

409233

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 088-Sp.

409233



FC 4-2-75

Int. Cl.: D 01 F

*Memoria Descriptiva*

*soluc:*  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE  
ACRILONITRILLO ANTIESTATICOS.-

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

La presente invención se refiere a polímeros de acrilonitrilo que han sido tratados con aprestos antiestáticos.

Los productos estructurados de poliacrilonitrilo  
o de copolímeros que se componen principalmente de acrilonitrilo

**POOR  
QUALITY**

409233



nitrito, en especial las fibras fabricadas de estas sustancias, tienen la propiedad de cargarse electroestáticamente por fricción. Las posibles aplicaciones comerciales de estos polímeros quedan por esta razón severamente reducidas.

5. La plástica ha demostrado que todos los polímeros o copolímeros de acrilonitrilo que tienen una resistencia superficial superior a  $5 \times 10^{11}$  Ohmios, medido en las fibras, tienen una carga eléctrica subjetivamente molesta.

10. Los compuestos que son adecuados para ser empleados como aprestos antiestáticos para los productos altamente polímeros son, por lo tanto, en general aquellos que aumentan la conductibilidad superficial eléctrica de los polímeros. Las sustancias que aumentan la conductibilidad se pueden aplicar sobre la superficie de los productos estructurados bien después de su acabado, o bien se pueden incorporar en el polímero fundido o disuelto antes de darle forma.

15. Los agentes antiestáticos que se aplican sobre la superficie son especialmente sensibles a las influencias mecánicas y solvolíticas. Los productos acabados por este método pierden rápidamente su carácter antiestático, especialmente como resultado de un lavado o limpieza. Un acabado antiestático mucho más permanente se puede lograr por la

20. incorporación del agente antiestático en la sustancia polímera, si bien la mayoría de los agentes antiestáticos conocidos de aplicación superficial resultan inefectivos al ser incorporados en la sustancia polímera. La razón de esto se debe, entre otras causas, a los cambios termoquímicos que se presentan durante el proceso de estructuración. Una necesidad esencial de un aditivo antiestático satisfactorio es

25. que debe ser compatible con los polímeros en fusión o en solución.

30.

409233



ción. Muchos de los agentes antiestáticos superficiales conocidos no cumplen estos requisitos.

5. Los agentes antiestáticos hasta ahora conocidos pertenecen a las siguientes clases de compuestos: amidas de ácido fosfórico, úreas, ditiocarbonatos y amidas de ácido aminocarboxílico. Algunos de estos compuestos son de difícil obtención y costosos, mientras en otros casos el efecto antiestático obtenido con tales compuestos, de peso molecular relativamente bajo, no es suficientemente resistente a los detergentes y disolventes.

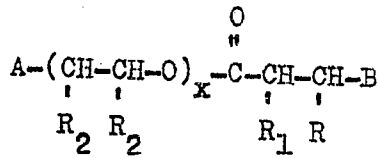
10. Se ha descubierto ahora que se pueden reducir estas desventajas o bien evitarlas en forma sustancial si compuestos, que se pueden obtener por reacción de alcoholes hidroxialquilados, aminas o ácidos grasos con anhídridos de ácido maléico, seguido de una reacción de adición con bisulfitos o fosfitos, se incorporan en los polímeros de acrilonitrilo como agentes antiestáticos antes de estructurar los polímeros. Después de la incorporación en los polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, preferentemente en cantidades de un 1 a 20 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla, estos compuestos le imparten a los polímeros unas propiedades antiestáticas muy satisfactorias, durables y resistentes al lavado. Este efecto se observa parcialmente también en otros polímeros orgánicos sintéticos.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, la obtención de polímeros de acrilonitrilo que contienen preferentemente un 1 a 20 % en peso, referido a la mezcla total, de uno o varios compuestos de fórmula general

25.



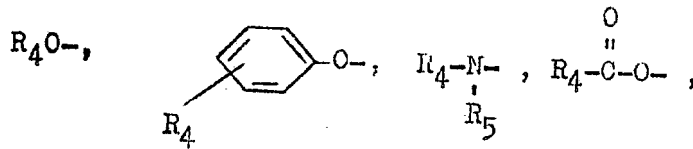
409233



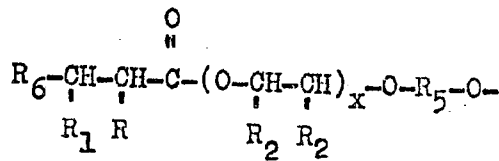
5. en la que R y R<sub>1</sub> son diferentes entre si y significan hidrógeno, -SO<sub>3</sub>Me ó  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}_3$  donde Me significa Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, al-  
OMe

quilamonio, Mg/2, Ca/2 ó Ba/2, R<sub>2</sub> significa hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y A significa restos de las siguientes fórmulas generales:

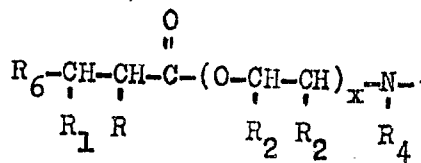
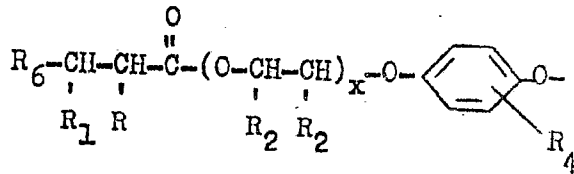
10.



