

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 14 566-Spa.
=====

1954
DOLF & CO. S.G.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS E HILOS

PERMANENTEMENTE ANTIESTATICOS
=====

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

El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de películas, fibras e hilos permanentemente antiestáticos a partir de polímeros de acrilonitrilo antiestáticos, compuestos de mezclas de poliacrilonitrilo o copolímeros de acrilonitrilo con poliésteres mo-

5

dificados.

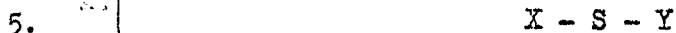
5 Ya es sabido que las fibras de polímeros sintéticos, por ejemplo, aquellos de polímeros de acrilonitrilo, tienen la desventajosa propiedad de cargarse eléctricamente con lo cual se perjudica su empleo en el sector industrial. Una carga eléctrica molesta de estas se presenta cuando la resistencia superficial de la fibra asciende a más de 10^{12} óhmios.

10 Para evitar estas ventajas ya se han tomado las más distintas medidas. Frecuentemente se intenta aumentar la conductibilidad eléctrica mediante un tratamiento superficial de las fibras, o de los productos textiles preparados de ellas, con ayuda de preparados antiestáticos. Frecuentemente se demuestra que, sin embargo, el efecto antiestático logrado no es suficientemente duradero. Según otro método se logra
15 un apresto antiestático mediante aplicación de soluciones acuosas de agentes adecuados sobre las fibras que se encuentran en estado acuagéllico. La dificultad consiste aquí en mantener condiciones de procedimiento especiales.

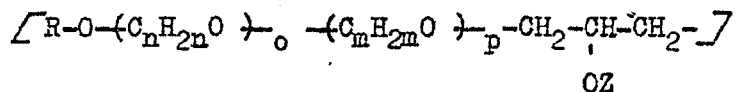
20 También es conocido el mezclar el poliacrilonitrilo con un segundo copolímero de acrilonitrilo, que con tenga un 30 - 80 % en peso de un metacrilato de oxígeno polietilénico, e hilar esta mezcla. La elevada proporción de óxido polietilénico necesario conduce, sin embargo, a un amarilleamiento de la fibra bajo solicitudes
25 térmicas o bajo los efectos de la luz por lo que para eliminar estas desventajas se precisa de estabilizadores adicionales. La invención se relaciona con la producción de polímeros de acrilonitrilo permanentemente antiestáticos, compuestos de mezclas de poliacrilonitrilo o co-

30

polímeros de acrilonitrilo con una proporción de como mínimo un 70 % en peso de acrilonitrilo, con un 0,5 a 15 % en peso, referido a la mezcla total, de un mercapto-poliéter de fórmula



en la que X significa el resto



10.

R = alquilo C₁₋₃₀, cicloalquilò, alqueniilo C₃₋₃₀, arilo, poliarilo, alquilarilo o arilalquilo,

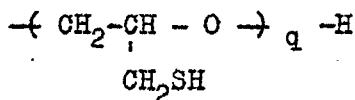
n = un número entero de 2 a 4,

m = un número entero de 2 a 4,

15. O = un número entero de 0 a 40,

p = un número entero de 4 a 40,

Z = hidrógeno o el resto

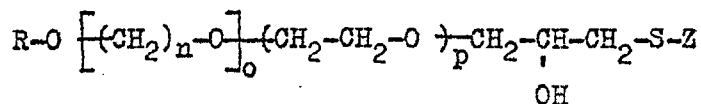


20.

q = un número entero de 1 - 10 y

Y = significa hidrógeno, una valencia de iones de un catión mono- a trivalente o X.

