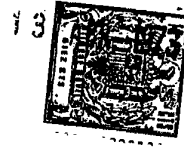


413653



413653

PATENTE DE INVENCION

Lo A 14 313-Sp.

F.º 16-4-75

Int. Cl.º: DO1F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS DE POLIMEROS
DE ACRILONITRILLO APRESTADOS ANTIESTATICAMENTE.

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

El objeto de la invención es un procedimien-
to para preparar polímeros de acrilonitrilo con una re-
sistencia superficial reducida.

5. Puesto que la resistencia superficial de las
estructuras conformadas, especialmente de las fibras de



poliacrilonitrilo o de copolímeros de acrilonitrilo, se encuentra por encima de 10^{12} ohmios, las posibilidades de aplicación industrial de tales materiales está limitada debido a la muy molesta carga eléctrica.

5. Existe una gran cantidad de literatura sobre ensayos para aprestar los polímeros a base de acrilonitrilo bien por aplicación superficial de sustancias de efecto antiestático sobre los objetos conformados, por introducción de sustratos adecuados en la fusión o bien en la solución de los polímeros, y ulterior conformado, o bien por
10. copolimerización del acrilonitrilo con monómeros de efecto antiestático, de manera que la resistencia superficial disminuya a valores inferiores a 10^{12} ohmios.

15. Un efecto antiestático permanente solamente se puede lograr raras veces con ayuda de la aplicación de compuestos adecuados debido a que las estructuras conformadas, en la mayoría de los casos, están expuestas a influencias mecánicas o solvolíticas con lo que se elimina la aplicación superficial. Desde el punto de vista antiestático resultan más favorables los copolímeros de acrilonitrilo con los comonómeros reductores de la resistencia superficial, ya que los componentes activos están firmemente anclados en la cadena polímera. En este caso, sin embargo, se presentan considerables dificultades durante la polimerización en el caso de sistemas convencionales.
- 20.
- 25.

30. Ningún problema implica la adición de los sustratos antiestáticamente activos antes de la etapa de estructuración. Las exigencias impuestas a tales sustancias son una buena compatibilidad con los polímeros, una estabilidad a las solicitudes de temperatura, una resistencia

413653

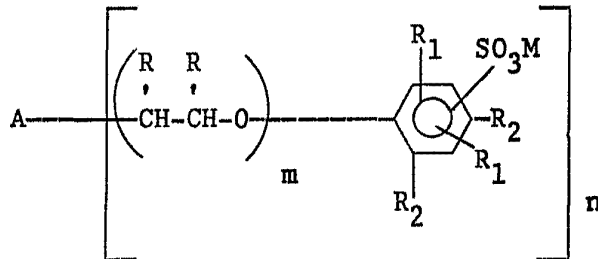


a la evaporación, a las influencias hidrolíticas o a la extracción por lavado con agua o disolventes orgánicos.

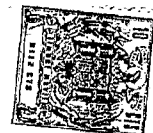
5. Los aditivos antiestáticos, hasta ahora dados a conocer, se tratan de sustancias de la clase de compuestos de la urea, ditiocarbonatos, amidas de ácido fosfórico, amidas de ácido aminocarboxílico, óxidos polietilénicos y alcoholes alifáticos o aromáticos, oxialquilados, con grupos terminales sulfonato, que se introducen a través de grupos éter alifáticos con sultonas o ω -halógenoalcanosulfonatos.

10. Se ha descubierto ahora que los derivados de óxidos polialquilénicos con grupos terminales sulfonato enlazados a través de grupos alquilfeniléter, como aditivos para los polímeros de acrilonitrilo, muestran una excelente eficacia antiestática. En parte, mediante estos aditivos se logra también la reducción de la resistencia superficial eléctrica en otros polímeros sintéticos.

