



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 473782	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 29 SET. 1978	

(Fall 202)

PATENTE DE INVENCION

5 MAR. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 27 44 021.7	32 FECHA 30 Septiembre 1977	33 PAIS Alemania
---	--------------------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL DOGM	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ANTIESTATICO PARA EL APRESTO DE MATERIAS DE FIBRA SINTETICA"
--

71 SOLICITANTE (S) CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Postfach 101409 - D-8900 AUGSBURG 1 (Alemania)

72 INVENTOR (ES) Günter Pusch

73 TITULAR (ES) CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.

74 REPRESENTANTE DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Propiedad Industrial
--

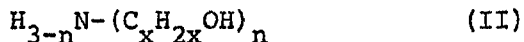
DESCRIPCIÓN

- Una desventaja capital de las fibras sintéticas es, como se sabe, su facultad de cargarse electrostáticamente. No han faltado intentos para eliminar esta propiedad negativa por tratamiento con
5. los más diversos compuestos ionógenos y no ionógenos. Sin embargo, los productos conocidos, que son, por ejemplo, alcanolaminas o sales de éstas (véase al efecto la patente norteamericana 2.985.543), productos de etoxilación, particularmente de aminas o de sus
10. sales (véase para el caso Chemical Abstracts, volumen 77, 1972, página 50.092, n° 50089 w), o productos de reacción de poliaminas portadoras de grupos amínicos y de radicales de óxido de polialquileno con compuestos que contienen en la molécula más de un grupo de epóxido
15. y/o de halohidrina (véase la patente norteamericana 3.108.011), tienen el inconveniente decisivo de que la resistencia al frote de las materias de fibra sintética, teñidas de ordinario con colorantes de dispersión o respectivamente colorantes pigmentarios, empeora
20. considerablemente.

Ahora se ha descubierto un antiestático que no presenta tal inconveniente.

- Objeto de esta solicitud de patente es un
25. antiestático caracterizado por un contenido de productos de condensación solubles en agua, los cuales son productos de reacción de éteres bis-clorohidrínicos del

etilenglicol y/o el dietilenglicol (I) con compuestos de la fórmula (II)



donde

- 5. x es igual a 2 ó 3 y
- n es igual a 1, 2 ó 3.

Se reivindica al mismo tiempo un procedimiento para la síntesis de este antiestático, procedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar éter bis-clorohidráulico de etilenglicol y/o dietilenglicol (I) con compuestos de la fórmula (II), donde x y n tienen el significado que se ha expuesto, en presencia de hidróxido alcalino y agua, para formar productos de condensación solubles en agua.

- 10.
- 15. Por último, se reclama asimismo la protección para el empleo del antiestático en el apresto antiestático de materias de fibra sintética en solución acuosa y de la manera ordinaria.

- 20. Los éteres bis-clorohidráulicos de etilenglicol y/o dietilenglicol utilizados para la producción del antiestático se sintetizan de manera conocida por reacción de 1 mol del glicol con 2 moles o más de 2 moles de epiclorohidrina. Para ello son aptos en especial, sorprendentemente, los éteres bis-clorohidráulicos en
- 25. los que la epiclorohidrina ha sido adicionada en exceso al glicol, con especial preferencia al etilenglicol, en

- presencia de ácidos fuertes (como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido perclórico) como catalizadores. Esta adición se realiza por lo general a temperatura de reflujo, durante 3 a 6 horas. Al
5. final se excluye la epiclorohidrina sobrante. El índice de epóxido del éter bis-clorohidrínico obtenido no debe ser superior a 0,08. La expresión "éter bis-clorohidrínico" comprende aquí también los compuestos técnicos en los que están contenidos menos de 2 moles
10. de radicales clorohidrínicos por mol de éter.

- Las alcanolaminas empleadas presentan la fórmula (II). Se emplean con preferencia como compuestos de la fórmula (II) aquellos en los que $n = 3$, o sea las alcanolaminas terciarias, de las cuales se ha revelado
15. como particularmente apta la trietanolamina. Estos compuestos, lo mismo que los compuestos de partida para la producción de las sustancias (I), se emplean de calidad técnica.

