

413855



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 331-Spa.

413855

F.c. 7-5-75

Cl. COBK, COZC // COBF

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS Y  
COPOLIMEROS APRESTADOS ANTIESTATICAMENTE.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con la producción de  
(co)polímeros de acrilonitrilo que contienen agentes anti-  
estáticos.

Los productos conformados de (co)polímeros de  
5. acrilonitrilo, en especial las fibras, están restringidos



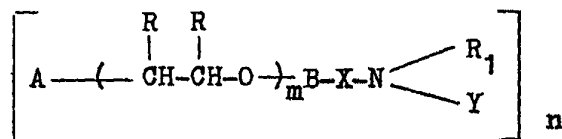
en sus posibles aplicaciones comerciales debido a su elevada resistencia superficial eléctrica y a la facilidad consiguiente con la cual acumulan cargas electrostáticas indeseables.

5. Para salvar esta dificultad, se han realizado muchos intentos. No puede conseguirse un acabado antiestático permanente mediante aplicación de agentes antiestáticos adecuados al producto conformado, debido a que el efecto antiestático se destruye por acción solvolítica o mecánica.
10. Teóricamente, el proceso más prometedor para conseguir un efecto antiestático permanente, en especial la copolimerización de comonomeros adecuados que reducen la resistencia superficial, ha fallado hasta el presente para producir polímeros que sean de uso práctico, debido a que la polimerización, para producir macromoléculas lineales fácilmente solubles, entraña grandes dificultades. Un proceso más simple consiste en añadir agentes antiestáticos compatibles que son resistentes a las temperaturas y resistentes a la evaporación, hidrólisis y lavado, a la solución o fundido de
15. polímero, antes del conformado. Los aditivos antiestáticos previamente utilizados son los ditiocarbonatos, amidas del ácido fosfórico, amidas de ácidos aminocarboxílicos, ureas, óxidos de polialquileño y alcoholes alcoxlados que contienen grupos terminales sulfonato.
20. Se ha descubierto ahora que los (co)polímeros de acrilonitrilo que contienen como aditivo productos de alcoxlación con grupos carbonamida o sulfonamida terciarios unidos a grupos éter, demuestran un efecto antiestático permanente mediante una reducción de la resistencia superficial.
25. El efecto de los aditivos no solo está restringido a los
- 30.

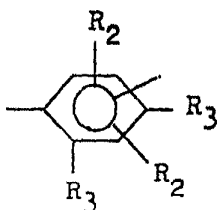
413855

(co)polímeros de acrilonitrilo, sino que pueden aplicarse también a muchos otros polímeros sintéticos.

5. El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para preparar (co)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:



10. en la que m representa un número de 1 a 150, n representa 1 ó 2, R representa hidrógeno o un grupo metilo, R<sub>1</sub> representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, X representa el grupo  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$  ó -SO<sub>2</sub>-, B representa un radical alquilo que contiene 1 ó 2 átomos de carbono o un radical arilo
15. no de fórmula general:



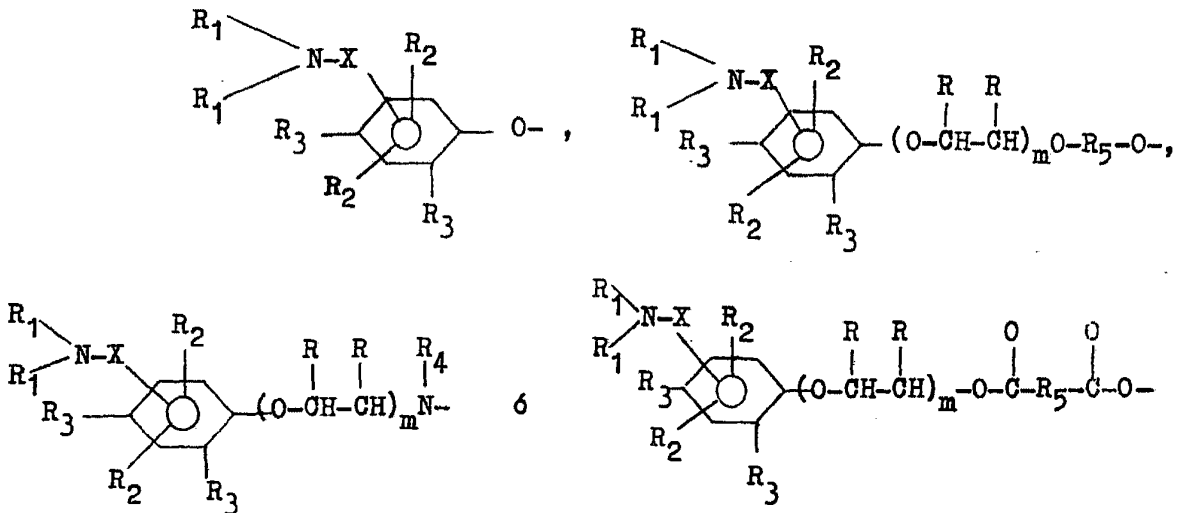
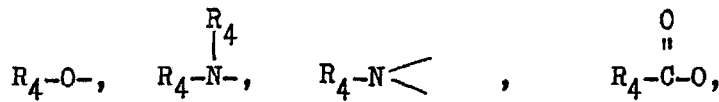
en la que R<sub>2</sub> representa hidrógeno, un radical alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o fluor, cloro o bromo, R<sub>3</sub> representa hidrógeno, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, Cl ó