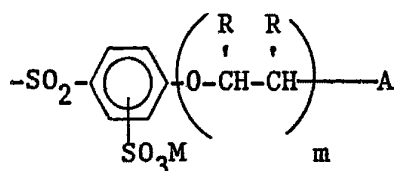
15. El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para preparar polímeros de acrilonitrilo que contienen, como antiestático, un 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de materia sólida, de un compuesto de fórmula general



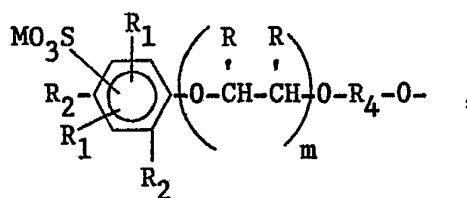
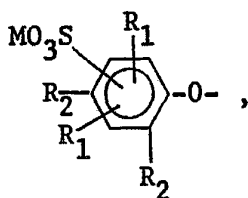
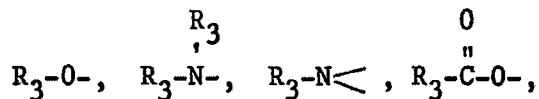
en la que m significa los números 1 - 150, M significa



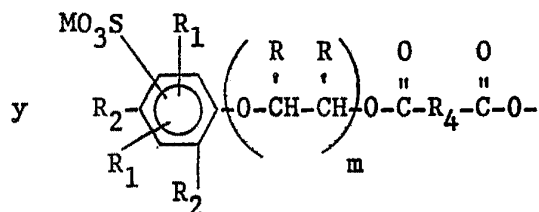
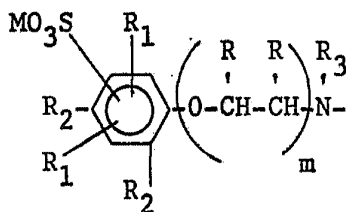
5. un metal alcalino o alcalinotérreo o el resto amónico o alquilamónico, R significa hidrógeno o un resto metilo, R₁ significa hidrógeno, un resto alquilo inferior con 1 - 6 átomos de carbono o fluor, cloro, bromo o yodo, R₂ significa hidrógeno, -NH₂, -NO₂, -CN, -CF₃, -Cl ó



donde R, M y m tienen el significado arriba indicado y A significa los restos



10.



15.

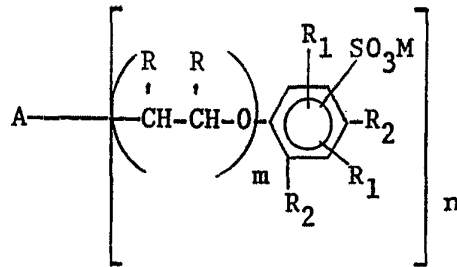
donde R, R₁, R₂, M y m tienen el significado arriba indicado, R₃ significa un resto alquilo con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo y R₄ significa un resto alquileno con 1 - 30 átomos de carbono o un resto arileno, y n significa los números 1 y 2.

Los polímeros de acrilonitrilo según la presente invención se obtienen preferentemente en forma de hilos y, a las soluciones o fusiones hilables de estos polímeros, se les incorpora un 1 - 20 % en peso, referido al

413653



contenido total de materia sólida, de compuestos de fórmula general



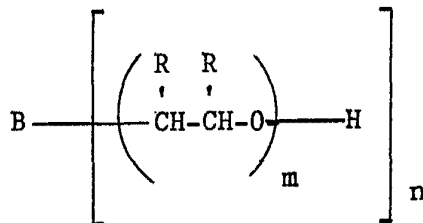
5.

en la que A, R, R₁, R₂, M, m y n tienen el significado arriba indicado y se hila a continuación la solución o fusión.

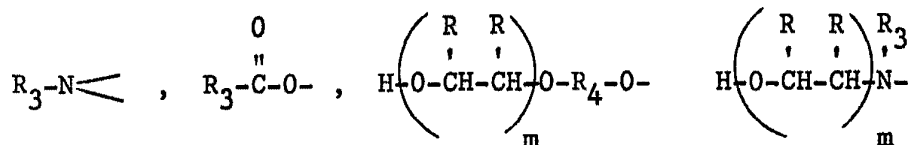
10.

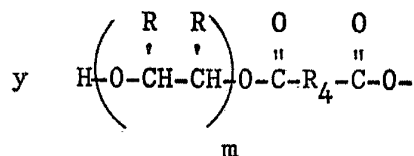
La obtención de los nuevos antiestáticos, a adicionar según la presente invención, se efectúa transformando los polieterdioles de óxido de etileno u óxido de propileno, o los productos de oxialquilación, preferentemente con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de ambos alcoholes y dioles alifáticos o aromáticos reaccionados, aminas primarias o secundarias alifáticas o aromáticas, ácidos mono- o dicarboxílicos de fórmula general

15.

