

413,856

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 332-Spa.

413,856



IMP. C. O. S. G. y C. O. Y. K.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES ANTIESTATICOS
PARA POLIMEROS SINTETICOS.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de agentes antiestáticos para polímeros sintéticos, mediante reacción de los alcoholatos de productos de alcoxilación adecuados con halógeno-carbonamidas o halógeno-sulfonamidas activadas, con disociación de haluros

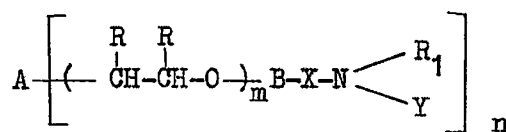
413256



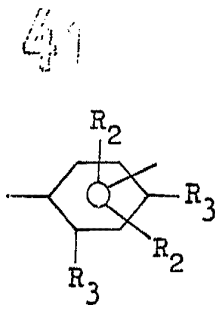
metálicos.

Ya se conoce el empleo de productos de alcoxila-
 ción como aditivos para rebajar la resistencia superficial
 de polímeros. El inconveniente de estos agentes antiestáti-
 cos reside en su solubilidad en agua y en la consecuente fa-
 cilidad con que son lavados de los productos conformados,
 tales como fibras, mediante procesos acuosos de post-trata-
 miento, tales como teñido o lavado. Se ha encontrado ahora
 que los productos de alcoxilación son insolubles en agua en
 el caso de que contengan, en la molécula, grupos carbonamida
 o sulfonamida terciarios. Las propiedades antiestáticas de
 estos nuevos productos son, en algunos casos, incluso superio-
 res a las propiedades de los productos de alcoxilación no mo-
 dificados.

Por consiguiente, la invención se relaciona con la
 producción de compuestos de la siguiente fórmula general que
 son escasamente solubles en agua y adecuados para utilizarse
 como agentes antiestáticos para polímeros sintéticos:

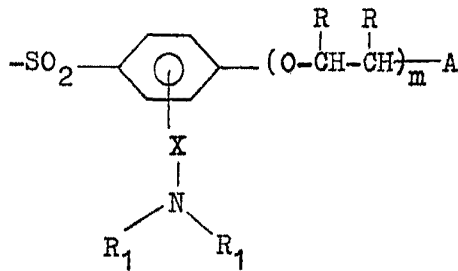


en la que m representa un número de 1 a 150, n representa
 1 ó 2, R representa hidrógeno o un grupo metilo, R₁ represen-
 ta un radical alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo
 de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, X repre-
 senta el grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-} \end{array}$ ó -SO₂-, B representa un radical alqui-
 leno que contiene 1 ó 2 átomos de carbono o un radical arile-
 no de fórmula general:

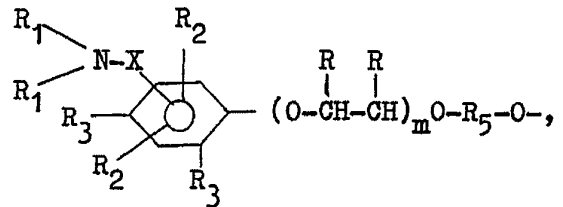
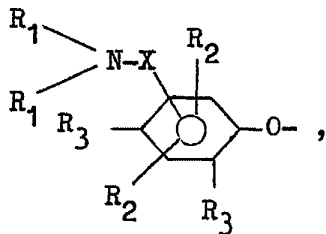
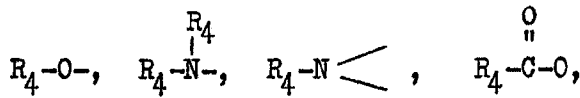


en la que R_2 representa hidrógeno, un radical alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o fluor, cloro o bromo, R_3 representa hidrógeno, NH_2 , NO_2 , CN , CF_3 , Cl ó

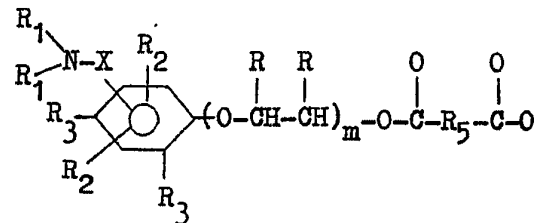
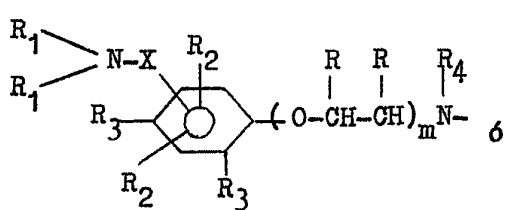
5.



en donde R , R_1 , X y m se definen como anteriormente, A representa los radicales



10.

