



251101

PATENTE
DE
INVENCION

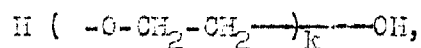
por "PROCEDIMIENTO PARA HACER ANTIESTATICAS LAS FIBRAS SINTETICAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a aprestos antiestáticos sólidos al lavado sobre las fibras sintéticas, si se impregnan éstas con composiciones acuosas que por 1000 partes de agua contienen más o menos

5. a) 3 a 25 partes de un éter poliglicídico hidrosoluble con 0,5 a 8 equivalentes epoxidicos por kg de un compuesto de fórmula general



en la que k significa un número entero por valor de 1 a 35, y aproximadamente



251101

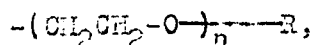
b) 0,4 a 15 partes de una amina hidrosoluble, endureciendo las impregnaciones después del secado.

5. Como aminas hidrosolubles pueden ser utilizadas en el presente procedimiento las mono- o poliaminas primarias, secundarias, o terciarias más variadas que son solubles en agua hasta una concentración de por lo menos 1,5% en peso. Como ejemplos se citan: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, dibutilamina, bencildimetilamina, trietanolamina, ciclohexilamina, m-fenilendiamina, 2,4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol, N,N-dietil-1,3-diaminopropano. Particularmente preferido es el empleo de alquilenpoliaminas. Por ellas se han de entender compuestos con dos grupos amino que están enlazados entre sí por un puente alifático que se compone de grupos m-alquileno y m-1 átomos de oxígeno, átomos de azufre,
10. grupos -NH- o $\text{N} \begin{array}{l} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{alquilo} \end{array}$ que se encuentran entre estos grupos alquileno, a cuyo efecto pueden estar presentes, eventualmente, también grupos alquileno diferentes entre sí y/o eslabones de enlace existentes entre éstos en la molécula de una poliamina de esta naturaleza.
15. Como tales alquilenpoliaminas se citan: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diamino-2-metilpropano, N,N-dimetil-1,3-propilendiamina, tetrametil-dietilentriamina, pentametil-dietilentriamina, di-(aminoetil)-éter, sulfuro de di-(aminoetilo). También
20. se pueden utilizar alquilenpoliaminas substituídas, por ejemplo tales con radicales hidrocarburo alifáticamente saturados o insaturados, preferentemente no ramificados, con 12 a 22 átomos de carbono que están enlazados directamente o por eslabones de puente, como grupos -CO-, a un átomo de nitrógeno de
- 25.



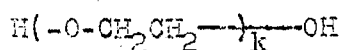
251101

la amina, tales con radicales $-CN-$ o, preferiblemente, tales con radicales de fórmula



a cuyo efecto significan n un número entero de 1 a 10, y R un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o acilo.

5. Además son apropiadas las aminas obtenibles por acumulación de acrilonitrilo a aminas y reducción del grupo nitrilo a la amina, así como los productos de sustitución de las mismas.
10. En muchos casos se emplea según la invención, no una amina única sola, sino dos o más aminas de naturaleza diferente. Por ejemplo se utiliza una alquilenpoliamina con dos grupos amino primarios, como trietilentetramina, y una alquilenpoliamina con por lo menos dos grupos amino terciarios como pentametildietilentriamina o tetrahidroxi-etilendiamina.
15. Se logra una buena solidez al lavado, si por grupo epoxi del éter poliglicídico está presente aproximadamente un átomo de hidrógeno activo de una amina. Es necesario, por ejemplo, por un grupo epoxídico del éter poliglicídico 1/6 mol de trietilentetramina, ya que ésta presenta seis átomos
20. de hidrógeno activos. Si se utiliza una amina que no presenta átomos de hidrógeno activos enlazados a nitrógeno, como las aminas terciarias antes mencionadas, entonces por regla general se utiliza por un grupo epoxídico 0,5 a 2, preferentemente 1 grupo amino terciario de la amina terciaria.
25. Como materias de partida para la preparación de los éteres poliglicídicos entran en consideración compuestos de fórmula general





