

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 123-Sp.



409928

COBF

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
DE POLIAMIDAS PERMANENTEMENTE ANTIESTATICAS.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimien
to para la preparación de composiciones de poliamida con un
efecto antiestático permanente, de poliamidas lineales, de
alto peso molecular, que se obtienen por condensación en
5. fusión de sales de diaminas con grupos aminoalifáticos, pre



ferentemente hexametildiamina y ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o ϵ -caprolactama, que como aditivo contienen poli-alquilenéteres ramificados o bien ligeramente reticulados, con alto peso molecular, en distribución homogénea.

5. Ya es sabido que los cuerpos estructurados de poli-amida antiestáticos, tales como fibras e hilos, se pueden obtener por adición de poli-(alquilenéter)-glicoles al preparado de condensación o a la poliamida fundida (véase, por ejemplo, patentes US 3.329.557 y 3.374.288, patente alemana 1.286.683, 10. patente belga 631.199, patente suiza 456.029). Como sin embargo los polietilenglicoles allí empleados son todos hidrosolubles, no está dada una garantía de que el material se retenga en tales artículos fabricados de fibras o de hilos después de repetidos procesos de lavado.
15. Para la obtención de fibras antiestáticas de acuerdo con la patente suiza número 456.029, por ejemplo, se mezcla un poli-(alquilenéter)-glicol hidrosoluble, del peso molecular 10.000, con los productos de partida monómeros de la poli-amida antes de la condensación y se distribuye uniformemente 20. en el polímero. La mayor parte de este aditivo es extraído de nuevo de las fibras de los procesos de lavado, es decir, el efecto antiestático no es permanente. La ulterior extracción de los poli-(alquilenéter)-glicoles es en algunos casos hasta deseado (véase patente alemana 1.286.893), ya que por 25. la extracción se forman en la fibra pequeñas cavidades que aumentan la opacidad. Adicionalmente se aumenta la proporción de la luz dispersada por las cavidades producidas artificialmente, con lo cual se logra un efecto camuflador de la suciedad (soil-hiding).
30. Para evitar que los constituyentes antiestática-

409928



- mente activos sean extraídos por lavado de las fibras e hilos de la poliamida, o de los artículos de ellas fabricados, se ha intentado unir fijamente estos aditivos con los polímeros, lo que se puede realizar de varias formas. Así, por
5. ejemplo, según la patente US 3.329.557 se recubren recortes de poliamida 66 con poli-(alquilenéter)-glicol, se funde y se hila. A continuación se fijan firmemente las partículas de poli-(alquilenéter)-glicol dispersadas en el hilo mediante
10. tratamiento con rayos electrónicos energéticos, es decir, por reticulación, y de esta manera se evita que sean extraídos por lavado al tratar los hilos con agua. Otra posibilidad para fijar las partículas de poli-(alquilenéter)-glicol en el polímero, consiste en la adición de formadores de radicales a la mezcla de poliamida-poliglicol, que efectúa la fijación del
15. poliglicol con la poliamida por reticulación.

- Mediante la incorporación de otros grupos finales funcionales en los poliglicoles se puede lograr asimismo una fijación de los componentes de efecto antiestático en la masa de poliamida. Este método solamente se puede realizar con
20. buen éxito en poliglicoles con pesos moleculares relativamente bajos (peso molecular unos 700-3000), ya que el número de los grupos OH, que están disponibles para una reacción, es demasiado reducido en los poliglicoles de alto peso molecular y la reacción de los grupos OH en estos últimos solo se realiza estadísticamente. Tales reacciones para el intercambio
25. de OH por otros grupos finales pueden ser, por ejemplo:

- 1.- La adición de acrilnitrilo a los grupos OH del poliglicol con ulterior hidrogenación a la polieterdiamina y su incorporación en una poliamida mediante reacción con ácidos
30. dicarboxílicos.



2.- La adición de acrilnitrilo a los grupos OH del poliglicol con ulterior saponificación de los grupos nitrilos a grupos carboxilo y reacción de los ácidos dicarboxílicos formados con diaminas durante la condensación, o,

5.

3.- Preparación con poliéteres con grupos finales amino, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.595.274. Estos α, ω -diamino poliéteres se pueden incorporar fijamente, en las poliamidas por reacción de ácidos dicarboxílicos, evitándose así una

10.

extracción por lavado de los segmentos de óxido polietilénico de eficacia antiestática. Los polialquilénéteres de alto peso molecular, ramificados, o bien ligeramente reticulados, empleados según la presente invención no precisan de estas reacciones ya que, si bien en agua o disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, alcoholes alifáticos, cetonas o hidrocarburos halogenados, aún son esponjables, siguen siendo ampliamente insolubles y por lo tanto no se pueden extraer por lavado de las fibras e hilos de poliamida.

