



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 412-Sp.

414938

Int. Cl.: <i>COB</i>

Memoria Descriptiva F. e. 3-6-75

sobre:

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

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

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar (co)-polímeros de acrilonitrilo con reducida resistencia superficial, que contienen ésteres de polialquilenéteres junto con ácidos dicarboxílicos que portan grupos sulfonato.

5. Debido a una elevada resistencia superficial eléc-



414938

trica los productos conformados de (co)-polímeros de acrilonitrilo se cargan eléctricamente en forma molesta y, por lo tanto, están limitadas sus posibilidades de aplicación industrial.

- Son numerosos los ensayos efectuados para reducir
5. la resistencia superficial a valores de $<10^{13}$, bien aplicando sustratos de efecto antiestático sobre las superficies de los objetos conformados, copolimerizando comonomeros adecuados con acrilonitrilo o bien introduciendo sustancias de efecto antiestático en la fusión o solución de los polímeros antes de
10. su conformación. De las tres posibilidades la que industrialmente ofrece menos problemas es, hasta hoy día, la mezcla de productos antiestáticos antes de la elaboración a partir de la fusión o de la solución. Aquí condiciones previas son una buena compatibilidad de los antiestáticos con los polímeros, esta
15. bilidad a las solicitudes de temperatura, resistencia a la evaporación, influencias hidrolíticas y lavado por agua o disolventes orgánicos.

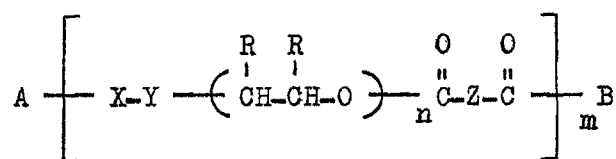
- En los aditivos antiestáticos hasta ahora conocidos se trata de ditiocarbonatos, fosforamidas, aminocarboxilamidas, úreas, óxidos polialquilénicos u óxidos polialquilénicos con grupos sulfonato en posición final. Se pudo observar que tales grupos finales sulfonato refuerzan especialmente el efecto antiestático. Para una disminución permanente de la resistencia superficial eléctrica era sin embargo condición previa que los grupos sulfonato finales se introdujesen a través de grupos éter estables a la saponificación con, por ejemplo, sultonas.
- 20.
- 25.

- Se ha descubierto ahora que también los derivados de óxido polialquilénico, que llevan grupos sulfonato enlazados a través de grupos éster en la molécula y no en el final
- 30.

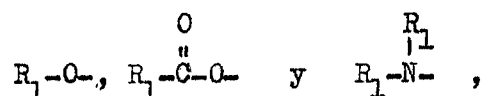


de la cadena, muestran una eficacia permanente como aditivos a los polímeros de acrilonitrilo. Estos nuevos aditivos antiestáticos actúan en parte también en otros polímeros sintéticos.

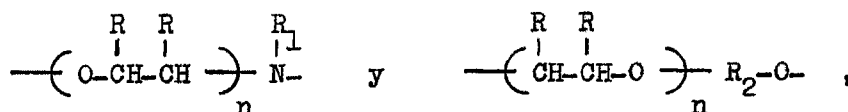
- El objeto de la invención son, por lo tanto, (co)-
 5. polímeros de acrilonitrilo que contienen como antiestático 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de materia sólida, de un compuesto de fórmula general



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



- donde R_1 significa un resto alifático lineal o ramificado con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo, X significa un enlace sencillo ó -O-, Y significa un enlace sencillo ó los restos

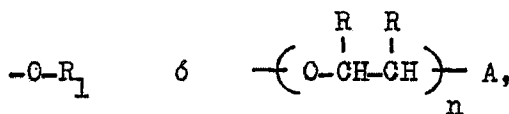


- donde R, R_1 y n tienen el significado arriba indicado y R_2 significa un resto alquilenno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono, un resto arileno ó el resto de fórmula