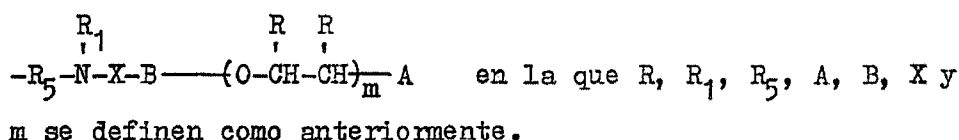


en donde R , R_1 , R_2 , R_3 , X y m se definen como anteriormente, R_4 representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de carbo-



no o un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo y R_5 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:

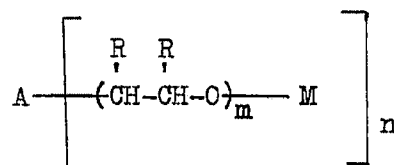
5.



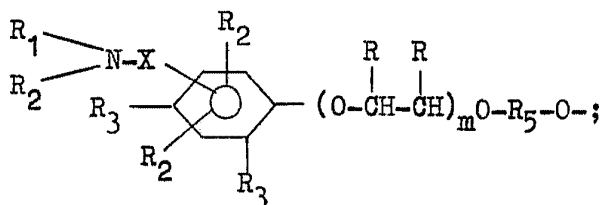
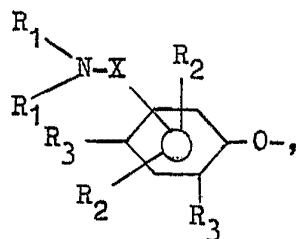
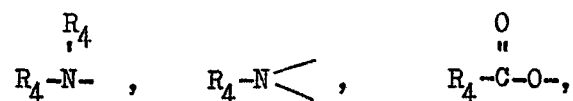
Para preparar estos nuevos compuestos, alcoholatos o polieterdioles obtenidos de óxido de etileno u óxido de propileno o alcoholatos de productos de alcoxilación, preferiblemente alcoholes que se han hecho reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno, o mezclas de ambos, dioles, aminas primarias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

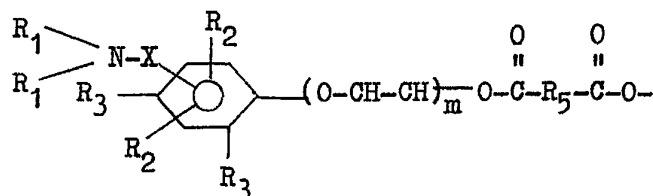
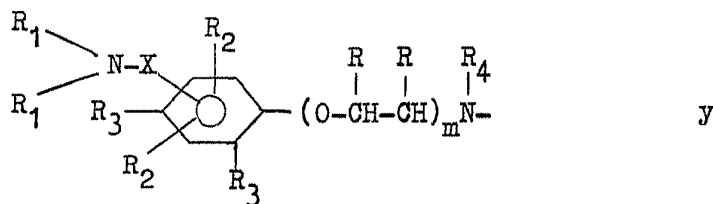
10.

15.



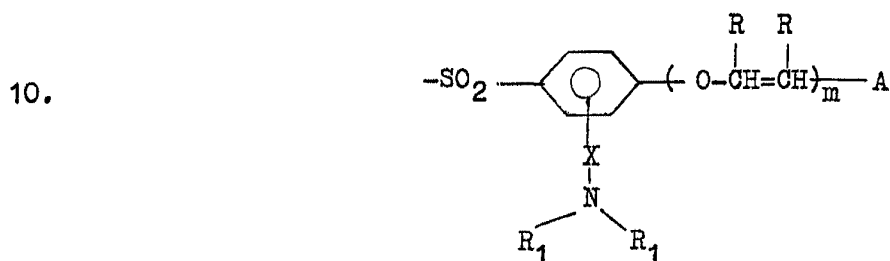
en la que m representa un número de 1 a 150, R representa hidrógeno o un grupo metilo, M representa un metal alcalino y A representa uno de los siguientes grupos R_4-O- ,





en donde R y m se definen como anteriormente, X representa el grupo $\overset{O}{||}{C}-$ ó $-\text{SO}_2-$, R_1 representa un radical alquilo

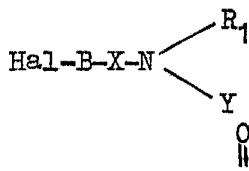
5. de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, R_2 representa hidrógeno, un radical alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o un halógeno, tal como fluor, cloro o bromo, R_3 representa hidrógeno, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{Cl}$ ó



en donde R, R_1 , A, X y m se definen como anteriormente R_4 representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de carbono o un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo y R_5 representa un radical alquileno de cadena recta o ramificada con 1 a 30

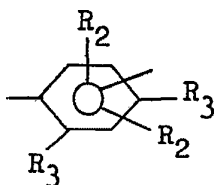
15. átomos de carbono; se hacen reaccionar con un compuesto halogenado activo que contiene grupos carbonamida o sulfonamida terciarios, tales como los representados por la siguiente fórmula general:

7 1 3 8 5 6



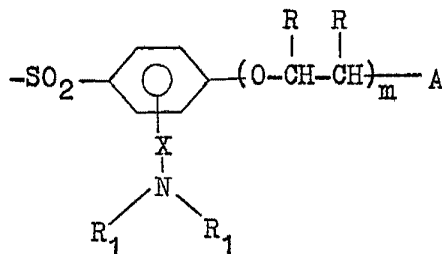
en la que X representa el grupo $-\text{C}-$ ó $-\text{SO}_2-$, R_1 representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, Hal representa fluor, cloro o bromo, B representa un radical alquilenos con 1 a 2 átomos de carbono o un radical arileno de fórmula general:

5.