20. 
$$-\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH} \end{array} \text{A}$$
- |
- X
- |
- N
- / \
- R<sub>1</sub>    R<sub>1</sub>

413855

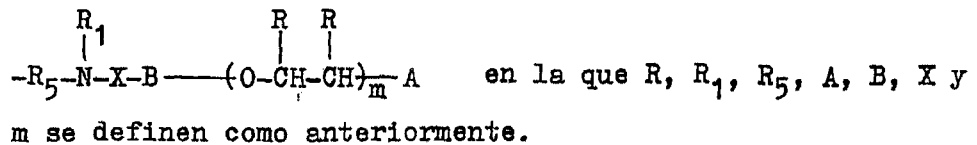


en donde R, R<sub>1</sub>, X y m se definen como anteriormente, A representa los radicales



en donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, X y m se definen como anteriormente, R<sub>4</sub> representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de carbono o un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo y R<sub>5</sub> representa un radical alquileno de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de carbono, e Y representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo o, cuando n = 1, un grupo de fórmula general:

10.



15.

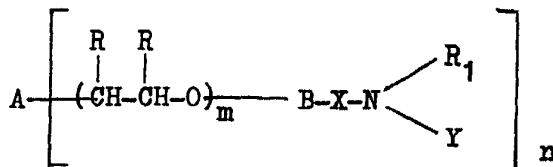
Los (co)polímeros de acrilonitrilo según la presente invención se obtienen, preferentemente en forma de hilos, añadiendo, a las soluciones o fusiones hilables de estos polímeros, 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de ma

413855

- 5 -



teria sólida, de compuestos de fórmula general:

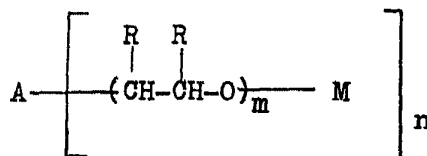


en la que A, B, R, R<sub>1</sub>, X, Y, m y n se definen como anteriormente, y a continuación la solución o fundido se elabora a artículos conformados.

5.

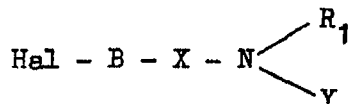
Para preparar estos agentes antiestáticos, polieterdioles obtenidos de óxido de etileno u óxido de propileno o productos de alcoxilación, preferiblemente alcoholes que se han hecho reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno, o mezclas de ambos, dioles, aminas alifáticas o aromáticas primarias o secundarias o ácidos mono- o dicarboxílicos de fórmula general:

10.



en la que A, R, m y n se definen como anteriormente, se hacen reaccionar, en forma de sus alcoholatos, bien en fundido o bien en un disolvente inerte, con un compuesto de fórmula general:

15.



en la que B, X, Y y R<sub>1</sub> se definen como anteriormente y Hal representa fluor, cloro o bromo, con la eliminación del haluro de metal alcalino, efectuándose la reacción en un gas inerte y con la exclusión de humedad y a temperaturas entre 0 y 150°C.

20.



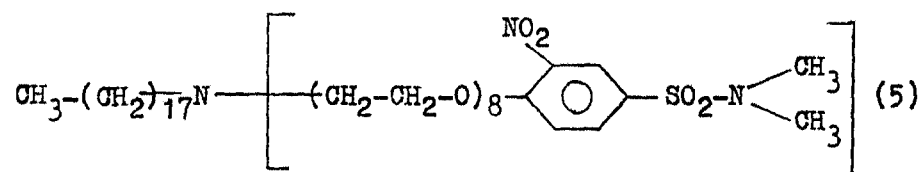
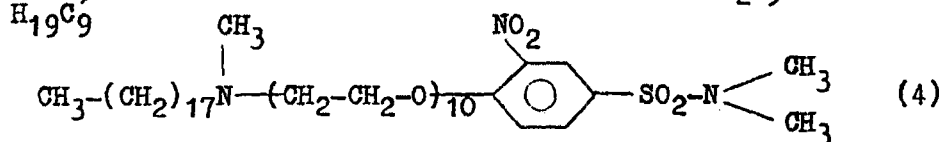
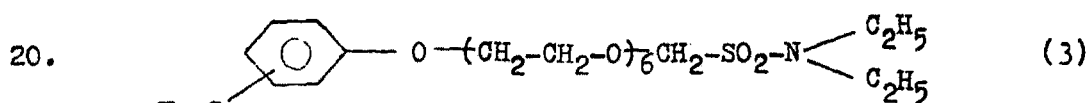
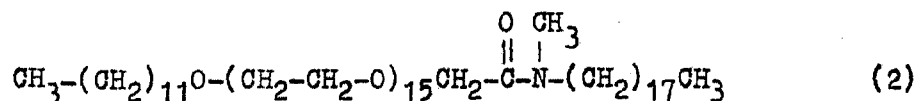
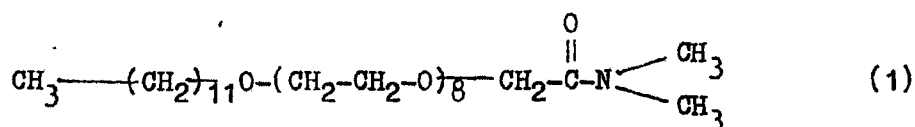
- Si se desea, desde luego, la reacción puede efectuarse también empleando compuestos que contienen grupos terminales ácido carboxílico o ácido sulfónico, en cuyo caso, los compuestos se convierten en los correspondientes cloruros de ácido y luego se hacen reaccionar con aminas adecuadas para obtener los compuestos deseados con grupos terminales carbonamida o sulfonamida.
- 5.

