

418.768

COZD

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 590-Sp.

Memoria Descriptiva
14 ENE. 1976
COMUNICACION

Procedimiento para la obtención de poliésteres con-
teniendo un anillo de hidantoína.

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

El objeto de la presente invención es un
procedimiento para preparar poliésteruretanos conte-
niendo un anillo de hidantoína, útiles como anties-
táticos para hilos, fibras, láminas y películas de
polímeros.

Las estructuras conformadas de polímeros, por ejemplo, fibras de poliacrilonitrilo, polipropileno, poliamidas y poliésteres tienen, por lo general, la propiedad desventajosa de cargarse eléctricamente, lo que limita considerablemente sus posibilidades de empleo industriales. Una carga eléctrica molesta de éstas se presenta cuando la resistencia superficial de la superficie de la fibra asciende a más de 10^{12} Ohmios.

Para evitar esta desventaja ya se han tomado las más distintas medidas. Frecuentemente se intenta aumentar la conductibilidad eléctrica mediante un tratamiento de la superficie de las fibras, o de los productos textiles preparados de ellas, con preparados antiestáticos. Frecuentemente resulta sin embargo que el efecto antiestático logrado no es lo suficientemente duradero.

Según otro método se logra un apresto antiestático mediante aplicación de soluciones acuosas de medios adecuados sobre las fibras que se encuentran en estado acuagelificados (véanse las patentes alemanas nº 1.469.913 y nº 1.965.631). Las dificultades que aquí se presentan consisten en el mantenimiento de condiciones de ensayo especiales.

También se conoce el mezclar el poliacrilonitrilo con un segundo copolímero de acrilonitrilo, que contenga un 30 - 80 % en peso de un metacrilato de óxido polietilénico, e hilar la mezcla (véase la patente alemana nº 1 645 532). Proporciones demasiado elevadas de óxido polietilénico conducen sin embargo a un amarilleamiento de las fibras bajo solicitudes térmicas o bajo los efectos de la luz, razón por la que se han de introducir estabilizadores adicionales antes del hilado de las mezclas para eliminar esta desventaja (véa-

se la publicación de la solicitud de patente alemana nº 2.138.839). En general, los procedimientos que consisten en copolimerizar comonomeros adecuados para aumentar la conductibilidad eléctrica, tienen la desventaja de que las propiedades particulares de tales polímeros modificados frecuentemente se modifican mucho.

Otro método frecuentemente empleado para reducir la carga estática de los polímeros consiste en agregar poliésteres u otros compuestos adecuados, en la mayoría de los ejemplos conocidos compuestos que contienen poliéster, a la solución o fusión de estos polímeros antes de su conformación. Es sin embargo muy difícil encontrar compuestos de esta clase que, por una parte, sean estables al lavado, es decir, por ejemplo, que no se eliminen por el repetido lavado de tales polímeros con detergentes alcalinos, y, por otra parte, tengan sin embargo una buena compatibilidad con los mencionados polímeros. Los poliésteres y muchos compuestos que contienen segmentos de poliéster tienen además la desventaja de que reducen la estabilidad a la luz de los polímeros a los cuales son agregados.

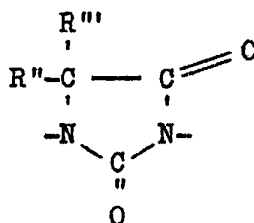
Sorprendentemente, las desventajas mencionadas se pueden evitar si a las sustancias polímeras se agregan nuevos poliésteruretanos que contienen un anillo de hidantoina. Estos poliésteruretanos, que contienen un anillo de hidantoina, reúnen en sí las siguientes ventajas: Gracias a la influencia del anillo de hidantoina muestran estos una excelente compatibilidad con los polímeros y les imprimen un efecto antiestático muy bueno, estable al lavado. Así, por ejemplo, los bisuretanos, obtenidos de un poliésterdiol (peso molecular ≈ 1000) y estearilisocianato son de muy difícil compatibilidad con

las soluciones de poliacrilonitrilo. Por el contrario, aque-
llos compuestos con la estructura correspondiente, pero que
según la presente invención contienen adicionalmente un anillo
de hidantoína, tienen una compatibilidad sorprendentemen-
te buena. Otra gran ventaja de estos compuestos consiste en
que, evidentemente por el efecto de las hidantoínas, se garan-
tiza una estabilidad a la luz considerablemente mejor de los
polímeros.