15.

20.

Objeto de la invención son, por lo tanto, nuevas masas de poliamidas permanentemente antiestáticas, compuestas de una poliamida alifática y un 0,5-20 % en peso, referido a la masa de poliamida, de un óxido polialquilénico, que se obtuvo por copolimerización de monoepóxidos con di- o triepóxidos.

25.

Las masas de poliamida permanentemente antiestáticas se obtienen adicionando poliamidas, durante o después de la policondensación, o a los productos de partida formadores de la poliamida antes de la policondensación, un óxido polialquilénico que se obtuvo por copolimerización de monoepóxidos con di- o triepóxidos, en una cantidad tal, de manera que la masa

30.



de poliamida contenga un 0,5-20 % en peso de óxido polialquilénico.

5. Los polialquilenéteres empleados según la presente invención se obtienen por polimerización de óxido etilénico y/u otros éteres cíclicos de 3 ó más miembros, con catalizadores básicos, bajo adición de di- ó triepóxidos. Mediante la adición de estos di- ó triepóxidos se obtiene un polialquilenéter que, según la clase o cantidad de los aditivos, está más o menos fuertemente ramificado o ligeramente reticulado.

10. Tales polímeros se pueden obtener, por ejemplo, según la publicación de solicitud de patente alemana 2.032.430. El grado de la ramificación determina la solubilidad del polialquilenéter y de esta manera se puede obtener fácilmente un producto adecuado para su empleo como aditivo a las poliamidas, que ya no se pueda extraer por lavado de las fibras e hilos de poliamida, y que a las fibras o hilos obtenidos según la presente invención les imparte un efecto antiestático permanente.

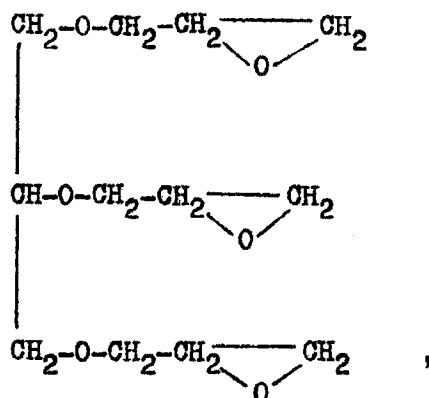
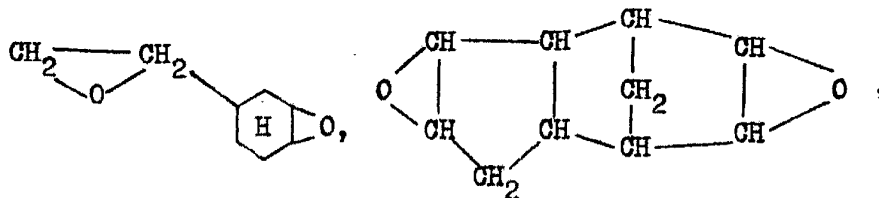
15. El óxido polialquilénico ramificado así obtenido se compone principalmente de unidades de óxido etilénico pudiendo estar presentes, al emplear simultaneamente otros óxidos alquilénicos, hasta un 25 mol % de unidades estructurales de fórmula



(en la que R₁ y R₂ significan restos hidrocarburo y/o átomos de hidrógeno). Ejemplos de tales epóxidos a emplear simultaneamente son: óxido 1,2-propilénico, óxido 1,2-butilénico,



óxido 2,3-butilénico, y óxido 2-fenil-1,2-etilénico. Mediante el ulterior empleo simultáneo de di- o poliepóxidos, tales como, por ejemplo,



5. se gradua el grado de ramificación deseado.

Según la presente invención se pueden elaborar las poliamidas, que se han obtenido por policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con diamidas alifáticas o por polimerización de lactamas, a masas de poliamida permanentemente antiestáticas.

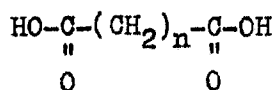
10.

Son especialmente adecuadas la poliamida 6 y la poliamida 66.