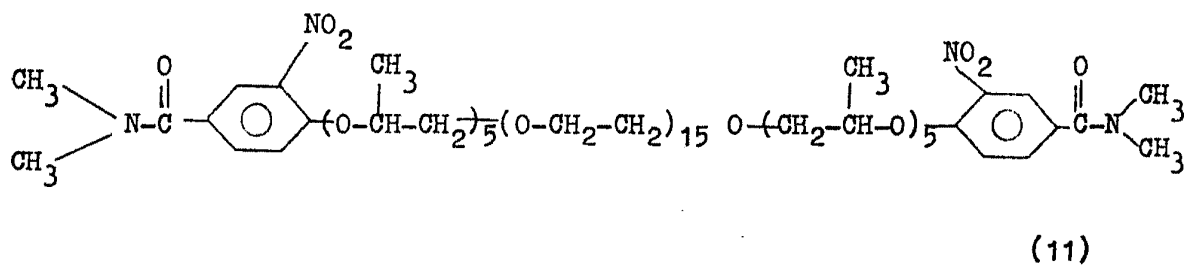
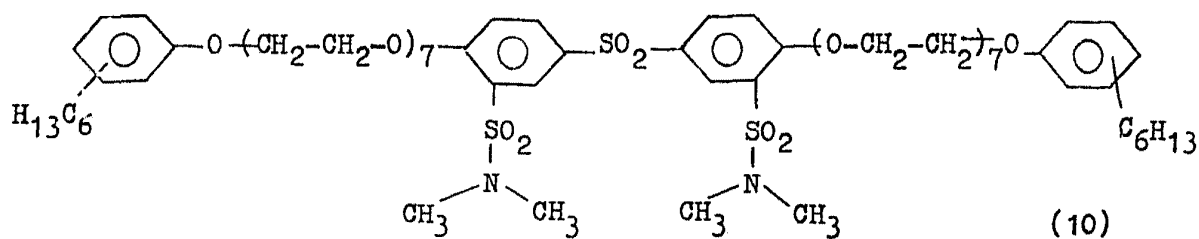
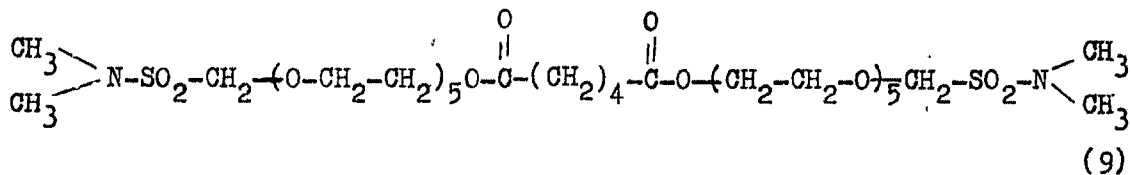
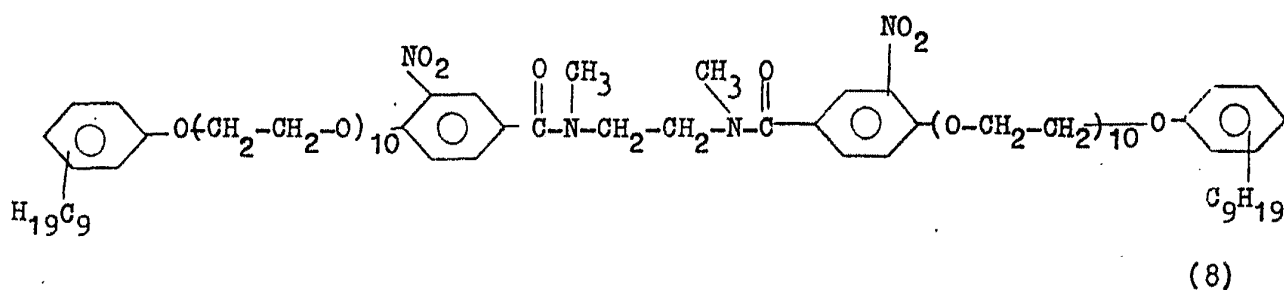
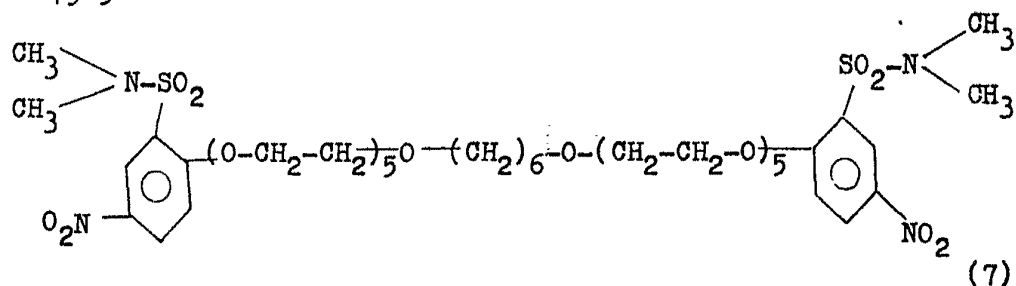
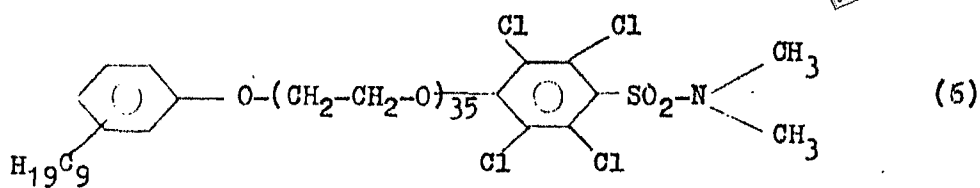
- Aquellos compuestos antiestáticos en los cuales  $R_1$  representa  $NH_2$ , se obtienen por hidrogenación catalítica de los correspondientes compuestos nitro con níquel Raney.
- 10.