El objeto de la invención es un procedimiento para
preparar poliéteruretanos conteniendo un anillo de hidantoína,
especialmente aquellos de fórmula general:



donde X significa el resto $\overset{O}{\parallel} -C-NH-R$, Hyd representa un res-
to bivalente de fórmula:



R significa un resto C_{1-18} -alquilo, -cicloalquilo, -arilo,
-aralquilo ó alcarilo, que en caso dado puede estar sustitui-
do por halógeno, alquilo, $-NO_2$ ó $-CN$, R' tiene la definición
de R o significa el resto $-(C_mH_{2m}O)_q-(C_nH_{2n}O)_p-X$, R'' y R'''
significan un resto C_{1-4} -alquilo, arilo, o juntos un resto
 C_{5-6} -cicloalquilo y n y m significan un número entero de 2 a
6 y p y q significan 0 ó un número entero de 1 a 50, preferen

temente 5 a 30, debiendo como mínimo p ó q ser >0.

Los poliéteruretanos, que contienen un anillo de hidantoina, antes mencionados, son útiles para el apresto antiestático de hilos, fibras, láminas y películas sintéticas de polímeros, tales como poliacrilonitrilo y sus copolímeros, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamidas, poliésteres, poliuretanos y sus copolímeros arbitrarios. Estos polímeros contienen, para el apresto antiestático, un 0,5 - 15, preferentemente un 1 - 10 % en peso de los compuestos arriba definidos. En especial, se emplean poliamidas, tal y como se describen en "Die Polyamide", H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1954, págs. 31, 32 y 153 y en Kunststoff-Handbuch tomo IV, "Polyamide", Carl Hanser Verlag München, 1966, págs. 143 y 144. Otros polímeros que se emplean según la presente invención son las poliimidias, por ejemplo, aquellas que se mencionan en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.082.314, en la patente francesa 1.283.378, en las patentes US 3.179.634, 3.300.420 y en las patentes británicas 1.009.956, 1.150.097, 1.168.978 y 1.056.564. Los poliésteres y poliuretanos, por ejemplo aquellos que se mencionan en "Fibres from Synthetic Polymer" Rowland Hill, Elsevier Publishing Company, New-York N.Y., 1953, páginas 144 - 166, pueden emplearse asimismo para la obtención de los productos acabados según la presente invención.

El procedimiento de la invención para preparar los poliéteruretanos que contienen un anillo de hidantoina, y que corresponden a la fórmula general I, es como sigue:

Los nitrilos de ácido α -aminocarboxílico se hacen reaccionar con alquilisocianatos en disolventes inertes. Los

5 derivados de úrea, que así se forman, se pueden ciclar en
solución o suspensión, preferentemente con ayuda de cataliza-
dores ácidos, por ejemplo, en una mezcla de etanol y ácido
clorhídrico concentrado, a las 3-alkilhidantoinas. La poli-
etoxilación se efectúa preferentemente en la fusión después
de agregar un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido al-
calino o alcoholato alcalino. En principio, la etoxilación
se puede efectuar también en solución en un disolvente iner-
te. Asimismo se ha acreditado la etoxilación con glicolcar-
bonato ya conocida por la literatura.

10 También es posible dejar actuar sobre las hidantoi-
nas no solo un óxido alquilénico unitario, sino una mezcla
de dos o más óxidos alquilénicos. Aquí es preferente dejar
actuar los distintos óxidos alquilénicos consecutivamente o
15 eventualmente en forma periódica, de manera que se puedan
formar bloques unitarios.

Como la recepción del óxido alquilénico correspon-
diente no es igualado, sino que se efectúa en forma estadís-
tica, indica el índice "p" o bien "q" en la representación en
20 forma de fórmula, el grado de polimerización medio de las ca-
denas de alquilenglicol de distinta longitud.

Especialmente eficaz, en el sentido de la presente
invención, y por lo tanto con preferencia, se emplea la alco-
xilación unitaria con óxido etilénico. Sin embargo, en algu-
25 nos compuestos ha demostrado ser ventajoso efectuar, previa-
mente a la etoxilación, un tratamiento con óxido propilénico.

Estos poliésteres, que contienen un anillo de hidan-
toina, se hacen reaccionar con un monoisocianato, un alquilo-
cicloalquil- ó arilisocianato, preferentemente con isocianato
30 estearílico en fusión, o también en solución, bajo desarrollo

de una agrupación uretano. Mediante esta medida se aumenta la estabilidad al lavado de este compuesto cuando se ha de emplear como aditivo para polímeros.