Según una forma de ejecución preferente se policondensa

15.

a) un 60-99 % en peso de una mezcla estequiométrica de un ácido dicarboxílico de fórmula general



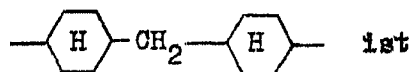
409928



y diaminas alifáticas, preferentemente hexametilendiamina, o de la sal correspondiente de fórmula general



5. en la que n significa un número entero de 4 a 10 y R significa un resto alifático o cicloalifático, o un resto de fórmula



10. b) una mezcla estequiométrica de un 59-89 % en peso de ϵ -caprolactama y un 10-1 % en peso de ácido ϵ -aminocapróico, bajo adición de

15. c) un 40-1 % en peso de un óxido polialquilénico de alto peso molecular ligeramente ramificado o bien ligeramente reticulado, que se obtuvo por polimerización iónica de preferentemente óxido etilénico con, en caso dado, hasta un 25 mol % de otros éteres alifáticos cíclicos de 3 miembros, bajo adición de di- o triepóxido, en fusión, a temperaturas de 100-270°C bajo exclusión de oxígeno, en una atmósfera de gas inerte, bajo presiones entre 10 atmósferas y 0,001 Torr.

20. Las poliamidas obtenidas de esta manera, que contienen proporciones más altas de óxidos polialquilénicos, se pueden emplear como concentrado en la ulterior forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención.

25. Para la obtención de un concentrado de éstos se calienta una mezcla de un 30 a un 40 % en peso del óxido poli-etilénico, en caso dado modificado hasta en un 25 mol % con otros epóxidos, con un 70-60 % en peso del formador de poli-amida monómero, tal como, por ejemplo, ϵ -caprolactama, ácido



5. ξ -aminocaprónico o adipatohexametildiamónico, en presencia de un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, hidrógeno o helio, sin agitación, durante 30 minutos a 6 horas a 100-270°C bajo presión normal o presión más elevada. Después se continúa la condensación, bajo buena agitación, durante 3 a 30 horas a 200-270°C bajo presión normal o presión más elevada. A continuación de esto se puede reducir la presión, por lo general a menos de 15 Torr, preferentemente menos de 1 Torr.

10. Bajo estas condiciones se policondensa si es necesario, durante 15 a 10 horas, hasta que se haya alcanzado la viscosidad de la función deseada y el óxido polialquilénico esté igualmente dispersado en la poliamida.

15. Terminada la policondensación se puede mezclar el concentrado de óxido polialquilénico formado en la poliamida directamente desde la fusión a través de un sinfín dosificador, por ejemplo, con poliamida 6 ó poliamida 66 pura delante de la tobera de hilado, en una proporción cuantitativa suficiente para asegurar un efecto antiestático adecuado. Otra posibilidad es extruir el concentrado con ulterior granulación

20. de las tiras obtenidas, volver a fundir el granulado y a continuación dosificarle a la fusión de poliamida normal. Durante todas las etapas del procedimiento para la obtención o dosificación del concentrado se le pueden agregar a la mezcla de reacción aquellos estabilizadores de clase conocida que

25. contribuyen en los procesos radicales a la estabilización, tales como, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos. De esta manera se puede evitar un daño y descoloramiento que, en caso dado, se presente en el óxido polialquilénico empleado a

30. temperaturas más elevadas. Las viscosidades de solución relativas η rel. indicadas en los ejemplos siguientes se midieron



a 25°C en soluciones de 1 g de sustancia en 100 cc de m-cresol.

EJEMPLO 1

(Obtención de un concentrado)

5. Se introduce en un autoclave de acero inoxidable (V2A), de 150 litros de capacidad, calentado desde el exterior y dotado de agitador, tubería de alimentación de gas y aparato hilador dispuesto a continuación una mezcla de 20 kg de óxido de polietileno ramificado o bien ligeramente reticulado, de alto peso molecular, 43 kg de ϵ -caprolactama y 4,25
10. kg de ácido ϵ -aminocaprónico, al mismo tiempo que se conduce por encima una corriente de nitrógeno, libre de oxígeno. La mezcla se calienta, sin agitar, a una temperatura de 260°C bajo presión normal. Una vez alcanzada esta temperatura se conecta el agitador y la mezcla se agita bajo nitrógeno durante
15. 5 horas a 260-262°C bajo presión normal. A continuación se aplica una sobrepresión de 5-6 atmósferas de nitrógeno en el autoclave y la policondensación se continúa bajo esas condiciones durante 16 horas a 200°C. Después de haber ventilado el autoclave a presión normal se hila el policondensado homogéneo a través de una extrusionadora en forma continua a través de una tobera de varios agujeros sobre una banda de acero enfriada desde abajo. Esta banda de acero conduce los filamentos hacia un granulador. El granulado obtenido tiene viscosidad de solución relativa η_{rel} de 2,15.
- 20.
25. El óxido polietilénico empleado se obtuvo como sigue:
Bajo exclusión de humedad y en una atmósfera de nitrógeno se sintetiza primeramente el catalizador necesario para la polimerización del óxido etilénico. Para ello se presentan en un reactor, con envolvente refrigerador, 408 partes
30. en peso de amoníaco líquido anhidro y 80 partes en peso de n-