15.



20.



25.

en las que R<sub>4</sub> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, R<sub>5</sub> significa un resto alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> y R<sub>6</sub> significa un resto -CO<sub>2</sub>H y CO<sub>2</sub>Me, B tiene el significado de hidrógeno, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>Me ó  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}(\text{CH}-\text{CH})_x-\text{A}$  y x representa un número entero de 1 a 50.

30.

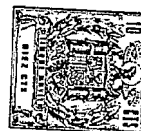


409233



- Los polímeros según la presente invención se obtienen por adición de uno o más compuestos a polímeros de acrilonitrilo estructurables, especialmente a soluciones hilables de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, en cantidades de preferentemente un 1 a un 20 % en peso, referido al contenido en materia sólida. Los polímeros de acrilonitrilo así obtenidos, especialmente las soluciones así obtenidas, se siguen elaborando entonces según los procedimientos usuales, por ejemplo, a láminas hilos.
- 5.
- Los agentes antiestáticos según la presente invención se pueden obtener, por ejemplo, por reacción del alcohol de poliéter correspondiente con un exceso de un 0 a un 10 mol-% de anhídrido maléico por cada grupo OH funcional, efectuándose la reacción en fusión o en un disolvente inerte.
- 10.
- El semiéster de ácido maléico, así obtenido, o bien se hace reaccionar en masa con un trialquilfosfito, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 80 y 100°C o bien, después de neutralizar con una base adecuada, se hace reaccionar en solución acuosa o acuosa/alcohólica a temperaturas, preferentemente comprendidas entre 30 y 110°C con un compuesto suministrador de iones bisulfito durante la hidrólisis. El progreso de la reacción de adición se puede seguir por valoración yodométrica. De los dialquiléteres de ácido fosfórico obtenidos se elimina un radical alquilo por saponificación con un equivalente de una base adecuada, preferentemente a 20 a 100°C antes de realizar la siguiente elaboración, mientras los sulfonatos, que se forman por adición de bisulfito, se elaboran directamente. Para la separación de las sales que se presentan como productos secundarios se emplea un disolvente polar en el cual las sustancias acom-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

409233



- pañantes no se disuelvan o solo sean escasamente solubles, y la mezcla de reacción se agita vigorosamente bajo calor y después se filtra por succión, si es necesario después de agregar aproximadamente un 3 % de carbón activo o tierra de Fuller.
5. Especialmente adecuados son los disolventes metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilsulfóxido.
10. Para la obtención de los sulfonatos de éster maléico de los ácidos carboxílicos se mezcla la solución con un 40 a 100 % de la cantidad equivalente de un ácido mineral. En algunos casos es ventajoso acidificar inmediatamente después de efectuada la adición del bisulfito y solo después obtener el poliétersulfonato mediante extracción por disolución con uno de los disolventes mencionados. Los poliétersulfonatos según la presente invención se aíslan entonces por evaporación de los disolventes, en caso dado estas soluciones se pueden, sin embargo, agregar también directamente a las soluciones hilables de poliacrilonitrilo.
15. Otros compuestos antiestáticos según la presente invención se pueden obtener haciendo reaccionar poliéter-alcoholes adecuados con anhídridos del ácido maléico, o ácido maléico, o fumárico en una proporción molar de 2:1 a 150° a 200°C en vacío para formar el diéster que, entonces, se hace reaccionar con bisulfito sódico, como arriba se ha descrito, y se aísla el producto de adición de bisulfito.
20. Otro método para la obtención de los ésteres de ácido fosfosuccínico según la presente invención consiste en la adición catalizada con alcoholato de dialquilfosfitos con el doble enlace del éster maléico o del semiéster maléico.
25. 30.

409233



Debido a la posible re-esterificación durante esta reacción del éster maléico o del semi-éster maléico con el alcoholato, de esta manera solo se hacen reaccionar convenientemente diésteres de ácido maléico de poliéteralcoholes adecuados.

5.