5 Los hidantoinpoliéteres se pueden emplear también como aditivos antiestáticos y reducir la conductibilidad superficial de las fibras obtenidas después del hilado también tanto de manera que por lo pronto queden eliminadas las perturbaciones en el uso práctico. La estabilidad necesaria contra los agentes de lavado normales, sin embargo, ya no queda garantizada.

10 Los poliéteruretanos así obtenidos, con un anillo de hidantoina, se agregan a las soluciones de hilado o bien a las fusiones de los polímeros, antes de su conformación, en una concentración de un 0,5 - 15, preferentemente un 1 - 15 % en peso, referido al polímero.

La obtención de los hilos, fibras, láminas o películas, modificados por los aditivos, se efectúa según procedimientos en si conocidos y usuales.

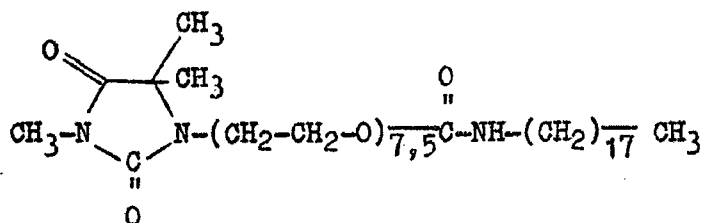
20 La resistencia de las fibras según la presente invención, tal y como se indica en los ejemplos, se determinó empleando un ohmímetro usual en el mercado de la Fa. Knick entre las placas de dos electrodos a una distancia de 1 cm con una tensión de medición de 100 V según la proposición de Norma 54 345. Para ello se acondicionó el material fibroso, antes de cada determinación, primeramente durante 72 horas 25 en clima normalizado con un 50 % de humedad relativa, a 23°C.

Las fibras, modificadas según la presente invención, tienen una resistencia superficial eléctrica, a un 50 % de humedad relativa del aire y 23°C, entre 10^{10} y 10^{11} Ohmios. 30 Las prendas de vestir fabricadas de tales fibras, tales como

trajes, faldas, chalecos o chaquetas, no muestran casi cargas electroestáticas o las conocidas molestias debido a carga electroestática, tales como adhesión de las prendas de vestir sobre el portador, ensuciamiento debido a la atracción de polvo, ruidos molestos debido a descarga, así como sacudidas eléctricas. Las fibras según la presente invención se pueden teñir con los colorantes usuales sin que por ello se reduzca el excelente carácter antielectroestático. Con especial ventaja se pueden emplear las fibras en terrenos donde hubiese sido necesario un ulterior apresto antiestático, por ejemplo, en cortinas. Aquí, por una parte, no se observa ninguna atracción del polvo debido a la electricidad de fricción estática, por otra parte el polvo tampoco se puede quedar fijado por preparados pegajosos.

Ejemplo 1

Obtención y efecto antiestático de



en poliacrilonitrilo.

En un matraz de tres cuellos, dotado de agitador y refrigerador de destilación superpuesto, se mezclaron 142 partes en peso de 3,5,5-trimetilhidantoina con 15 partes en peso de una solución metanólica al 15 % de metilato de sodio y bajo agitación se calentó lentamente para evaporar el alcohol. A continuación se aumentó la temperatura a 160 - 170°C y después de desplazar el aire residual por nitrógeno se introdujo

óxido de etileno hasta un aumento en peso de 330 partes en peso. El aceite viscoso, amarillo, obtenido se liberó por filtración a presión de un ligero enturbiamiento. Con ayuda de la determinación del índice OH se calculó el peso molecular. OH % = 3,7, $\bar{M}_n \approx 460$.

100 partes en peso de este poliéster se calentó bajo nitrógeno a 100°C y durante 2 horas se gotearon 70 partes en peso de estearilisocianato y se siguió agitando aún durante 2 - 3 horas a 100°C. El producto de reacción se recogió en 250 partes en volumen de dimetilformamida y nuevamente se separó por filtración de un reducido residuo insoluble. El contenido en materia sólida de la solución ascendió a un 41 % en peso.

Con esta solución del 3,5,5-trimetil-1-poli(etileno)óxido-uretano se preparó una solución, en dimetilformamida, que se componía de una mezcla de un 90 % en peso de un poli(acrilnitrilo) (valor K: 81) y un 10 % en peso del uretano poli(etileno)oxilado. Con una viscosidad de unos 260 Poise (85°C) se hiló en seco. Las fibras tenían una resistencia de 3,9 g/dtex y un alargamiento de un 15 %.

