



ESPAÑA

44 / 449

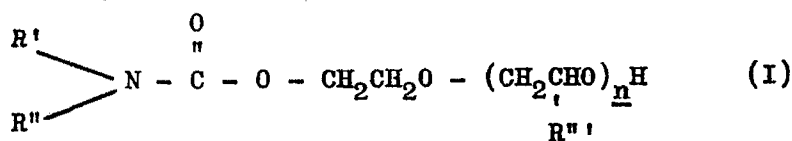
PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES		
(51) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
P 25 19 259.0	30.4.75	Alemania
P 25 19 260.3	30.4.75	Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L, CO8K	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Hans Egon Künzel, Dr. Francis Bentz.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliéteruretanos, que se pueden emplear como aditivos de eficacia antiestática y masas de poliamida duraderamente antiestáticas, que se pueden elaborar a hilos, fibras, láminas y otros artículos conformados permanentemente antiestáticos.

Por la publicación alemana DOS 1 768 058 y la patente US 3 658 882, se conoce que las fibras, tejidos, tricotados y láminas de poliamidas se pueden aprestar antiestáticamente mediante un tratamiento de la superficie con poliéteres que contienen grupos uretano. Una desventaja de este procedimiento es, sin embargo, que este apresto antiestático no es sólido al lavado. Mediante un solo lavado se puede eliminar prácticamente en su totalidad la eficacia del apresto. Por otra parte, estos poliéteruretanos de eficacia antiestática conocidos no se pueden incorporar en las poliamidas debido a su defectuosa estabilidad térmica.

Se ha descubierto ahora que nuevos polialquilenéteres con grupos uretano secundarios de fórmula general



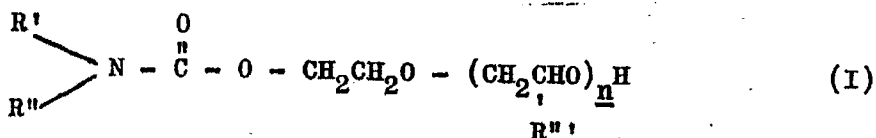
donde R' y R'', independientes entre sí significan un resto alquilo de cadena recta, cíclico o ramificado, saturado o insaturado, que, en caso dado, contiene heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o átomos de nitrógeno, un resto aralquilo, un resto aromático en caso dado sustituido por alquilo, donde como mínimo uno de los dos restos R' y R'' muestra un

resto alquilo con 10 a 30 átomos de carbono,

R'' significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, aralquilo o arilalquilo, y n representa un número de como mínimo 3,

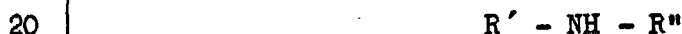
5 preferentemente desde 7 a 45, son estables en las fusiones de poliamidas alifáticas a temperaturas hasta aproximadamente 300°C durante un largo período de tiempo y que las poliamidas que contienen tales uretanos, especialmente los hilos y fibras de tales poliamidas o los tejidos, tricotados, vellones o mercancía de pelo fabricada de tales poliamidas presentan excelentes propiedades antiestáticas.

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, los nuevos poliéteruretanos de fórmula general



15 donde R', R'', R''' y n tienen los significados arriba indicados. R''' es preferentemente un átomo de hidrógeno.

Un ulterior objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de poliéteruretanos, que se caracteriza porque una amina secundaria de fórmula