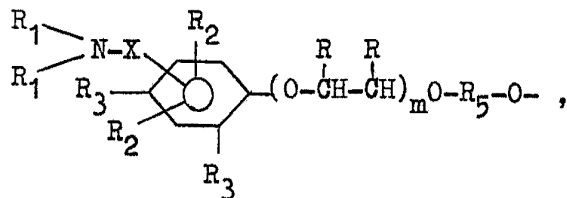
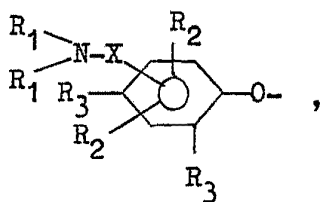
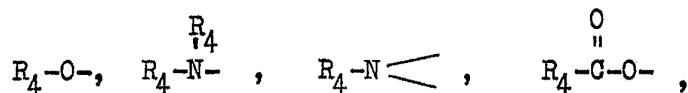
en la que R_2 representa hidrógeno, un radical alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o un halógeno tal como fluor, cloro o bromo, y R_3 representa hidrógeno, NH_2 , NO_2 , CN , CF_3 , Cl ó

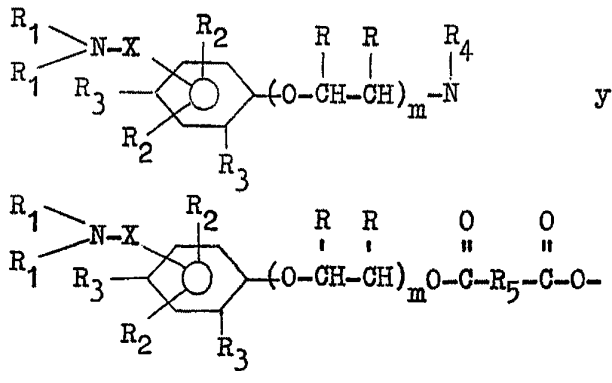
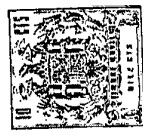
10.



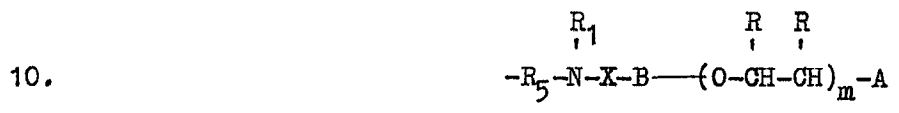
en donde R_1 y X se definen como anteriormente, R representa hidrógeno o un grupo metilo, m representa un número de 1 a 150 y A representa uno de los grupos

15.



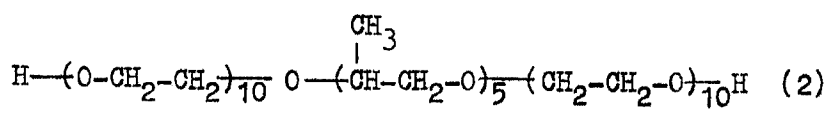
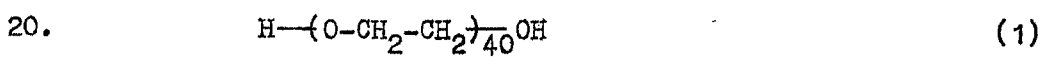


5. en donde R, R₁, R₃, X y m se definen como anteriormente, R₄ representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de carbono o un radical arilo, alquilarilo o aralquilo y R₅ representa un radical alquileno de cadena recta o ramificada que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, e Y representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo o un radical de fórmula general:

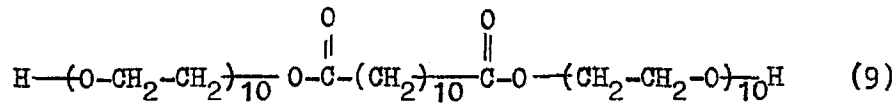
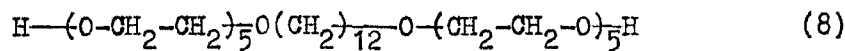
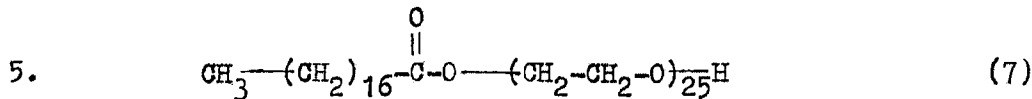
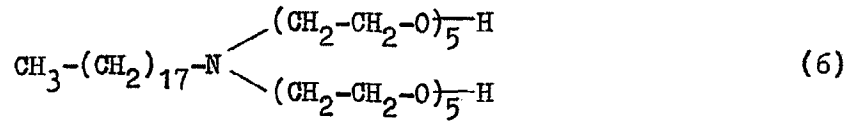
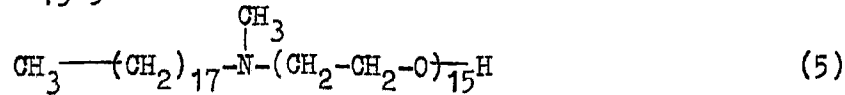
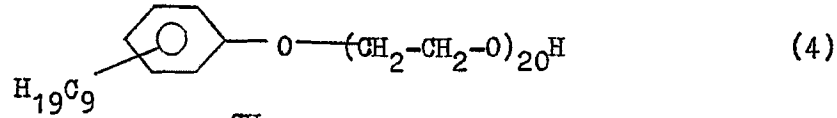
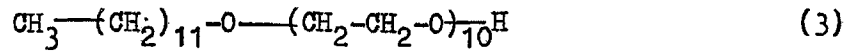