La eficacia antielectrostática del aditivo se determinó por medición de la resistencia superficial de las fibras a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 %, tal y como antes se ha mencionado. Muestra (blanco crudo) presente: $5 \cdot 10^{10}$ Ohmios; muestra después de 10 lavados: $3 \cdot 10^{10}$ Ohmios.

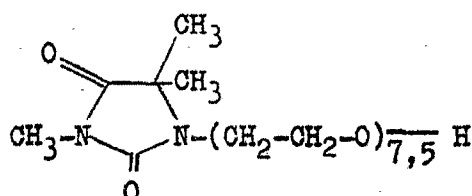
Como el poli(acrilnitrilo) empleado en la mezcla contenía un aditivo ácido se pudo determinar, mediante teñido de las fibras obtenidas de la mezcla, si por esta razón se perdía el efecto antielectrostático.

Las fibras se tñieron con el colorante básico As-

trazonrot (rojo) GTL (C.I. Basic red, 18, 11 085) según el método usual para las fibras acrílicas y a continuación se determinó de nuevo la resistencia superficial, que ascendió a $4 \cdot 10^{10}$ Ohmios. Las fibras teñidas se lavaron varias veces y se volvieron a medir sus valores antielectroestáticos, observándose, también aquí, una antiestática permanente con un valor de $5 \cdot 10^{10}$ Ohmios.

Ejemplo comparativo

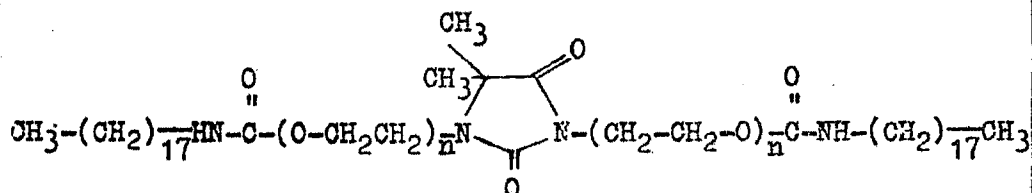
Efecto antiestático de



Una mezcla de un 90 % en peso de poliacrilonitrilo y un 10 % en peso de la 3,5,5-trimetilhidantoina polietoxilada del ejemplo 1 se hiló en seco. Las fibras mostraron los siguientes valores de resistencia superficial: Presente: $9 \cdot 10^9$ Ohmios; después de 5 lavados: $3 \cdot 10^{11}$ Ohmios; después del 6º lavado la resistencia superficial había subido ya a $2 \cdot 10^{12}$ y por lo tanto ya no era suficiente para un efecto antielectroestático.

Ejemplo 2

Obtención y efecto antiestático de



a) $n = 8$; b) $n = 19$

en poliacrilonitrilo.

5 a) 216 partes en peso de 5,5-dimetilhidantoina se mezclaron con 3 partes en peso de metilato de sodio (al 95%) y se calentó a 130-140°C. Bajo agitación y después de desplazar el aire con nitrógeno, se introdujo óxido etilénico en la masa sólida, con lo que lentamente se formó un agente viscoso amarillo. Después de la recepción de 620 partes en peso de óxido se volvió a conducir a través nitrógeno y se determinó el peso molecular por el índice OH.

10 OH % : 4,3 $\bar{M}_n \approx 10$; $n \approx 8$.

15 200 partes en peso de este compuesto se reaccionaron bajo nitrógeno a 100-120°C durante una hora con 150 partes en peso de isocianato estearílico y se agitó aún durante 4-5 horas. El producto se recogió en 380 g de dimetilformamida a temperatura ambiente y se agitó hasta la total disolución. Se separó por filtración de un reducido residuo (5 partes en peso) y con dimetilformamida se preparó una solución que, calculado sobre la materia sólida, se componía en un 90 % en peso de poliacrilonitrilo (valor K 84) y un 10 % en peso del producto de adición descrito, tenía una viscosidad de 280 Poise (85°C), y se hiló.

20 La resistencia superficial de los hilos estirados 1:3,8 ascendió: presente a $4 \cdot 10^{10}$ Ohmios, después de 10 lavados con un detergente alcalino a $6 \cdot 10^{10}$ Ohmios.