251101

- en la que significa k un número entero por valor de 1 a 35, es decir etilenglicol y sus productos de acumulación óxido etilénicos que tienen un peso molecular de 106 a aproximadamente 1500, preferiblemente polietilenglicoles con un peso molecular medio de 300 a 1200. Pero, en vez de un éter poliglicídílico "unitario", se puede utilizar, asimismo, mezclas de tales compuestos, por ejemplo una mezcla de un éter poliglicídílico del etilenglicol y de un éter poliglicídílico de un polietilenglicol con un peso molecular de 300 a 1200.
- 5.
10. Los éteres poliglicídílicos utilizables según la invención, son compuestos que, calculados sobre el peso molecular medio contienen n grupos 1,2-epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1. Los productos presentan 1,1 a 2 grupos epoxídicos por peso molecular medio, siendo obtenidos, preferentemente, por transposición de los glicoles con epiclorhidrina en presencia de un catalizador Friedel-Crafts y subsiguientes dehidrohalogenación con medios alcalinos.
- 15.
20. El contenido de los éteres poliglicídílicos en grupos epoxídicos, es indicado como ello es usual para las epoxirresinas, por el número de moles de grupos 1,2-epoxídicos por kg de compuesto epoxídico (equivalente epoxídico/kg). Según la naturaleza del glicol utilizado y las condiciones reaccionales en la preparación de los éteres poliglicídílicos se obtiene productos con 0,25 a 11,5 equivalentes epoxídicos/kg, por regla general con 0,5 a 8 equivalentes epoxídicos/kg. Se utilizan, preferentemente, éteres poliglicídílicos con 0,7 a 5 equivalentes epoxídicos/kg.
- 25.
30. Como fibras hidrófobas sintéticas que entran en consideración para el tratamiento según el presente procedimiento

251101



- to han de ser mencionadas, por ejemplo fibras semisintéticas como fibras de ésteres celulósicos, por ejemplo di- o triacetato celulósico, fibras totalmente sintéticas, como fibras de poliacrilonitrilo y fibras poliamídicas, por ejemplo tales a
5. base de épsilon-caprolactamo, o de ácido adípico y hexametilendiamina; además fibras de poliésteres del tipo glicol-ácido tereftálico, fibras de cloruro de polivinilo y de cloruro de polivinilideno. También pueden ser aprestadas antiestáticamente las fibras a base de polimerizados mixtos y mezclas
10. de fibras, de fibras sintéticas diversas, o de fibras sintéticas naturales, según el presente procedimiento.

- Las composiciones acuosas pueden ser preparadas por copulación de los componentes necesarios en agua. Según la invención, las composiciones acuosas contienen por 1000 partes en peso 3 a 25, preferiblemente, 6 a 18 partes en peso de
15. uno o varios éteres poliglicidílicos de la naturaleza definida y 0,4 a 15, preferiblemente 0,8 a 8 partes en peso de una o varias aminas. Por regla general se obtiene, con empleo de más que 25 partes de éter poliglicidílico, propiedades antiestáticas no, o a lo sumo sólo insignificamente mejoradas.
20. Con empleo de menos que 3 partes de éter poliglicidílico generalmente resultan efectos antiestáticos sólo insuficientes. La cantidad de la amina a utilizar depende, como se ha mencionado, en primera línea, del número de grupos epoxídicos presentes. Como regla general es válida la cantidad antes indicada
25. de 0,4 a 15 partes de amina. Si el exceso de amina es demasiado grande, entonces no se obtienen aprestos antiestáticos sólidos al lavado.

- La impregnación de las fibras textiles con las composiciones acuosas tiene lugar, ventajosamente, con arreglo a
- 30.



251101

- los métodos conocidos al efecto, a temperatura ambiente, por ejemplo en el fular. Antes del endurecimiento deberán secarse las fibras, y eso ventajosamente a temperaturas no excesivamente altas, por ejemplo entre 30 y 50°. Cuanto más alta esté la temperatura de endurecimiento, tanto más breve es el tiempo requerido para el endurecimiento. Así se ha de endurecer a 40° durante unas 4 horas, a 80° durante 1 a 1 1/2 horas, a 100° durante 20 a 30 minutos y a 120° durante alrededor de 5 a 10 minutos. Han resultado como particularmente favorables las temperaturas entre 110 y 130°. También se puede ir aún más alto con la temperatura, vg a 150°, si bien entonces existe el riesgo de amarilleo.
- 5.
- 10.

