



414937

Int. Cl.º: <u>A61K, C07C</u>	PATENTE DE INVENCION
	Le A 14 411-Sp.

F. R. 4-6-75

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE EFECTO
ANTIESTATICO, CONTENIENDO GRUPOS SULFONATO.

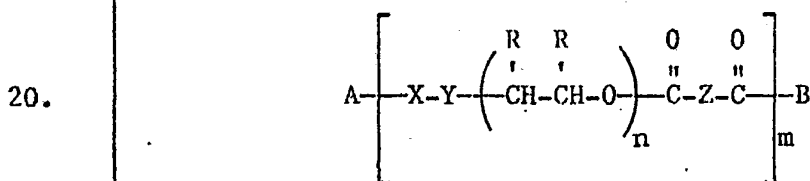
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar agentes antiestáticos que se obtienen por re-esterificación de sulfonato-dicarboxilatos adecuados con productos de oxetilación, que contienen grupos hidroxilo finales libres.



5. Ya se conoce el emplear óxido polietilénico o productos de etoxilación de alcoholes, aminas o ácidos carboxílicos como aditivos antiestáticos para los polímeros. Un efecto más reforzado lo tienen los productos que, a través de enlaces éter, muestran grupos sulfonato finales en la molécula. La introducción de grupos sulfonato en los dioles de óxido de polietileno o productos de etoxilación a través de los correspondientes dicarboxilatos, tal como por ejemplo 3,5-di (carbometoxi)-benceno-sulfonato, mediante re-esterificación, no se logra ya que tales estersulfonatos son demasiado incompatibles y de punto de fusión muy alto. Solo el empleo de nuevos sulfonato-bencilmalonatos o bien sulfonato-benzalmalonatos como componentes de condensación son compatibles y de bajo punto de fusión y se pueden reaccionar sin dificultades para preparar antiestáticos utilizables.
- 10.
- 15.

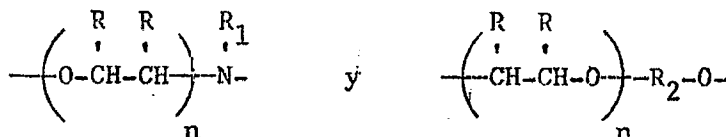
El objeto de la presente invención es por lo tanto un proceso para preparar compuestos adecuados como antiestáticos, de fórmula general



25. en la que n significa un número entero de 1 - 100, m representa un número entero de 1 - 150, R significa hidrógeno o un resto metilo, A significa hidrógeno o restos tales como R_1-O- , $R_1-\overset{O}{\parallel}C-O-$ y $R_1-\overset{R_1}{N}-$, donde R_1 significa un resto lineal o ramificado, alifático, con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo, X signi-



fica un enlace simple o -O-, Y significa un enlace sencillo o los restos

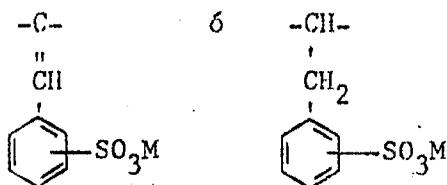


5.

donde R, R₁ y n tienen el significado arriba indicado y R₂ significa un resto alquileo de cadena recta o ramificado con 1 - 20 átomos de carbono, un resto arileno o el resto de fórmula $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -C-R_3-C- \end{array}$ en la que R₃ significa un enlace sencillo, un resto alquileo de cadena recta o ramificada con

10.

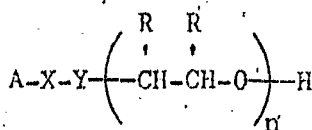
1. - 20 átomos de carbono o un resto arileno, B significa los restos -O-R₁ ó $\left(\begin{array}{c} R \quad R \\ | \quad | \\ -O-CH-CH- \\ | \\ n \end{array} \right) -A$ donde R, R₁, A y n tienen el significado arriba indicado y Z significa los restos $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ CH \end{array}$ ó $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ CH_2 \end{array}$ donde M significa un



resto de metal.

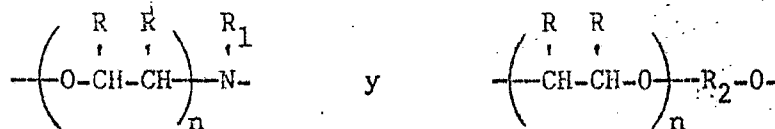
15.

