general, puede utili-
zarse cualquier ácido dicarboxílico difuncional, alifático de
cadena lineal o ramificada, aromático o alicíclico y mezclas
de los mismos. Aunque pueden utilizarse ácidos conteniendo
tres o más grupos carboxilo, se prefieren los ácidos dicarbo-
30 xílicos. Los ácidos dicarboxílicos útiles contienen alrededor

413122



1 de 6 a 56 átomos de carbono. Estos comprenden el ácido adípi-
co, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido un-
decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido
5 tápsico, ácidos dímeros obtenidos por polimerización de áci-
dos grasos insaturados, ácido tereftálico, ácido isoftálico,
ácido ftálico, ácido bibenzoico, ácido ciclohexanodicarboxí-
lico y similares. Los diácidos aromáticos pueden estar susti-
tuídos con uno o más sustituyentes distintos como halógeno,
incluido cloro y bromo y grupos alquilo o alcoxilo contienien-
do de 1 a 8 átomos de carbono aproximadamente.

10 En una de las realizaciones preferidas, los bloques
de poliamida terminados en ácido se obtienen por reacción de
una diamina con un exceso de ácido dibásico con un peso mole-
15 cular aproximadamente tres o más veces superior al peso mole-
cular de la diamina. Preferiblemente las diaminas son piperazina
y diaminas alifáticas conteniendo alrededor de 2 a 10
átomos de carbono y los ácidos dibásicos son ácidos dímeros
conteniendo alrededor de 32 a 54 átomos de carbono. Los áci-
dos dímeros o polímeros útiles se obtienen por polimeriza-
20 ción de ácidos monocarboxílicos que contienen insaturación
etilénica. Los procesos de polimerización para la preparación
de los ácidos poliméricos son conocidos en la técnica. Los
ácidos monocarboxílicos insaturados polimerizados contienen
25 generalmente alrededor de 16 a 26 átomos de carbono y compren-
den, por ejemplo, el ácido oleico, ácido linoleico, ácido ele-
osteárico y otros ácidos mono-, di- o poli-insaturados. Para
obtener ácidos dímeros, se hacen reaccionar dos moles del áci-
do monocarboxílico insaturado, es decir, se dimeriza. Si el
30 ácido dímero o polímero resultante contiene insaturación eti-
lénica, puede ser hidrogenado antes de su empleo. Las mezclas



413122

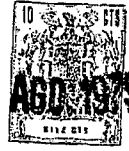
1 de ácidos dímeros pueden reaccionar con la diamina para obte-
ner el bloque de poliamida. Los ácidos trímeros y tetrameros
obtenidos por estos procedimientos también pueden encontrar-
se presentes con el ácido dímero siempre que por lo menos alre-
5 dedor del 75 % de la composición total ácida sea un ácido dí-
mero. Las composiciones comerciales, vendidas bajo el nombre
de "Empol", que son mezclas de ácidos grasos polimerizados
con ácidos dímeros como constituyente principal, pueden ser
empleadas ventajosamente. Un ácido dímero especialmente útil
10 es el ácido dibásico C_{36} obtenido por dimerización de ácidos
grasos C_{18} insaturados.

El método utilizado para la preparación del bloque
de poliamida no es crítico y puede variar ampliamente. Pue-
den emplearse las técnicas de reacción convencionales cono-
15 cidas para la condensación de diaminas y ácidos dibásicos pa-
ra formar amidas. La reacción consiste generalmente en combi-
nar la diamina y el ácido dibásico y calentar a temperatura
elevada, con o sin catalizador, mientras se separa continua-
mente el agua de reacción. Las reacciones se siguen conve-
20 nientemente midiendo el agua de reacción recogida o midiendo
el índice de adicez y/o el índice de amina de la mezcla de
reacción. La diamina y el ácido dibásico particulares utili-
zados y la cantidad de cada uno de ellos determina la compo-
sición del bloque de poliamida. Esta viene regida por la com-
25 posición deseada para el copolímero de bloque final así como
por su aplicación final.

El bloque de poliamida puede ser preparado indepen-
dientemente, antes del contacto con el poliéster o bien la
diamina y el ácido dibásico pueden ser agregados a la mezcla
30 de reacción que ya contiene el poliéster, con lo que el blo-

413122

-1 AGO 1975



1 que de poliamida se forma in situ. En el primer caso, cuando
el bloque de poliamida se forma antes de cualquier contacto
con el bloque de poliéter, se calentará entre unos 150 y 220°C,
5 según el procedimiento particular empleado, la cantidad apro-
piada de ácido dibásico y después se agregará la diamina. Se
continúa calentando y algunas veces la temperatura de reac-
ción asciende hasta unos 230°C pero generalmente no pasa de
250°C. Puede aplicarse vacío sobre el sistema para facilitar
10 la separación del agua de reacción. La reacción se prosigue
hasta que la mezcla de reacción tiene un índice de acidez de
15 a 30 y el índice de amina no es apreciable. Se obtienen
índices de acidez más altos cuando se preparan poliamidas ter-
minadas en ácido de peso molecular relativamente bajo. La po-
15 liamida resultante puede ser utilizada directamente, por adi-
ción de un poliéter a la misma o puede ser conservada para su
esterificación posterior con el polioxialquilenglicol, emplean-
do procedimientos normales.