- Se utiliza preferentemente como compuesto
20. (I) el éter bis-clorohidrínico de etilenglicol y como compuesto (II) la trietanolamina, porque el producto de condensación que así se obtiene proporciona en el uso como antiestático un efecto antiestático muy bueno y prácticamente no causa ningún empeoramiento de la
25. resistencia al frote en las materias de fibra sintética teñidas.

Los compuestos (I) y (II) se hacen reaccionar en la relación molar de 1 : 0,2 a 1 y especialmente de 1 : 0,25 a 0,45.

5. La reacción se lleva a cabo de la manera siguiente:

Se deposita el éter bis-clorohidrínico (I), se le diluye con agua y se añade, a temperatura normal hasta ligeramente elevada, el compuesto (II). Se agregan entonces por cada mol de compuesto (I) de 0,8 a 1,7 moles de hidróxido alcalino (cabe señalar aquí sobre todo el hidróxido sódico y el potásico), de preferencia en forma de una solución acuosa concentrada, y se condensa durante varias horas a temperatura elevada, la mayoría de las veces la temperatura de reflujo (entre 100 y 125° C). La cantidad de agua empleada para la dilución y la cantidad de agua aportada por la solución concentrada de hidróxido sódico importa a lo menos 13 moles, y en particular 25 a 70 moles, por cada mol de compuesto (I). Esta cantidad de agua es necesaria para evitar una policondensación. Al final se enfría y, si es necesario, se ajusta a pH de 7,3 a 9,0 aproximadamente con más lejía o también con ácido, por ejemplo con ácido acético. En ocasiones es preciso filtrar el producto final antes del empleo. Los antiestáticos así obtenidos presentan un contenido de sustancia seca de 15 a 55 % en peso aproximadamente.

Los antiestáticos producidos según este invento se usan para el apresto antiestático de materias de fibra sintética en solución acuosa. Por "materias de

- fibra sintética" deben entenderse aquí lo mismo todos los artículos formados, en particular los artículos de extensión superficial tejidos o de punto, hechos de materiales sintéticos puros, como poliacrilonitrilo,
5. poliésteres o poliamidas, pero también las fibras de acetato, o sea los di- a tri-acetatos de celulosa, que las mezclas de estos materiales con fibras de celulosa naturales o regeneradas, lana u otras fibras naturales, con tal que en los artículos mixtos la protección de fi-
10. bras sintéticas sea igual o superior. Estos materiales se tiñen normalmente con colorantes pigmentarios y de dispersión antes del apresto final y la confección.

- Para el apresto antiestático de las materias de fibra sintética se diluye con agua el antiestático producido tal como se ha descrito antes. La cantidad
15. de antiestático producido que se utiliza se determina en amplio grado según el material que se haya de aprestar y el método de aplicación que se haya elegido. Por lo general, el baño debe contener tanto antiestático que después del apresto el depósito seco de antiestático sea de
20. 0,1 a 2 % en peso respecto a la materia de fibra. El material se trata por los métodos conocidos, etc., se seca y se condensa a temperatura de 120 a 160° C, de ordinario por algunos minutos.

25. Se logran efectos antiestáticos óptimos y un comportamiento muy favorable de la resistencia

al frote si los antiestáticos producidos de la manera que se ha descrito antes se aplican combinados con compuestos de la fórmula (III)



5. donde

R es un radical de hidrocarbano ramificado o lineal, con 1 a 5 átomos de carbono, que puede estar también substituído por grupos OH; o, de preferencia, el radical

10. $-R^1-COO^-X^+$, en el que R^1 es un radical de hidrocarbano saturado o insaturado, con 2 a 4 átomos de C, que asimismo puede estar substituído por grupos OH, y

X^+ es un equivalente de un catión.

15. X^+ es aquí preferentemente un equivalente

de un catión alcalino, mientras que R significa en particular el radical $-CH=CH-COO^-X^+$. Como compuestos de la fórmula (III) se utilizan el acetato sódico, el propionato amónico, el butirato sódico y el capronato

20. sódico, pero de preferencia sales alcalinas de ácidos dicarboxílicos, saturados o insaturados, con un total de 4 a 6 átomos de C, como el adipato disódico, el tartrato dipotásico y en particular el maleinato di-

sódico. El compuesto (III) se añade a los baños de
25. apresto en cantidades de 4 a 30 % en peso respecto a la substancia seca del antiestático.