Estos nuevos compuestos se obtienen condensando por re-esterificación poliéter-dioles de óxido etilénico y/o óxido propilénico o productos de hidroxialquilación de alcoholes, dioles, aminas primarias o secundarias, ácidos mono- o dicarboxílicos de fórmula general

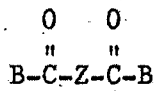




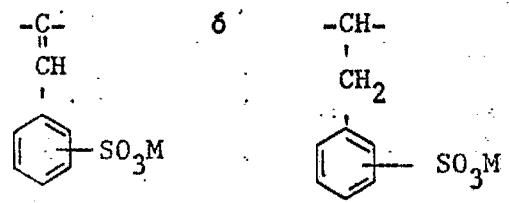
en la que n representa un número entero de 1 - 100, R significa hidrógeno o un resto metilo, X significa un enlace sencillo u -O-, Y significa un enlace sencillo o los restos



5. donde R y n tienen el significado arriba indicado, R₁ significa un resto lineal o ramificado alifático con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilaalquilo y R₂ significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono, un resto arileno o
10. el resto de fórmula $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -C-R_3-C- \end{array}$ donde R₃ significa un enlace sencillo, un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono o un resto arileno y A significa hidrógeno o restos tales como $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_1-O- \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ R_1-C-O- \end{array}$ y $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_1-N- \end{array}$ donde R₁ tiene el significado arriba indicado,
15. con sulfonato-dicarboxilatos de fórmula general



en la que B significa un resto -O-R₁, donde R₁ tiene el significado arriba indicado y Z significa los restos



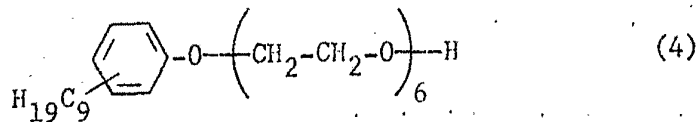
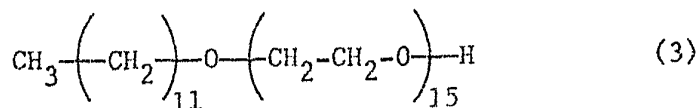
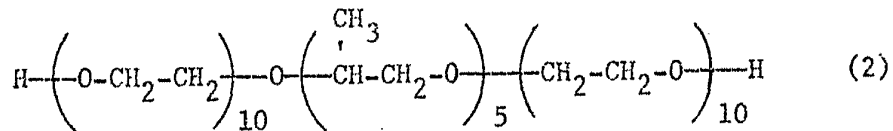
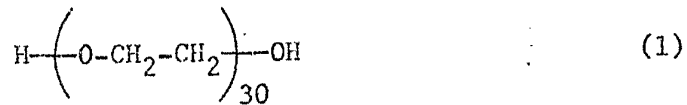
20. donde M significa un resto metálico, en la zona de temperaturas de 50 - 280° C, bajo un gas inerte, y bajo exclu-



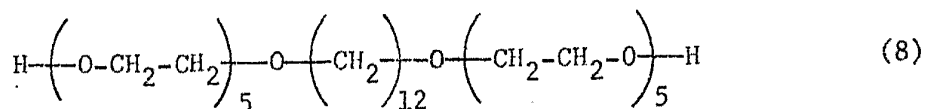
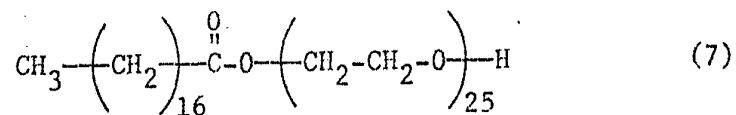
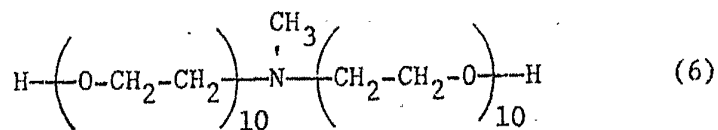
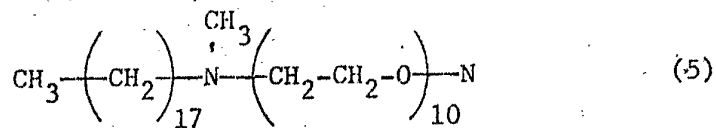
sión de humedad, con ayuda de un catalizador y en ausencia de un disolvente.