15. en la que R, R₁, R₅, A, B, X y m se definen como anteriormente; efectuándose la reacción en fundido o en un disolvente inerte dentro de la gama de temperaturas de 0 a 150°C, bajo un gas inerte y con la extrusión de humedad, disociándose en la reacción un haluro de metal alcalino.

Las siguientes fórmulas representan ejemplos de polieterdioles o productos de alcoxilación que pueden emplearse para la preparación de los nuevos agentes antiestáticos según la invención:



413856

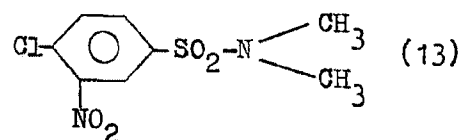
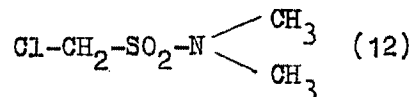
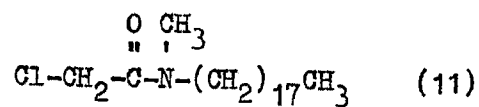
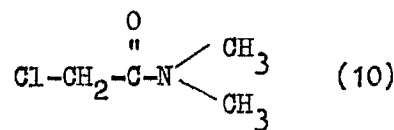


Estos poliéteres pueden obtenerse por alcoxilación de compuestos de partida adecuados con óxido de etileno u óxido de propileno, aplicando métodos conocidos.

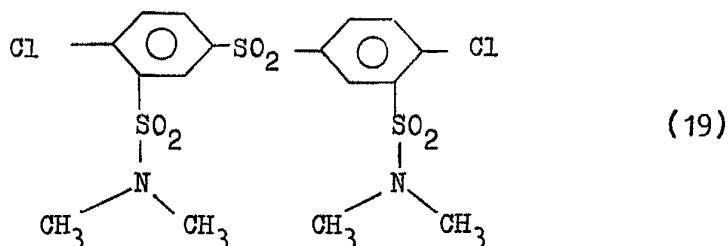
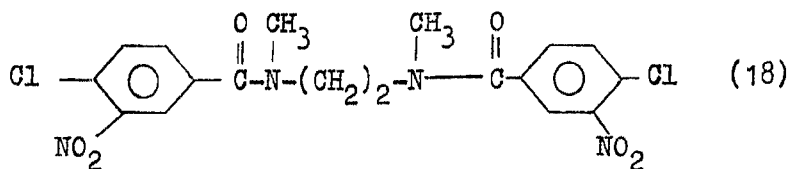
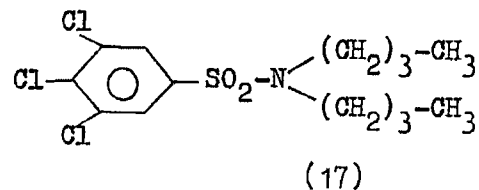
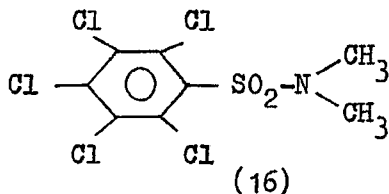
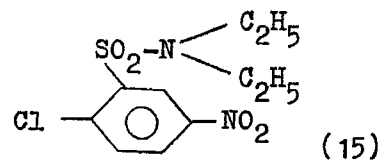
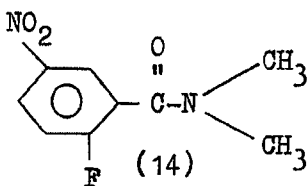
10.

Los siguientes compuestos, que pueden prepararse mediante procesos conocidos, constituyen ejemplos de compuestos halogenados activados adecuados con grupos carbonamida o sulfonamida terciarios que pueden utilizarse según la invención:

15.



49



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.

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

10.