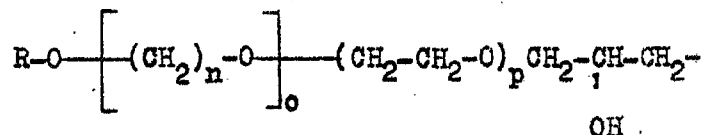
25. Por ejemplo se emplean mercapto-poliéteres de la fórmula siguiente:



30. en la que R significa alquilo C_{10-C18}, ciclohexilo, fenilo, naftilo, difenilo, cresilo, un alquilfenilo C_{2-C9} o bencilo,

p es un número entero de 6 a 18,
o es un número entero de 0 a 20,
n es un número entero 2 ó 3 y
Z significa hidrógeno o el resto

5



10

15

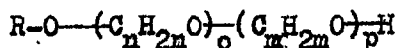
20

25

30

De éstos polímeros de acrilonitrilo se pueden preparar fibras permanentemente antiestáticas de poliacrilonitrilo o copolímeros del acrilonitrilo con otros compuestos copolimerizables y que no poseen las desventajas arriba mencionadas. Por lo tanto, la invención se refiere también a estructuras conformadas, permanentemente antiestáticas, tales como fibras, hilos o láminas, conteniendo un 0,5 a 15% en peso de un mercapto-poliéster como antiestático. Las fibras o hilos se pueden obtener disolviendo los dos componentes en un disolvente adecuado, a una mezcla homogénea que contenga un 0,5-15 % en peso de mercapto-poliéster de fórmula X-S-Y, y la solución se hila según procedimientos conocidos, los hilos se estiran, se lavan y secan. Los compuestos a agregar según la presente invención a las soluciones polímeras, se obtienen a partir de alcoholes o fenoles, tales como metanol, etanol, alcohol amílico, alcohol estearílico, alcohol alílico, alcohol oleílico, alcohol ciclohexílico, fenol, naftol, fenilfenol, cresol, nonilfenol, alcohol bencílico o productos de reacción de fenol con estireno o p- metilestireno, que por reacción catalítica de los grupos OH con óxido etilénico, u óxido propilénico solo, en mezcla o en bloque, se transforman en compuestos de

la clase

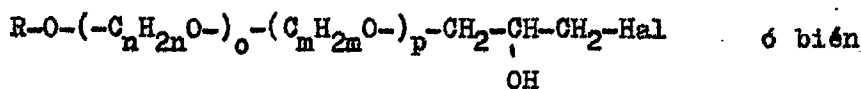


5

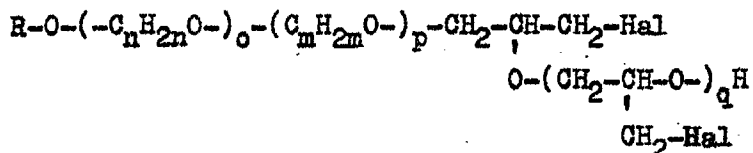
donde R, n, m, o y p tienen los significados indicados.

La ulterior reacción de los poliéteres obtenidos se efectúa haciendo reaccionar los poliéteres en fusión, a 50 - 180°C, en presencia de cantidades catalíticas de ácidos de Lewis, tales como por ejemplo SnCl₄, ZnCl₂, FeCl₃, SbCl₅, BF₃, y otros, con epihalohidrina, tal como por ejemplo, epiclorhidrina, formándose según la cantidad de epihalohidrina empleada productos de la siguiente constitución

10



15



20

donde R, n, m, o, p y q tienen los significados indicados y Hal significa Cl, Br, I ó F.

Los haluros de óxido polietilénico se transforman, también en fusión, a 30 - 120°C heterogéneamente, por ejemplo, con hidrógenosulfuros alcalinos o sulfuros alcalinos en los compuestos deseados de fórmula X-S-Y, donde X e Y tienen los significados indicados, retirándose el haluro alcalino formado por succión de la fusión o separándolo por recepción de la mezcla de reacción en un disol-

25

30

5. vente adecuado en el cual sea preferentemente soluble también el poliacrilonitrilo o los copolímeros de acrilonitrilo. Los óxidos mercaptopolietilénicos libres ($Y = H$) se pueden hacer reaccionar, si se desea, con ayuda de bases libres, tales como hidróxidos amónicos, hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, a las mercáptidas correspondientes.