Los compuestos antiestáticos de la presente invención se pueden obtener también haciendo reaccionar un poliéteralcohol anhidro adecuado, en caso dado en un disolvente inerte, con el anhídrido interno del ácido  $\beta$ -sulfopropiónico a temperaturas comprendidas entre 0°C y 70°C y a continuación neutralizando cuidadosamente con una base adecuada. La reacción se puede efectuar asimismo en presencia de una amina terciaria tal como trietilamina, trimetilamina, dimetilaminilina, piridina, etc. El anhídrido del ácido sulfopropiónico se puede obtener fácilmente según el método descrito en la patente US 2.383.320.

10.

15.

Como poliéteralcoholes adecuados, en el sentido de la presente invención, se pueden emplear ventajosamente los siguientes: alquifenoles etoxilados, alquifenoles, especialmente nonilfenol etoxilado, alcoholes grasos etoxilados, especialmente alcoholes laurico, mirístico, cetílico, estearico y oleico etoxilados; dioles etoxilados, especialmente 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 etoxilado, hexanodiol-(1,6) etoxilado, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexanodiol-(1,6) etoxilado, octadecanodiol-(1,12) etoxilado, ciclohexanodiol-(1,4) etoxilado, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano etoxilado, hidroquinona etoxilada, alquilaminas etoxiladas, especialmente lauril-, cetil- y estearilamina etoxiladas, así como los ácidos grasos o resínicos etoxilados, especialmente el ácido mirístico, laurico, palmitico, estearico, oleico y abietico etoxilados, las grasas y aceites naturales etoxilados, especial-

20.

25.

30.



mente el aceite de ricino etoxilado y el aceite de soja. En todos los casos se puede sustituir la unidad óxido etilénico total o parcialmente por unidades de óxido propilénico.

5.

Cualquier compuesto que sea capaz de formar iones bisulfito por una reacción de equilibrio hidrolítico es adecuada para la adición de bisulfito al doble enlace éster maléico o semiéster maléico. Especialmente adecuados son los siguientes: sulfitos alcalinos o alcalino-térreos, bisulfitos alcalinos o alcalino-térreos, piro-sulfitos alcalinos, sulfito amónico, bisulfito amónico así como dióxido de azufre, en combinación con bases adecuadas.

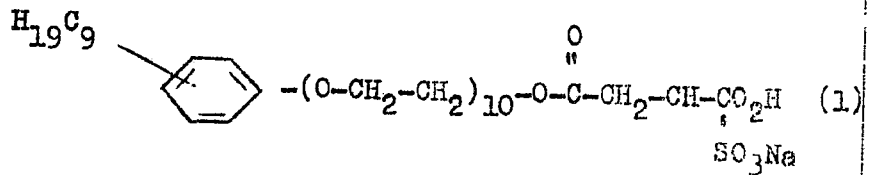
10.

Para la reacción de adición de fosfito con el doble enlace éster maléico o semiéster maléico son adecuados todos los di- o trialquilfosfitos, especialmente el dimetilfosfito, dietilfosfito, trimetilfosfito y trietilfosfito.

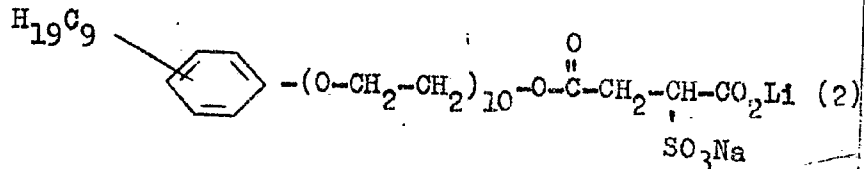
15.

Como ejemplos de compuestos antiestáticamente activos de la presente invención sean mencionados los siguientes:

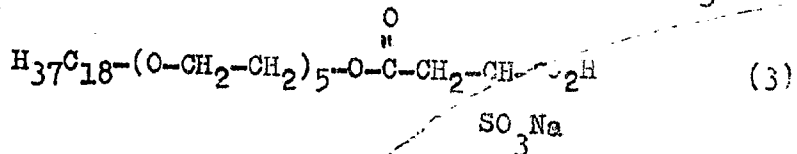
20.



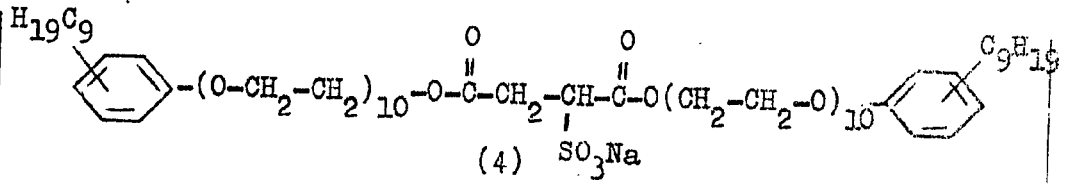
25.