- Las fibras sintéticas, por regla general, son fulardeadas en los baños y exprimidas de tal manera que en la fibra quede remanente un 0,25 a 5, preferentemente, 0,5 a 3% de los productos empleados. Seguidamente las fibras son secadas a 40° y endurecidas del modo indicado.
- 15.

- Las fibras sintéticas tratadas según el procedimiento de la invención presentan propiedades antiestáticas buenas que, incluso después del lavado, quedan ampliamente conservadas.
- 20.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25. Los éter poliglicidílicos A - H mencionados en los ejemplos se refieren a los productos siguientes :

30. Éter poliglicidílico A: a base de etilenglicol E = 4,0
éter poliglicidílico B: a base de trietilenglicol E = 4,65
éter poliglicidílico C; a base de polietilenglicol 300 E = 3,2
éter poliglicidílico D: a base de polietilenglicol 300 E = 3,5



251101

- éter poliglicidílico E: a base de polietilenglicol 400 E = 2,8
éter poliglicidílico F: a base de polietilenglicol 600 E = 1,45
éter poliglicidílico G: a base de polietilenglicol 1000 E = 0,95
éter poliglicidílico H: a base de polietilenglicol 1500 E = 0,75

5. E = equivalentes epoxídicos/kg.

E J E M P L O 1

10. 6,2 partes de éter poliglicidílico G y 0,5 partes de trietilentetramina son disueltas, por un parte, en 365 partes de agua (baño de impregnación A), y por la otra, en 800 partes de agua (baño de impregnación B).

Con el baño de impregnación A es fulardeado un tejido poliamídico y exprimido seguidamente a un aumento de peso de 55%. El tejido impregnado es secado y la impregnación es endurecida durante 10 minutos a 120°.

15. Con el baño de impregnación B es impregnado al fular un tejido de poliacrilonitrilo y exprimido a un aumento de peso de 120%, así como secado y endurecido del mismo modo como se ha descrito en el baño de impregnación A.

20. Los tejidos tratados de tal manera presentan buenas propiedades antiestáticas que son sólidas al lavado.

25. Se opera exactamente como antes con la diferencia de que se utiliza una solución de 5,6 partes de éter poliglicidílico D y 0,5 partes de trietilentetramina, por un parte, en 355 partes de agua (baño de impregnación A) y, por la otra, en 740 partes de agua (baño de impregnación B).

30. En el tejido poliamídico aprestado la resistencia superficial específica es de 10^{11,3} ohmios. Después de un lavado repetido cinco veces durante cada vez media hora con 5 g de jabón por litro a 50°, la resistencia superficial específica es de 10^{11,5} ohmios.



251101

En el tejido de poliacrilonitrilo aprestado la resistencia superficial específica es de $10^{10,5}$ ohmios, después de cinco lavados $10^{11,4}$ ohmios.

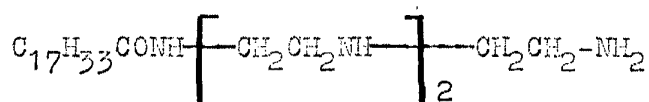
5. En ambos casos la resistencia superficial específica del tejido no tratado importa más que 10^{15} ohmios.

EJEMPLO 2

10. Se monta un baño de impregnación que contiene en 100 partes de agua 0,35 partes de pentametildietilentríamina, 0,05 partes de trietilentetramina, y 1,5 partes de éter poliglicídico A. En este baño se impregna al fular tejido poliamídico, siendo exprimido a un aumento de peso de 55%. El tejido es secado, y la impregnación es endurecida seguidamente durante 10 minutos a 120° . Presenta después de este tratamiento buenas propiedades antiestáticas que son resistentes al lavado.

EJEMPLO 3

4 partes del compuesto



20. y 9 partes del éter poliglicídico C son disueltas en 700 partes de agua. Con este baño de impregnación es fulardeado un tejido poliamídico y exprimido a un aumento de peso de 55%. Después del secado y después de un endurecimiento a 120° durante 10 minutos se obtiene un tejido de Nylon que presenta propiedades antiestáticas sólidas al lavado.

EJEMPLO 4

25. 6,9 partes del éter poliglicídico F, 2,5 partes del éter poliglicídico A y 0,5 partes de trietilentetramina son disueltas, por una parte, en 540 partes de agua (baño de im-



251101

pregnación A) y, por la otra, en 1100 partes de agua (baño de impregnación B).