- hexanoanhidro a -50°C . En esta mezcla se introducen en porciones 40 partes en peso de virutas de calcio puro. Después de agitar durante 15 minutos se agregan 160 partes en peso del diepóxido de 1-vinilciclohexeno-3 en 70 partes en peso de benceno a -50°C y se agita durante 30 minutos a -40°C . A continuación se evapora el NH_3 en exceso y la mezcla de reacción se calienta lentamente a temperatura ambiente y finalmente a 40°C . El restante amoniaco, que aún queda, se extrae finalmente en vacío. Las 214 partes en peso de catalizador se suspenden en 214 partes en peso de n-hexano.

- Se presentan 50 cc de la suspensión de catalizador así obtenida, junto con 600 cc de ciclohexano, y a ésto se gotea óxido etilénico líquido de manera que la reacción sea regulada por su calor de evaporación y la temperatura interior no sobrepase los 28 a 30°C . Se polimerizan así 1500 cc de óxido etilénico líquido. Se precipita durante la reacción el óxido polietilénico de alto peso molecular ramificado o bien ligeramente reticulado como polvo blanco, que, después de separar por succión y secar se puede seguir empleando inmediatamente. La viscosidad de solución relativa, medida a 25°C , de una solución de 0,3 g de este producto en 100 cc de agua ascendió a 4,77.

- Productos similares se obtienen si, además de óxido etilénico, se copolimerizan hasta un 25 mol % de otros epóxidos, tales como, óxido 1,2-propilénico.

EJEMPLO 2

(Obtención de un concentrado)

- En los aparatos descritos en el ejemplo 1 se introduce la mezcla de componentes allí indicada, se condensa como se ha descrito y el policondensado se aísla. Se utiliza, en



5. lugar del óxido polietilénico allí empleado, uno que se obtuvo bajo empleo de un catalizador que se formó por reacción de 40 partes de virutas de calcio con 210, en lugar de 160 partes de dióxido de 1-vinil-ciclohexano-(3). El óxido polietilénico así obtenido y empleado, si bien se esponja en agua y en disolventes orgánicos, no se logra formar con él una solución homogénea. El granulado de poliamida tiene una viscosidad de solución relativa $M_{rel.}$ de 1,9.

EJEMPLO 3

10. (Obtención de hilos de poliamida permanentemente antiestáticos empleando concentrados)

- Los concentrados al 30 %, obtenidos como granulados según los ejemplos 1 y 2, de óxido polietilénico en poliamida 6 son fundidos en cada caso y se dosifican en una fusión de poliamida 6 pura ($M_{rel.}$ 2,2) en tales cantidades de manera que la seda hilada, después de mezclar bien los dos componentes en una extrusionadora de doble eje, a 100 dtex, contenga cantidades cada vez superiores de un 1 a 6 % en peso de sustancia antiestaticamente eficaz. El material obtenido se lava, para retirar el preparado de hilado, primeramente a 60°C, en una lavadora bajo adición de 5 g/l de un detergente y a continuación se acondiciona durante 48 horas a 23°C y una humedad relativa del aire del 50 %. La medición de la resistencia eléctrica superficial se efectúa con los ohmímetros usuales en la técnica. El ciclo de lavado-medición indicado se repite en total 10 veces. Los resultados se han resumido en las tablas a continuación, empleándose en los ensayos según la tabla 1 el concentrado del ejemplo 1, en los ensayos según la tabla 2 el concentrado del ejemplo 2.



T a b l a 1

% de óxido polietilénico en el PA 6	Resistencia eléctrica superficial (Ω)		
	después de 1 lavado	después de 5 lavados	después de 10 lavados
0	$8, 10^{12}$	$1, 10^{13}$	$1, 10^{13}$
1	$6, 10^{11}$	$8, 10^{11}$	$8, 10^{11}$
2	$5, 10^{11}$	$4, 10^{11}$	$5, 10^{11}$
3	$3, 10^{11}$	$4, 10^{11}$	$6, 10^{11}$
4	$3, 10^{11}$	$3, 10^{11}$	$4, 10^{11}$
5	$3, 10^{11}$	$2, 10^{11}$	$2, 10^{11}$
6	$2, 10^{11}$	$3, 10^{11}$	$3, 10^{11}$