Los disolventes inertes empleados pueden ser, por ejemplo, benceno, tolueno, dioxano, DMF, DMA ó N-metilpirrolidona.

- Los gases inertes empleados pueden ser hidrógeno, helio o nitrógeno.
- 15.

A continuación, se proporcionan ejemplos de aditivos antiestáticos a utilizar según la invención:





413855



- Los compuestos de eficacia antiestática según la presente invención son compatibles con las soluciones de los (co)polímeros de acrilonitrilo sin fenómenos de separación de la solución en sus componentes. También es posible la adición
5. de estabilizadores, materiales de carga, colorantes, pigmentos, antioxidantes o similares sin que se presente una reducción de la resistencia superficial o sin la separación de los componentes. Las mezclas se pueden elaborar sin dificultades a hilos.
10. 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
15. y (met-)acrilo en forma copolimerizada. Como compuestos copolimerizables sean mencionados: (met-)acrilatos, (met-)acrilamidas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, así como aquellos compuestos copolimerizables que producen una mejora del tejido con colorantes ácidos o básicos.
20. Como disolventes para los polímeros, son adecuados todos los disolventes utilizables para el poliacrilonitrilo, especialmente la dimetilformamida.
- 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, debido al hecho
25. de que los agentes antiestáticos son prácticamente insolubles en agua.
- Además de por un efecto antiestático excelente,
30. los polímeros de acrilonitrilo según la presente invención se

413855

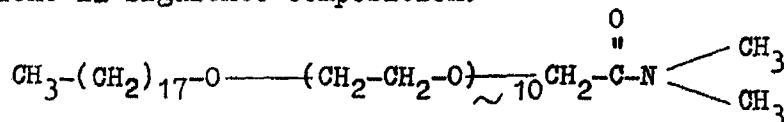


destacan por su buena afinidad con los colorantes básicos.

EJEMPLO 1

5. Se añaden 5,4 partes en peso de metilato sódico disueltas en 50 partes en volumen de metanol, a 71,9 partes en peso de un alcohol estearílico etoxilado anhidro (peso molecular = 719 determinado por el índice OH). Después de la separación del metanol por destilación bajo vacío a 70°C, la mezcla de reacción se enfría a 20°C. Se añaden entonces lentamente, gota a gota, bajo una corriente de nitrógeno, con enfriamiento, para que la temperatura no se eleve por encima de 25°C, 12,2 partes en peso de N,N-dimetil-cloroacetamida.

10. Se continúa la agitación durante 30 minutos después de la adición total de la cloroacetamida. Una muestra dispersada en agua, resulta tener un pH de 7,1. A continuación, se separa el cloruro sódico recibiendo el producto de reacción en 250 partes en volumen de benceno anhidro, tras lo cual se filtra, después de la adición de carbón vegetal activo, y se separa el benceno por destilación en vacío. Permanece un producto casi incoloro que es líquido a temperatura ambiente y que tiene la siguiente composición:



Rendimiento: 77,2 partes en peso (= 96 % de la teoría).