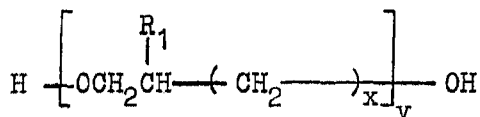
En el procedimiento alternativo, en el que la diamina
20 y el ácido dibásico reaccionan en presencia de un poliéter,
las condiciones de reacción se controlan para potenciar al
máximo la reacción formadora de amida, es decir, para favore-
cer la formación del bloque de poliamida y reducir al mínimo
la formación de éster por reacción del polioxialquilenglicol
y el ácido dibásico libre presentes en la mezcla de reacción.
25 Esto se consigue empleando unas condiciones de reacción mode-
radas en las primeras fases de la reacción. Como la formación
de amida se produce más fácilmente (a temperaturas de reacción
más bajas) que la formación del éster, la primera fase de la
30 reacción se lleva a cabo a temperaturas de hasta unos 150-
170°C, hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción

413122



1 está comprendido entre 15 y 30 aproximadamente y el índice de
amina no es apreciable. Generalmente no es necesario aplicar
vacío a la mezcla de reacción durante la etapa de formación
de amida. Una vez que se han alcanzado el índice de amina y
5 el índice de acidez deseados, lo que indica la formación del
polímero de bloque de poliamida, se aplican condiciones de
reacción más rigurosas (temperatura más alta y presión reduci-
da) para esterificar el polioxialquilenglicol.

10 Cualquiera que sea la técnica de reacción empleada,
el bloque de poliéter usado es preformado. Los segmentos de
poliéter proceden de polioxialquilenglicoles con pesos mole-
culares comprendidos aproximadamente entre 300 y 10.000, obte-
nidos por condensación del número apropiado de unidades de
alquilenglicol. Preferiblemente, los polioxialquilenglicoles
15 tienen unos pesos moleculares alrededor de 1000 a 5000. Los
compuestos polioxialquilenglicólicos útiles para esta inven-
ción corresponden a la fórmula



20 donde R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de
carbono, x es un número entero de 0 a 8 aproximadamente e y
es un número entero comprendido entre 3 y 200 y repre-
senta el número de unidades éter periódicas. Los grupos hidro-
25 xilo terminales presentes son capaces de reaccionar con los
grupos carboxilo del ácido dibásico y de la poliamida termina-
da en ácido para formar uniones éster. El número teórico de
uniones éster en la composición antiestática de copolímero
de bloque está regido por el número de grupos carboxilo li-
bres sobre la poliamida y por el número de equivalentes de
30 compuesto polioxialquilenglicólico asequibles a la reacción

415122-1 AGO 1970



1 con los grupos carboxilo del ácido dibásico que no ha reaccio-
nado. Las proporciones molares del ácido dibásico, diamina y
polioxialquilenglicol cargados deben ser tales que la rela-
ción teórica de uniones amida/éster dentro del copolímero de
5 bloque oscile entre 0,5:1 y 25:1 aproximadamente y todavía
mejor entre 2:1 y 10:1 aproximadamente. La relación real pue-
de ser el 50 % más baja.

Los compuestos polioxialquilenglicólicos útiles para
esta invención comprenden el polioxietilenglicol, polioxipro-
10 pilenglicol, polioxibutilenglicol, polioxietilenpropilengli-
col, polioxitetrametilenglicol, polioxidecametilenglicol y si-
milares. Los polioxietilenglicoles se obtienen fácilmente de
proveedores comerciales bajo las denominaciones de "Carbowax"
y "Polyox" o pueden ser sintetizados empleando métodos de reac-
15 ción conocidos. Para esta invención, no es conveniente que los
polioxialquilenglicoles estén coronados o terminados con radi-
cales hasta ahora considerados como útiles para este fin, ya
que esto destruiría la capacidad de reaccionar con el ácido
dibásico y con la poliamida terminada en grupos carboxilo a
20 través de uniones éster, que es esencial para los fines de
esta invención.