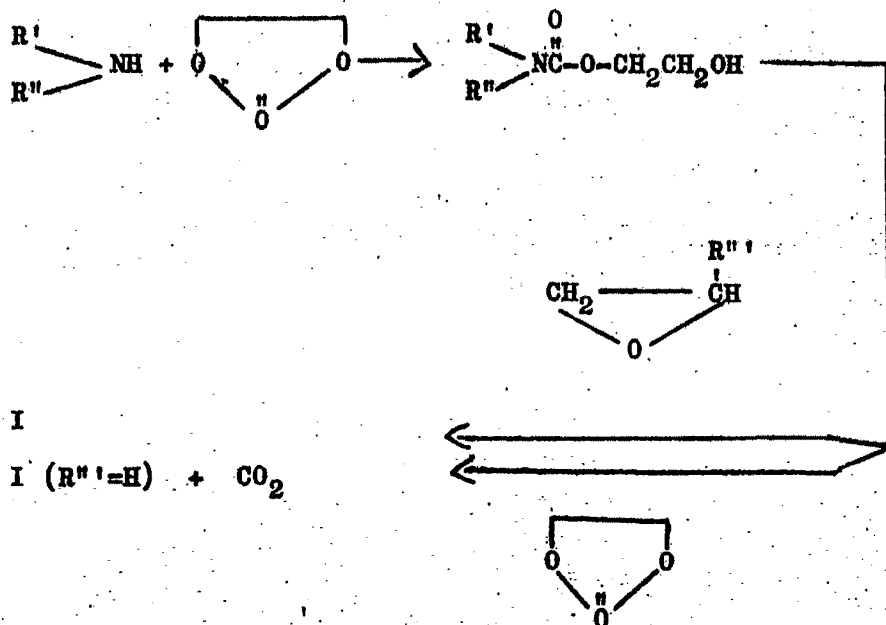


20 donde R' y R'', independientes entre sí, significan un resto alquilo de cadena recta, cíclico o ramificado, saturado o insaturado, que, en caso dado, contiene heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o átomos de nitrógeno, un resto aralquilo, 25 un resto aromático, en caso dado sustituido por alquilo,

5 donde como mínimo uno de los dos restos R' y R" presenta un resto alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, se hace reaccionar con glicolcarbonato y el producto de reacción obtenido se alcoxila con óxido alquilénico o con carbonato glicólico.

Los polialquilenéteres de la presente invención con un grupo uretano se pueden obtener en detalle como sigue.

10 Una amina secundaria se hace reaccionar primeramente con carbonato glicólico bien en fusión o en un disolvente inerte al correspondiente uretano con grupo OH libre. La amina secundaria y el carbonato glicólico se emplean en proporción molar de 1 : 1. Naturalmente, se puede trabajar con un exceso de carbonato glicólico, preferentemente hasta
15 un 10 %. En este último de los casos se extrae después de la reacción efectuada bajo nitrógeno a unos 60 - 150°C en vacío el exceso en carbonato glicólico. Como disolventes orgánicos inertes son adecuados, por ejemplo, tolueno, xileno, o-diclorobenceno, etc. La alcoxilación del uretano se efectúa bien con ayuda de un óxido alquilénico, tal como óxido
20 etilénico, óxido propilénico, o en presencia de carbonato glicólico.



En este último de los casos se disocia CO_2 . Esta reacción se realiza preferentemente en presencia de aproximadamente un 1 % de cloruro de litio. Sin embargo, es especialmente ventajoso efectuar la alcoxilación con ayuda de óxido alquilénico, ya que al emplear carbonato glicólico los grupos carbonato eventualmente presentes en la cadena poliéter pueden conducir en la dosificación antes o después de la policondensación a reacciones secundarias.

Los carbonatos anulares a partir de glicoles se hacen reaccionar fácilmente con aminas primarias bajo formación de oxiuretanos (A. Einhorn, E. Lindenberg, A. 300, 141 (1898)). A temperaturas más elevadas se presenta con el carbonato glicólico la oxietilación de las aminas disociándose dióxido de carbono (Houben-Weyl, tomo 9, página 109; solicitud de patente alemana J. 75 685 (1943), I.G. Farbenindustrie A.G.). Si, por el contrario, se parte de aminas secundarias y carbonato glicólico se obtienen oxiuretanos estables a la temperatura, que se pueden hacer reac-

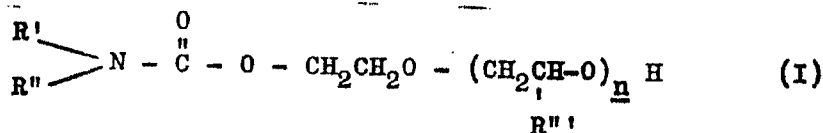
cionar fácilmente con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico. Los poliéteruretanos obtenidos no sufren en la adición, antes, durante o después de la policondensación, ninguna disociación térmica.