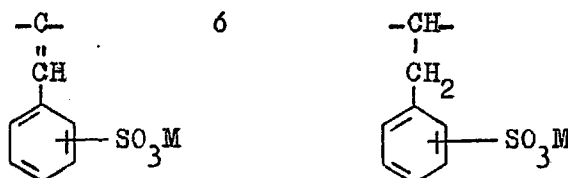
414938



$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-R}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$, donde R_3 significa un enlace sencillo, un resto alquileo de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono o un resto erileno, B significa los restos

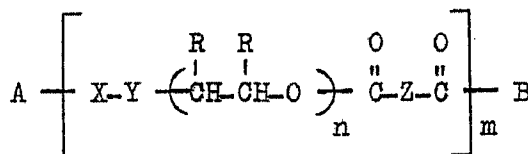


5. donde R, R_1 , A y n tienen el significado indicado y Z significa los restos



donde M es un resto metálico.

10. Los (co)-polímeros de acrilonitrilo según la presente invención, preferentemente en forma de hilos, se obtienen si a soluciones o fusiones hilables de estos polímeros se agregan 1 - 20 % en peso, referido al contenido total en materia sólida, de compuestos de fórmula general,



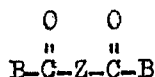
15. en la que A, X, Y, R, Z, B y m y n tienen el significado indicado y las soluciones o fusiones se elaboran a artículos conformados.

La obtención de los antiestáticos a agregar según la presente invención se efectúa condensando en una atmósfera

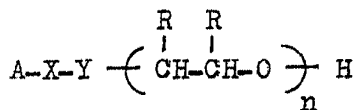
414938



de gas inerte, bajo exclusión de humedad la mezcla de un sulfonato benzal- ó bien -bencilmalonato de fórmula general



5. en la que B y Z tienen el significado arriba indicado, con un polieterdiol de óxido etilénico y/o óxido propilénico o un producto de oxalquilación de un alcohol, diol, amina primaria o secundaria, de un ácido mono- ó dicarboxílico de fórmula general,



10. en la que A, X, Y, R y n tienen el significado arriba indicado, en la zona de temperaturas de 50 - 280°C en fusión bajo un gas inerte y bajo exclusión de humedad con ayuda de un catalizador por reesterización.

15. A continuación se mencionan dos ejemplos para la obtención de los sulfonatobencil-malonatos empleados para la síntesis de los antiestáticos:

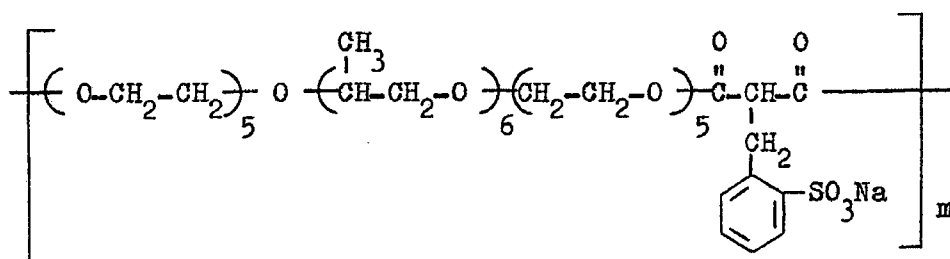
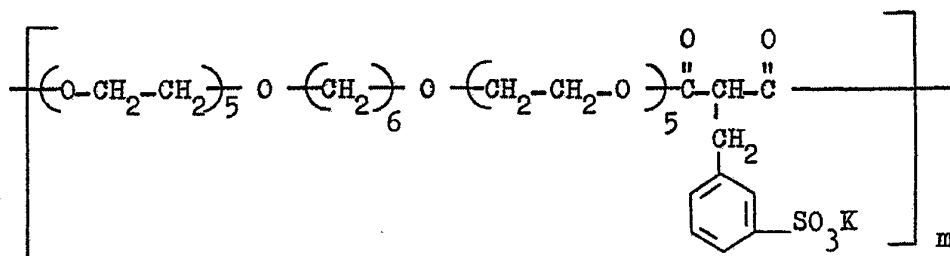
20. a) En 2100 partes en volumen de N,N-dimetilformamida y 2100 partes en volumen de benceno se disuelven 1456 partes en peso de 2-sulfonato-benzaldehído sódico, 1232 partes en peso de malonato de dietilo y 17,5 partes en peso de piperidina como catalizador, se calienta a temperatura de reflujo y el 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 2-sulfonato-bencilmalonato de dietilo en forma líquida que, después de enfriar a 0°C, solidifica y es sólido a temperatura ambiente. Rendimiento: 2341 partes en peso (= 95,5 % de la teoría).
5. b) Se calientan 192,0 partes en peso de 4-sulfonato-benzaldehído de litio, 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 fresco 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 4-sulfonato-bencilmalonato de litio de dietilo. El éster es sólido a temperatura ambiente, pero no está cristalizado. Rendimiento: 326,6 partes en peso (= 97,2% de la teoría).
10. 15. 20. 25. 30. Como ejemplos de los aditivos antiestáticos a em-