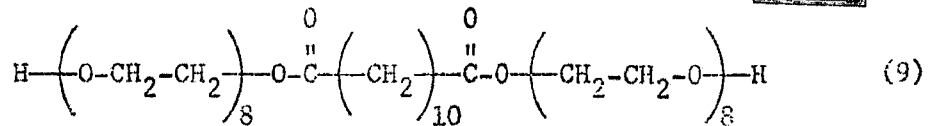
Como ejemplos de polieterdioles o productos de alcoxilación para la obtención de los nuevos antiestáticos según la presente invención sean mencionados:

5.



10.

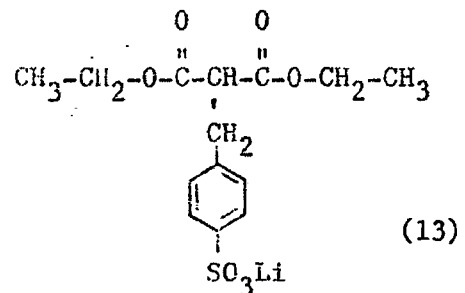
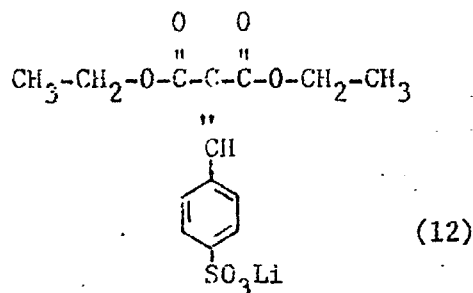
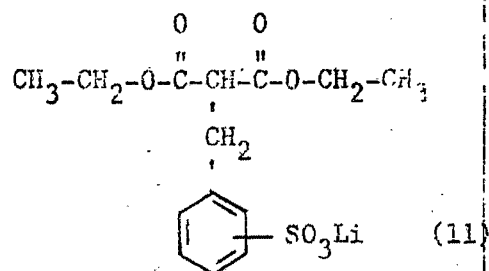
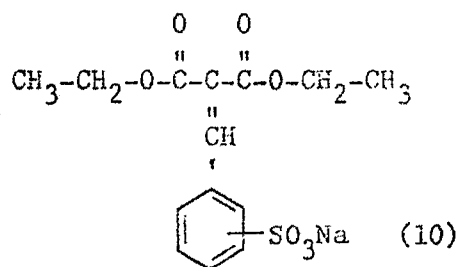




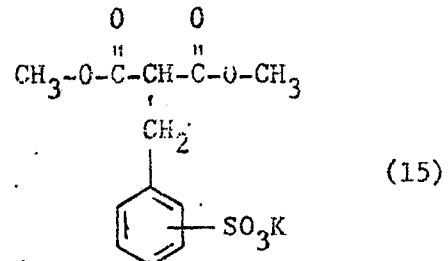
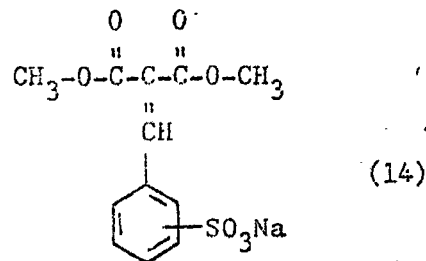
Estos compuestos se obtienen según procedimientos conocidos de alcoxilación de productos de partida adecuados con óxido etilénico o bien propilénico.

5.

Como ésteres de ácidos sulfonato-dicarboxílicos según la presente invención entran en consideración, por ejemplo, los siguientes sulfonatos:



10.



La obtención de estos nuevos sulfonato-benzal-malonatos o bien sulfonato-bencil-malonatos se logra con-

5. densando ésteres malónicos con sulfonato-benzaldehidos en disolventes apróticos polares, tales como N,N-dimetilformamida, a temperaturas de 40 - 150° C bajo empleo de catalizadores, tales como piperidina, bajo disociación de agua a los compuestos benzálicos y para la obtención de los compuestos bencilicos hidrogenando catalíticamente con níquel Raney e hidrógeno.