Las composiciones antiestáticas de esta invención es-
tán constituidas por segmentos poliméricos de bloque linealmen-
te unidos a través de uniones éster y se obtienen por reacción
25 de las sustancias reaccionantes apropiadas en la forma antes
prescrita. El bloque de poliéter puede constituir alrededor
de 10 a 75 % en peso, pero preferiblemente alrededor de 20 a
60 % del peso de la composición copolimérica total. El ácido
dibásico se utiliza como sustancia reaccionante de referencia
30 y por cada equivalente del ácido dibásico se emplean de 0,04 a



413122

1 0,96 equivalentes y preferiblemente de 0,5 a 0,85 equivalen-
tes de la diamina. La cantidad de polioxialquilenglicol car-
gada se determina a partir de la ecuación: (equivalentes de
5 ácido dibásico) - (equivalentes de diamina) = equivalentes de
polioxialquilenglicol.

Por lo tanto, el número de equivalentes de polioxial-
quilenglicol oscilará aproximadamente entre 0,96 y 0,04 y me-
jor entre 0,15 y 0,5 por cada equivalente de ácido dibásico.
Aunque se prefiere cargar las sustancias reaccionantes de acuer-
10 do con la ecuación anterior para obtener un sistema de reac-
ción equilibrado, no es esencial que el número de equivalen-
tes de ácido dibásico sea siempre igual al número combinado
de equivalentes de diamina y polioxialquilenglicol. Aunque se
prefieren las relaciones estequiométricas, es posible una va-
15 riación del orden del 20 % en el número de equivalentes sin
destruir la utilidad de los copolímeros de bloque. Por ejem-
plo, para un equivalente de ácido dibásico, la carga combina-
da de diamina y polioxialquilenglicol puede oscilar aproxima-
damente entre 0,8 y 1,2 equivalentes o, inversamente, pueden
20 emplearse de 0,8 a 1,2 equivalentes de ácido dibásico cuando
el número combinado de equivalentes de diamina y polioxialqui-
lenglicol es 1. También es posible que la totalidad de una
sustancia reaccionante dada no pueda reaccionar, v.g. el po-
lioxialquilenglicol, de manera que aunque el sistema esté equi-
25 librado cuando es cargado, puede no estar equilibrado cuando
ha reaccionado. Es evidente que en ningún caso reaccionarán
todos los grupos funcionales, ya que siempre existen algunos
grupos terminales; sin embargo, hay que tratar de garantizar
30 que todos los componentes han reaccionado por lo menos par-
cialmente y han sido incorporados al copolímero de bloque.

413122



1 Aunque ambos grupos funcionales de la diamina, el ácido dicarboxílico o la molécula de glicol pueden no reaccionar, por lo
5 menos uno de los grupos funcionales debe haber entrado en la reacción. Es posible una considerable variación de las sustancias reaccionantes con estos copolímeros de bloque siempre que se satisfagan las condiciones previamente establecidas con respecto a la relación de uniones amida/éster y al porcentaje en peso de poliéter en la composición final.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle pero no se dan con fines limitativos del alcance de la misma. En estos ejemplos, todas las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

15 Una matraz de reacción provisto de agitador, condensador, termómetro y separador Dean-Stark se carga con 273 g de un ácido dibásico C_{36} (ácido dímero Empol 1010) y el reactor y su contenido se calienta a $160^{\circ}C$ a la presión atmosférica. Se añaden gota a gota 26 g de una solución acuosa de etilendiamina al 92 %, a una velocidad tal que la temperatura en la
20 cabeza nunca pasa de unos $100^{\circ}C$. Se prosigue la reacción durante 2 horas y durante la última hora se aplica sobre el sistema un vacío de 27,5" (698,5 mm) de Hg. En este momento la mezcla de reacción presenta un índice de acidez de alrededor de 30 y un índice de amina esencialmente nulo. Se añaden a la
25 mezcla de reacción 320 g de polioxietilenglicol (Carbowax 4000) con un peso molecular medio de 4000, a una velocidad tal que la temperatura del calderín se mantiene en un valor no superior a $240-250^{\circ}C$. Esta adición es completa al cabo de una hora aproximadamente y la reacción se prosigue durante 4 a 8
30 horas más bajo vacío, durante cuyo tiempo se recogen 15,2 g de



413122

1 agua.

5 El producto poli(éter-éster-amida) resultante tiene una viscosidad de 15 poises a 180°C, medida con un viscosímetro Brookfield LVF (husillo nº 4 a 60 rpm) y un índice de acidez de 9,15, un índice de hidroxilo de 9,1 y un índice de amina despreciable. La composición de copolímero de bloque presenta una relación teórica de uniones amida/éster de 1,0:0,2 aproximadamente, calculada sobre la composición. Teniendo en cuenta el índice de acidez, de hidroxilo y de amina, se calcula una relación real de amida a éster de 1:0,095.