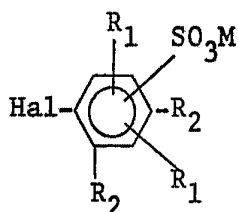


en la que B significa los restos HO-, R₃-O-, R₃-N-,





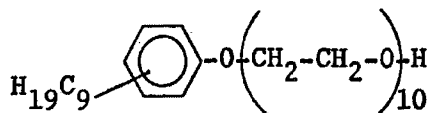
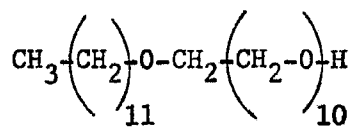
5. y R, R₃, R₄, n y m tienen el significado arriba indicado, bajo un gas inerte y exclusión de humedad, en los alcoholatos correspondientes y éstos, a una temperatura en la zona de 20 - 150° C, se hacen reaccionar, bien en fusión o bien en un disolvente inerte, con un compuesto de fórmula general



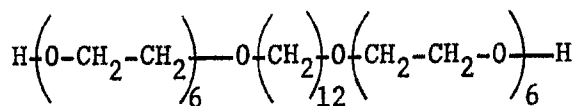
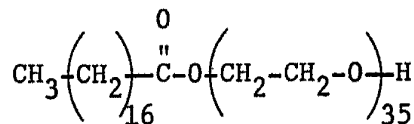
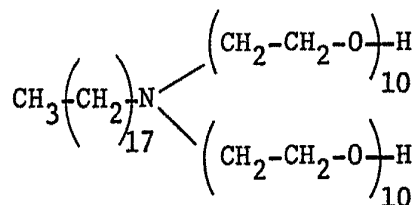
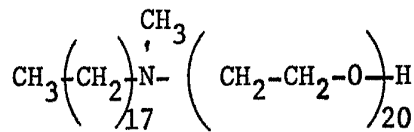
10. donde R₁, R₂, y M tienen el significado de arriba y Hal representa fluor, cloro o bromo, bajo disociación de M-Hal.

Los tipos en los cuales R₁ significa NH₂, se obtienen por hidrogenación catalítica con níquel-Raney de los correspondientes compuestos nitro.

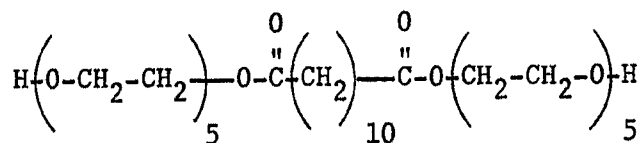
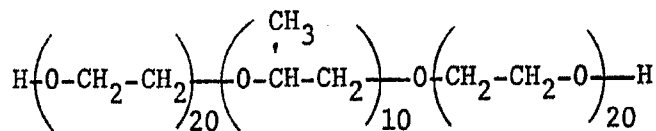
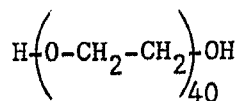
15. Como ejemplos de los productos de oxialquilación para la obtención de los nuevos antiestáticos, a adición según la presente invención, sean mencionados



413653

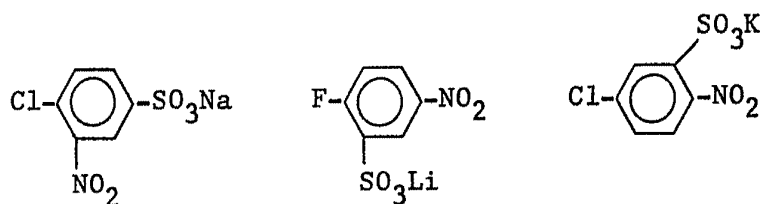


5.

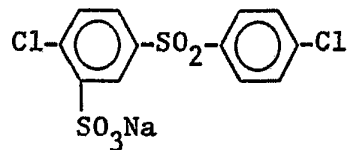
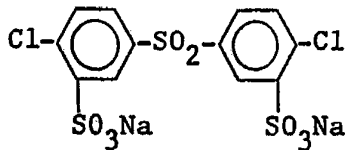
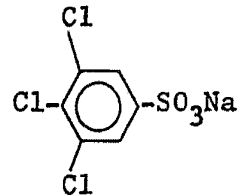
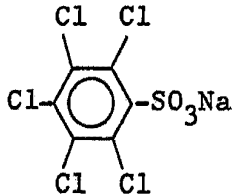
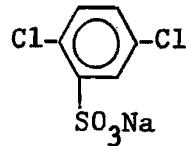
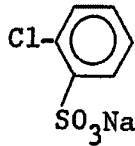


10.