EJEMPLO 2

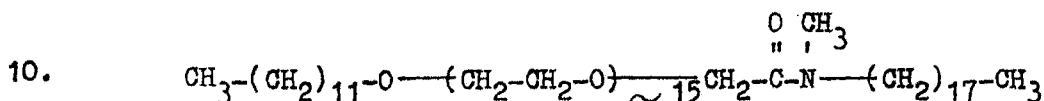
25. Se disuelven 4,6 partes en peso de sodio en 170,6 partes en peso de un alcohol dodecílico etoxilado anhidro (peso molecular = 853, determinado por el índice OH) bajo una corriente de nitrógeno. El alcoholato se disuelve en 350 partes en volumen de DMF anhidra y se añaden entonces, gota a

413855

- 10 -



- gota, 71,9 partes en peso de N-metil-N-estearil-cloroacetamida, bajo una corriente de nitrógeno, con agitación, de modo que la temperatura no se eleve por encima de 50°C. Después de completarse la reacción, es decir cuando una muestra dispersada en agua tiene un pH de 7, el cloruro sódico precipitado se filtra después de la adición de carbón vegetal activo y se separa la DMF por destilación en vacío. Se obtiene un producto céreo de color amarillo claro que tiene la siguiente composición:

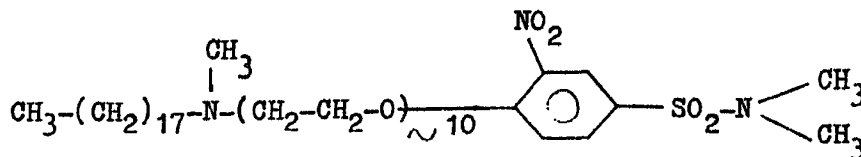


en un rendimiento de 231 partes en peso (98 % de la teoría).

### EJEMPLO 3

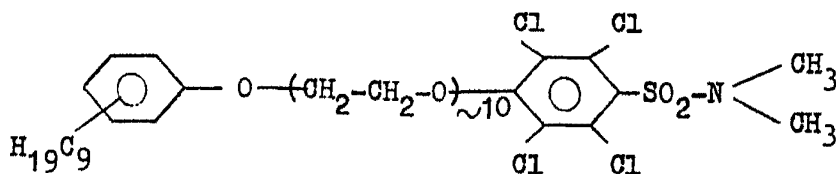
- Se añaden 10,8 partes en peso de metilato sódico en 50 partes en volumen de metanol, a 146,8 partes en peso de N-metil-estearilemina etoxilada anhidra (peso molecular = 734 determinado por el índice OH). Después de la separación del metanol bajo vacío a 70°C, se disuelve el alcoholato en 300 partes en volumen de DMF anhidra. Se añaden, en porciones, 52,9 partes en peso de N,N-dimetil-3-nitro-4-cloro-benceno-sulfonamida, bajo una corriente de nitrógeno, a una velocidad tal que la temperatura no sube por encima de los 50°C. Se continúa entonces la agitación durante 1 hora a 50°C. El cloruro precipitado se separa entonces de la solución neutra por filtración después de la adición de carbón vegetal activo.
- Después de separar la DMF por destilación en vacío, se obtienen 187,6 partes en peso (97,5 % de la teoría) de un producto amarillo que es líquido a temperatura ambiente y que posee la siguiente composición:

413855



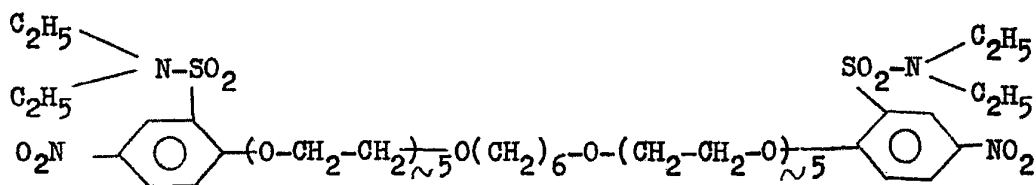
EJEMPLO 4

- Se mezclan 134,2 partes en peso de isononilfenol etoxilado dihidratado (peso molecular = 671 determinado por el índice OH con 10,8 partes en peso de metilato sódico en 50 partes en volumen de metanol, bajo una corriente de nitrógeno. El metanol se separa entonces cuantitativamente bajo un vacío a 60°C y el alcoholato que permanece se disuelve en 250 partes en volumen de DMF anhidra. Se añaden entonces, en porciones, a esta solución, 71,5 partes en peso de N,N-dimetil-pentacloro-bencenosulfonamida, bajo una corriente de nitrógeno, con agitación, de forma tal que la temperatura no sube por encima de 70°C. Se continúa la agitación a 70°C durante 2 horas después de completarse la reacción exotérmica. La solución, que daba reacción neutra, fué liberada del cloruro sódico precipitado por filtración después de la adición de carbón vegetal activo y a continuación de la DMF por destilación en vacío. Se obtienen 195,8 partes en peso (98,7 % de la teoría) de un producto que solamente era de color amarillo claro y no sólido a temperatura ambiente, con la siguiente composición:



EJEMPLO 5

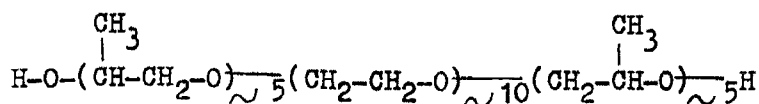
- Se añaden 21,6 partes en peso de metilato sódico en 60 partes en volumen de metanol, a 113 partes en peso de hexano-1,6-diol etoxilado anhidro (peso molecular = 565 determinado por el índice OH), se destila el metanol cuantitativamente a 70°C bajo vacío y se añaden, en porciones, 117 partes en peso de N,N-diethyl-3-nitro-6-cloro-bencenosulfonamida, bajo una corriente de nitrógeno, con agitación, de modo que la temperatura no suba por encima de 70°C. Para completar la reacción, se continúa la agitación durante 2 horas a 70°C hasta que la mezcla de reacción es neutra. A continuación, se disuelve en 250 partes en volumen de DMF, se filtra la solución después de la adición de carbón vegetal activo y se separa de nuevo la DMF por destilación en vacío. El residuo es amarillo, parcialmente sólido a temperatura ambiente y tiene la siguiente composición:



Rendimiento: 206,4 partes en peso (95,8 % de la teoría).

EJEMPLO 6

20. Se disuelven 4,6 partes en peso de sodio en 105,9 partes en peso de un producto de poliadición segmentado anhidro de óxido de etileno y óxido de propileno (peso molecular = 1059 determinado por el índice OH) de la siguiente fórmula:

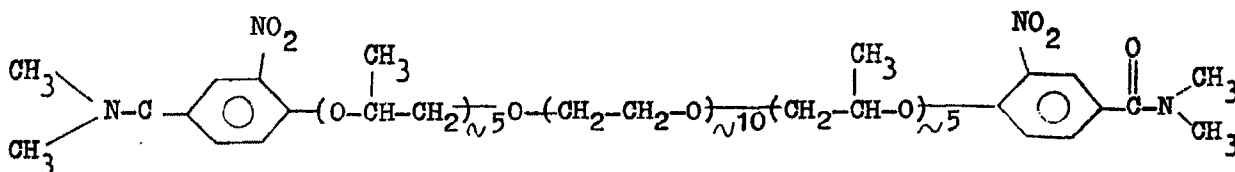


413855

- 13 -

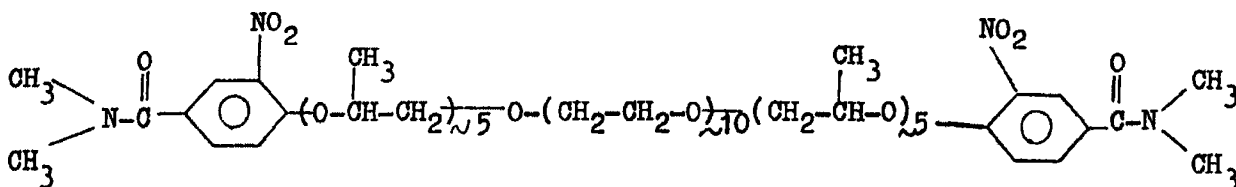


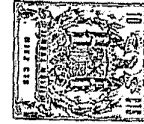
- a 70°C con exclusión de humedad y oxígeno. Se añaden al alcoholato, en porciones, bajo una corriente de nitrógeno y con agitación, 45,7 partes en peso de N,N-dimetil-3-nitro-4-clorobenzamida. La temperatura se mantiene en 70°C. Se continúa entonces la agitación durante 3 horas más a 70°C para completar la reacción hasta que la mezcla de reacción es neutra. La mezcla de reacción se disuelve entonces en 300 partes en volumen de DMF, se trata con carbón vegetal activo, se filtra y se separa la DMF por destilación en vacío. El producto de reacción amarillo:
- 5.
- 10.



se obtiene cuantitativamente y no es sólido a temperatura ambiente.