Como se comprende, también es posible incorporar de antemano el compuesto (III) al antiestático. En este caso se añaden las sales, o respectivamente las sustancias de partida de ellas, durante el enfriamiento y sólo luego se ajusta el índice final de pH.

El objeto de este invento ofrece la ventaja de que en el apresto de las materias de fibra sintética teñidas de ordinario con colorantes de dispersión y colorantes pigmentarios se obtiene un apresto antiestático muy bueno y al mismo tiempo un tacto grato, mientras que la resistencia al frote se conserva casi por completo. Procediendo según el estado de la técnica, con el apresto antiestático la resistencia al frote decae en varias notas. A ello se asocia en la práctica la desventaja de que durante el uso de los géneros textiles se produce un desprendimiento por restriegue del colorante y en consecuencia adquieren aspecto desagradable otros géneros textiles, como la ropa interior o las fundas de los muebles.

En los ejemplos que siguen, la resistencia al frote ha sido determinada según DIN 54021 (calificación según las notas 1 a 5) y el efecto antiestático ha sido determinado con el voltímetro "Rothschild-Statik". Las cifras de voltaje indican la carga estática producida por cinco frotos con una varilla de hierro. Por "período medio" debe entenderse aquí el tiempo en se-

gundos dentro del cual la tensión primaria generada desciende hasta la mitad.

Ejemplo 1

a) Síntesis del éter bis-clorohidrírico

5. Con refrigeración, se deslién primeramente, en chorro delgado, 65 g de ácido sulfúrico concentrado en 756 g de etilenglicol. A continuación se agita esta mezcla a la temperatura del ambiente en 5300 g de epíclorohidrina. Se trata luego todo ello en reflujo (unos 10. 120° C) durante unas 5 horas y seguidamente se enfría hasta 25 - 30° C. Se separan por destilación en vacío alrededor de 3500 g de epíclorohidrina, actuando hasta 60° C y con unos 10 mm de presión (Torr). Por último, se enfría hasta la temperatura del ambiente.

15. El éter bis-clorohidrírico producido presenta un índice de epóxido de 0,035.

b) Síntesis del antiestático

20. 1) Se depositan 233^g/del éter bis-clorohidrírico hecho según a) junto con 625 g de agua, se calienta hasta 35 - 40° C y se añaden 36 g de trietanolamina. Luego se dejan afluir en el curso de unos 20 minutos 75 g de lejía acuosa al 50 % de sosa cáustica. A continuación se mantiene todo ello a temperatura de reflujo durante 3 horas y por último se enfría (índice 25. de pH = 8,2).

2) Se calienta a temperatura de 75 a 80° C la mitad del antiestático producido según a), se añaden en porciones 6,5 g de anhídrido maleico y a continuación inmediata se agregan con agitación 10 g de lejía acuosa al 50 % de sosa cáustica. Al cabo de unos 20 minutos se enfría hasta 30° C y se filtra. El pH del producto final es de 8,0 aproximadamente.

c) Apresto antiestático

Se fulardea con los baños indicados a continuación (absorción de líquido, 50 %) un artículo de malla de poliéster teñido de la manera ordinaria con un colorante de dispersión de los corrientes en el comercio, se le seca a 100° C y se condensa durante 5 minutos a 140° C.

La composición de los baños es la siguiente:

- A) 55 g/litro de antiestático b1)
- B) 50 g/litro de antiestático b2)
- C) 32 g/litro del antiestático producido según el Ejemplo II A) de la patente norteamericana 3.108.011 (más o menos el mismo contenido de sustancia seca que en los baños A y B).

La prueba del efecto antiestático y de la resistencia al frote da los resultados siguientes:

Baño	Resistencia al frote	Carga estática	
		Voltios	Período medio
A } según el invento	4	0	0
B }	4 - 5	0	0
C } estado de la técnica	2	0	0
sin tratamiento	5	10	> 300

5. Como se desprende de la tabla, los aprestos conformes al invento, con los baños A y B, revelan una resistencia al frote considerablemente mejorada en comparación con el estado de la técnica (baño C).