Como compuestos halogenados activados para la reacción de sustitución nucleófila según la presente invención, entran en consideración, por ejemplo, los siguientes:



413653



5.

Para la obtención de los antiestáticos se puede proceder, por ejemplo, como sigue:

10.

Bajo exclusión de humedad y en una atmósfera de un gas inerte, se hace reaccionar el correspondiente producto de oxialquilación, para su transformación en el alcoholato, bien con la cantidad equimolar de una sal metálica, o se mezcla con la cantidad calculada del alcoholato de un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como por ejemplo, del metanol o etanol y se libera del metanol,

15.

o bien etanol, por destilación bajo presión reducida. A continuación, se hace reaccionar el alcoholato, bien en fusión o bien en un disolvente inerte, con el compuesto halogenado aromático activado, a temperaturas en la zona de 20 - 150° C. En la mayoría de los casos, la reacción es exotérmica de manera que es conveniente una refrigeración

20.

de la mezcla de reacción. La reacción ha terminado cuando la mezcla dé reacción neutra. El háluro alcalino formado durante la reacción se separa entonces por filtración.

413653

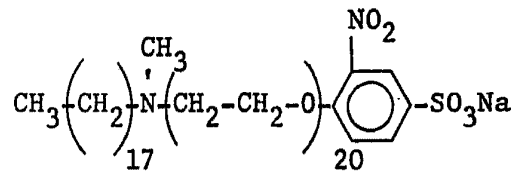
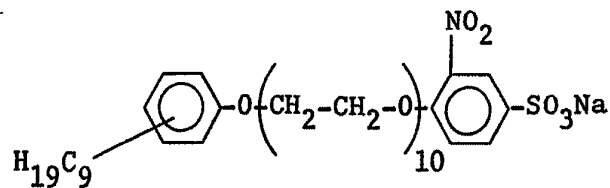
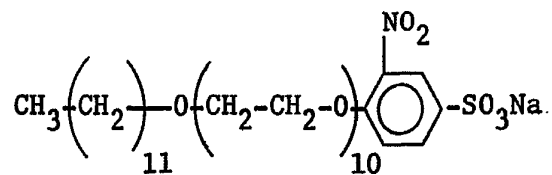
- 9 -



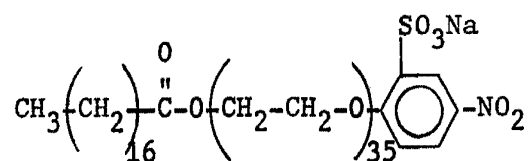
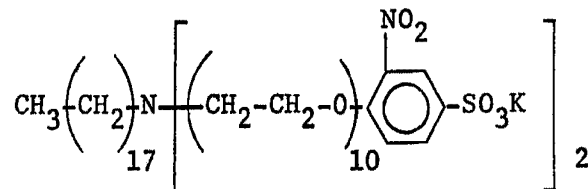
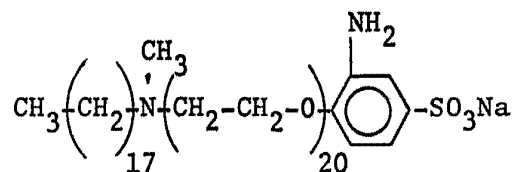
Como disolventes inertes se pueden emplear, por ejemplo, benceno, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona. Como gas inerte, se pueden emplear nitrógeno, hidrógeno o helio.

5.

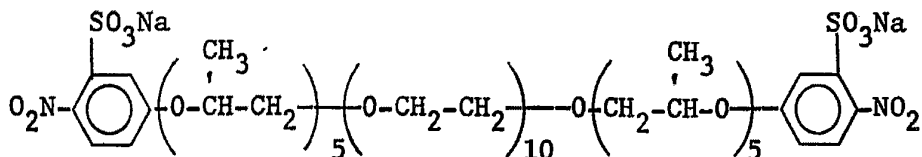
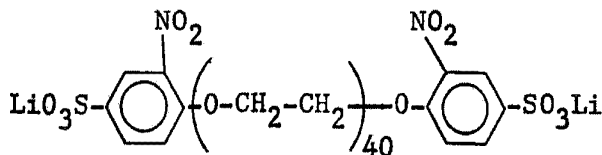
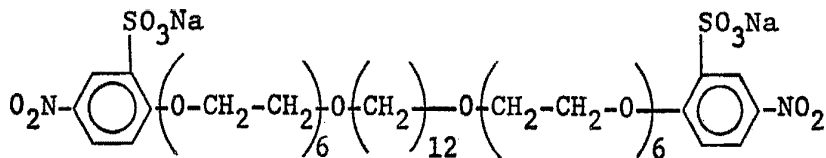
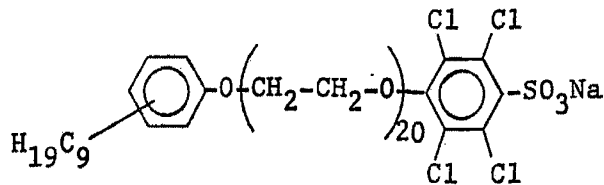
Como ejemplos de los aditivos antiestáticos según la presente invención sean mencionados:



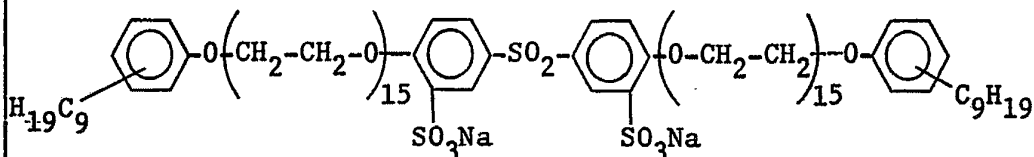
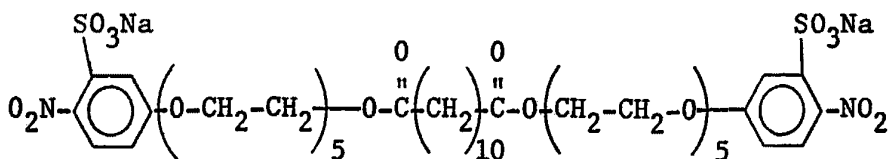
10.



413653



5.



10.

Los compuestos de eficacia antiestática según la presente invención son compatibles con las soluciones de los polímeros de acrilonitrilo sin fenómenos de desintegración. También es posible la adición de estabilizadores, materiales de carga, colorantes, pigmentos, antioxidantes o similares sin que se presente una desintegración o sin que se reduzca el efecto antielectrostático. Las

413653

- 11 -



mezclas se pueden elaborar sin dificultades a hilos o láminas.

5. Como polímeros de acrilonitrilo, en el sentido de la invención, son adecuados, además del poliacrilonitrilo puro, aquellos que contienen como mínimo un 60 % en peso de acrilonitrilo polimerizado y hasta un 40 % de otros compuestos copolimerizables del grupo de los compuestos de vinilo y (metil-)acrilo en forma copolimerizable. Como compuestos copolimerizables sean mencionados:
10. (met-)acrilato, (met-)acrilamida, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, así como aquellos compuestos copolimerizables que producen una mejora del tejido con colorantes ácidos o básicos.

15. Como disolventes para los polímeros, son adecuados todos los disolventes utilizables para el poliacrilonitrilo, especialmente la dimetilformamida.

20. De gran ventaja es que las fibras que contienen los antiestáticos de la presente invención, no reducen esencialmente su resistencia superficial, tampoco después de un repetido lavado con agente de lavado alcalino.

25. Además de por un efecto antiestático excelente, los polímeros de acrilonitrilo según la presente invención se destacan por su buena afinidad con los colorantes básicos, así como una recepción de agua considerablemente mejorada.

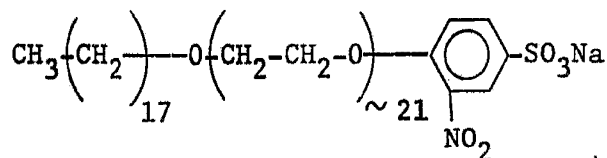
En las descripciones de obtención y ejemplos dados a continuación, las partes en peso se relacionan con las partes en volumen como el kilogramo con el litro.

