



317744

317744

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO ANTIESTÁTICO DE COMPUESTOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

-----  
Memoria descriptiva

La presente invención se refiere al acabado antiestático de compuestos de elevado peso molecular.

5 Las materias de elevado peso molecular, especialmente cuando poseen buenas propiedades eléctricas, tienen el inconveniente de cargarse electrostáticamente. Debido a la carga electrostática, los objetos fabricados con ellas tienden a una mayor atracción del polvo. En las superficies de objetos de

317744



plástico, ello se manifiesta, por ejemplo, por la formación de las conocidas manchas, patas de gallo, dibujos de zigzag, mientras que en las fibras y tejidos se manifiesta por su más rápido ensuciamiento. Además de un rápido ensuciamiento provocado por la carga electrostática, hay que tener en cuenta además la formación, a veces, de una diferencia de potencial muy grande que puede conducir a la formación de chispas. La carga estática puede impedir en muchas aplicaciones el empleo de materias de elevado peso molecular, por ejemplo de plásticos.

Prescindiendo del acondicionamiento, se conocen dos posibilidades de principio para impedir o reducir la carga electrostática:

1. Sucesiva aplicación de un acabado antiestático mediante impregnación con soluciones o dispersiones de compuestos de acción antiestática, a menudo algo higroscópicos. Con ello, las piezas moldeadas de plástico son hechas conductoras en su superficie, es decir que su resistencia superficial es reducida fuertemente, de modo que las cargas eléctricas aplicadas a la superficie pueden descargarse. El inconveniente de esta clase de acabados antiestáticos es fácil de ver. Cuando la capa conductora es deteriorada o eliminada, se pierde el acabado antiestático.
2. Incorporación de sustancias que impiden la formación de una carga estática en las piezas de plástico moldeadas. Tal incorporación ofrece considerables ventajas sobre una impregnación. El acabado antiestático no está ligado a la superficie y no puede ser eliminado, raspado o separado mecánicamente. Al probar a incorporar a los plásticos los antiestáticos conocidos de la impregnación, se ha comprobado que

317744, 4



los compuestos pierden por regla general su eficacia, lo cual no deja de ser sorprendente. En algunos, ello es de atribuir a que se descomponen parcial o totalmente a las temperaturas, en parte muy elevadas, de elaboración de los plásticos. Pero también los compuestos que son estables a dichas temperaturas no revelan, después de la incorporación, efecto antiestático alguno. Evidentemente, existe una fundamental diferencia entre los mecanismos de reacción de los acabados antiestáticos por incorporación y por impregnación. Esto puede ser demostrado también por la técnica de la medición. Mientras que el acabado antiestático con medios de impregnación reduce fuertemente la resistencia superficial, esta no resulta prácticamente afectada incluso por la incorporación de antiestáticos muy buenos. Por tanto, la eliminación de la carga eléctrica no puede verificarse aquí en la superficie. En lugar de ello, se manifiesta en la mayoría de los casos un pequeño cambio de la resistencia de paso. Sin embargo, ha resultado que también este método de medición no representa medida alguna del acabado antiestático.

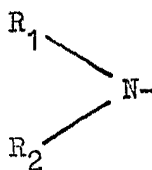
- Para la ulterior aplicación de un acabado mediante impregnación, ha sido propuesta una serie de substancias, por ejemplo
- a) compuestos nitrogenados, como aminas especiales, por ejemplo una serie de alquilolaminas seleccionadas, así como alquilen-diaminas sustituidas que contienen grupos hidroxilo y sales cuaternarias de amonio;
  - b) ácidos sulfónicos y aril-alquil-sulfonatos;
  - c) ácidos fosfóricos, aril-alquil-fosfatos, esteramidas de ácido fosfórico;
  - d) alcoholes polímeros polivalentes y sus derivados.

317744



65 Como antiestáticos incorporables, se conocieron en un primer tiempo sales inorgánicas fuertemente higroscópicas, que, sin embargo, no se utilizan debido al peligro de corrosión que implican para las máquinas elaboradoras.