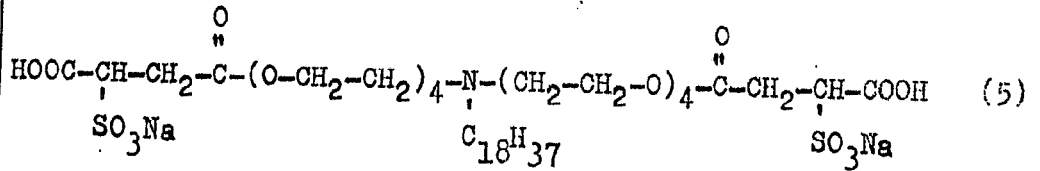
30.



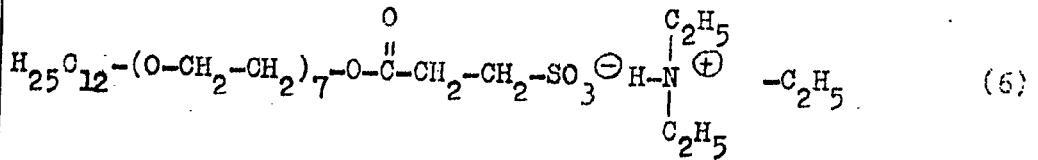
409233



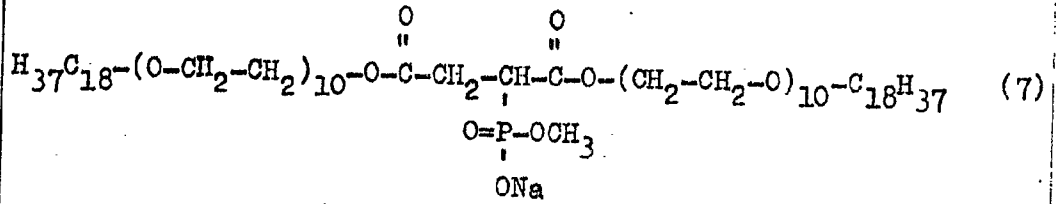
5.



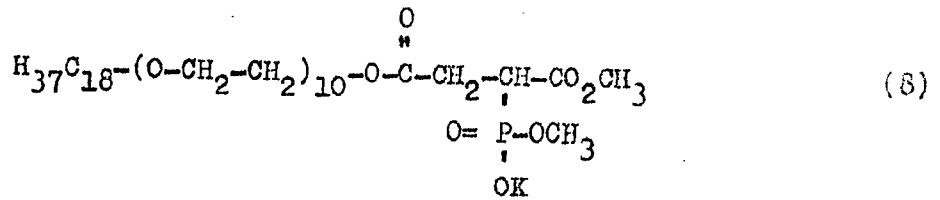
10.



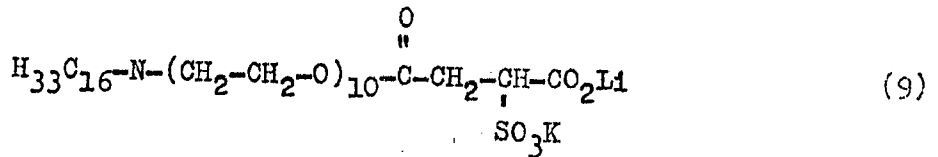
15.



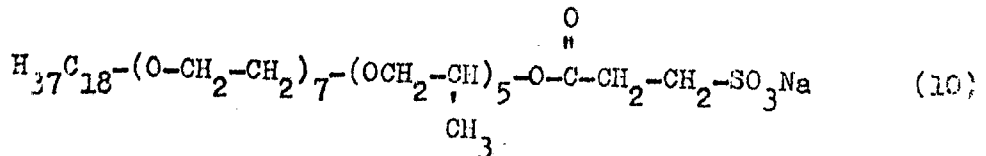
20.