T a b l a 2

% de óxido polietilénico en el PA 6	Resistencia eléctrica superficial (Ω)		
	después de 1 lavado	después de 5 lavados	después de 10 lavados
0	$7, 10^{12}$	$1, 10^{13}$	$9, 10^{12}$
1	$3, 10^{11}$	$6, 10^{11}$	$8, 10^{11}$
2	$1, 10^{11}$	$1, 10^{11}$	$3, 10^{11}$
3	$8, 10^{10}$	$8, 10^{10}$	$9, 10^{10}$
4	$8, 10^{10}$	$1, 10^{11}$	$1, 10^{11}$
5	$7, 10^{10}$	$8, 10^{10}$	$7, 10^{10}$
6	$5, 10^{10}$	$8, 10^{10}$	$7, 10^{10}$

EJEMPLO 4

(Obtención directa de hilos de poliamida permanentemente antiestáticos)

Se agrega a una fusión de poliamida 66 ($\eta_{rel} = 2,4$)



5. un 5 % en peso de un óxido polietilénico obtenido como se ha indicado al final del ejemplo 1; los dos componentes se mezclan hasta una distribución homogénea en una extrusionadora de 2 ejes y la masa homogénea se hila a continuación a una seda de 100 dtex. Después de retirar el preparado de hilado tenía el hilo una resistencia eléctrica superficial de $1,10^{11} \Omega$. Después de 10 lavados se había reducido este valor solo ligeramente a $1,5 \times 10^{11} \Omega$. Un hilo de poliamida 66 de igual grosor, sin adición de sustancia de eficacia antiestática, medido como comparación, tenía después del primer lavado, una resistencia eléctrica superficial de $9,10^{12} \Omega$. Después de 10 lavados este valor se encontraba en $2,10^{13} \Omega$.

10. Si como comparación este ensayo se realiza empleando en lugar del óxido polietilénico ramificado de alto peso molecular, un 5 % en peso de un óxido polietilénico lineal, con un peso molecular de 1500, entonces la resistencia superficial se encuentra después de 10 lavados en $9,10^{12}$ ohmios, lo que corresponde esencialmente al valor de la prueba de control y que no es suficiente para una protección antiestática.

20. N O T A
=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el nº P 21 64 307.2 de 23 de diciembre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-
- 30.

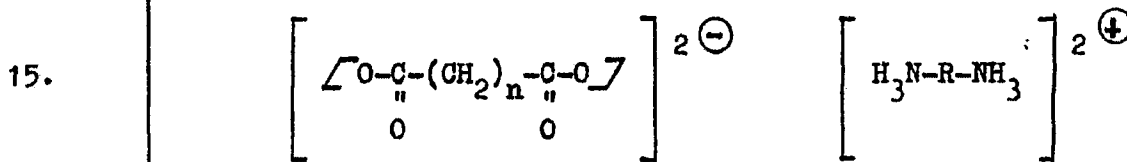


tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE POLIAMIDA PERMANENTEMENTE ANTIESTATICAS; caracterizándose por lo siguiente:

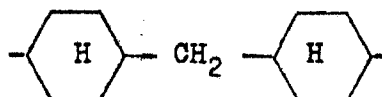
5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de masas de poli-amida permanentemente antiestáticas, caracterizado porque se policondensan un 60-99 % en peso de una mezcla estequiométrica de un ácido dicarboxílico de fórmula general



y diaminas alifáticas, preferentemente hexametildiamina, o de la sal correspondiente de fórmula general



20. en la que n significa un número entero de 4 a 10 y R significa un resto alifático o cicloalifático, o un resto de fórmula



25. o bien una mezcla estequiométrica de un 59-89 % en peso de ϵ -caprolactama y un 10-1 % en peso de ácido ϵ -aminocaproico, en presencia de un 40-1 % en peso de un óxido polialquílenico de alto peso molecular ligeramente ramificado o bien ligeramente reticulado, que se obtiene por polimerización iónica de preferentemente óxido etilénico con, en caso dado, hasta un 25 mol % de otros éteres alifáticos cíclicos de 3

30. miembros, bajo adición de di- o triepóxido, y esto en fusión,



a temperaturas de 100-270°C bajo exclusión de oxígeno, en una atmósfera de gas inerte, bajo presiones entre 10 atmósferas y 0,001 Torr.

5. 2ª.- Procedimiento para la obtención de masas de poliámmida permanentemente antiestáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

28 MAYO 1975

Madrid

10.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]