15 Para determinar la eficacia de las composiciones de copolímero de bloque como agentes antiestáticos se emplean varias técnicas de ensayo. Como procedimiento de selección inicial se sumerge un hilo o tejido en una solución o emulsión que contiene el agente antiestático de copolímero de bloque y, después de secar, se somete a un ensayo de caída de voltaje. Aunque este método de ensayo es rápido, cómodo y bastante objetivo, simplemente indica el grado de conductividad superficial proporcionado por el agente antiestático y no da ninguna indicación de la duración de la composición antiestática. Se realiza otro ensayo sencillo y cómodo con películas en las que se han mezclado los agentes antiestáticos. Las películas se cargan por frotamiento y se observa la cantidad de polvo atraída cuando la película se pone en las proximidades de un cigarro o cigarrillo. La medida de la duración (permanencia) de las composiciones antiestáticas se obtiene sometiendo los hilos a los que se ha incorporado el agente antiestático, hilos que pueden formar tejidos, a lavados repetidos y midiendo la resistencia antiestática de los hilos o tejidos a diversos intervalos. Cualquier cambio en las propieda-

413122



1 des antiestáticas puede ser seguido utilizando el ensayo de
caída de voltaje o uno de los otros ensayos que han sido pue-
tos a punto para este fin, como el ensayo de adherencia elec-
trostática (método de ensayo AATCC 115-1969).

5 El ensayo de caída de voltaje preliminar se lleva a
cabo disolviendo el antiestático de copolímero de bloque en
butanol (4 g/100 g de butanol) y después sumergiendo un peso
conocido de tejido de nylon (nylon hilado n° 354 A, tipo 200,
Testfabrics Inc.) en la solución. Se saca el tejido y el ex-
10 ceso de líquido se separa escurriendo suavemente. Se repite
este procedimiento hasta que el tejido absorbe un peso de so-
lución alrededor de dos veces el peso seco original. Después
los tejidos se depositan planos sobre una lámina de polietil-
eno y se dejan secar al aire durante un mínimo de 24 horas,
15 en una habitación a humedad constante (40 % de humedad rela-
tiva). Entonces se estiran unas piezas de 1 pulgada (25 mm)
de los tejidos así tratados entre los dos contactos de un
voltímetro estático corriente y se aplica una carga al hilo.
Se registra el tiempo (en segundos) requerido para que el vol-
20 taje se disipe hasta el 50 % del valor inicial y este tiempo
 $\times 10^{11}$ ohmios representa la resistencia del tejido. Unos va-
lores de la resistencia inferiores a 20×10^{13} se consideran
aceptables y un valor inferior a aproximadamente 5×10^{13} es
superior. Un tejido de nylon 6 ensayado de acuerdo con el pro-
25 cedimiento anterior y recubierto con la composición de copo-
límero de bloque antes preparada tiene una resistencia de
 $3,5 \times 10^{13}$.

30 Una película de nylon 6 conteniendo alrededor de
4 % en peso del copolímero de bloque se frota con un paño de
lana un número dado de veces en una dirección y se estira so

413122

- 1



1 bre un cenicero que contiene ceniza de cigarro (alrededor de
1 pulgada, 25 mm, por encima de la ceniza) para determinar el
grado de recogida de ceniza. Las películas que contienen el
agente antiestático de copolímero de bloque presentan una re-
5 cogida de cenizas despreciable en comparación con unas pelí-
culas de nylon idénticas que no contienen agente antiestático.

EJEMPLO 2

10 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,
se repite la reacción utilizando un polioxietilenglicol con
un peso molecular medio de 1000 aproximadamente. Las propor-
ciones reaccionantes de ácido dímero y diamina empleadas son
idénticas a las del Ejemplo 1. La composición de copolímero
de bloque resultante contiene 23 % en peso de poliéter y pre-
15 senta una relación teórica de uniones amida/éster de 1,0:0,2.
Basándose en un índice de acidez de 9, un índice de hidroxilo
de 8 y un índice de amina de 1, se calcula una relación de ami-
da a éster de 1:1,2. Un hilo de nylon 6 conteniendo el copo-
límico de bloque así preparado en una proporción del 4 % en
20 peso presenta una resistencia de 1×10^{13} .

EJEMPLO 3

25 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se
preparan copolímeros de bloque a partir de un ácido dibásico
 C_{36} (ácido dímero Empol 1010) y hexametildiamina con dos
poli(etilen-éter)glicoles diferentes. En la primera reacción,
el poli(etilen-éter)glicol tiene un peso molecular medio de
1000 mientras que en la segunda reacción, el peso molecular
medio del poli(etilen-éter)glicol es 4000. En ambas reaccio-
nes la relación de equivalentes de ácido dímero/diamina/poli-
30 (etilen-éter)glicol es de 1,2:1,0:0,2. Las composiciones de
copolímero de bloque obtenidas son evaluadas mediante el en-

413122 - 1 AGO 1971



1 sayo de caída de voltaje con hilos de nylon 6 y presentan unos valores de la resistencia de $0,65 \times 10^{13}$ y $6,0 \times 10^{13}$, respectivamente.