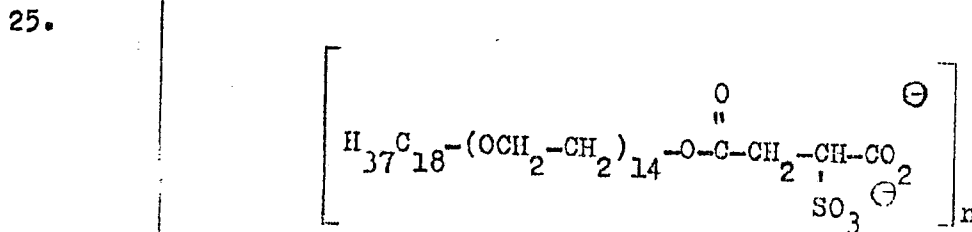
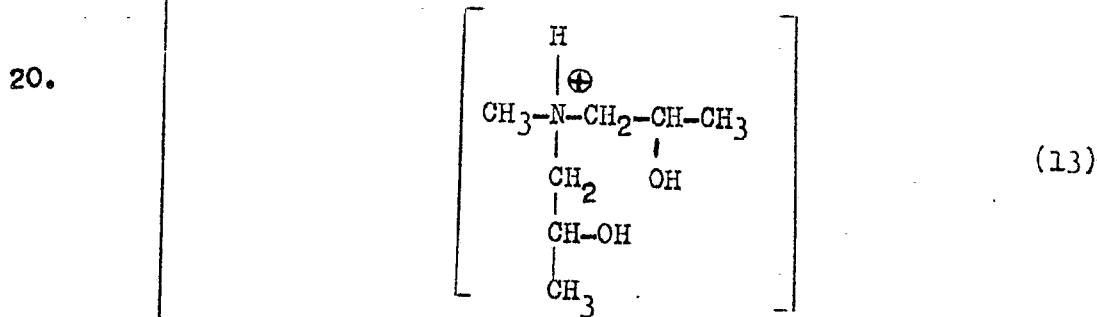
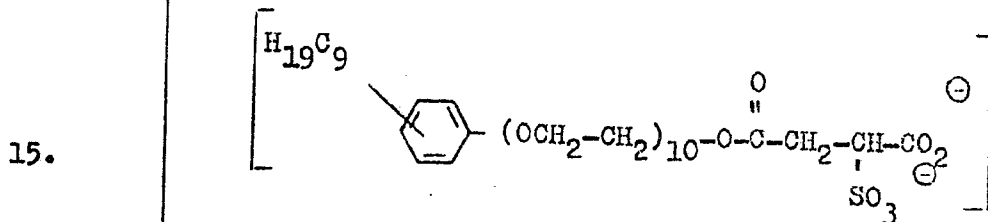
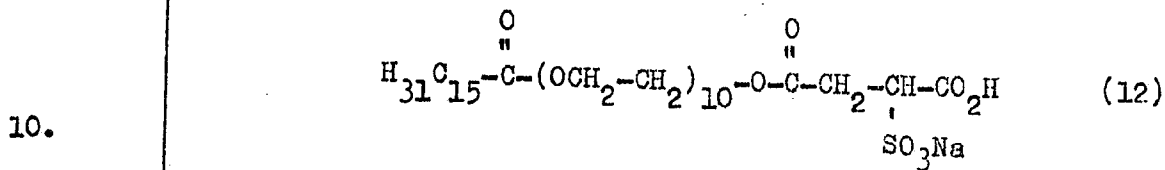
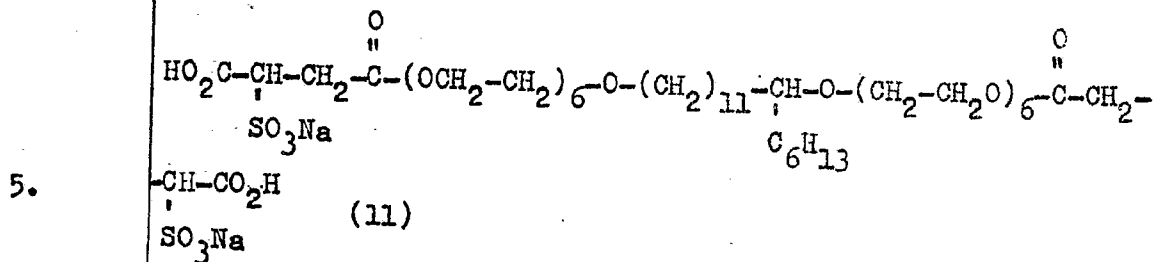
25.



30.



409233



30.



409233



en particular dimetilformamida y dimetilacetamida.

5. Las fibras compuestas principalmente de poliacrilonitrilo, que han sido aprestadas con acabados antiestáticos, según la presente invención, no pierden sus propiedades antiestáticas, o solo en forma muy ligera, después de repetidos lavados. Los compuestos a agregar según la presente invención tienen buena compatibilidad con los polímeros y copolímeros descritos y, además, su efecto antiestático no se reduce por la adición de los estabilizadores, materiales de carga, tintes, pigmentos, antioxidantes, etc.

10.

Los ejemplos siguientes explican el método de obtención de los agentes antiestáticos según la invención. Los productos obtenidos se añadieron a varias soluciones de poliacrilonitrilo que se hilaron en forma conocida a fibras según el procedimiento de hilado en seco. La resistencia superficial de estas fibras se determinó mediante un ohmímetro tubular después de un aclimatado de 48 horas a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 % y se comparó con la resistencia superficial de un hilo sin modificar.

15.

20. Las fibras se lavaron con una solución al 0,5 % de un detergente comercial a 30°C aclimatándolas según se ha descrito más arriba antes de medir su resistencia superficial.