5 Como aminas secundarias son adecuadas: N-metil-estearilamina, N-metil-cetilamina, N-etil-estearilamina, N-butil-estearilamina, N-propil-cetilamina, N-metil-miristilamina, N-butil-miristilamina, diestearilamina, dicetilamina, dimiristilamina.

10 La alcoxilación del oxiuretano con óxido alquilénicos se efectúa preferentemente en fusión a temperaturas entre 50 y 180°C bajo nitrógeno y eventualmente en presencia de un 0,1 hasta 1 % en peso de catalizadores básicos, referido a la cantidad en peso de oxiuretano, tal como NaOH.

15 Los poliéteruretanos de la presente invención se pueden emplear como aditivos de efecto antiestático para las poliamidas.

20 Comprende la presente invención las masas de poliamida antiestáticas, que contienen un 0,5 hasta 15 % en peso, preferentemente un 1,5 hasta 10 % en peso, referido a la masa total de la composición, de uretanos conteniendo grupos éter de fórmula general



25 donde R', R'', R''' y n tienen los significados arriba indicados. R''' es preferentemente un átomo de hidrógeno.

Comprende la presente invención también aquellos

artículos conformados fabricados de tales masas de poliamida antiestáticas, especialmente fibras, hilos y láminas antiestáticas, así como los tejidos, tricotados, vellones, mercancías de pelo o estructuras laminares similares fabricadas de tales fibras o hilos antiestáticos.

Para la obtención de las masas de poliamida antiestáticas se dosifican los uretanos que contienen grupos éter de la presente invención antes del hilado o del extrusionado de las poliamidas en la fusión de poliamida y se mezcla íntimamente con la fusión de poliamida, los uretanos se aplican sobre poliamida granulada sólida, ésta se funde, se mezcla íntimamente y se hila o se extruye, o introduciendo los uretanos que contienen grupos éter a emplear según la presente invención antes, durante o después de la preparación de las poliamidas en los preparados de polimerización o de policondensación, pudiéndose la poliamida antiestática hilar directamente o elaborarse primeramente a un granulado que entonces se puede seguir elaborando en forma conocida.

Las nuevas masas de poliamida antiestáticas poseen, ante todo, la ventaja de que las propiedades antiestáticas son estables al lavado después de un tratamiento ulterior, especialmente después de fijar en aire caliente o vapor saturado a temperaturas alrededor o superiores a 100°C.

De las masas de poliamida antiestáticas se pueden elaborar artículos conformados, especialmente fibras, hilos y láminas antiestáticas, que se pueden seguir elaborando a tejidos, tricotados, vellones, mercancía de pelo o estructuras laminares similares.

Las masas de poliamida antiestáticas pueden conte-

ner materiales de carga y/o pigmentos.

Los polialquilenglicoléteres con un grupo uretano secundario son adecuados como aditivos para todas las poliamidas alifáticas fundibles, especialmente, sin embargo, para poli- ϵ -capronamidas.

Las propiedades antiestáticas de las masas de poliamida de la presente invención se pueden demostrar por una clara disminución de la resistencia eléctrica superficial. La medición se efectúa según DIN 54 345 en fibras, hilos o estructuras laminares.

Reacción de N-metilestearilamina con carbonato glicólico

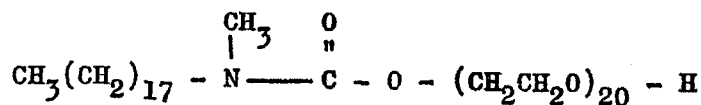
A 100°C se introducen 97 partes en peso de carbonato glicólico en porciones en 283 en peso de N-metilestearilamina. Se sigue agitando a continuación durante 4 horas a esta temperatura. Terminada la reacción se separa por destilación el exceso en carbonato glicólico a 95 - 105°C a 11 mm. El rendimiento en oxiuretano asciende a un 97 %.