EJEMPLOS 4-13

5 Se hacen reaccionar diversas diaminas alifáticas, alifáticas, aromáticas y heterocíclicas con el ácido dímero Empol 1010 y un poli(etilen-éter)glicol con un peso molecular medio de 4000 aproximadamente, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. La relación de equivalentes de las sustancias reaccionantes es de 1,2:1,0:0,2 (ácido dímero/diamina/poli(etilen-éter)glicol). La tabla siguiente contiene una lista de las diaminas, del porcentaje en peso del poliéter en el copolímero de bloque y del valor de la resistencia obtenida cuando las composiciones del copolímero de bloque resultantes se emplean como agentes antiestáticos del nylon.

Ej.	Diamina	Poli(etilen-éter)glicol, (% en peso)	Resistencia (10^{13})
20	4 xililendiamina	51	2,6
	5 1,3-propanodiamina	53	2,4
	6 1,2-propanodiamina	53	3,6
	7 3,4,5-trimetilhexametilendiamina	50	2,1
	8 piperazina	52	12
25	9 1,4-ciclohexano-bis-metilamina	51	6,1
	10 isoforondiamina	48	2,6
	11 N-oleil-1,3-diaminopropano	44	1,5
	12 N-coco-1,3-propilendiamina	46	2,3
	13 metilimino-bis-propilamina	49	3,2

30 El copolímero de bloque preparado con 1,3-propanodiamina

413122



1 fué evaluado como acabado sobre fibra de nylon 6,6 y tereftala-
to de polietileno y comunicó una excelente protección contra
la acumulación de carga electrostática. Cuando este mismo co-
polímero de bloque se incorporó al nylon 6 en una proporción
5 del 4 % en peso, la resistencia inicial del hilo fué de $0,5 \times 10^{13}$.
Sometiendo el hilo a un baño colorante falso no se des-
truyen las propiedades antiestáticas. Después de 10 lavados a
máquina reales y 25 lavados simulados (50°C durante 2 horas),
los valores de la resistencia obtenidos para estos hilos fue-
ron de $1,2 \times 10^{13}$ y $10,2 \times 10^{13}$, respectivamente. El pequeño
10 aumento de la resistencia indica que el agente antiestático
presenta un alto grado de permanencia y es aceptable en apli-
caciones donde se requieren agentes antiestáticos duraderos.

EJEMPLO 14

15 Para mostrar la preparación de estas composiciones
antiestáticas de copolímero de bloque cuando las sustancias
reaccionantes se agregan como una carga unidad, se realizó la
siguiente prueba: en un reactor de 20 galones (75,7 litros)
se cargan 62,3 libras (28,2 kg) de polioxietilenglicol (peso
20 molecular medio 4000), 53 libras (24,0 kg) de ácido dímero
 C_{36} y 4,7 libras (2,1 kg) de etilendiamina. El reactor se pur-
ga con nitrógeno y se mantiene una manta de nitrógeno a 10
psig ($0,7 \text{ kg/cm}^2$ relativos). La mezcla de reacción se calien-
ta a 150°C y se mantiene a esta temperatura hasta que se al-
canza un índice de acidez de 17. El índice de amina en este
25 punto es alrededor de 2. Entonces se aumenta la temperatura de
la mezcla de reacción hasta 245°C y se aplica al reactor un
vacío de 20" (508 mm). Se termina la calefacción cuando el
índice de acidez de la mezcla de reacción llega a 7 y el índi-
30 ce de amina es inferior a 1, mientras que el índice de hidro-

413122 - 1 AGO. 1976



1 xilo es 6. La poli(éter-éster-amida) resultante posee excelen
tes propiedades antiestáticas cuando se utiliza como acabado
superficial de fibra de nylon y poliéster y cuando se mezcla
con estas fibras en la proporción del 4 % en peso. Se calcula
5 una relación real de uniones amina a éster de 1:1,2.

EJEMPLO 15

Para poner de manifiesto la capacidad de los copo-
limeros de bloque para funcionar como agentes antiestáticos
permanentes, se mezcla con una fibra de nylon 6 un copolímero
10 de bloque derivado de hexametildiamina, un ácido dímero C₃₆
y polioxietilenglicol (peso molecular 4000) como se describe
y prepara en el Ejemplo 3. La fibra contiene 4 % en peso del
aditivo antiestático. Los hilos preparados a partir de estas
fibras tienen una resistencia de $4,3 \times 10^{13}$. Después de 10 la-
15 vados a máquina en una lavadora automática Frigidaire modelo
WS2, utilizando la posición de lavado y la cantidad de dever-
gente (Tide) prescritas, el valor de la resistencia es de
 $0,7 \times 10^{13}$, lo que realmente constituye una mejora inexplic-
cable en las propiedades antiestáticas. Sometiendo los hilos
20 a condiciones incluso más rigurosas (agitando en una solución
detergente durante 2 horas a 50°C) no disminuyen significativa-
mente las propiedades antiestáticas y la resistencia es to-
davía de $7,5 \times 10^{13}$.