70 Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para el acabado antiestático de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, preferiblemente materias sintéticas termoplásticas, mediante incorporación de amidas de ácido fosfórico N-alquiladas, estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que, como antiestáticos, se emplea un 0,1 hasta 7% en peso, y  
75 preferiblemente un 0,2 hasta 4% en peso, referido a los compuestos de elevado peso molecular, de polímeros de amidas de ácido fosfórico N-alquiladas, en las cuales los átomos de fósforo están enlazados a través de oxígeno o de nitrógeno, de que la relación P:N se encuentra entre 1:1 y 1:2 y el grupo N-alqui  
80 lo corresponde a la fórmula



siendo  $R_1 = H$  o un resto de alquilo con 1 - 4 átomos de C y  
85  $R_2$  un resto de alquilo con 10 - 26 y preferiblemente 12 - 18 átomos de C.

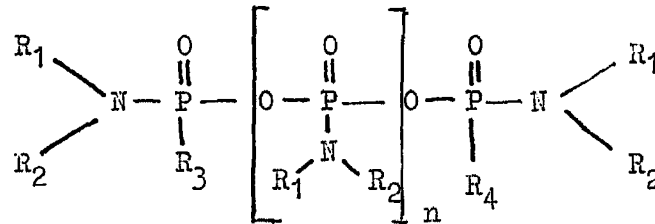
Tales amidas polímeras, lineales o reticuladas, N-alquiladas, de ácido fosfórico pueden obtenerse, por ejemplo, por transformación de 1 mol de pentóxido de fósforo con 2 a 4 mol  
90 de una N-alquilamina, pero puede emplearse como producto inicial, en lugar de pentóxido de fósforo, también ácido metafos-

317744



fórico.

Según la invención, se emplean preferiblemente como anties  
táticos amidas de ácido fosfórico N-alquiladas de la fórmula  
95 general siguiente

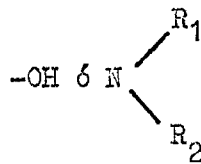


100 donde R<sub>1</sub> = -H o -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferi-  
blemente -metilo,

R<sub>2</sub> = -alquilo con 10 a 26 y preferiblemente 12 a 18  
átomos de carbono,

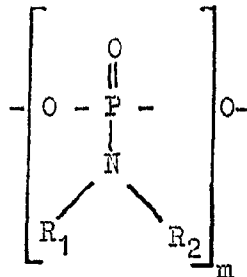
R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser cada uno, independientemente uno de  
otro,

105



o, juntos

110



representando n una cifra entre 0 y 20, y preferiblemente  
entre 0 y 6, y m 1 o 2.



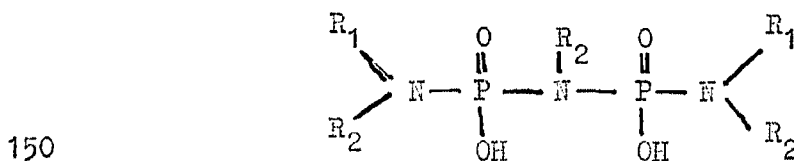
317744



1965

ejemplo, el producto de transformación de 2 mol de metildodecilamina con 1 mol de pentóxido de fósforo reacciona ulteriormente con amoníaco gaseoso, formándose la mono- y respectivamente la diamida de alquilamida de ácido fosfórico. Si se  
140 calienta este compuesto a elevadas temperaturas, puede también producirse un enlace de inida entre 2 átomos de fósforo. En lugar de amoníaco, pueden también emplearse aminas orgánicas. Los productos de la reacción de alquilaminas y pentóxido de fósforo reaccionan, además, con alcoholes, formando  
145 las correspondientes esteramidas.

Por lo tanto, es también adecuado como antiestático, por ejemplo, el compuesto



teniendo  $R_1$  y  $R_2$  el significado indicado anteriormente.

Particularmente adecuadas como antiestáticos según la invención son las amidas de ácido polifosfórico que poseen los grupos amídicos siguientes:

- 155      Octadecilamida  
          Heptadecilamida  
          Dodecilamida  
          Decilamida  
          Metiloctadecilamida  
160      Metildodecilamida  
          Metilundecilamida

317744



o mezclas de dichas amidas.