25. Los resultados se han resumido en las tablas I y II.

Ejemplo 1

30. Se hicieron reaccionar 638 partes de nonilfenol diez veces etoxilado, secado (índe OH 88) con 98 partes de anhídrido maléico en una atmósfera de gas inerte, a 100°C durante 2 horas. El contenido de ácido se determinó por va-

409233

- 13 -

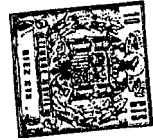


5. valoración de una muestra con NaOH 0,1-n empleando fenolftaleína como indicador. El resultado se empleó para calcular la cantidad de NaOH (aprox. 38,5 partes) necesaria para la neutralización del preparado. La cantidad de NaOH necesaria se agregó como solución acuosa al 50 % a unos 70°C.
10. Se agregaron 270 partes de una solución acuosa al 40 % de bisulfito sódico y la mezcla de reacción, que se vuelve espumosa, se agitó durante 2 horas a 80°C. Una muestra tomada en este momento tenía un contenido en sulfito residual, determinado yodométricamente, que correspondía a una transformación de un 94,5 %. Se agitó durante otra hora a 80°C, se dejó enfriar a 60 - 65°C y se agregaron 1500 partes de metanol. Después de hervir brevemente se acidificó con 211 partes de un ácido sulfúrico al 20%.
15. La solución se filtró y el filtrado se concentró en vacío todo lo posible no debiendo sobrepasar el contenido residual de disolvente un 2 %. La sal monosódica del monéster del ácido sulfosuccínico es un líquido casi incoloro, altamente viscoso, que se puede mezclar en cualquier proporción con soluciones al 27 % de (co)-polímeros de acrilonitrilo en dimetilformamida. Dos soluciones con un 10 % de aditivo, referido a la proporción de materia sólida, se hilaron en seco a hilos.
20. Ejemplo 2
25. Se hizo reaccionar nonilfenol, diez veces etoxilado, con anhídrido maléico como se ha descrito en el ejemplo 1. Después se neutralizó con la cantidad determinada por valoración de hidróxido de litio (aprox. 28 partes) en forma de una solución acuosa concentrada y se agitó bien. Se agregaron 320 partes de una solución acuosa al 38 % de bisulfito
- 30.



- sódico y la masa espumosa se agitó durante 2,5 horas a 80°C. Después de enfriar a 60-70°C se suspendió en 1600 partes de metanol y en caliente se filtró por succión de las sales inertes. El metanol, así como el agua, se extrajeron en vacío y se obtuvo un líquido casi incoloro, altamente viscoso.
5. En forma de una solución al 55 % en dimetilformamida se agregó, referido al 10 % de contenido de materia sólida, a soluciones al 27 % de poliacrilonitrilo en dimetilformamida y estas soluciones se hilaron en seco.
10. Ejemplo 3
- Se hicieron reaccionar 477 partes de alcohol estercárico, cinco veces etoxilado, (índe OH 117, 5) como se ha descrito en el ejemplo 1, con anhídrido maléico. El semiéster obtenido se neutralizó por valoración con 45 partes de hidróxido sódico en 45 partes de agua. Para poder agitar mejor se agregaron aún 200 partes de etanol. Después se agregaron 320 partes de una solución acuosa al 38 % de bisulfito sódico y la masa espumosa se agitó durante 2,5 horas a 100°C. Después de enfriar a 60°C se agregaron lentamente 160 partes de un ácido sulfúrico al 20 %, a continuación se recogió el producto en 2500 partes de dimetilformamida a 80-90°C. Las sales inertes se separaron por filtración en caliente, el filtrado se agitó con 50 partes de carbón activo y nuevamente se filtró. En el evaporador de capa delgada se concentró la solución a un contenido de un 50 - 55 % siendo ésta, por encima de los 50°C, clara y homogénea, a temperatura ambiente solidificó sin embargo en forma de una pasta ligeramente amarilla. La masa se agregó a 60°C a soluciones de poliacrilonitrilo que contenían un 10 % de materia sólida y se hiló en seco a hilos.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

409233



Ejemplo 4:

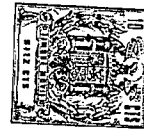
5. Se hicieron reaccionar 638 partes de nonilfenol, diez veces etoxilado, (índice OH 88), bajo atmósfera de gas inerte, con 49 partes de anhídrido maléico durante 2 horas a 100°C. Después se agregaron 0,5 partes de hidroquinona y se calentó a 180-190°C.