25 Los copolímeros de bloque de esta invención son
útiles como áditivos de numerosas composiciones poliméricas
para comunicar propiedades antiestáticas mejoradas a las mez-
clas poliméricas resultantes. Se obtienen especiales ventajas
con estas composiciones cuando se mezclan con los poliésteres
y poliamidas formadores de fibra. Esto es atribuible, por lo
30 menos en parte, a la similitud de las estructuras del copolí-

413122



1 mero de bloque que contiene grupos amida y éster con las estructuras de las poliamidas y poliésteres formadores de fibra.

5 Las poliamidas en las que los copolímeros de bloque de esta invención son útiles son las poliamidas lineales sintéticas preparadas por polimerización de ácidos monoamino-carboxílicos y sus derivados formadores de amina o diaminas y ácidos dicarboxílicos adecuados y sus derivados formadores de amida. Estas poliamidas son conocidas en la técnica y pueden ser obtenidas por cualquier proceso convencional de polimerización para la reacción de los monómeros. Las composiciones de copolímero de bloque también son útiles con los copolímeros de poliamida hilables por fusión. Son poliamidas especialmente útiles la poli(hexametilenadipamida) obtenida por polimerización por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico, denominada nylon 6,6 y la poli(caproamida) o nylon 6, obtenida por reacción de condensación de la caprolactama. Estas poliamidas son de especial interés ya que son ampliamente utilizadas en la industria de las fibras para operaciones de hilatura por fusión y afines. Sin embargo, otras composiciones de poliamida también pueden ser mezcladas ventajosamente con los antiestáticos de copolímero de bloque de esta invención y estas comprenden: poli(tetrametilenadipamida), poli(pentametilenadipamida), poli(heptametilenadipamida), poli(heptametilenpimelamida), poli(octametilenadipamida), poli(decametilenadipamida), poli(hexametilensebacamida), poli(pirrolidona), poli(octametilenoxalamida), poli(hexametilenoisooctalamida), poli(2-metil-hexametilentereftalamida) y similares. También son útiles las poliamidas preparadas a partir de piperazina y ácidos dibásicos alifáticos y las derivadas de ácido 11-aminoundecanoico y las poliamidas del tipo de

10

15

20

25

30

413122



1 poliurea derivadas del ácido carbónico.

Los poliésteres con los que son útiles las poli-
(éter-éster-amidas) de esta invención son polímeros de con-
densación obtenidos por reacción de uno o más dioles con áci-
5 dos dibásicos o derivados adecuados de los mismos. Los glico-
les generalmente responden a la fórmula $HO-(CH_2)_n-OH$, donde
n es un número entero de 2 a 10 aproximadamente, tales como
etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,6-hexano-
diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-
10 decanodiol y similares. Los ácidos dicarboxílicos útiles com-
prenden el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípi-
co, ácido sebácico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido glu-
tárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y si-
milares. Además de los dioles y ácidos dicarboxílicos más co-
15 munes, otras sustancias reaccionantes que pueden utilizarse
para formar los poliésteres son el glicerol, sorbitol, penta-
eritritol, metoxipolietilenglicol, monohidroxipivalato de neo-
pentilglicol, trimetilolpropano, ácido trimésico, p,p'-dicar-
boxidifenilmetano, p,p'-dicarboxidifenoxietano, ácido p-car-
20 boxifenoxiacético y similares. Son poliésteres especialmente
útiles para los fines de esta invención el poli(tereftalato
de etileno) y el poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimeti-
leno) debido a su disponibilidad comercial y a sus superiores
características de formación de fibra. Los antiestáticos de
25 copolímero de bloque de esta invención también pueden encon-
trar utilidad con poliolefinas, poliuretanos, poliureas, po-
lisulfonamidas y similares o mezclas de poliéster y poliamida
con uno o más de estos polímeros o mezclas con fibras o hilos
de lana o algodón.

30 La cantidad de la poli(éter-éster-amida) incorpo-

413122



1 rada a la poliamida o poliéster formadores de fibra para co-
municarles propiedades antiestáticas mejoradas oscilará apro-
ximadamente entre 0,1 y 20 % del peso de la composición po-
limérica total. Sin embargo, se prefiere utilizar alrededor
5 de 1 a 7 % en peso del copolímero de bloque con los poliésteres
y poliamidas para obtener resultados óptimos. Cuando se
emplea en estas proporciones y cuando el copolímero de bloque
cumple las condiciones anteriormente descritas con respecto
a la relación de uniones amida/éster y al porcentaje en peso
10 de poliéster, se obtiene una excelente compatibilidad entre
las fibras de poliéster o poliamida y la composición antiestá-
tica de esta invención así como una resistividad notablemente
mejorada a la acumulación de carga estática, tanto inicialmen-
te como después de lavados repetidos.