Obtención de aditivos antiestáticos

30. A) Se mezclan 121,4 partes en peso de un al-



5. alcohol estearílico etoxilado anhidro (peso molecular promedio $\bar{M}_n = 1.214$, determinado a partir del índice OH) con 5,4 partes en peso de metilato de sodio en 150 partes en volumen de metanol absoluto. Después de retirar el metanol en la trompa de vacío, a 70° C, se enfría a temperatura ambiente. A continuación, se introducen en la fusión, en porciones, conduciendo por encima nitrógeno seco, 26,0 partes en peso de 3-nitro-4-cloro-1-bencenosulfonato sódico.
10. Mediante enfriamiento, se mantiene la temperatura en 65° C. Terminada la reacción - una muestra diluida con agua de la mezcla de reacción da un pH de 7 - se disuelve con 144 partes en peso de dimetilformamida anhidra bajo adición de carbón activo y se separa por filtración de la sal común. Después de retirar el disolvente se obtiene, en un rendimiento cuantitativo, un producto de color amarillo, céreo, a temperatura ambiente, de la constitución
- 15.



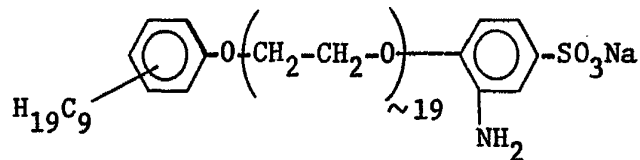
20. B) En 208 partes en peso de un isononilfenol oxietilado (peso molecular promedio $\bar{M}_n = 1.040$, determinado a partir del índice OH) se disuelven, conduciendo por encima nitrógeno seco, a 120° C, 4,6 partes en peso de sodio metálico. El alcoholato se disuelve entonces en 253 partes en peso de dimetilformamida anhidra y, en porciones, se mezcla, a temperatura ambiente y conduciendo por encima nitrógeno seco, con 51,9 partes en peso de 3-nitro-
- 25.

413653

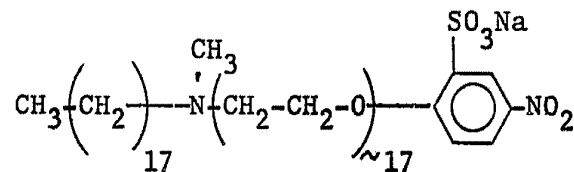
- 13 -



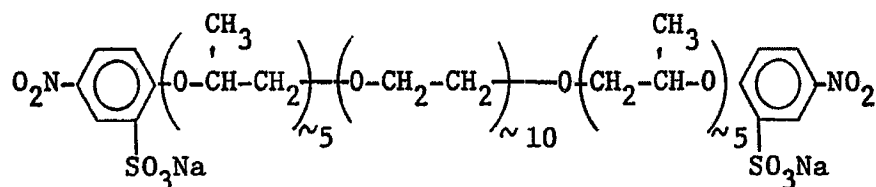
5. 4-cloro-1-bencenosulfonato sódico. Mediante enfriamiento, se mantiene la temperatura en 70° C. Terminada la reacción - determinado por la reacción neutra de la mezcla de reacción - se separa por filtración de la sal común y la solución se hidrogena en el autoclave a una temperatura de 80° C. y a una presión de hidrógeno de 63 atmósferas, con 40 partes en peso de níquel Raney. Después de retirar el níquel Raney y el disolvente, quedan 245 partes en peso de un producto líquido a temperatura ambiente, casi incoloro, de la constitución
- 10.



15. C) Se mezclan 206 partes en peso de N-metil-estearilamina etoxilada, anhidra (peso molecular promedio $\bar{M}_n = 1.030$, determinado a partir del índice OH) con 4,6 partes en peso de sodio conduciendo nitrógeno seco por encima y hasta que se haya disuelto, se agita a 110° C. Después de disolver el alcoholato en 300 partes en peso de dimetilformamida seca, se agregan, en porciones, 51,9 partes en peso de 3-nitro-6-cloro-1-bencenosulfonato sódico de manera que la temperatura no sobrepase los 65° C.
20. Cuando la mezcla de reacción da reacción neutra, se separa por filtración de la sal común precipitada y el disolvente se retira en vacío. Queda, en rendimiento cuantitativo, un producto teñido de amarillo, líquido a temperatura ambiente, de la composición
- 25.