10. Además del poliacrilonitrilo se pueden emplear, en el sentido de la presente invención, todos los copolímeros de acrilonitrilo que contengan un 70 % de acrilonitrilo y ulteriores compuestos copolimerizables del grupo de los monómeros de vinilo, vinilideno o metacrililo. En detalle, son para ello adecuados los siguientes comonómeros:

15. metacrilonitrilo, cloroacrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1,3-diacetoxi-2-metilénpropano, (met)-acrilamida, N-monoalquil-, N-dialquil-(met)-acrilamida, metil-, etil-, butil-(met)-acrilato o bien los alquil(met)-acrilatos, acetato de vinilo, propionato de vinilo o también aditivos ácidos tales como, por ejemplo, sulfonato (met)-alílico, sulfonato estirénico, vinilpiridina, alquilvinilpiridina, ω -dialquilaminoalquil-(met)-acrilatos, vinilalquiléteres, dialquilaminoalquil-viniléteres, y otros.

20. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de fibras e hilos permanentemente antiestáticos de poliacrilonitrilo o un copolímero de acrilonitrilo como

25. mínimo con un 70 % en peso de acrilonitrilo, caracterizado porque la solución de los polímeros acrilonitrílicos se hilan con un 0,5 a 15 % en peso, referido a la mezcla de polímero, de un mercapto-poliéter en un disolvente para poliacrilonitrilo. Para la obtención de soluciones de mezcla de poliacrilo

30. nitrilo o copolímeros de acrilonitrilo con los compuestos de

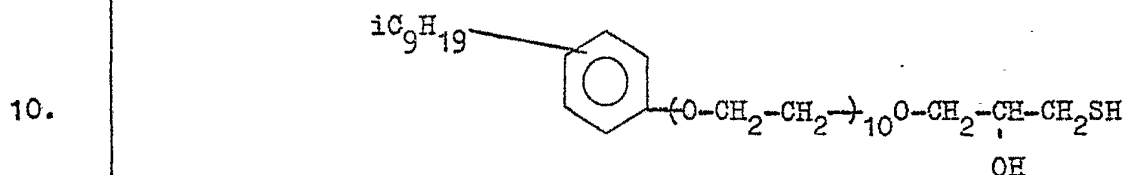
5. la invención son adecuados todos los disolventes utilizables para el poliacrilonitrilo, tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, carbonato de etilenglicol, en el cual las mezclas se presentan en forma homogénea, siendo así posible un hilado libre de perturbaciones.

10. Las fibras obtenibles según la presente invención no amarillean, tampoco bajo larga exposición a la luz o al calor, y tienen unas resistencias superficiales eléctricas entre $10^{10} - 10^{11} \Omega$ (23°C , 50 % de humedad relativa del aire), también con reducidos aditivos. De esta manera se evita una elevada carga eléctrica de las fibras sintéticas, especialmente por encima de 2.500 V. También con humedades relativas del aire inferiores (20°C , 20 % de humedad relativa del aire), tal y como se presenta en recintos calentados por calefacciones centrales, se queda ampliamente por debajo del valor desventajoso de $10^{12} \Omega$. Las vestimentas fabricadas de las fibras tales como vestidos, faldas, chalecos o chaquetas no muestran casi cargas electroestáticas y no se observan las conocidas molestias debido a la carga electroestática, tales como adhesión de las prendas de vestir contra el portador, ensuciamiento debido a la atracción del polvo, así como ruidos molestos debido a la descarga o descargas eléctricas. Las fibras de la presente invención se pueden teñir con los colorantes usuales para las fibras acrílicas, sin que por esta razón se reduzca el excelente carácter antielectroestático y por lo demás poseen también todas las demás propiedades funcionales de las fibras acrílicas normales.

20. 25. 30. La resistencia de las fibras de la presente invención, tal y como se indica en los ejemplos, se determinó empleando

5. un ohmímetro usual entre las placas de 2 electrodos a una distancia de un centímetro con una tensión de medición de 100 V según la proposición normalizada DIN 54.345. Para ello se acondicionó el material fibroso antes de cada determinación primeramente durante 72 horas en un clima normalizado con un 50 % de humedad relativa del aire a 23°C.

Ejemplo 1



15. 660 partes en peso de un 1-nonilfenol 10 veces etoxilado (OH % = 2,5) se mezclaron bajo nitrógeno con 7 partes en peso de acetato de trifluoruro de boro, bajo agitación a 120°C se hizo reaccionar, gota a gota, con 93 partes en peso de epíclorhidrina y a continuación se agitó aún durante 2 horas a esta misma temperatura. Después se separaron por evaporación en vacío (12 mm) reducidas cantidades de partes volátiles. Quedó un aceite espeso amarillo claro.