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

La preparación de los nuevos procesos mediante el proceso según la invención, puede realizarse en la forma

15.

que se indica a continuación:



- Un poliéterdiol o producto de alcoxilación se convierte en el correspondiente alcoholato por reacción, en una atmósfera de gas inerte, con la exclusión de humedad. Esta reacción puede conseguirse o bien reaccionando la cantidad
5. equimolar de un metal alcalino o bien añadiendo la cantidad estequiométricamente calculada del alcoholato de un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como metanol o etanol y separando entonces el metanol o etanol por destilación en vacío. El alcoholato resultante se hace reaccionar entonces con
10. el compuesto halogenado activado en ausencia de disolvente o en un disolvente inerte tal como DMF, a temperaturas del orden de 0 a 150°C, disociándose el haluro de metal alcalino. En el caso de que la reacción sea exotérmica, es aconsejable realizar un enfriamiento. Tan pronto como la mezcla de reacción es neutra, la reacción se ha completado cuantitativamente.
15. El haluro de metal alcalino formado se separa entonces por filtración.

- Los compuestos del proceso según la invención pueden prepararse también, desde luego, por reacción de alcoholatos de poliéterdioles o productos de alcoxilación con compuestos halogenados activados que contienen un grupo éster
20. carboxílico o éster sulfónico en la molécula, y haciendo reaccionar entonces el compuesto resultante con una amina secundaria.

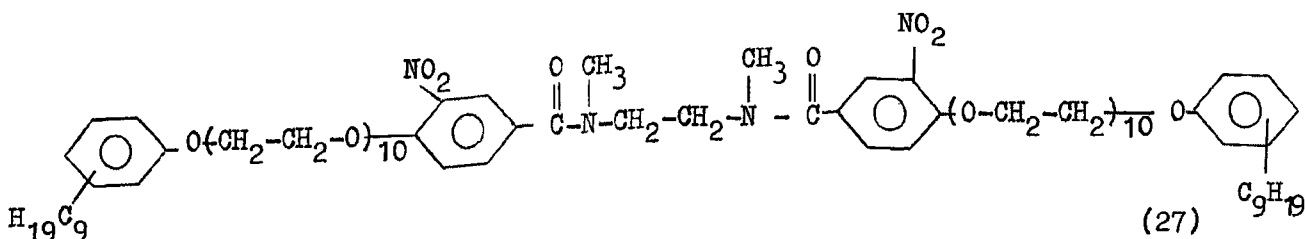
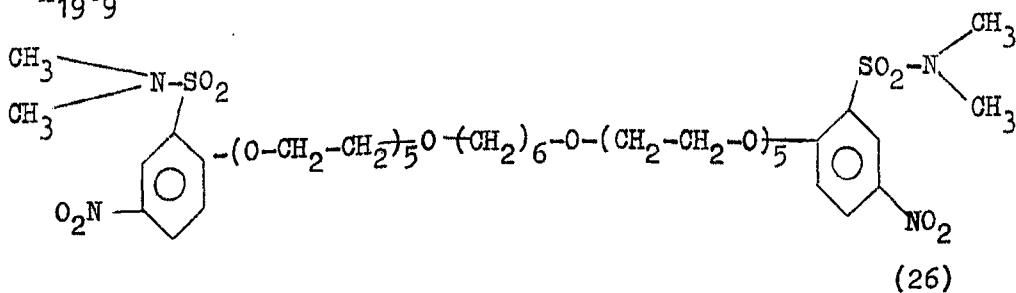
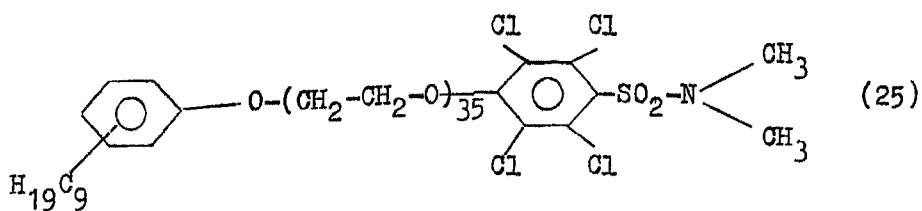
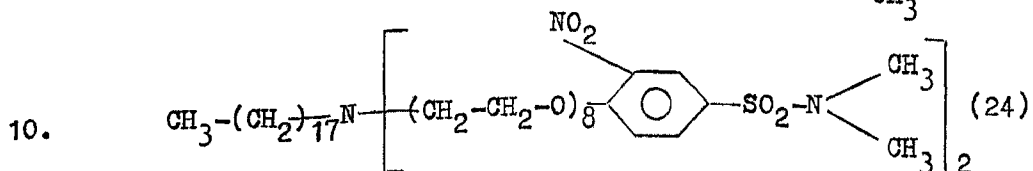
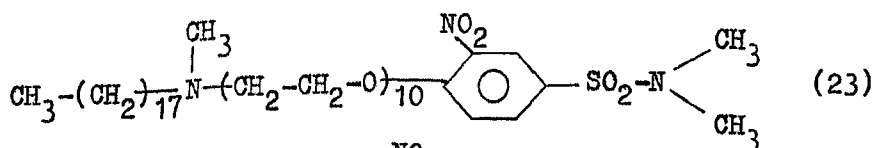
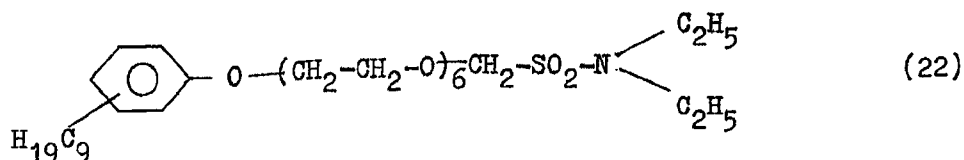
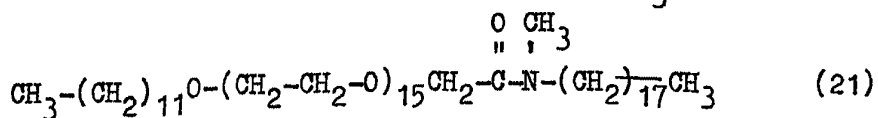
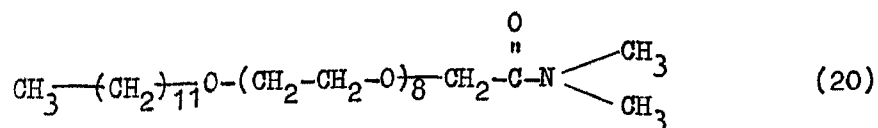
25. Los nuevos compuestos son, en la mayoría de los casos, de naturaleza cética y no cristalinos a temperatura ambiente. En estado bruto dichos compuestos tienen un color que va desde incoloro a amarillo claro. Son excelentes aditivos antiestáticos para polímeros, en especial polímeros de acrilg
30. nitrilo, teniendo en cuenta su propiedad de reducir conside-