165 Se ha comprobado que pequeñas cantidades de tales amidas de ácido polifosfórico incorporadas a los polímeros bastan ya para comunicarles a éstos un excelente efecto antiestático, de modo que los objetos fabricados con tales mezclas no se cargan ya en su superficie y no revelan tendencia alguna a la atracción de polvo.

170 Además, es también posible incorporarles a los compuestos de elevado peso molecular mezclas de 2 o más de las sustancias antiestáticamente activas.

175 Sobre las sustancias hasta aquí conocidas empleadas para el acabado antiestático de compuestos altos polímeros, por ejemplo las amidas de ácido fosfórico monómero sustituidas, los antiestáticos empleados según la invención ofrecen las siguientes ventajas:

- 180 1. Las amidas de ácido fosfórico pueden ser obtenidas muy económicamente, por ejemplo mediante una sencilla transformación de pentóxido de fósforo con aminas. Para su obtención, se necesita únicamente una sola fase de reacción.
- 185 2. Tales compuestos son más estables que las amidas de ácido fosfórico monómero. Al incorporarse, por ejemplo, a materias sintéticas termoplásticas, no puede comprobarse disociación alguna de amoníaco o de agua. Las reacciones secundarias indeseadas con pigmentos, lubricantes o sistemas estabilizadores contenidos en los plásticos no pueden, por tanto, producirse.

317744



190 3. Los compuestos no son corrosivos y no conducen, por tanto, a deterioros de las máquinas o de las herramientas.

4. No se observa exudación alguna. La superficie no se pone tampoco higroscópica, habiéndose incluso comprobado una mejora del brillo superficial.

195 Las sustancias empleadas como antiestáticos son bien tolerables con los polímeros. El efecto antiestático obtenible es independiente de la humedad del ambiente, y de una duración prácticamente ilimitada. Los productos son fisiológicamente inofensivos.

200 El efecto antiestático de las sustancias empleadas según la invención es muy bueno. Los acabados antiestáticos de esta bondad no pudieron conseguirse hasta aquí sino empleando sustancias muy complicadas. Por el contrario, los antiestáticos según la invención son compuestos fáciles de obtener.

205 Las propiedades mecánicas y térmicas, la estabilidad térmica, el color y la transparencia, así como la estabilidad al envejecimiento de los polímeros no son prácticamente modificados por una adición de las sustancias mencionadas. Las condiciones de elaboración y el campo de temperatura en el cual las materias sintéticas pueden ser conformadas, por ejemplo termoplásticamente, quedan también invariados.

210 Mediante una adición de sustancias de la clase indicada, pueden por ejemplo mejorarse las materias de elevado peso molecular indicadas a continuación: poliestirol y copolímeros del estirolo con butadieno, acrilonitrilo y/o vinilcarbazol, cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con, por ejem-

317744



220 plo, acetato de vinilo, butadieno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico, politereftalatos, poliolefinas, como polímeros y copolímeros de etileno, propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1), hexeno-(1), 5,5-dimetilhexe  
225 no-(1), octadeceno-(1), 4-fenilbuteno-(1) así como el vinil ciclohexeno, los policarbonatos, polioximetilenos, poliacrilo nitrilo, ésteres de ácido poliacrílico, ésteres de ácido poli- metacrílico, poliacetatos, acetales de polivinilo, poliamidas, poliuretanos, derivados de celulosa y mezclas que contienen  
230 los polímeros anteriores. También los poliésteres no saturados así como las materias primas de las lacas pueden ser tratados antiestáticamente antes de su elaboración o durante ella me- diante una adición de los antiestáticos mencionados. El efecto antiestático obtenible es particularmente marcado en las mate-  
235 rias sintéticas termoplásticas, especialmente en las poliolefi- nas y en los poliestirenos modificados con butadieno o acriloni- trilo.

Las materias de elevado peso molecular pueden también con- tener adiciones corrientes, como por ejemplo estabilizadores,  
235 cargas o colorantes.