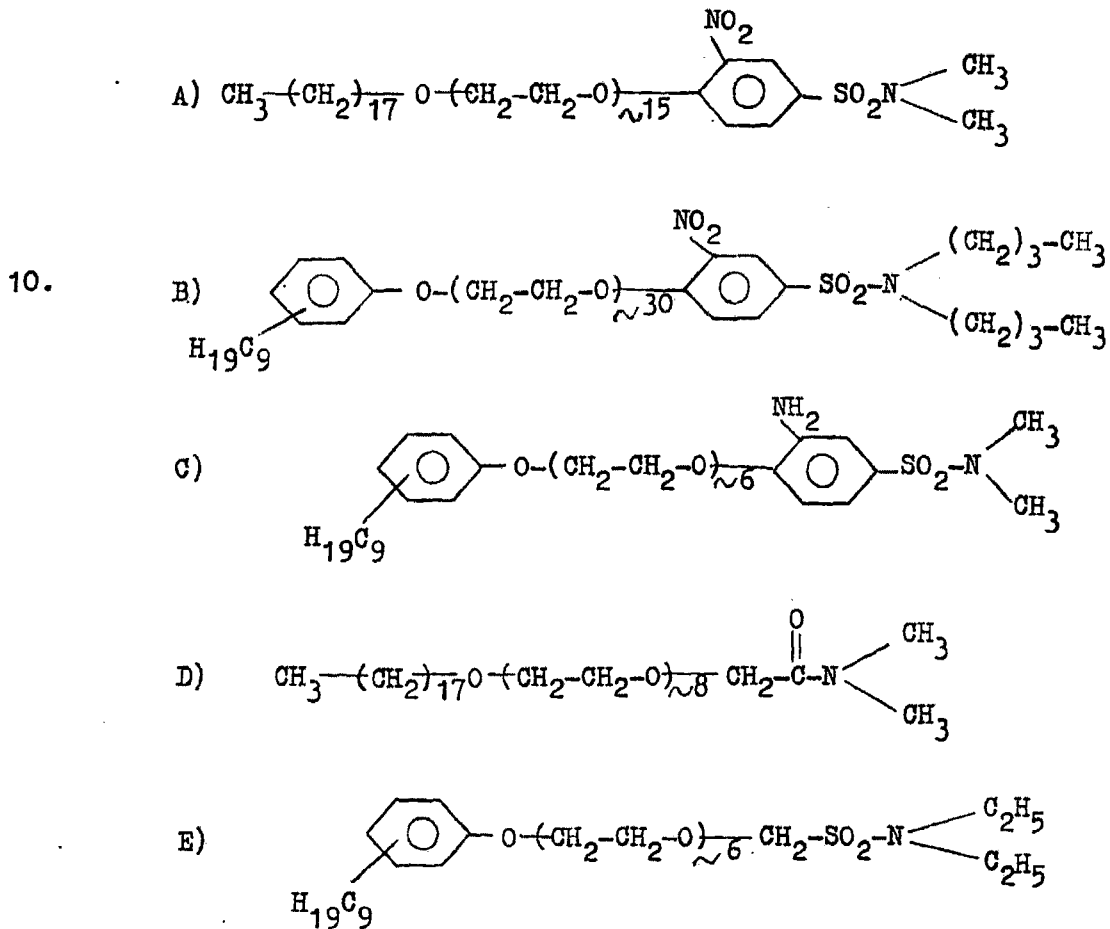
- 15.
- Para convertir los grupos nitro en las correspondientes funciones amino, se hidrogenan 72 partes en peso del producto anterior, en 200 partes en volumen de DMF, a una presión de hidrógeno de 40 atmósferas en exceso, a una temperatura de 75°C, durante 1 hora, en presencia de 10 partes en peso de níquel Raney. Después de separar el catalizador de hidrogenación por filtración y tras separar la DMF por destilación en vacío, se obtienen 67,9 partes en peso (98,3 % de la teoría) de un producto de reducción casi incoloro que tiene la siguiente composición:
- 20.





## EJEMPLO 7

Se añaden los siguientes agentes antiestáticos, en diversas cantidades, a una solución al 27 % en dimetilformamida de un copolímero de acrilonitrilo obtenido a partir de 94 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de acrilato de metilo y 1 parte en peso de metalilsulfonato sódico, que tenía un valor K de 87 (de acuerdo con Fikentscher):



15. Las soluciones son hiladas a hilos mediante hilatura en seco, de forma conocida. La resistencia superficial de los hilos estirados fué medida después de su acondicionamiento con aire a 23°C y una humedad relativa del 50 %. Los hilos se lavaron entonces con una solución al 0,5 % de un de

413855

- 15 -



tergente comercial ordinario, a 40°C. Se midió de nuevo la resistencia superficial de los hilos después del secado y acondicionado con aire.

Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

5. Con fines comparativos, se utilizó una muestra de hilo que no había sido tratada con agente antiestático.

Tabla 1

Aditivo antiestático	Resistencia superficial a 23°C y humedad relativa del 50 % ( $\Omega$ )		
	Después del estirado	Después de 5 lavados	Después de 10 lavados
ninguno	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
10 % en peso de A	$9 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
8 % en peso de B	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$
15 % en peso de C	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$
10 % en peso de D	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
5 % en peso de E	$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$

EJEMPLO 8

10. Se añadieron los agentes antiestáticos mencionados en el ejemplo 7, en diversas cantidades, al igual que en el ejemplo 7, a una solución al 27 % en dimetilformamida de un copolímero de poliacrilonitrilo con un valor K de 80 (de acuerdo con Fikentscher) obtenido a partir de 61,3 partes en peso de acrilonitrilo, 37 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1,7 partes en peso de metalilsulfonato sódico. Los hilos fueron producidos mediante el proceso de hilatura en seco, se determinó su resistencia superficial y se llevaron a cabo los procesos de lavado del mismo modo que en el ejemplo 1.
- 15.
- 20.

413855



- 16 -

Los resultados de la medición de la resistencia superficial se muestran en la Tabla 2 en relación al aditivo antiestático utilizado y al número de lavados.

Tabla 2

Aditivo antiestático	Resistencia superficial a 23°C y humedad relativa del 50 % (Ω)		
	Después del estirado	Después de 5 lavados	Después de 10 lavados
ninguno	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
10 % en peso de A	$8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{13}$
10 % en peso de B	$5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
5 % en peso de C	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$
8 % en peso de D	$4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$
15 % en peso de E	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$

5.