Análisis:

	C	H	N
	%	%	%
Calculado:	71,2	12,1	3,8
Encontrado:	72,0	12,6	3,9
	71,5	12,4	3,8

Ejemplo 1

a) Obtención de



5 A 80°C y en presencia de una parte en peso de NaOH se introducen 220 partes en peso de óxido etilénico en 92 partes en peso del oxiuretano arriba obtenido. La temperatura se eleva lentamente a 100°C y se sigue agitando durante una hora a esta temperatura. En vacío se extraen las partes volátiles. El rendimiento asciende a 287 partes en peso. Índice OH: 45.

b) Obtención de la masa de poliamida antiestática

10 130 partes en peso de ϵ -caprolactama, 15 partes en peso de ácido ϵ -aminocaprónico se condensan durante 3 horas bajo nitrógeno a 270°C. A la fusión de poliamida se le agregan a esta temperatura 7,52 partes en peso del poliéteruretano obtenido según el ejemplo la). Se calienta aún durante una hora a 270°C. La poliamida obtenida se hila a hilos, en los cuales se midieron según DIN 54 345 las siguientes resistencias eléctricas superficiales:

Después del 1º lavado: $5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$
Después del 5º lavado: $4 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$
Después del 10º lavado: $4 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$

20 La policaprolactama sin aditivo antiestático tiene ya después del primer lavado una resistencia superficial de aproximadamente $5 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

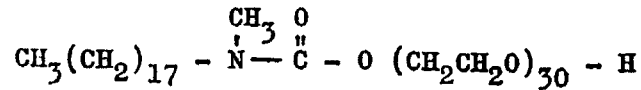
Ejemplo 2

25 150 partes en peso de recortes de perlón se funden y a esto se le agregan 7,5 partes en peso de poliéteruretano obtenido según el ejemplo la). Se calienta bajo nitrógeno durante 3 horas bajo agitación a 270°C. La masa de poliamida obtenida se hiló a hilos, en los cuales se midieron las siguientes resistencias eléctricas superficiales:

Después del 1 ^{er} lavado :	3	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del 5 ^o lavado :	6	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del 10 ^o lavado :	4	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²

Ejemplo 3

5 a) Obtención de



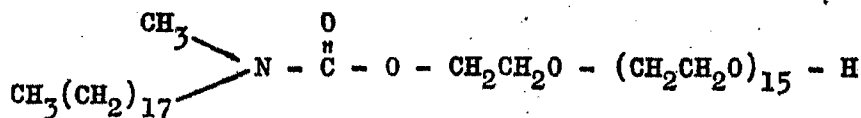
10 371 partes en peso del oxiuretano arriba obtenido se calientan en presencia de 2 partes en peso de NaOH a 80 - 100°C y se introducen 1400 partes en peso de óxido etilénico. Se sigue agitando a continuación durante 2 horas a 100-120°C. Después de extraer las partes volátiles en vacío se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 1300 partes en peso. Índice OH: 33

15 b) 150 partes en peso de recortes de perlón se funden. A esta fusión se agregan 7,5 partes en peso del poliéterureta-
no obtenido según el ejemplo 3a) y se calienta durante otras 3 horas a 270°C bajo agitación y bajo nitrógeno. La masa de poliamida obtenida se hiló a hilos, en los cuales se midieron las siguientes resistencias eléctricas superficiales:

Después del 1 ^{er} lavado :	4	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del 5 ^o lavado :	4	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del 10 ^o lavado :	5	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²

Ejemplo 4

a) Obtención de



5 A 80°C y en presencia de 1 parte en peso de NaOH se introducen 165 partes en peso de óxido etilénico en 92 partes en peso del oxiuretano arriba obtenido. La temperatura se eleva lentamente a 100°C y a esta temperatura se sigue agitando durante una hora. A continuación se extraen en vacío las partes volátiles. El rendimiento asciende a 253 partes en peso. Índice OH: 54

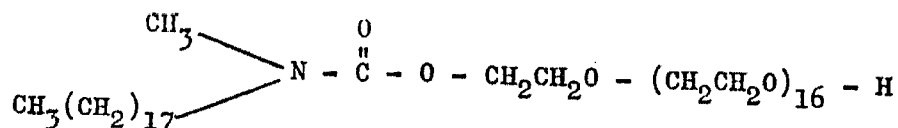
b) Obtención de las masas de poliamida antiestáticas.