10. Después de 3 horas se aplicó vacío a la bomba de agua y se agitó durante otras 2 horas. Después de enfriar a 80°C se agregaron al diéster de ácido maléico obtenido 49 partes de piro-sulfito de sodio disueltas en 200 partes de agua y se agitó durante 2 horas a 80°C. Se disolvió en caliente en 1600 partes de metanol y por filtración en caliente se separó de las sales acompañantes, el filtrado se clarificó tratando dos veces, cada una con 60 partes de carbón activo. El filtrado se concentró todo lo posible y se obtuvo una masa pastosa a temperatura ambiente que se disolvió bien en dimetilformamida y que se pudo mezclar con soluciones de poli-acrilonitrilo en cualquier proporción. Las fibras de poli-acrilonitrilo con un contenido de aditivo de un 10 % muestran un excelente comportamiento antiestático estable al lavado.

Ejemplo 5

25. Se hicieron reaccionar 621 partes de estearilamina, diez veces etoxilada, (índice OH 90,3) según el ejemplo 1, con 196 partes de anhídrido maléico y a continuación con 550 partes de una solución acuosa al 40 % de bisulfito sódico y se elaboró.

30. Se agregó una solución al 50 % del producto, en dimetilformamida, en un 10 %, referido al contenido en materia sólida, en solución al 27 % de poli-acrilonitrilo.

Ejemplo 6

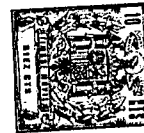
5. Se disolvieron 490 partes de alcohol laurílico, siete veces etoxilado (índice OH 114,5) con 120 partes de trietilamina, completamente anhidra, en 200 partes de dimetilformamida anhidra. Se goteó lentamente una solución de 140 partes de anhídrido cíclico de ácido  $\beta$ -sulfopropiónico, a 60°C, en 400 partes de dimetilformamida y se siguió agitando durante 4 horas a 60-70°C. Después se separó por filtración en vacío, la solución de dimetilformamida obtenida  
10. se mezcló en un 10 %, referido al contenido en materia sólida, con soluciones de poliacrilonitrilo.

Ejemplo 7

15. Se hicieron reaccionar 770 partes de alcohol estearílico, diez veces etoxilado, (índice OH 73) con 49 partes de anhídrido maléico como se ha descrito en el ejemplo 4. Se ventiló con nitrógeno, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mezcló con 110 partes de dimetilfosfito. Se agregó entonces, en pequeñas porciones, una solución al 20 % de metilato sódico en metanol hasta que terminó la reacción  
20. exotérmica.

Hasta terminar la reacción no debieran consumirse más de 15 partes de solución de metilato, la temperatura no debiera sobrepasar los 70°C. Terminada la adición se agregaron 100 partes de agua y a 30°C en el plazo de 3 horas se viertieron 75 partes de una solución acuosa al 50 %  
25. de hidróxido sódico. Se siguió agitando hasta que la mezcla de reacción hubo alcanzado un pH de 7 a 8, después se disolvió el producto en 1000 partes de dimetilformamida a 80°C y se filtró. En el evaporador de capa delgada se extrajo el  
30. agua en vacío a 60-80°C, a continuación se determinó en una

409 233



parte alicuota de la solución el contenido por extracción total de la dimetilformamida. El producto se agregó en un 10 %, referido al contenido en materia sólida, a soluciones de poliacrilonitrilo.

5.

Ejemplo 8

Se hicieron reaccionar 770 partes de alcohol esteárilico, diez veces etoxilado, según el ejemplo 1 con 98 partes de anhídrido maléico. Se agregaron 127 partes de trimetilfosfito y se agitó durante 4 horas a 80°C. Después se enjuagó bien con nitrógeno, se enfrió a 50°C y se agregaron 224 partes de una solución acuosa al 20 % de hidróxido sódico. Después de agitar durante 5 horas a 50°C se neutralizó con ácido sulfúrico al 20 %, la mezcla se recogió a 80°C en 1000 partes de dimetilformamida, se filtró y en el evaporador de capa delgada se extrajo el agua. En una pequeña parte de la solución se determinó el contenido mediante extracción total del disolvente. El producto se agregó en un 10 % referido al contenido de materia sólida, a soluciones de poliacrilonitrilo.

10.

15.

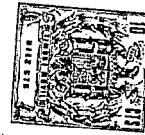
20.

Ejemplo 9

Se hicieron reaccionar 648 partes de nonilfenol, diez veces etoxilado, (índice OH 87) y 98 partes de anhídrido maléico según el ejemplo 1. El monómero formado se agitó a 20-30°C en una solución de 20 partes de agua, 150 partes de metil-bis-(2-hidroxipropil)-amina y 64 partes de dióxido de azufre en 250 partes de etanol. En reacción ligeramente exotérmica se formó la sal diazónica del monómero de ácido sulfosuccínico, hasta la reacción total se agitó aún durante 60 minutos a 90°C; yodométricamente prácticamente ya no se pudo apreciar ningún sulfito.

25.

30.



Mediante extracción del disolvente en vacío se aisló el monómero del ácido sulfosuccínico como líquido oleaginoso, casi incoloro, que se mezcló directamente en un 10 %, referido al contenido en sustancia sólida, con soluciones de poliacrilonitrilo.