15 En general, cualquier forma de incorporar las com-
posiciones antiestáticas de esta invención al polímero forma-
dor de fibra dará lugar a una mayor resistencia a la acumula-
ción de carga eléctrica. Sin embargo, es preferible que los
antiestáticos de copolímero de bloque sean mezclados directa-
20 mente de manera mecánica con la poliamida o poliéster formados
de fibra preformados, antes de las operaciones de hilatura
por fusión o configurado. Los copolímeros de bloque son
incorporados fácilmente a los polímeros formadores de fibra
utilizando un equipo mezclador convencional, por ejemplo un
25 mezclador Banbury, un tambor giratorio o una mezcladora de
paletas Sigma y no requiere ningún procesado o manipulación
especial. Pueden ser mezclados con el polímero en forma seca
o pueden ser disueltos o dispersados en un disolvente adecua-
do para su adición al polímero formador de fibra. La composi-
30 ción antiestática y los polímeros formadores de fibra pueden

413122



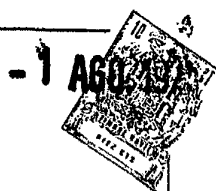
AG
1975

1 ser fundidos y mezclados en estado fundido, si así se desea.
También pueden pulverizarse soluciones de los copolímeros de
bloque sobre el polímero que se ha configurado en gránulos
esféricos, varillas o se encuentra en forma de polvo, antes
5 de la hilatura por fusión o durante la misma y después de se-
parar el disolvente a temperatura elevada y/o presión reduci-
da, el residuo de copolímero de bloque antiestático permanece
rá sobre la superficie para comunicarle protección contra la
acumulación de carga electrostática. Los mejores resultados
10 se obtienen cuando las composiciones antiestáticas se mezclan
en el seno del polímero formador de fibra. Generalmente debe
evitarse un mezclado excesivo ya que no es necesario y puede
ser perjudicial, puesto que es posible reducir el peso mole-
cular del polímero formador de fibra y/o del copolímero de
15 bloque por cizalladura mecánica y de esta forma estropear las
propiedades físicas globales de las composiciones resultantes.

El agente antiestático de copolímero de bloque
puede ser agregado al polímero formador de fibra solo o en
combinación con otros ingredientes de formulación conocidos
20 como estabilizantes, lubricantes, plastificantes, deslustran-
tes, colorantes, pigmentos, cargas y similares. En algunos
casos puede ser ventajoso preparar una mezcla madre del copo-
límero de bloque y cualquier aditivo adicional mezclando una
alta concentración del aditivo con el material polimérico for-
25 mador de fibra o una matriz polimérica similar y después em-
pleando posteriormente una parte de esta mezcla madre para com-
binar con el polímero formador de fibra y obtener la concen-
tración deseada del antiestático y otros aditivos en la com-
posición o artículo acabado.

30 Estos agentes antiestáticos son útiles en una am-

413122

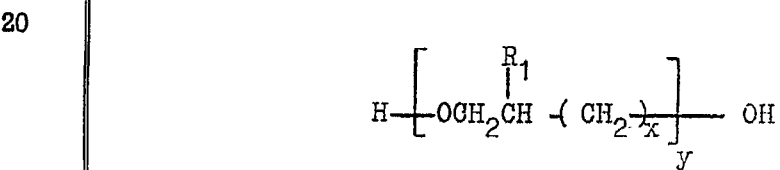


1 plia variedad de composiciones poliméricas y no perjudican
 5 significativamente las propiedades físicas de la composi-
 ción final. Además de las aplicaciones a las fibras, estas
 composiciones también son útiles en la producción de obje-
 10 tos moldeados o extruidos como varillas, barras, tubos, pe-
 lículas y similares. Las fibras obtenidas mezclando estas -
 composiciones antiestáticas con polímeros formadores de fi-
 bra en las relaciones anteriormente definidas son útiles pa-
 ra la preparación de tejidos, papeles, sogas, cuerdas, cor-
 deles y fieltros, entre otras aplicaciones. El uso final dic-
 tará el poliéster o poliámda particular a emplear así como
 la composición y cantidad del agente antiestático de copoli-
 mero de bloque y otros aditivos.