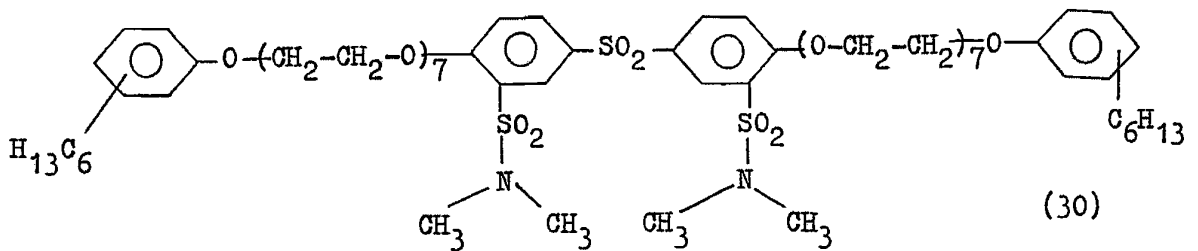
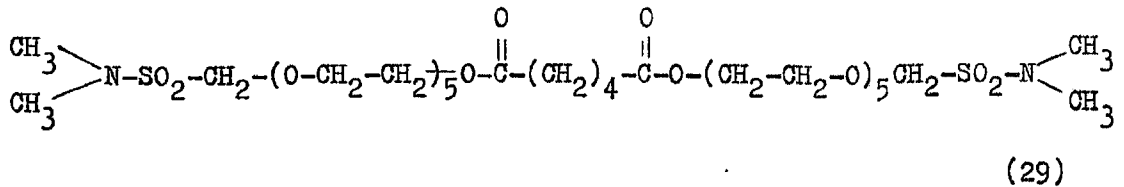
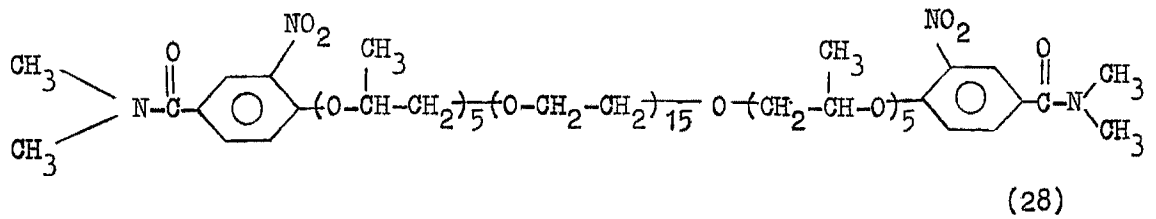


rablemente la resistencia superficial y teniendo en cuenta su elevada compatibilidad con polímeros y su baja solubilidad en agua.

A continuación, se proporcionan ejemplos de aditivos

5. antiestáticos a utilizar según la invención:





En los siguientes ejemplos, las partes se indican en peso y están relacionadas con las partes en volumen, como el kilogramo con el litro.

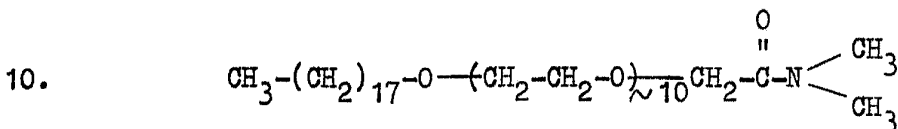
Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

10. 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
15. 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.