5. D) Se hacen reaccionar 212 partes en peso de un producto de poliadición de segmentos, con un peso molecular promedio de $\bar{M}_n = 1.060$, obtenido por reacción de óxido propilénico con un polietilenglicol ($\bar{M}_n = 480$), en 500 partes en volumen de dioxano absoluto, a temperatura de reflujo, conduciendo nitrógeno por encima, con 9,2 partes en peso de sodio. Terminado el desarrollo de hidrógeno, se agregan 103,8 partes en peso de 3-nitro-6-cloro-1-bencenosulfonato sódico, en porciones, a 70° C. Después de 5 horas, la mezcla de reacción da reacción neutra. Se separa entonces por filtración de la sal común formada y el dioxano se extrae en vacío. Queda, en rendimiento cuantitativo, una sustancia cerosa, ligeramente teñida de marrón, de la composición
- 10.
- 15.



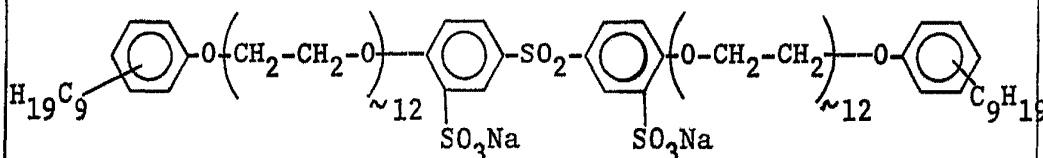
20. E) Se mezclan 150 partes en peso de isononilfenol etoxilado, anhidro, (peso molecular promedio $\bar{M}_n = 750$, determinado a partir del índice OH) con 10,8 partes en peso de metilato de sodio, en 50 partes en volumen de metanol. Después de retirar el metanol en vacío y conducir por encima nitrógeno, se introducen en la fusión 98,2 partes en peso de 4,4'-di-cloro-difenilsulfón-3,3'-disulfona

413653

- 15 -



5. to disódico bajo enfriamiento a 65 - 70° C, en porciones. Terminada la reacción, se disuelve en 400 partes en volumen de dimetilformamida, se separa por filtración de la sal común y el disolvente se retira por destilación en vacío. Queda como residuo, en rendimiento cuantitativo, un producto líquido a temperatura ambiente, ligeramente teñido de amarillo, de la constitución



Ejemplo 1

10. Los antiestáticos descritos en A - E se agregan en distintas cantidades a una solución al 27 % en dimetilformamida de un polímero de poliacrilonitrilo de 94 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de acrilato de metilo y 1 parte en peso de sal sódica del ácido metalilsulfónico con un valor K de 85 (según Fikentscher).
15. Las soluciones se hilan en forma conocida según el procedimiento de hilado en seco. En los hilos estirados, se mide la resistencia superficial después de aclimatarlos a 23° C. y a una humedad relativa del aire del 50 %. Después de determinar la resistencia superficial inicial, se lavan los hilos, a 40° C, con una solución al 0,5 % de un detergente usual en el mercado. Antes de la siguiente medición, se secan los hilos y nuevamente se acondicionan térmicamente.
- 20.
25. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla 1 y se comparan con hilos del copolímero arriba mencionado sin adición de antiestático.

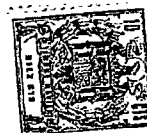


Tabla 1

Sustancia antiestática	Resistencia superficial a 23° C y 50 % de humedad relativa del aire [~]		
	después de estirar	después de 5 lavados	después de 10 lavados
sin	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
7 % en peso de A	$8 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$
10 % en peso de B	$3 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
8 % en peso de C	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
5 % en peso de D	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$
10 % en peso de E	$4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$

Ejemplo 2

- De forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, se agregan los antiestáticos descritos bajo A - E a una solución al 27 % en dimetilformamida de un copolímero de poliacrilonitrilo de 61,3 partes en peso de acrilonitrilo, 37 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1,7 partes en peso de sal sódica de ácido metalilsulfónico con un valor K de 80 (según Fikentscher) en distintas cantidades. Como se ha descrito en el ejemplo 1, se hila a hilos, se determina la resistencia superficial de los hilos y se lava. Los resultados obtenidos figuran en la tabla 2.
- 5.
- 10.