N O T A

=====

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

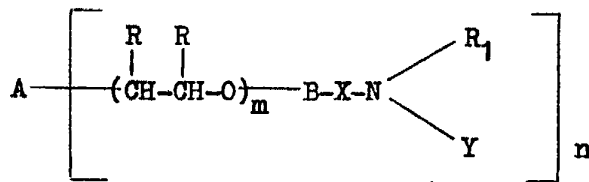
10. su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº P 22 19 532.0 de 21 de abril de 1.972, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
15. la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS APRESTADOS ANTI

413855



ESTATICAMENTE; caracterizándose por lo siguiente:

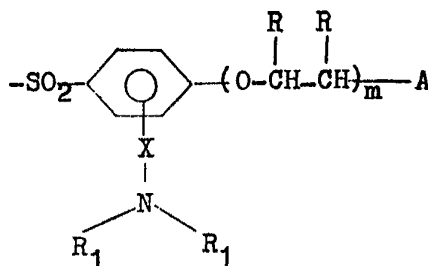
- 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros aprestados antiestaticamente, caracterizado porque a las soluciones de los polímeros y copolímeros se les agrega un 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de materia sólida, de compuestos de fórmula general:



10. en la que m representa un número de 1 a 150, n representa 1 ó 2, R representa hidrógeno o un grupo metilo, R<sub>1</sub> representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, X representa el grupo  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$  ó -SO<sub>2</sub>-, B representa un radical alquileno que contiene 1 ó 2 átomos de carbono o un radical arileno de fórmula general:

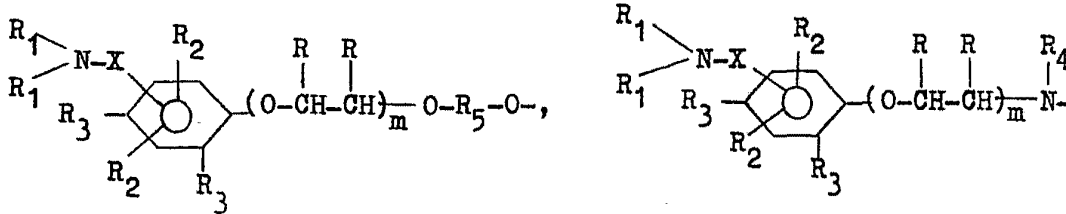
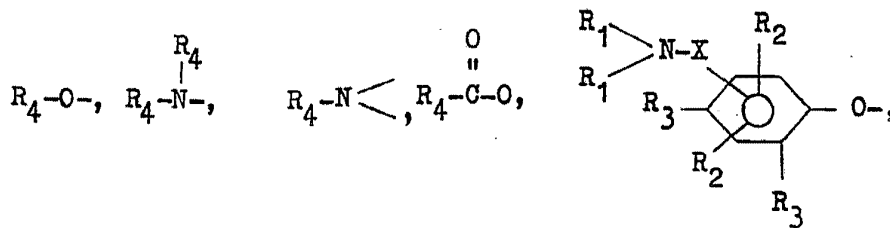


en la que R<sub>2</sub> representa hidrógeno, un radical alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o fluor, cloro o bromo, R<sub>3</sub> representa hidrógeno, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, Cl ó

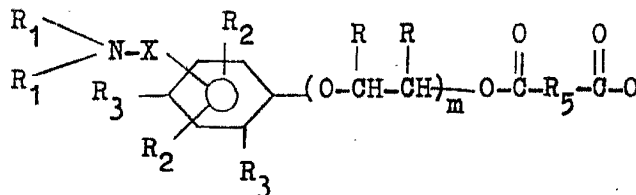




en donde R, R<sub>1</sub>, X y m se definen como anteriormente, A re-  
presenta los radicales



5.



10.

en donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, X y m se definen como anteriormente,  
R<sub>4</sub> representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de carbono  
o un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo y R<sub>5</sub> representa  
un radical alquileno de cadena recta o ramificada con  
1 a 30 átomos de carbono, e Y representa un radical alquilo  
de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono,  
un radical arilo o, cuando n = 1, un grupo de fórmula general:

15.



en la que R, R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub>, A, B, X y m se definen como anterior-  
mente.

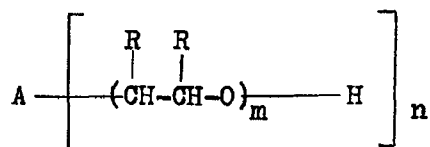
413855

- 19 -



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero o copolímero es de acrilonitrilo.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo antiestático se prepara por reacción de un compuesto de fórmula general:



en la que A, R, m y n se definen como anteriormente, con un compuesto de fórmula general:



en la que B, X, Y y R<sub>1</sub> se definen como anteriormente y Hal representa fluor, cloro o bromo, con la eliminación del haluro del metal alcalino, efectuándose la reacción bajo un gas inerte y con la exclusión de humedad.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el aditivo antiestático se prepara por reacción conjunta de los dos componentes a una temperatura de 0 a 150°C.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque el aditivo se prepara por reacción en fundido.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque el aditivo se prepara por reacción de un disolvente inerte.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente inerte es benceno, tolueno,



413855

dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado porque el gas inerte es hidrógeno, nitrógeno o helio.

5. 9.- Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros aprestados antiestaticamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

Madrid, 4 Oct. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GUERZ ADRESO Y MOBEY  
p. Firmador: L. García Fernández