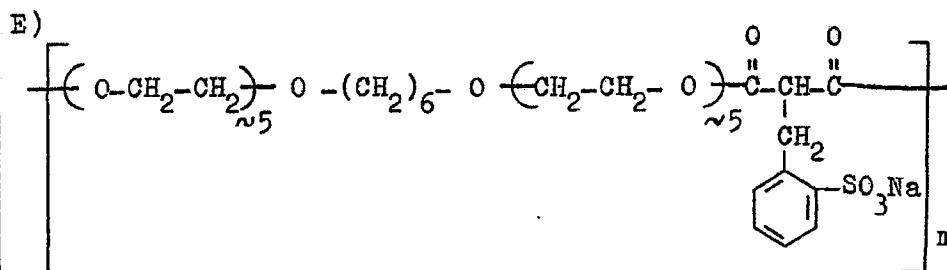
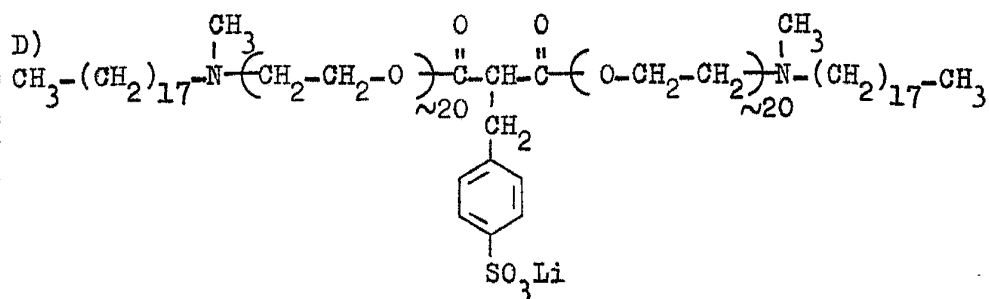
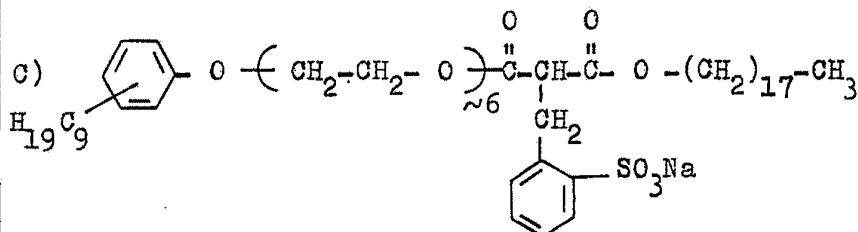


414938



5. Los antiestáticos según la presente invención son compatibles, sin fenómenos de desmezclamiento, con los (co)-polímeros de acrilonitrilo. Además es posible la ulterior adición de estabilizadores, materiales de carga, colorantes, pigmentos, antioxidantes y similares, sin que se inflencie la disminución de la resistencia superficial o se presente separación. Tales mezclas se pueden elaborar a hilos sin dificultad alguna.