5.

Tabla I

Resistencia superficial eléctrica de copolímero de acrilonitrilo de un 94 % en peso de acrilonitrilo, 5 % en peso de acrilato de metilo y un 1 % en peso de sulfonato metálico a los cuales se mezclaron un 10 % en peso, referido a la cantidad total, de los antiestáticos mencionados en los ejemplos:

10.

15.

Producto del ejemplo	Resistencia original $\Omega$	Después del primer lavado $\Omega$	Después de 3 lavados $\Omega$	Después de 5 lavados $\Omega$	Después de 10 lavados $\Omega$
sin aditivo	$9 \cdot 10^{12}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
1	$1 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{11}$
2	$2 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$
3	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{11}$
4	$2 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$
5	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$
6	$6 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
7	$9 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{10}$
8	$3 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
9	$9 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$

20.

25.

Tabla II

Resistencia superficial eléctrica de copolímeros de acrilonitrilo de un 61,6 % en peso de acrilonitrilo, 37 %

30.

409233



en peso de cloruro de vinilideno y 1,5 % en peso de metalil-sulfonato a los cuales se mezclaron un 10 % en peso, referido a la cantidad total, de los antiestáticos descritos en los ejemplos.

5.	Producto del ejemplo	Resistencia a original $\Omega$	Después del primer lavado $\Omega$	Después de 5 lavados $\Omega$	Después de 10 lavados $\Omega$
10.	Sin aditivo	$8 \cdot 10^{12}$	$10^{13}$	$10^{13}$	$10^{13}$
	1	$9 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$
	2	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{10}$
	3	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$
	4	$1 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$
15.	5	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$
	6	$4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
	7	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$
	8	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
	9	$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$

20.

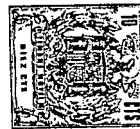
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 2 de Diciembre de 1971, bajo el número P 21 59 833.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en

25.

30.

409233

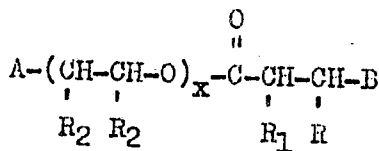


vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO ANTIESTATICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo antiestáticos, en forma de cuerpos estructurados, mediante adición de compuestos de actividad antiestática, caracterizado porque a los polímeros de acrilonitrilo, antes de la estructuración, se agrega de un 1 a un 20 % en peso, referido a la mezcla total, de compuestos de fórmula general

10.



15.

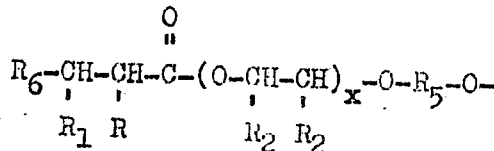
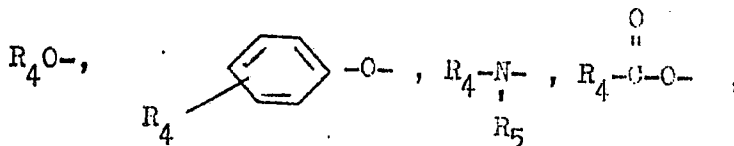
en la que R y R<sub>1</sub> son diferentes y significan hidrógeno,

-SO<sub>3</sub>Me ó  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}_3$ , donde Me significa Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, amonio OMe

20.

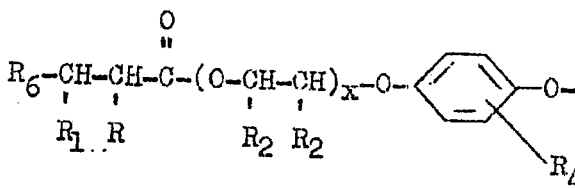
alquílico, Mg/2, Ca/2 ó Ba/2, R<sub>2</sub> significa hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, A significa restos de fórmulas generales

25.

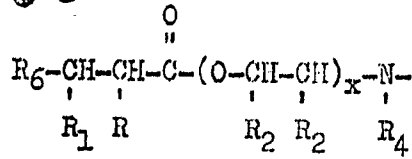


30.

ky



1409253



5. donde R<sub>4</sub> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, R<sub>5</sub> significa un resto alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> y R<sub>6</sub> significa los restos -CO<sub>2</sub>H y CO<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, significando B hidrógeno, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>Me ó

10. 
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 -\text{C}-\text{O}-(\text{CH}-\text{CH})_x-\text{A} \text{ y } x \text{ representa números enteros} \\
 | \quad | \\
 \text{R}_2 \quad \text{R}_2
 \end{array}$$
 de 1 a 50.

2.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo antiestáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
P. P. Elmadot L. Gasta Forcadell

pe