5. Con el baño de impregnación A es fulardeado un tejido poliamídico del modo descrito en el ejemplo 3, exprimido, secado y endurecido.

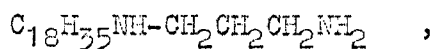
Con el baño de impregnación B es fulardeado un tejido de poliacrilonitrilo y exprimido a un aumento de peso de 120%. El tejido tratado de este modo es secado, y las impregnaciones son endurecidas durante 10 minutos a 120°.

10. En ambos casos se obtienen tejidos con buenas propiedades antiestáticas.

E J E M P L O 3

Una mezcla a base de

a) 0,82 partes de un compuesto que corresponde a la fórmula



15. b) 1,24 partes del éter poliglicidílico C,
c) 0,5 partes del éter poliglicidílico A,
d) 0,05 partes de trietilentetramina,
es disueltas en 140 partes de agua.

20. Tejido de poliamida es fulardeado con este baño de impregnación y exprimido a un aumento de peso de un aproximadamente 55%. El tejido es secado, y las impregnaciones son endurecidas durante 10 minutos a 120°.

25. El tejido poliamídico aprestado de este modo presenta buenas propiedades antiestáticas que son sólidas al lavado.

E J E M P L O 6

Tejido de poliamida es impregnado en cada vez uno de los baños siguientes que contienen en 1000 partes de agua



251101

5. a) 12,9 partes de éter poliglicídílico B y 5,3 partes de tri-(dimetilaminometil)-fenol;
b) 10,1 partes de éter poliglicídílico G, 7,2 partes de éter poliglicídílico A, y 0,96 partes de trietilentetramina;
c) 11,1 partes de éter poliglicídílico H, 6,1 partes de éter poliglicídílico A, y 0,83 partes de trietilentetramina;
d) 17,0 partes de éter poliglicídílico A, y 1,22 partes de etilendiamina.
- 10.

Después del exprimido a un aumento de peso de 55% es secado y entonces endurecido durante 5 minutos a 150°.

Son obtenidos aprestos antiestáticos buenos y sólidos al lavado.

15. EJEMPLO 7

- a) Tejido de poliacrilonitrilo es impregnado en un baño que en 1000 partes de agua contiene 5,4 partes de éter poliglicídílico A, y 2,92 partes de bencildimetilamina.
Es exprimido a un aumento de peso de 120%, secado y endurecido durante 5 minutos a 150°.
- 20.

- b) Se opera como antes, pero se utiliza un baño que en 1000 partes de agua contiene 5,4 partes de éter poliglicídílico A y 3,25 partes de trietanolamina, endureciendo durante 10 minutos a 160°.

25. En ambos casos son obtenidos buenos aprestos antiestáticos que son sólidos al lavado.

- c) Se opera como bajo a), pero se utiliza un baño que contiene en 1000 partes de agua 6,95 partes de éter poliglicídílico A y 1,37 partes de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, y se endurece durante 10 minutos a 125°.
- 30.

251101



Tambien aquí se obtiene un apresto bueno, sólido al lavado. Se obtienen resultados similares, si la cantidad de N, N-dimetil-1,3-diaminopropano es reducida a la mitad, o se son utilizadas, por otra parte, 1,85 partes del mismo.

5. EJEMPLO 8

1,25 partes de éter poliglicídico A y 0,45 partes de 2,4,5-tri-(dimetilaminometil)-fenol son disueltas, por una parte, en 136 partes de agua (baño de impregnación A) y, por la otra, en 119 partes de agua (baño de impregnación B).

10. Con el baño de impregnación A es impregnado un tejido de poliéster, exprimido a 80%, secado, y endurecido durante 10 minutos a 125°.

15. Con el baño de impregnación B es fulardeado un tejido a base de acetato celulósico, exprimido a aumento de peso de un 70%, secado, e igualmente endurecido durante 10 minutos a 125°.

Los tejidos tratados poseen en ambos casos buenas propiedades antiestáticas que son sólidas al lavado.

20. Se llega a resultados similares, si la cantidad de 2,4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol es reducida a 0,3 partes, o a 0,15 partes, o si en cambio son aplicadas 0,75 partes del mismo.

EJEMPLO 9

25. 7,2 partes de éter poliglicídico E y 0,5 partes de trietilentetramina son disueltas en 500 partes de agua. Tejido poliamídico es impregnado, exprimido a un aumento de peso de un 58%, secado, y endurecido durante 10 minutos a 125°.