Tabla 2

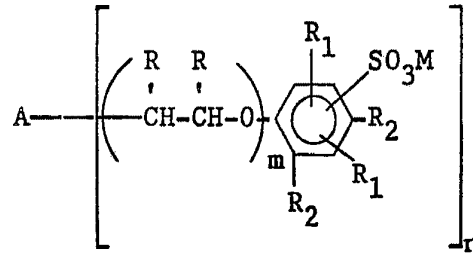
Sustancia antiestática	Resistencia superficial a 23° C y 50 % de humedad relativa del aire [—]		
	Después de estirar	después de 5 lavados	después de 10 lavados
sin	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
10 % en peso de A	$7 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$
8 % en peso de B	$9 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$
10 % en peso de C	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$
8 % en peso de D	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$
10 % en peso de E	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$

N O T A

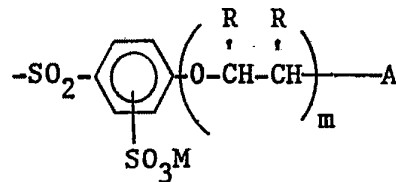
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una
10. Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 14 de abril de 1972, bajo el número P 22 17 974.4; acciéndose 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO APRESTADOS ANTIESTATICAMENTE; caracterizándose por lo siguiente:



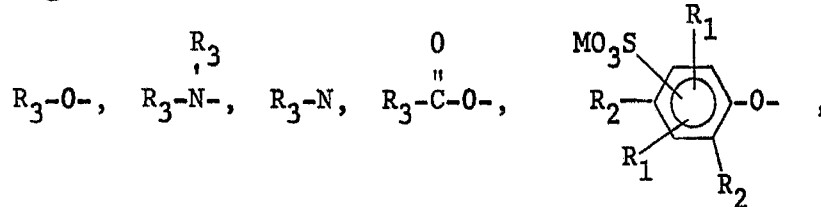
5. 1.- Procedimiento para la obtención de hilos de polímeros de acrilonitrilo aprestados antiestáticamente, caracterizado porque a las soluciones hilables de polímeros de acrilonitrilo se les agrega un 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de materia sólida, de compuestos de fórmula general



10. en la que m significa los números 1 - 150, M significa un metal alcalino o alcalinotérreo o un resto amónico o alquilamónico, R significa hidrógeno o un resto metilo, R₁ significa hidrógeno, un resto alquilo inferior con 1 - 6 átomos de carbono o fluor, cloro, bromo o yodo, R₂ significa hidrógeno, -NH₂, -NO₂, -CN, -CF₃, -Cl ó



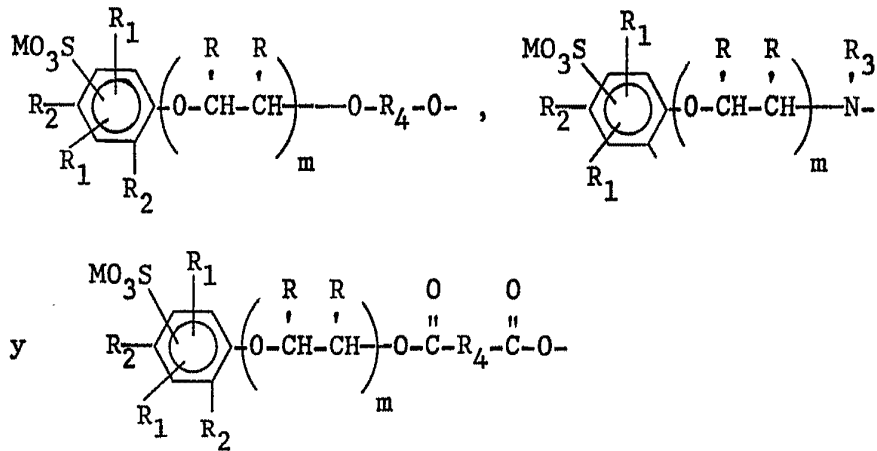
15. donde R, M y m tienen el significado arriba indicado y A significa los restos



mg

413653

- 19 -



5. donde R, R₁, R₂, M y m tienen el significado arriba indicado y R₃ significa un resto alquilo con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo, y R₄ significa un resto alquileno con 1 - 30 átomos de carbono, o un resto arileno, y n significa los números 1 y 2.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de acrilonitrilo se componen como mínimo en un 60 % en peso de acrilonitrilo y en un 40 % en peso de uno o varios compuestos copolimerizables con acrilonitrilo del grupo de los compuestos vinilo y (met-)acrilo.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los copolímeros de acrilonitrilo se componen hasta en un 40 % en peso de (met-)acrilato, (met-)acrilamida, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o mezclas de estos compuestos.

20. 4.- Procedimiento para la obtención de hilos de polímeros de acrilonitrilo aprestados antiestáticamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME

413653

- 20 -

13



Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

13 ABR. 1973
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
P. P. Elmerdel La Gasta Fernández

ME