Cl : Calculado: 4,75

Hallado: 4,70

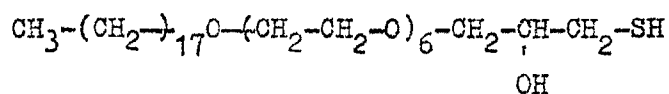
25. 150 partes en peso de este producto de adición se mezclaron bajo nitrógeno a unos 80 - 90°C, bajo agitación, lentamente con monohidrato de hidrógeno-sulfuro sódico industrial. La mezcla de reacción se tiñó primeramente de verde y después de amarillo. Se siguió agitando durante algunas horas, el agua existente se separó por evaporación en vacío y a través de un filtro de presión calentado se separó la sal común formada. Se obtuvo un aceite viscoso amarillo.

30.

S : Calculado: 4,25 Cl : Calculado: 0
Hallado: 3,60 Hallado: 0,15

5. Una mezcla de 90 % en peso de copolímero de acrilonitrilo (valor K : 83) y 10 % en peso del óxido polietilénico descrito se disolvió en dimetilformamida y en seco se hiló a fibras. La resistencia superficial de las fibras, medido a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 %, ascendió en el estado presente a $6 \cdot 10^{10} \Omega$, y ascendió después de 8 lavados solamente a $9 \cdot 10^{10} \Omega$.

10. Ejemplo 2



15. 270 partes en peso de un alcohol estearílico 6 veces etoxilado se mezcló, bajo nitrógeno, con 6 partes en peso de acetato de trifloruro de boro y a continuación se hizo reaccionar hasta 140 - 150°C, bajo agitación, gota a gota con 47 partes en peso de epiclorhidrina, se siguió agitando durante 2 horas a la misma temperatura y a 12 mm se liberó de las partes volátiles (4 partes en peso). En la segunda etapa se hizo reaccionar la cantidad total de compuesto de adición con 50 partes en peso de monohidrato de hidrogenosulfuro sódico durante 3 horas a unos 90°C y se elaboró como ya se ha mencionado. El producto era una masa cerosa amarilla.

20. S : Calculado : 5 % Cl :
Hallado: 4,3 % 0,13 %

25. Un 10 % en peso de este compuesto se mezcló con un 90% en peso del poliacrilonitrilo en dimetilformamida y por hilado en seco se prepararon fibras que tenían un título de 2,3 dtex con un alargamiento de un 12 %.

30.

La medición antiestática dió, medido como resistencia de la superficie (23°C, 50 % de humedad relativa del aire): en estado presente : $5 \cdot 10^9 \Omega$. Después de 10 lavados con un detergente alcalino usual en el mercado : $2 \cdot 10^{10} \Omega$.

5. Ejemplo 3

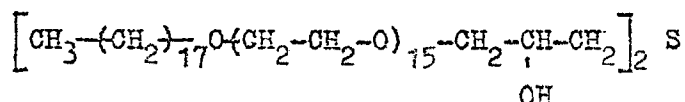
Como se ha indicado en el ejemplo 2, se hizo reaccionar, en forma análoga, un alcohol estearílico 15 veces etoxilado con epiclorhidrina y a continuación con monohidrato de hidrógenosulfuro sódico.

10. Los valores antiestáticos de las fibras hiladas en seco, conteniendo un 10 % del compuesto del título 3,3 dtex, corte : 60 mm y color brillante, dieron resistencias superficiales de

Presente : $3 \cdot 10^8 \Omega$

15. Después de 10 lavados: $4 \cdot 10^{10} \Omega$

Ejemplos 4 y 5



20.

740 partes en peso de un producto de adición sintetizado como se ha indicado en el ejemplo 2, de un alcohol estearílico 15 veces etoxilado y epiclorhidrina, se calentaron a 60°C y bajo agitación y nitrógeno se reaccionó con 90 partes de monohidrato de sulfuro sódico durante 3 - 4 horas. A continuación se retiraron en vacío, a 60 - 70°C, 53 partes en peso de agua y a través del filtro de vapor calentado se separó de la sal común.