30. La resistencia superficial específica del tejido aprestado es de 10^{11,2} ohmios, después de un lavado, de 10^{11,3} ohmios.



251101

EJEMPLO 10

10,1 partes de éter diglicídilico D y 2,4 partes de un producto de adición de 2 moles de óxido de etileno a 1 mol de dietilentriamina son disueltas en 1000 partes de agua.

5. Se fulardea tejido de poliéster, se exprime el mismo a un aumento de peso de 80%, se lo seca y endurece durante 5 minutos a 150°.

10. La resistencia superficial específica del tejido apres-
tado es de $10^{10,7}$ ohmios, después de un lavado igualmente $10^{10,7}$ ohmios.

La resistencia superficial específica del tejido no
aprestado es de $10^{13,8}$ ohmios.

EJEMPLO 11

15. 28,6 partes de éter poliglicídilico D, 5,15 partes de dietilentetramina, y 20 partes de butanol son mantenidas en ebullición bajo agitación durante una hora al reflujo.

20. Después de la adición de aproximadamente 50 partes de agua al producto viscoso, es separado por destilación al vacío el butanol con el agua, después de lo cual el residuo es ajustado con agua a 67,5 partes.

25. 3,3 partes del producto obtenido, bien soluble en agua, y 1,4 partes de éter poliglicídilico D son disueltas juntamente en 220 partes de agua. Un tejido a base de acetato de celulosa es impregnado en este baño, exprimido a un aumento de peso de 75% y endurecido durante 10 minutos a 120-125°.

Se obtiene un apresto bueno, sólido al lavado.

EJEMPLO 12

30. 1,5 partes de éter poliglicídilico A, 0,05 partes de trietilentetramina y 0,35 partes de pentametil-dietilentriamina son disueltas en 76 partes de agua.

251101



Un tejido de cloruro de polivinilo es impregnado, exprimido a un aumento de peso de 40%, secado y entonces mantenido aún durante 10 horas ulteriores a 40-45°.

5. Se obtiene un apresto antiestático bueno, sólido al lavado.

101. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

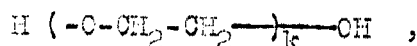
= . =

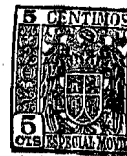
N O T A

15. Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 62 355, del 29 julio 1.958 y 74 049, del 5 junio 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

20. 1. Procedimiento para hacer antiestáticas las fibras sintéticas, hidrófobas, caracterizado porque se impregnan éstas con composiciones acuosas que contienen por 1000 partes de agua aproximadamente

a) 3 a 25 partes de un éter poliglicidílico hidrosoluble con 0,5 a 8 equivalentes epoxídicos por kg de un compuesto de fórmula general





251101

- en la que significa k un número entero por valor de 1 a 35, y aproximadamente
- b) 0,4 a 15 partes de una amina hidrosoluble, y porque se endurecen las impregnaciones después del secado.
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una poliamina que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno activo enlazado con un átomo de nitrógeno.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza tal cantidad de la amina que por 1 mol de grupo epoxídico del éter poliglicidílico está presente aproximadamente un átomo de hidrógeno activo.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una poliamina que presenta solamente átomos de nitrógeno terciarios.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza tal cantidad de la amina terciaria que por un grupo epoxídico del éter poliglicidílico están presentes aproximadamente 0,5 a 2 grupos amino terciarios.
25. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utilizan mezclas de aminas de la naturaleza definida en las reivindicaciones 2 y 4.
30. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utilizan alquilenpoliaminas.
35. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un éter poliglicidílico del etilenglicol.
40. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza éter poliglicidílico de polietilenglicoles con un peso molecular medio de 300 a 1200.

251101



10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan mezclas de éteres poliglicidílicos de la naturaleza definida en las reivindicaciones 8 y 9.
5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se trata del modo indicado fibras al acetato de celulosa, fibras de poliacrilonitrilo, o fibras poliamídicas.
10. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se impregnan las fibras a temperatura ambiente, porque se seca a temperaturas entre 30 y 50°, y porque se endurecen las impregnaciones a temperaturas entre 110 y 130°.
15. 13. Procedimiento para hacer antiestáticas las fibras sintéticas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de julio de 1.959.

CIDA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN

R. P.