25 b) En la forma descrita bajo a) se adicionaron a 5,5-dimetilhidantoina óxido etilénico hasta un peso molecular $\bar{M}_n \approx 1860$. 465 partes en peso de este óxido polietilénico se reaccionaron a 100-120°C, como ya se ha indicado, con 150 partes en peso de isocianato estearílico a diuretano conteniendo unidades de óxido polietilénico y, después de reaccionar

30

durante 5 horas, se prepararon en dimetilformamida soluciones que, referido a la materia sólida, contenían:

1. un 90 % en peso de poliacrilonitrilo (valor K: 84) y un 10 % en peso de diuretano.

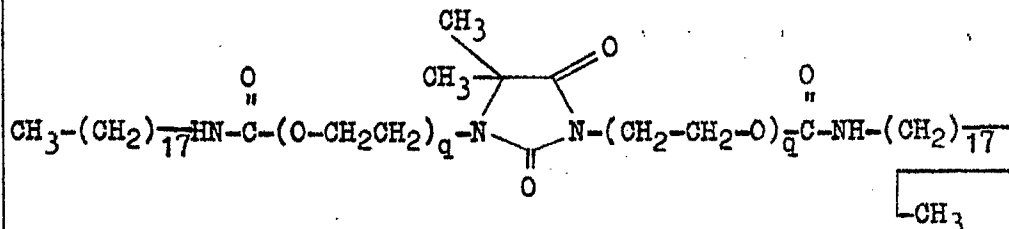
2. un 95 % en peso de poliacrilonitrilo y un 5 % en peso de producto de adición, y se hiló en seco.

La resistencia superficial de las fibras (Ohmios, 50 % de humedad relativa, a 23°C) ascendió a:

	presente	después de 10 lavados
10	1. 2.10 ¹⁰ Ohmios	2.10 ¹⁰ Ohmios
	2. 8.10 ¹⁰ Ohmios	10 ¹¹ Ohmios

Ejemplo 3

Efecto antiestático de



20 en poliamida.

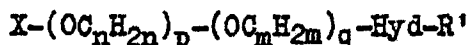
1 % en peso del bisuretano de la 5,5-dimetilhidantoina dietoxilada, obtenido como descrito en el ejemplo 3, se incorporó con una extrusionadora en fusión de poliamida-6, se extruyó a cables y estos se granularon a continuación. En un cabezal de cilindros recortadores se elaboró el granulado homogenizado a fibras del título 4 dtex. La medición de la resistencia eléctrica superficial dió: presente: 7.10¹⁰ Ohmios; después de 10 lavados 8.10¹⁰ Ohmios.

- N O T A -

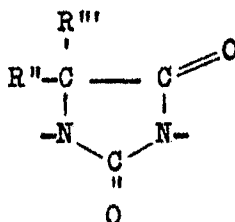
30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

asi 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 invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 15 de septiembre de 1.972, bajo el número P 22 45 345.8, 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 POLIETERES CONTENIENDO UN ANILLO DE HIDANTOINA; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de poliéteres conteniendo un anillo de hidantoina de fórmula general:

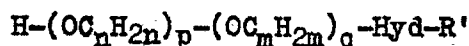


donde X significa el resto $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-NH-R \end{matrix}$, Hyd representa un resto bivalente de fórmula:



R significa un resto C₁₋₁₈-alquilo, -cicloalquilo, -arilo, -aralquilo ó -alcarilo, que en caso dado puede estar sustituido por halógeno, alquilo, -NO₂ ó -CN, R' tiene la definición de R o significa el resto $-(C_mH_{2m}O)_q-(C_nH_{2n}O)_p-X$, R'' y R''' significan un resto C₁₋₄-alquilo, arilo, ó juntos un resto

C₅₋₆-cicloalquilo y n y m significan un número entero de 2 a 6 y p y q significan 0 ó un número entero de 1 a 50, preferentemente 5 a 30, debiendo como mínimo p ó q ser > 0, caracterizado porque una hidantoina polipropoxilada y/o polietoxilada de fórmula general:



donde Hyd, R', m, n, p y q tienen el significado de arriba definido se hace reaccionar en fusión o en solución con un monoisocianato de fórmula general:



donde R tiene el significado arriba indicado.

2ª.- Procedimiento para la obtención de poliéteres conteniendo un anillo de hidantoina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 17 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GONZÁLEZ ACEDO Y CÁDIZ
D. P. Firmador L. G. de la Farmacia