10. Como polímeros de acrilonitrilo en el sentido de la invención son adecuados, además del poliacrilonitrilo puro, aquéllos que contienen como mínimo un 60 % en peso de acrilonitrilo polimerizado y hasta un 40 % en peso de otros compuestos copolimerizables del grupo de los compuestos de vinilo y (met)acrilato en forma copolimerizable. Como compuestos copolimerizables sean mencionados como ejemplo: (met)acrilato, (met)acrilamidas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, así como aquéllos compuestos copolimerizables que producen una mejora

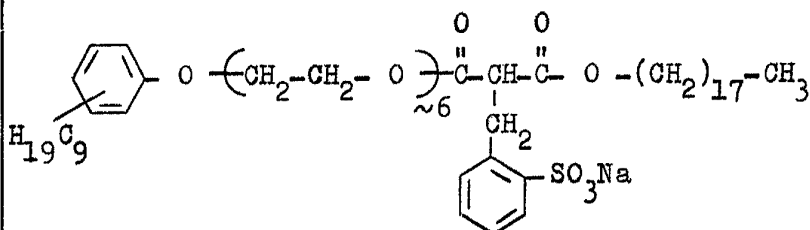


- Las soluciones se hilan como es conocido, según el proceso de hilado en seco, a hilos. Después de aclimatar a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 % se mide la resistencia superficial de los hilos estirados. Después se lavan los hilos con una solución al 0,5 % de un detergente usual en el mercado a 40°C. La ulterior medición de la resistencia superficial va precedida de un secado y una aclimatación.
- 5.
- 10.

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



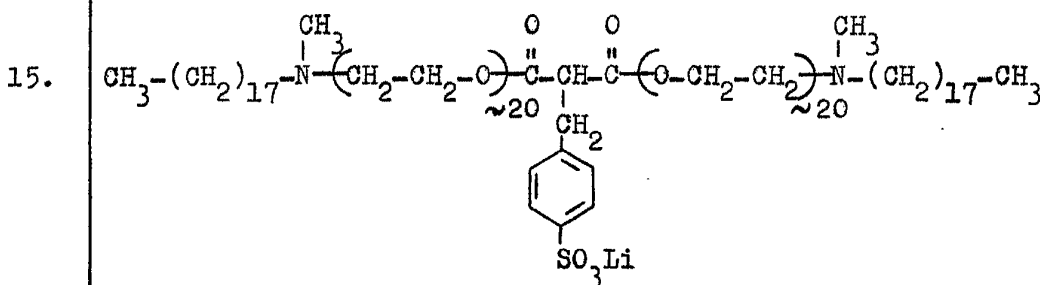
peratura ambiente se obtiene un producto incoloro sólido, de la composición idealizada:



Rendimiento: 499,3 partes en peso (= 98,1 % de la teoría).

5. D)

591,5 partes en peso de N-metil-estearilamina oxetilada (Mn = 1183, determinado por el índice OH) 84,0 partes en peso de 4-sulfonato-bencil-malonato lítico de dietil y 5 partes en peso de acetato de calcio se calientan juntos, bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima, a 165°C. Terminada la disociación de etanol se reduce la presión aún durante 2 horas a 12 Torr. Después de enfriar a temperatura ambiente queda un producto de reesterización ligeramente teñido de amarillo de la composición.