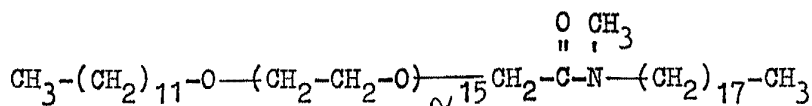
Se continúa la agitación durante 30 minutos después de la adición total de la cloroacetamida. Una muestra dispersada en agua, resulta tener un pH de 7,1. A continuación, se separa el cloruro sódico recibiendo el producto de reacción en 250 partes en volúmen de benceno anhidro, tras lo cual se filtra, 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

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 volúmen de DMF anhidra y se añaden entonces, gota a 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:

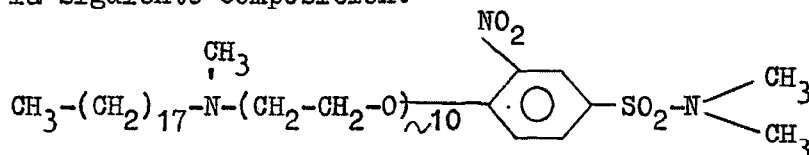




en un rendimiento de 231 partes en peso (98 % de la teoría).

EJEMPLO 3

5. Se añaden 10,8 partes en peso de metilato sódico en 50 partes en volúmen de metanol, a 146,8 partes en peso de N-metil-estearilamina 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 volúmen 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.
10. 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:



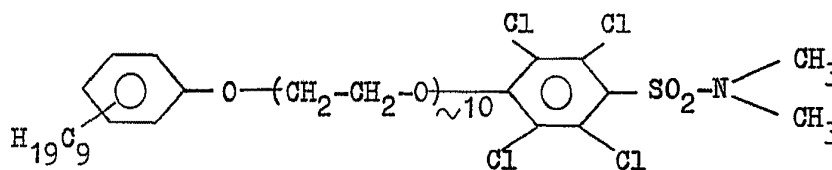
20. EJEMPLO 4

25. 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 volúmen 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 volúmen de DMF anhidra. Se añaden entonces, en porciones, a esta solución, 71,5 partes en peso de N,N-dime-

413856
- 15 -



- til-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.
5. 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:
- 10.

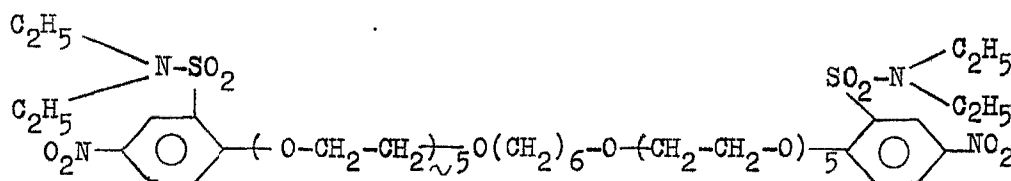


EJEMPLO 5

- Se añaden 21,6 partes en peso de metilato sódico
15. en 60 partes en volúmen de metanol, a 113 partes en peso de hexano-1,6-diol etoxilato 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-dietil-3-nitro-6-cloro-bencenosulfonamida,
20. 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 volúmen de DMF, se filtra la solución
25. 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



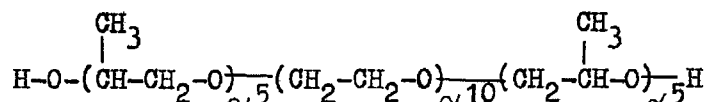
tiene la siguiente composición:



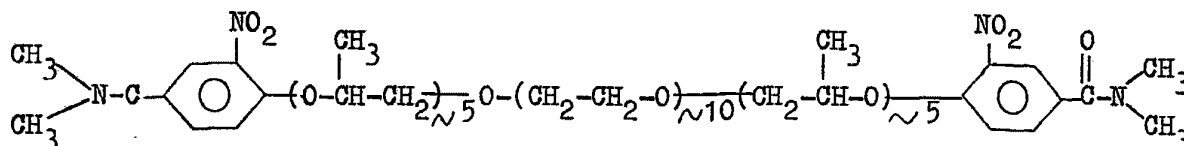
Rendimiento: 206,4 partes en peso (95,8 % de la teoría).

EJEMPLO 6

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



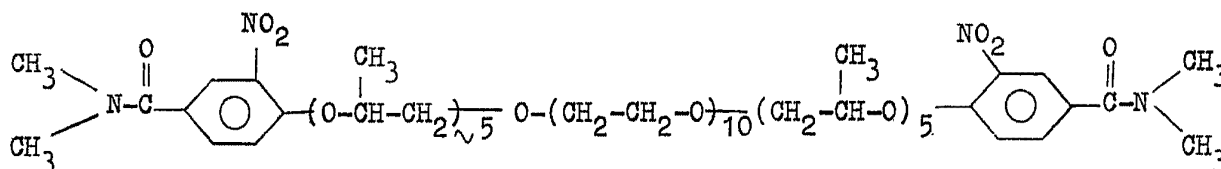
10. a 70°C con exclusión de humedad y oxígeno. Se añaden al alcoholato, en porciones, bajo una corriente de nitrógeno y con agitación, 45,7 partes en peso de N,N-dimetil-3-nitro-4-clorobenzamida. La temperatura se mantiene en 70°C. Se continúa entonces la agitación durante 3 horas más a 70°C para
15. 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:



se obtiene cuantitativamente y no es sólido a temperatura ambiente.