25.

30. Se obtuvo un producto amarillento, ceroso bajo frío, que se disolvió bien en dimetilformamida y que era compatible

mezclado con poliacrilonitrilo

S : Calculado: 1,63

Hallado: 1,60

5. Con este óxido polietilénico se prepararon mezclas de un 10 % en peso, o bien un 5 % en peso y un 90 % o bien un 95 % en peso de copolímero de acrilonitrilo en dimetilformamida que se hilaron en seco a las fibras A o bien B.

	Título dtex	Alargamiento %	Antiestático presente	(Resistencia superficial) después de 10 lavados
10.	A 2,8	14	$8 \cdot 10^9 \Omega$	$1 \cdot 10^{10} \Omega$
	B 2,9	13	$2 \cdot 10^{10} \Omega$	$3 \cdot 10^{10} \Omega$

15. Ambas fibras se tiñeron a continuación con un colorante usual para fibras acrílicas (rojo astrazónico GTL, C.I. Basic red. 18, 11.085) en la forma usual y se lavó varias veces alcalinamente. El efecto antielectrostático no varió.

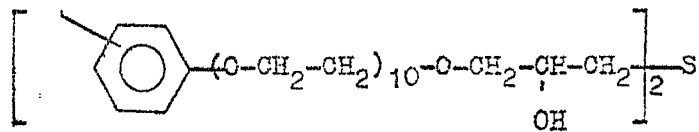
A : $2 \cdot 10^{10} \Omega$

B : $3 \cdot 10^{10} \Omega$

Ejemplo 6

20.

i-C₉H₁₉



25.

Este disulfuro etoxilado se obtiene, en forma análoga, del producto de adición de epíclorhidrina y nonahidrato de sulfuro sódico en fusión a 60°C. El producto es un aceite viscoso amarillo.

S : Calculado : 2,2

30.

Hallado: 2,0

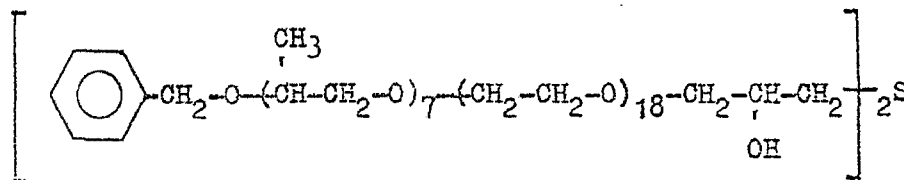
También en esta caso se obtuvieron de las mezclas del poliacrilonitrilo que contenía un 5, o bien un 10 % en peso de los compuestos de la presente invención después del hilado (C, ó bien D) con muy buenas propiedades antielectroestática.

5.

Resistencia superficial presente	(50 % (humedad relativa del aire después de 10 lavados
C $3 \cdot 10^{10} \Omega$	$5 \cdot 10^{10} \Omega$
D $8 \cdot 10^9 \Omega$	$10^{10} \Omega$

10.

Ejemplo 7



15.

108 partes en peso de alcohol bencílico se mezclaron con 0,5 partes en peso de sodio y después de terminar la formación de alcoholato se comenzó, bajo agitación, a 100-120°C, con el goteo de óxido propilénico hasta un aumento en peso de 420 partes y a continuación se introdujo óxido de etileno hasta haber recogido de nuevo 800 partes en peso. Las ulteriores reacciones con epíclorhidrina y nonhidrato de sulfuro sódico se efectuaron como arriba se ha indicado.

S : Calculado: 1,15

Hallado: 0,90

25.

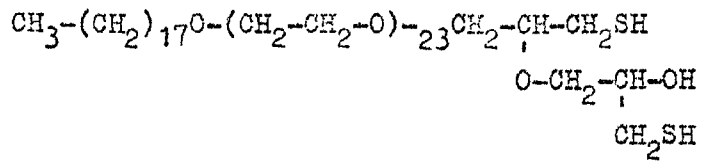
Las fibras obtenidas de una mezcla de dimetilformamida de un 7,5 % en peso de este producto de adición y 92,5 % en peso de un copolímero de acrilonitrilo, mostraron una resistencia superficial más reducida.