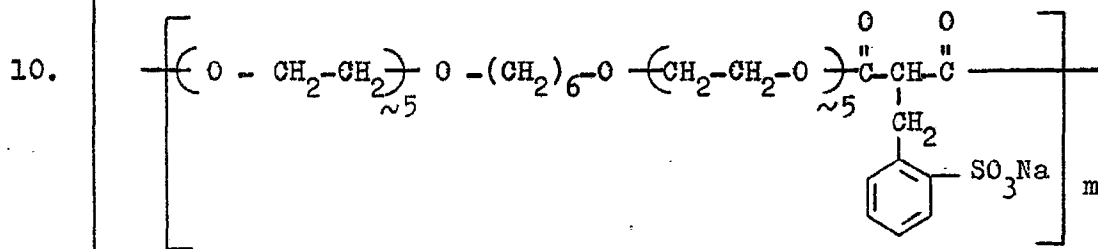


Rendimiento: 631,6 partes en peso (= 96,8 % de la teoría).

E)



5. 568,0 partes en peso de hexandiol-1,6 oxetilado (Mn = 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 zinc se calientan bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima a 160°C. Terminada la destilación del metanol se completa la reesterización 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



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

Ejemplo 2

15. Como se ha descrito en el ejemplo 1 se agregan los antiestáticos allí mencionados a una solución al 27 % en dimetilformamida de un copolímero de poliacrilonitrilo de 61,3 partes en peso de acrilonitrilo, 36 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1,7 partes en peso de sal sódica de ácido metalil sulfónico con un calor K de 84 (según Fikentscher) en cantidades diferentes. Como en el ejemplo 1 se hilan en seco hilos,
20. se determina su resistencia superficial y se efectúan los procesos de lavado.

En la tabla 2 se han indicado los resultados de medición de la resistencia superficial en dependencia de la sustancia antiestática y el número de lavados.



414938

T A B L A 2

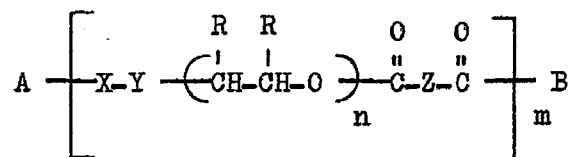
Aditivo antiestático	Resistencia superficial a 23°C y una humedad relativa del aire del 50 %		
	Después del estirado.	después de 5 lavados.	después de 10 lavados.
sin	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
7 % en peso A	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$
6 % en peso B	$8 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$
7 % en peso C	$4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$
8 % en peso D	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
10 % en peso E	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
5. 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 1.972, con el No. P 22 28 362-1, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS APRESTADOS ANTIESTATICAMENTE DE POLIMEROS
 10. DE ACRILONITRILLO; caracterizándose por lo siguiente:
 1. Procedimiento para la obtención de hilos apres-

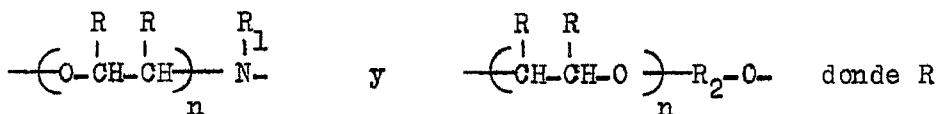


5. tados antiestáticamente de polímeros de acrilonitrilo, mediante adición de compuestos de efecto antiestático, caracterizado porque a las soluciones hilables de polímeros de acrilonitrilo se le agregan un 1 - 20 % en peso, referido al contenido total de materia sólida, de compuestos de fórmula,



en la que n representa un número entero de 1 - 100, m un número entero de 1 - 150, R significa hidrógeno o un resto metilo, A significa hidrógeno o restos tales como $R_1-\text{O}-$,

10. $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_1-\text{N}- \end{array}$ y $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ R_1-\text{C}-\text{O}- \end{array}$ donde R_1 significa un resto alifático lineal o ramificado con 1 - 30 átomos de carbono, un resto arilo, alquilarilo o arilalquilo, X significa un enlace sencillo ó $-\text{O}-$, Y significa un enlace sencillo o los restos



15. R_1 y n tienen el significado arriba indicado y R_2 significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos

de carbono, un resto arileno o el resto de fórmula $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ -\text{C}-\text{R}_3-\text{C}- \end{array}$ donde R_3 significa un enlace sencillo, un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono o un

20. resto erileno, B significa los restos