A continuación se mencionan dos ejemplos para la obtención de estos nuevos compuestos:

10. a) En 2100 partes en volumen de N,N-dimetilformamida y 2100 partes en volumen de benceno se disuelven 1456 partes en peso de 2-sulfonato-benzaldehido sódico, 1232 partes en peso de malonato de dietilo y 17,5 partes en peso de piperidina como catalizador, se calienta a temperatura de reflujo y el agua que se forma durante la condensación se retira azeotrópicamente del sistema. Después de separar el benceno por destilación se clarifica la solución dimetilformamídica con carbón activo y el compuesto bencilidénico se hidrogena, después de agregar 50 partes en peso de níquel Raney bajo una presión de hidrógeno de 100 atmósferas durante 1,5 horas a 95° C. Después de separar el catalizador por filtración se separan por destilación en vacío cuantitativamente la dimetilformamida y el malonato de dietilo en exceso. Queda como residuo el sodio-2-sulfonato-bencilmalonato de dietilo en forma líquida que, 15. 20. 25. después de enfriar a 0° C, solidifica y es sólido a temperatura ambiente.

Rendimiento: 2341 partes en peso (= 95,5 % de la teoría).

30. b) 192,0 partes en peso de 4-sulfonato-benzal-



- dehido de litio, se calientan junto con 176,0 partes en peso de malonato de dietilo y 7,0 partes en peso de piperidina en una mezcla de disolventes de 500 partes en volumen de sulfóxido dimetílico y 300 partes en volumen de benceno a la temperatura de reflujo del benceno. El agua que se forma durante la condensación se retira azeotrópicamente de la mezcla. Después de unas 7 horas ha terminado la condensación. La mezcla de disolventes se retira entonces cuantitativamente por destilación en vacío. A continuación se disuelve el residuo en 600 partes en volumen de N,N-dimetilformamida y para eliminar los restos de sulfóxido dimetílico se trata con 20 partes en peso de níquel Raney a 50° C durante 3 horas. Se filtra, se agregan 20 partes en peso de níquel Raney y bajo una presión de hidrógeno de 100 atmósferas se hidrogena durante 2 horas a 95° C. Después de separar por filtración el níquel Raney, y separar por destilación la dimetilformamida y el malonato de dietilo en exceso, queda el litio-4-sulfonato-bencilmalonato de dietilo. El éster es sólido a temperatura ambiente, pero no está cristalizado.

Rendimiento: 326,6 partes en peso (= 97,2 % de la teoría). Como gases inertes se pueden emplear por ejemplo, hidrógeno, dióxido de carbono, helio o nitrógeno.

- Como catalizadores de re-esterificación se pueden emplear tanto los catalizadores ácidos como también básicos conocidos, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico o acetato de cinc.

Para la obtención de los nuevos compuestos según el procedimiento de la presente invención se puede pro-



ceder por ejemplo, como sigue:

5. En una atmósfera de gas inerte se calienta, bajo exclusión de humedad, la mezcla de un sulfonato-benzal- o bien bencil-malonato con una cantidad estequiométrica de un poliéterdiol o producto de alcoxilación bajo adición de un catalizador de reesterificación en la zona de temperaturas de 50 - 280° C, preferentemente 80 - 170° C hasta que la cantidad principal de alcohol de bajo punto de ebullición, que se libera en la reesterificación, se haya separado por destilación. Para completar la reacción se aplica vacío hacia el final.
- 10.

15. Los nuevos compuestos son, en la mayoría de los casos, cerosos a temperatura ambiente y no cristalinos. La tonalidad en bruto es amarillenta hasta incolora. Son compatibles con una gran cantidad de polímeros, tales como, por ejemplo, poliacrilonitrilo o copolímeros del acrilonitrilo con otros monómeros y reducen considerablemente la tensión superficial de estos productos de alto peso molecular al ser mezclados. Debido a estas propiedades son excelentemente adecuados como antiestáticos.
- 20.

En los ejemplos siguientes tienen las partes en peso con las partes en volumen la misma relación como kilogramos con litros.