15 150 partes en peso de recortes de perlón se funden, y a esto se agregan 7,5 partes en peso del poliéteruretano obtenido según el ejemplo 4a). Se calienta bajo nitrógeno durante 3 horas a 270°C bajo agitación. La masa de poliamida altamente viscosa obtenida se hila a hilos, en los cuales se midieron las siguientes resistencias eléctricas superficiales:

20	Después del 1 ^{er} lavado	:	4	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
	Después del 5 ^o lavado	:	5	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
	Después del 10 ^o lavado	:	5	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²

Ejemplo 5

a) Obtención de



330 partes en peso de carbonato glicólico y 5 partes en peso de cloruro de litio se presentan a 110°C. A esta temperatura se introducen en porciones 92 partes en peso del oxiuretano. La temperatura se eleva lentamente a 200°C, y se agita a esta temperatura hasta que ya no se observe ninguna disociación de CO₂. Este es el caso después de 20 horas. El rendimiento asciende a 181 partes en peso. Índice OH: 50

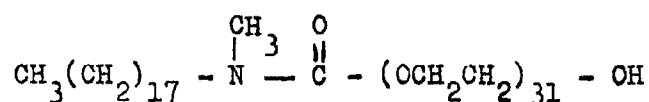
10 b) Obtención de la masa de poliamida antiestática.

150 partes en peso de recortes de perlón se funden. A esto se agregan 7,5 partes en peso del poliéterureta-no obtenido según el ejemplo 5a). Se agita bajo nitrógeno durante 3 horas a 270°C. La masa de poliamida obtenida se hiló a hilos, en los cuales se midieron las siguientes resistencias eléctricas en la superficie:

Después del	1 ^{er} lavado	:	5	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del	5º lavado	:	8	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del	10º lavado	:	8	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²

20 Ejemplo 6

a) Obtención de



A 660 partes en peso de carbonato glicólico y 5

partes en peso de cloruro de litio se agregan a 110°C en porciones 92 partes en peso del oxietano. La temperatura se eleva lentamente a 200°C. Se sigue agitando hasta que no se aprecie ninguna disociación de CO₂. Después de unas 30 horas ha terminado la reacción. El rendimiento asciende a 260 partes en peso. Índice OH: 33,1

b) Obtención de la masa de poliamida antiestática

Se funden 150 partes en peso de recortes de per-lón. A esto se le agregan 7,5 partes en peso del poliéteruretano arriba obtenido. Se agita bajo nitrógeno durante 3 horas a 270°C. La masa de poliamida obtenida se hila a hilos, en los cuales se miden las siguientes resistencias eléctricas en la superficie:

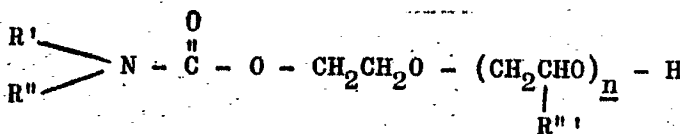
Después del	1 ^{er} lavado	:	6	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del	5º lavado	:	7	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²
Después del	10º lavado	:	9	.	10 ¹⁰	Ω	.	cm ²

NOTA .-

Describe 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos de fórmula



donde R' y R", independientes entre sí, significan un resto alquilo de cadena recta, cíclico o ramificado, saturado o insaturado, que, en caso dado, contiene heteroátomos, tales como oxígeno o átomos de nitrógeno, un resto aralquilo, un resto aromático, en caso dado sustituido por alquilo, R" significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, arilalquilo o aralquilo, n representa un número de como mínimo 3, preferentemente desde 7 hasta 45, caracterizado porque una amina secundaria de fórmula



donde R' y R" tienen el significado arriba indicado, donde como mínimo uno de los dos restos R' y R" presenta un resto alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, se hace reaccionar con carbonato glicólico y el producto de reacción obtenido se alcoxila con óxido alquilénico o con carbonato glicólico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno de los dos restos R' y R" significa un resto metilo, etilo, propilo o butilo, mientras el otro resto es un resto estearilo, cetilo o miristilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ambos restos R' y R" significan un resto estearilo, cetilo o miristilo.

4.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 29 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBS Y MOJET
s. p. Firmados L. Gueta Fernández