Según la naturaleza de los plásticos, la incorporación de los compuestos empleados según la invención puede verificarse en la masa de fusión, en la solución o por absorción por el  
240 alto polímero en polvo o en gránulos, siendo más conveniente ejecutarla antes de - o durante - la elaboración. Se ha compro- bado que la clase de la incorporación no es muy importante. Por el contrario, es importante el que las sustancias que actúan

317744



a modo de antiestáticos estén distribuídas de la mejor manera posible en el plástico.

- 245            Los altos polímeros tratados antiestáticamente con los compuestos indicados pueden ser elaborados por todos los métodos de elaboración corrientes, por ejemplo en prensas, máquinas de inyección o de extrusión. Por lo tanto, pueden obtenerse con ellos artículos prensados e inyectados, artículos semielaborados,
- 250            láminas, artículos huecos soplados, tubos, fibras, hilos, monofilamentos, etc. Las resinas de lacas adicionadas con los compuestos mencionados pueden ser elaboradas como lacas de manera corriente. Los altos polímeros tratados de este modo son particularmente interesantes para fines de envasado (embalajes, bidones,
- 255            botellas, vasos), accesorios para aspiradores de polvo, cintas transportadoras, objetos de exposición y modelos, partes de cajas (por ejemplo para aparatos de radio y televisión y para aspiradores de polvo), instalaciones eléctricas, como cuerpos de alumbrado, aislamientos de cables, clavijas, interruptores o
- 260            accesorios, instalaciones de acondicionamiento de aire y de ventilación, vajillas de plástico, máquinas para la cocina, hilos, fibras, tejidos, láminas, lacas, es decir para todas las aplicaciones en las que se atribuye importancia a un acabado antiestático.
- 265            El efecto antiestático de substancias inorgánicas u orgánicas en las materias de elevado peso molecular puede ser determinado de la manera más sencilla mediante la ceniza de cigarrillos. Para ello se frotran vigorosamente unas placas inyectadas, extruídas o prensadas con un trapo de lana, durante aprox. 15

317744



270 segundos, y se mantienen a cerca de 2 mm. sobre una capa de ceniza de cigarrillos. En caso de buen acabado antiestático de las placas de plástico, éstas no atraen la ceniza de cigarrillo. Como la ceniza de cigarrillo es algo higroscópica y la ceniza de cigarrillo húmeda posee unas propiedades eléctricas distintas

275 de las propiedades de la ceniza seca, la ceniza que se utiliza para el ensayo no tiene que tener más de 6 horas.

Ejemplos:

Se obtuvieron primero los siguientes productos de transformación de pentóxido de fósforo y de alquilaminas:

- 280 Producto de condensación A : Se transformaron 0,8 mol de pentóxido de fósforo con 2 mol de N-metilestearilamina en recipiente con agitador y a una temperatura de 130° C. Se obtuvo una cera dura y de color amarillo claro, que se solidificó previo enfriamiento y que fué molida a continuación.
- 285 Producto de condensación B : Se transformó 1 mol de pentóxido de fósforo con 2 mol de estearilamina. Temperatura de la reacción 190° C. Previo enfriamiento de la masa de fusión, se molió la masa solidificada.
- 290 Producto de condensación C : Se transformaron en recipiente con agitador, a una temperatura de 160° C., 0,8 mol de pentóxido de fósforo con 2 mol de una mezcla de 50% de metilestearilamina y 50% de metilhexadecilamina. Previo enfriamiento y solidificación,
- 295 se molió la masa.

317744



- 300 Producto de con- Se transformaron a 180° C. en recipiente con densación D : agitador 1,6 mol de pentóxido de fósforo con 4 mol de metildodecilamina. En la masa de fusión clara, de color tirando a moreno, se introdujo a 140° C., en un plazo de 2 horas, amoníaco gaseoso en exceso. Se transformaron así 2 mol de amoníaco. Previo enfriamiento, se obtuvo un producto del tipo de cera.
- 305 Producto de con- Se transformaron a 200° C., en un recipiente con agitador, 0,5 mol de pentóxido de densación E : fósforo con 2 mol de metilestearilamina. Previo enfriamiento, se molió el producto.

310 Los productos de transformación así obtenidos fueron incorporados a distintas sustancias de elevado peso molecular. En la Tabla 1 se indican los resultados de las investigaciones. Puede verse por ellas que, con las sustancias indicadas, puede conseguirse un excelente efecto antiestático.