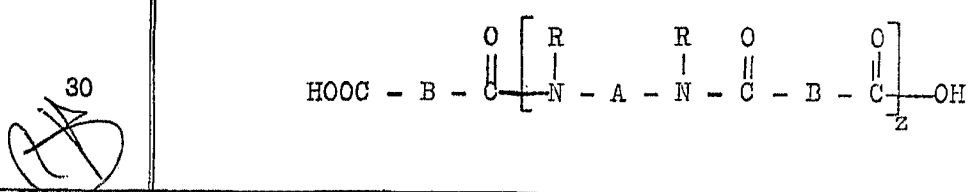
15 En resumen, la Patente de Invención que se soli-
 cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de po-
 li-(éter-éster-amidas) lineales sintéticas que consiste en
 hacer reaccionar un polioxialquilenglicol de fórmula



25 donde R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos -
 de carbono, x es un número entero de 0 a 8 aproximadamente
 e y es un número entero alto, de manera que el peso molecu-
 lar es de 300 a 10.000 aproximadamente, con una poliamida -
 predominantemente de fórmula



413122-1



1 donde R es hidrógeno o un radical alquilo conteniendo de 1
a 18 átomos de carbono, B es un radical alquileno contien
do de 4 a unos 54 átomos de carbono, A es un radical deriva
do de una diamina seleccionada entre el grupo formado por -
5 alquildiaminas de 2 a 54 átomos de carbono, arildiaminas, -
diaminas alicíclicas y diaminas heterocíclicas y z es un nú
mero entero de 1 a 20 aproximadamente, teniendo dicha polia
mida un peso molecular de hasta 10.000 aproximadamente, de
manera que la poli(éter-éster-amida) contiene alrededor de
10 a 75 % en peso de poliéter combinado y presenta una rela
10 ción teórica de uniones amida/éster comprendida entre 0,5:1
y 25:1 aproximadamente.

2. El procedimiento de la Reivindicación 1, don
de el polioxialquilenglicol es polioxietilenglicol con un
15 peso molecular de 1000 a 5000 aproximadamente y la poli(éter-
éster-amida) contiene alrededor de 20 a 60 % en peso de po
liéter y presenta una relación de uniones amida/éster com
prendida entre 2:1 y 10:1 aproximadamente.

3. El procedimiento de la Reivindicación 2,
20 donde la poliamida tiene un peso molecular de 1000 a 6000
aproximadamente.

4. El procedimiento de la Reivindicación 3, -
donde la poliamida se prepara calentando un ácido dibásico
y alrededor de 0,04 a 0,96 equivalentes de diamina por equi
25 valente de ácido dibásico hasta que la mezcla de reacción
presenta un índice de acidez entre 15 y 30 aproximadamen
te, con un índice de amina inapreciable y después cargas -
polioxietilenglicol de manera que la carga combinada de dia
mina y polioxietilenglicol es alrededor de 0,8 a 1,2 equi
30 valentes por equivalente de ácido dibásico y hacer reaccio

30

413122



1 nar a una temperatura de unos 240°C o más alta, bajo presión reducida.

5 5. El procedimiento de la Reivindicación 4, donde se emplean de 0,5 a 0,85 equivalentes de diamina y de 0,15 a 0,5 equivalentes de polioxietilenglicol por equivalente de ácido dibásico.

10 6. El procedimiento de la Reivindicación 5, donde el bloque de poliamida deriva de un ácido dicarboxílico que contiene alrededor de 6 a 56 átomos de carbono y piperazina o una diamina alifática conteniendo alrededor de 2 a 10 átomos de carbono.

15 7. El procedimiento de la Reivindicación 6, donde la poliamida deriva de una diamina alifática que contiene de 2 a 10 átomos de carbono y un ácido dímero que contiene de 32 a 54 átomos de carbono.

20 8. El procedimiento de la Reivindicación 3, donde el bloque de poliamida se prepara en presencia de polioxietilenglicol, calentando el ácido dibásico y alrededor de 0,04 a 0,96 equivalentes de diamina por equivalente de ácido dibásico a una temperatura de hasta unos 170°C, hasta que la mezcla de reacción presenta un índice de acidez entre 15 y 30 aproximadamente y un índice de amina inapreciable y después aumentar la temperatura de reacción hasta unos 240°C o más, bajo presión reducida, para completar la reacción.

25 9. El procedimiento de la Reivindicación 8, donde se emplean alrededor de 0,5 a 0,85 equivalentes de diamina y de 0,15 a 0,5 equivalentes de polioxietilenglicol por equivalente de ácido dibásico y la carga combinada de diamina y polioxietilenglicol varía entre unos 0,8 y 1,2 -



19 AGO 1973

413122

1

5

10

15

20

25

30

equivalentes por equivalente de ácido dibásico.

10. El procedimiento de la Reivindicación 9, donde el bloque de poliamida deriva de un ácido dicarboxílico que contiene alrededor de 6 a 56 átomos de carbono y piperazina o una diamina alifática conteniendo alrededor de 2 a 10 átomos de carbono.

11. El procedimiento de la Reivindicación 10, donde la poliamida deriva de una diamina alifática que contiene de 2 a 10 átomos de carbono y un ácido cítrico que contiene de 32 a 54 átomos de carbono.

12. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI-(ETER-ESTER-AMIDAS) LINEALES SINTETICAS.

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

Madrid, 29 de Marzo de 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