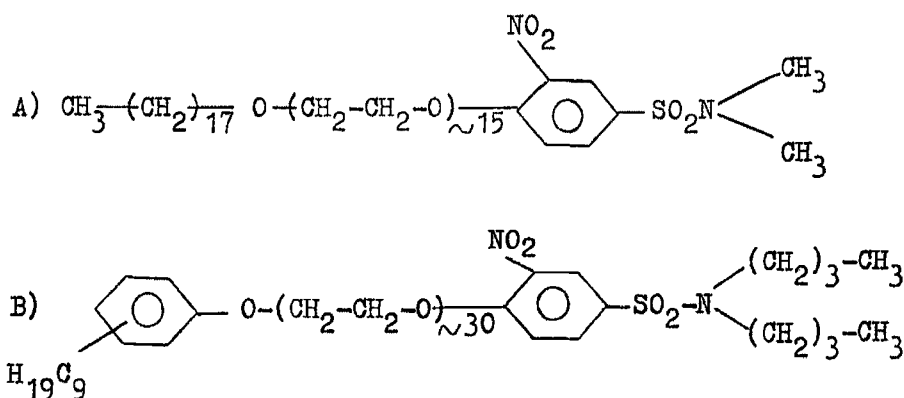


- Para convertir los grupos nitro en las correspondientes funciones amino, se hidrogenan 72 partes en peso del producto anterior, en 200 partes en volúmen de DMF, a una presión de hidrógeno de 40 atmósferas en exceso, a una temperatura de 75°C, durante 1 hora, en presencia de 10 partes en peso de níquel 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:
- 5.
- 10.



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.





EJEMPLO 8

- 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.

- 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	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$

NOTA

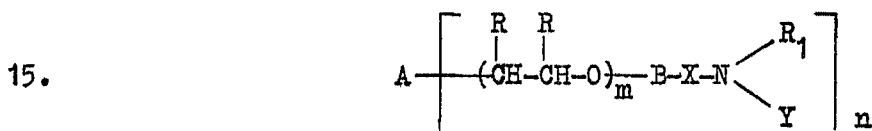
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,



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

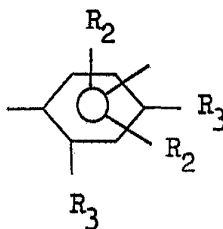
5. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 19 557.9 de 21 de abril de 1972, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES ANTIESTATICOS PARA POLIMEROS SINTETICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento de obtención de agentes antiestáticos para polímeros sintéticos, de fórmula general:

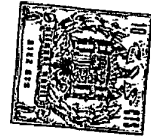


en la que m representa un número de 1 a 150, n representa 1 ó 2, R representa hidrógeno o un grupo metilo, R₁ representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, X representa el grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ ó -SO₂-, B representa un radical

20. alquileno que contiene 1 ó 2 átomos de carbono o un radical arileno de fórmula general:



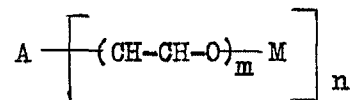
[Handwritten signature]



un radical arilo o, cuando $n = 1$, un grupo de fórmula gene-

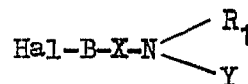
ral:
$$-R_5-N(X)-B-\left(O-\overset{\overset{R_1}{|}}{CH}-\overset{\overset{R}{|}}{CH}\right)_m A$$
 en la que R, R₁, R₅, A, B, X y m se definen como anteriormente; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un poliéterdiol o un producto de alcoxilación de fórmula general:

5.



en la que M representa un metal alcalino y A, m y n se definen como anteriormente, con un compuesto halogenado activado que contiene grupos carbonamida o sulfonamida terciarios representados por la fórmula general

10.



en la que Hal representa fluor, cloro o bromo y B, X, R₁ e Y se definen como anteriormente, en ausencia de humedad.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéterdiol se obtiene a partir de óxido de etileno u óxido de propileno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en fundido.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente inerte.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 0 a 150°C.

25.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo un gas inerte.

M

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-



terizado porque el disolvente es benceno, tolueno, dioxano, DMF, DMA o N-metilpirrolidona.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el gas inerte es hidrógeno, helio o nitrógeno.

5.

9.- Procedimiento de obtención de agentes antiestáticos para polímeros sintéticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 ABR. 1973

10.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOSEY
ca. ca. Elmadet La Gaita Ferrogas