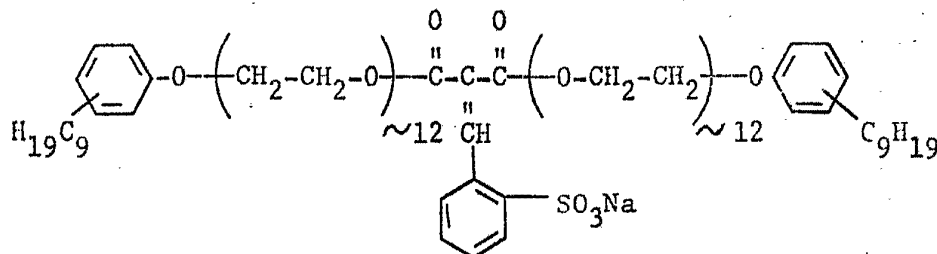
Ejemplo 1

25. Una mezcla de 375,0 partes en peso de un isononilfenol etoxilado (pm = 750, determinado por el índice OH), 87,5 partes en peso de 2-sulfonato-benzal-malonato sódico de dietilo y 0,5 partes en peso de acetato de cinc se calienta, bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima, a 150° C. Tan pronto como se haya destilado la can-
- 30.



tividad principal de etanol se aplica vacío a la trompa de agua y se calienta aún durante 2 horas a 150° C/15 Tor. Después de enfriar a temperatura ambiente queda como residuo un material viscoso, casi incoloro de constitución,

5.



Rendimiento: 431,6 partes en peso (= 98,2 % de la teoría)

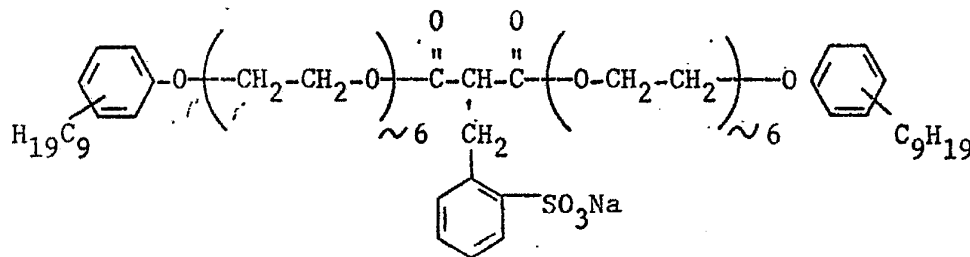
Ejemplo 2

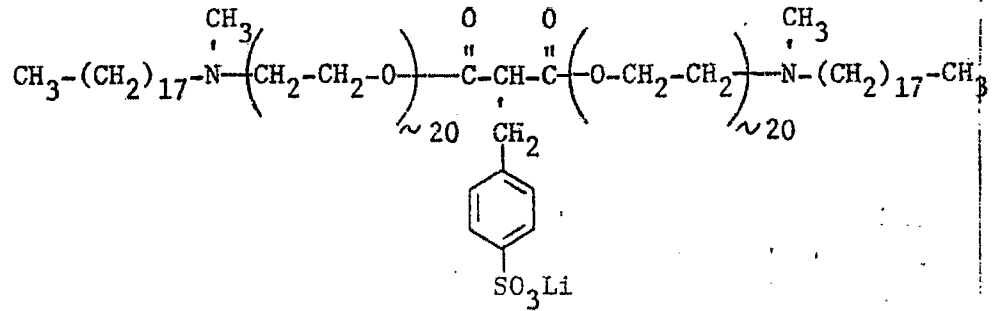
10.

Una mezcla de 488,0 partes en peso de un isonilfenol etoxilado (pm = 488, determinado por el índice OH), 176,0 partes en peso de 2-sulfonato-bencil-malonato sódico de dietilo y 1,5 partes en peso de acetato de cinc se calienta bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima a 160° C y se sigue calentando hasta que ya no se separe más etanol. A continuación se agita para completar la

15.

reesterificación durante 2,5 horas a 160° C/15 Torr. Después de enfriar a temperatura ambiente queda un producto solo ligeramente teñido de amarillo, viscoso, de la composición,