317744



1965

Tabla I

Ejemplo nº	Plástico empleado	Clase de substancia añadida	Cantidad añadida en %	Ensayo con la ceniza
315	1 Polietileno de baja presión	Producto de condensación C	0,2	-
	2 Polipropileno	Prod. de condensación D	0,5	-
320	3 Poliamida	Prod. de condensación B	1	-
	4 Resina de poli-acetal	Prod. de condensación C	1	-
	5 Cloruro de poli-vinilo	Prod. de condensación B	1,2	-
325	6 Copolímero de butadieno y estírol	Prod. de condensación C	4	-
	7 Polietileno de alta presión	Prod. de condensación A	3	-
330	8 Poliestireno	Prod. de condensación A	1,5	-
	9 Acetato de polivinilo	Prod. de condensación E	2	-
	10 Polipropileno	Di-N-metilestearilamida de ácido difosfórico	1,5	-
335	11 Polipropileno	Di-N-estearilamida de ácido difosfórico	6,0	-
	12 Polipropileno	Di-imida del N-metilestearilamida del ácido fosfórico	1,5	-
340	13 Polipropileno	Tetra-metilestearilamida de ácido tetra-fosfórico	1,5	-
	14 Polipropileno (para comparación)	-	-	+

345 fuerte atracción +  
ninguna atracción -

317744

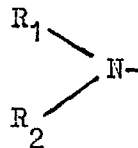


1963

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 26 de Septiembre de 1.964 bajo el número F 44 075 IVc/39 b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento de acabado antiestático de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, preferiblemente materias sintéticas termoplásticas, por incorporación de amidas de ácido fosfórico N-alquiladas, caracterizado por emplearse como antiestáticos de 0,1 a 7% en peso, referido al compuesto orgánico de elevado peso molecular, de polímeros de amidas de ácido fosfórico N-alquiladas, en los cuales los átomos de P están enlazados a través de O o de N, encontrándose la relación P : N entre 1 : 1 y 1 : 2 y correspondiendo el grupo N-alquilo a la fórmula



siendo  $R_1 = -H$  o -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

$R_2 =$  -alquilo con 10 a 26 y preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como antiestático una amida polimera, lineal o reticulada N-alquilada de ácido fosfórico, que se forma en la

317744

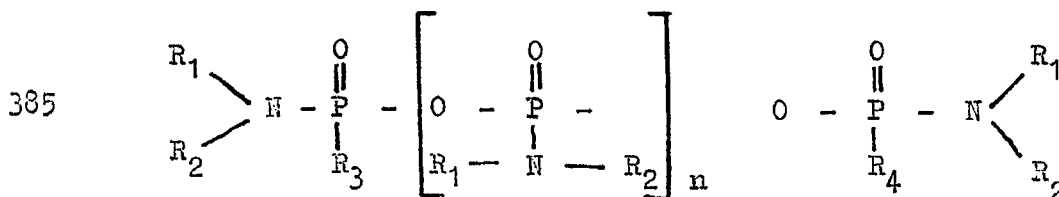


1965

transformación de 1 mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con 2 a 4 mol de una N-mono-  
o dialquilemina.

375 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracte-  
rizado por emplearse como antiestático una amida polimera,  
lineal o reticulada, N-alquilada de ácido fosfórico, que se  
forma en la transformación de 1 mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con 2 a 4 mol de  
una N-mono- o di-alquilamina y en el tratamiento del produc-  
to de reacción con amoníaco gaseoso.

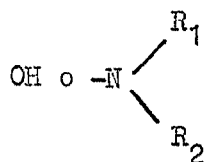
380 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado  
por el hecho de emplearse como antiestático una amida polí-  
mera lineal o reticulada, N-alquilada de ácido fosfórico de  
la siguiente constitución:



donde R<sub>1</sub> = -H o -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sub>2</sub> = -alquilo con 10 a 26, y preferiblemente 12 a 18 áto-  
mos de carbono, y

390 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, cada uno por sí, e independientemente uno de  
otro,



395 o, juntos, pueden ser