Presente : $3 \cdot 10^{10} \Omega$

30.

Después de 10 lavados: $5 \cdot 10^{10} \Omega$

Ejemplo 8



5.

1.290 partes en peso de un alcohol estearílico 23 veces etoxilado se mezcló bajo nitrógeno en el plazo de 30 minutos, a 100°C, con 20 partes en peso de acetato de trifluoruro de boro y a continuación se gotearon, durante 2 - 3 horas, 185 partes en peso de epíclorhidrina de la misma temperatura. Se siguió agitando durante una hora y en vacío se separaron por evaporación las reducidas partes volátiles.

10.

Cl : Calculado : 4,8

Hallado: 5,0

15.

A continuación se hizo reaccionar el producto de reacción calentado a 70°C, durante 4 - 5 horas, en porciones, con 180 partes en peso de monohidrato de hidrógenosulfuro sódico. Se dejó continuar la reacción durante 3 horas a esta temperatura, se retiró el agua por evacuación de la mezcla de reacción y se separó por succión como ya se ha mencionado.

20.

S	Cl
---	----

Calculado: 4,36

Hallado: 4,0 0,15

25.

Una mezcla de 95 % en peso de poliacrilonitrilo y 5 % en peso de este mercaptopoliéter se hilaron en dimetilformamida, en seco, a fibras que se caracterizaban por buena y duradera antiestática.

Resistencia superficial(presente) : 4 . 10¹⁰ Ω

después de 10 lavados: 6 . 10¹⁰ Ω

30.

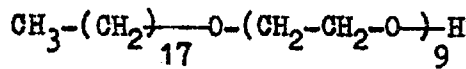
Ensayo comparativo (termoestabilidad)

De mezclas de un 95 % en peso de poliacrilonitrilo y un 5 % en peso de los siguientes poliésteres, se prepararon soluciones al 25 % en dimetilformamida, se trataron éstas térmicamente durante 20 horas a 100°C y después se comparó el color.

5

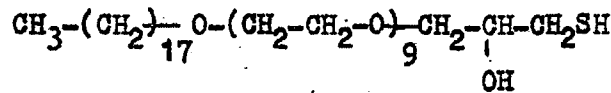
Poliéster

Color

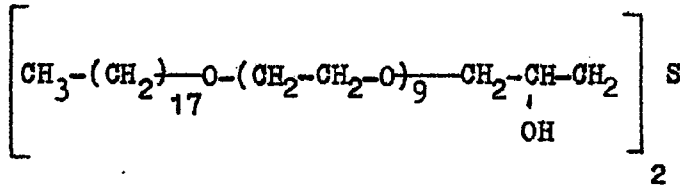


amarillo

10



claro



claro

15

N O T A
=====

20

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 8 de Agosto de 1.972, bajo el número P 22 38 940.8, 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 FIBRAS E HILOS PERMANENTEMENTE ANTIESTATICOS; caracterizándose por lo siguiente:

25

30

5 1. Procedimiento para la obtención de fibras e hilos permanentemente antiestáticos a partir de poliacrilonitrilo o de un copolímero de acrilonitrilo que contiene al menos un 70% en peso de acrilonitrilo, caracterizado por- que comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar un alcohol o fenol con óxido de etileno y/o óxido de propileno;

10 b) hacer reaccionar el producto resultante, en fundido, a temperaturas de 50 a 180°C, en presencia de cantidades catalíticas de ácidos de Lewis, con epihalohidrina;

c) hacer reaccionar el haluro de óxido de polietileno resultante, heterogeneamente a 30-120°C, con sulfuros alcalinos o hidrosulfuros alcalinos;

15 d) disolver el producto antiestático así obtenido, después de su aislamiento, en un disolvente para polímeros de acrilonitrilo; y

20 e) hilar la solución resultante junto con una solución de un polímero de acrilonitrilo, siendo la cantidad de antiestático de 0,5 a 15% en peso aproximadamente, referido a la mezcla del polímero.

2. Procedimiento para la obtención de fibras e hilos permanentemente antiestáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBU Y MOQUEI
D. F. FERNÁNDEZ L. GARCÍA FERNÁNDEZ