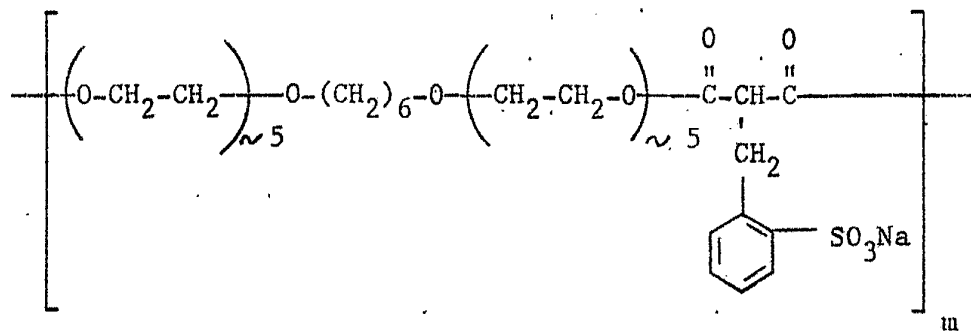




Rendimiento: 631,6 partes en peso (= 96,8 % de la teoría).

Ejemplo 5

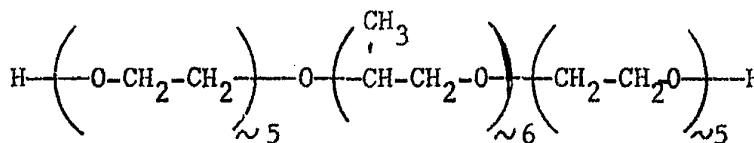
5. 568,0 partes en peso de hexanodiol-1,6 etoxilado (pm = 568, determinado por el índice OH), 324,0 partes en peso de 2-sulfonato-bencil-malonato sódico de dimetilo y 8 partes en peso de acetato de cinc se calientan bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima a 160° C. Terminada la destilación del metanol se completa la reesterificación durante 3 horas bajo una presión de 14 Torr. Queda un producto de condensación altamente viscoso, que, después de reposar largo tiempo, solidifica parcialmente, casi incoloro, de la constitución:
- 10.



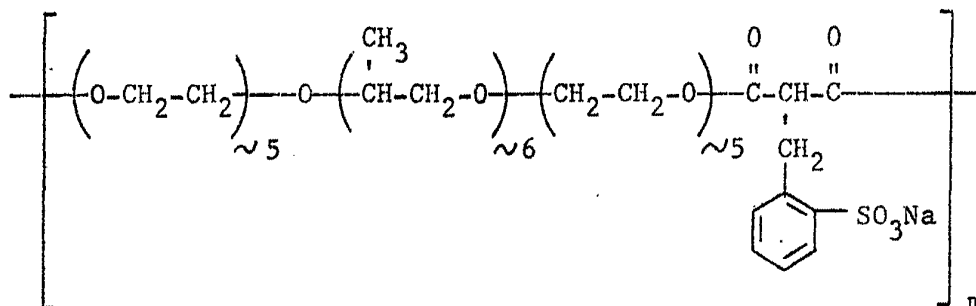
15. Rendimiento: 815,6 partes en peso (= 98,5 % de la teoría).

Ejemplo 6

399,0 partes en peso de un producto de poliadición de segmentos (pm = 798, determinado por el índice OH), de la composición:



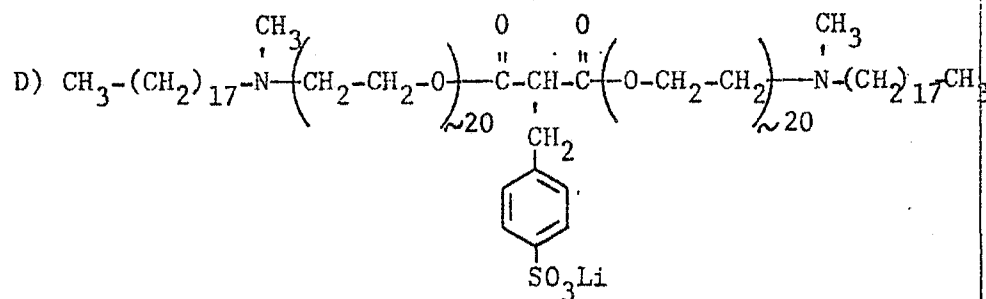
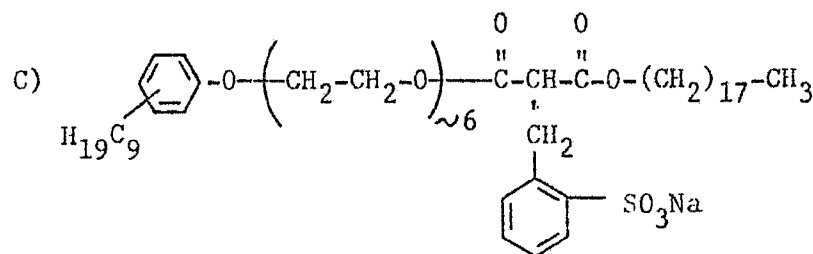
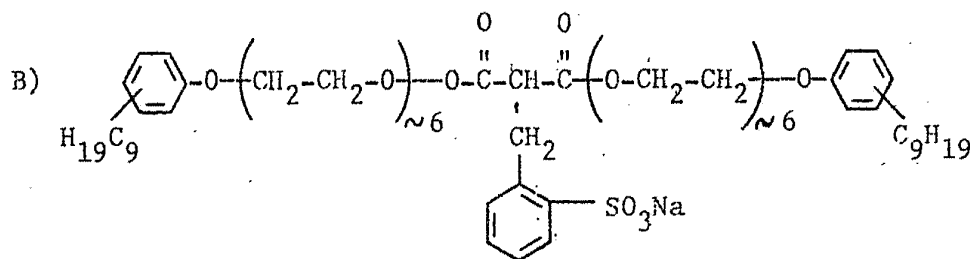
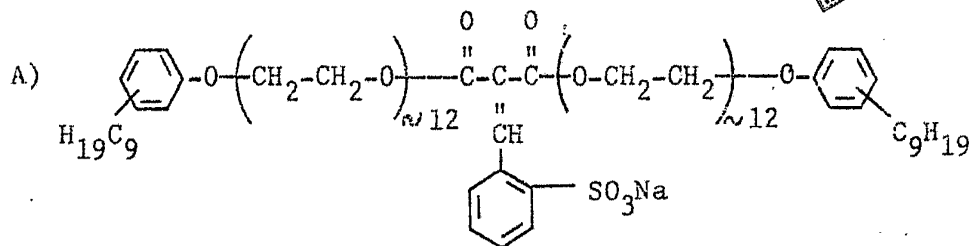
5. que se obtuvo por poliadición de óxido etilénico con un segmento de óxido propilénico se calientan junto con 176,0 partes en peso de 2-sulfonato-bencil-malonato sódico de dietilo y 6 partes en peso de acetato sódico bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima a 165° C hasta que ya no destile mas etanol. Después, para completar la reesterificación, se reduce durante 1,5 horas la presión a 12 Torr.
10. Queda un producto de condensación altamente viscoso a temperatura ambiente, ligeramente teñido de amarillo, de la composición:



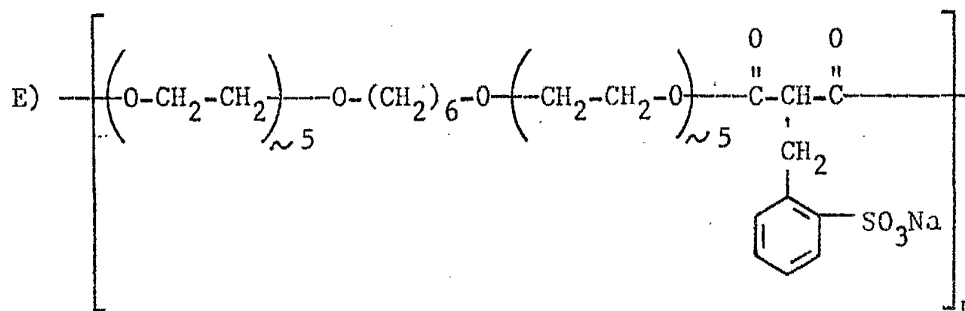
Rendimiento: 518,9 partes en peso (= 98,1 % de la teoría).

Ejemplo de aplicación 7

15. A una solución al 27 % de dimetilformamida de un copolímero 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 de ácido metalilsulfónico con un valor K de 88 (según Fikentscher) se le agregan los siguientes aditivos antiestáticos en distintas cantidades:
- 20.



5.





5.

Las soluciones se hilan según el procedimiento de hilado en seco a hilos. Después de climatizar a 23° C y una humedad relativa del aire de 50 % se mide la resistencia superficial de los hilos estirados. Después se lavan los hilos con una solución al 0,5 % de un detergente usual en el mercado a 40° C. La ulterior medición de la resistencia superficial va precedida de un secado y climatición.

10.

En la tabla 1 a continuación se han resumido los resultados. Como comparación sirve una muestra de hilo sin adición de antiestático.

T A B L A 1

Aditivo antiestático	Resistencia superficial a 23° C y una humedad relativa del aire del 50 % [~]		
	Después de estirar	Después de 5 lavados	Después de 10 lavados
sin	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³
6 % en peso de A	7 . 10 ¹⁰	8 . 10 ¹⁰	1 . 10 ¹¹
8 % en peso de B	5 . 10 ¹⁰	6 . 10 ¹⁰	8 . 10 ¹⁰
10 % en peso de C	3 . 10 ¹⁰	3 . 10 ¹⁰	5 . 10 ¹⁰
5 % en peso de D	9 . 10 ¹⁰	8 . 10 ¹⁰	9 . 10 ¹⁰
6 % en peso de E	6 . 10 ¹⁰	7 . 10 ¹⁰	1 . 10 ¹¹

N O T A

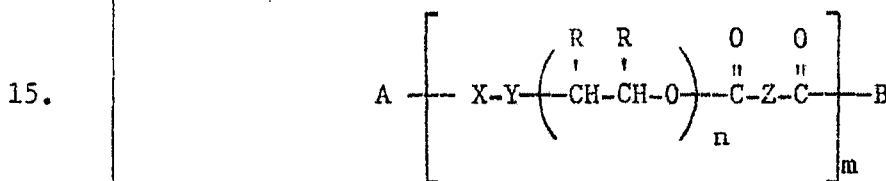
15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 10 de junio de 1972, bajo el número P 22 28 360.9; 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE EFECTO ANTIESTATICO, CONTENIENDO GRUPOS SULFONATO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de efecto antiestático, conteniendo grupos sulfonato, de fórmula general:



en la que n significa un número entero de 1 a 100, m representa un número entero de 1 - 150, R significa hidrógeno o un resto metilo, A significa hidrógeno o restos tales como

20.

$$R_1-O-, \quad R_1-\overset{O}{\parallel}{C}- \quad \text{y} \quad R_1-\overset{R_1}{|}{N}-$$

donde R₁ significa un resto lineal o ramificado, alifático, con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo, X significa un enlace simple 6 -0-, Y significa un enlace sencillo o el resto:

A



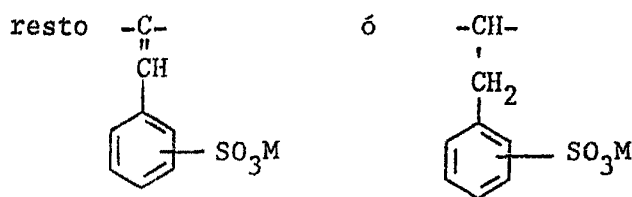
donde R, R₁ y n tienen el significado arriba indicado y R₂ significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono, un resto arileno o el resto

5. de fórmula $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -C-R_3-C- \end{array}$ en la que R₃ significa un enlace

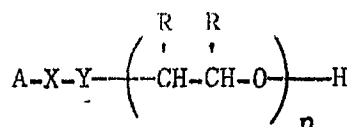
sencillo, un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono o un resto arileno, B significa los restos $-O-R_1$ ó $\left(\begin{array}{c} R \quad R \\ | \quad | \\ -O-CH-CH- \end{array} \right)_n - A$, donde R, R₁, A

y n tienen el significado arriba indicado y Z significá el

10.

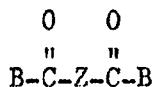


donde M significa un resto de metal, caracterizado porque se condensan por re-esterificación, polieterdioles o productos de alcoxilación de fórmula general:



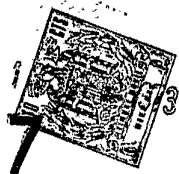
15.

en la que n, A, X, Y y R se definen como anteriormente, con sulfonato-dicarboxilatos de fórmula general:



en la que B y Z se definen como anteriormente, a temperaturas de 50 - 280° C, en ausencia de disolvente, bajo un

414937



gas inerte y bajo exclusión de humedad y con ayuda de un catalizador.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de compuestos de efecto antiestático, conteniendo grupos sulfonato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 SET. 1973

10.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

por Firmado: L. Gasta Fernández

Handwritten mark or signature on the left margin.