Ejemplo 2

a) Síntesis del antiestático

15. 1) Procediendo como se ha indicado en b 1) del Ejemplo 1, se sintetiza un antiestático con empleo de la misma cantidad de éter bis-clorohidrílico, 900 g de agua, 108 g de trietanolamina y 100 g de lejía acuosa al 50 % de sosa cáustica (pH = 8,8).

20. 2) Procediendo como se ha descrito en b 2) del Ejemplo 1, se produce un antiestático con adición de 20 g de anhídrido maleico y una cantidad correspondientemente aumentada de lejía de sosa cáustica.

b) Apresto antiestático

25. Se empapa un taft de poliamida (80 g/m²), que ha sido teñido de la manera ordinaria con colorante

5. pigmentario anaranjado (Color Index 21 115), con baños que contienen 55 g/litro del antiestático a 1) (baño A) o respectivamente 50 g/litro del antiestático a 2) (baño B), se exprime hasta el 50 % de retención de líquido, se seca y se condensa a 130° C durante 3 minutos. Los resultados de las pruebas (efecto antiestático y resistencia al frote) figuran en la tabla que sigue:

Baño	Resistencia al frote	Carga estática	
		Voltios	Período medio
10. A	4 - 5	2	< 1
B	5	0	0
sin tratamiento	5	14	130

Ejemplo 3

15.

a) Síntesis del éter bis-clorohidráulico

Se prepara de la manera indicada en 1 a) del Ejemplo 1 un éter bis-clorohidráulico a base de 10 moles de dietilenglicol y 50 moles de epiclorohidrina.

20.

b) Síntesis del antiestático

Se vierten en 60 moles de agua 270 g (alrededor de 1 mol) del éter bis-clorohidráulico obtenido según a) y se calienta hasta unos 45° C. Se añaden luego 0,4 moles de triisopropanolamina y durante unos 30 mi-

25.

nutos se dejan afluir 120 g de lejía al 50 % de sosa cáustica. Se mantiene luego la mezcla 4 horas en reflujo y a continuación se la enfría y filtra.

c) Apresto antiestático

5. Se impregna un tejido mixto de poliéster y algodón 67 : 33 (150 g/m², teñido en dispersión con colorante Dispersblue 54 del Color Index) con un baño acuoso que contiene por litro 100 g del antiestático obtenido según b) y 6 g de tartrato disódico, se le
10. exprime (retención de líquido, 75 %), se le seca y se condensa a 130° C durante 5 minutos. El tejido muestra un apresto antiestático permanente, tacto suave y, en particular, una resistencia al frote que prácticamente no está disminuída respecto a la del tejido no tratado.

15.

Ejemplo 4

a) Síntesis del antiestático

- De la manera que se ha descrito en b 1) del Ejemplo 1 se prepara un antiestático empleando, sin embargo 0,5 moles de monoetanolamina (A) o respectivamente 0,5 moles de dietanolamina (B) en lugar de la trietanolamina; las demás condiciones son las mismas.
- 20.

- En vez de la mono- o la di-etanolamina se puede recurrir de la misma manera al 3-aminopropanol-(1) o respectivamente a la diisopropanolamina, para la
25. producción del antiestático.

b) Apresto antiestático

Se fulardea un tejido de poliacrilonitrilo, teñido con un colorante de dispersión corriente, con un baño acuoso que contiene 25 g/litro del antiestático (A) preparado según a) y suplementariamente 1 g/litro de glicolato potásico (absorción de líquido, 65 %) y en una misma pasada se le seca y se le calienta a 140°C. El tejido así tratado presenta buen efecto antiestático.

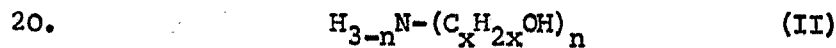
De la misma manera puede prepararse un baño utilizando el antiestático (B); después del apresto resultan efectos igualmente buenos.

-:-.-:-

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15. 1. Procedimiento para la preparación de un antiestático para el apresto de materias de fibra sintética, caracterizado por hacerse reaccionar éter bis-clorhidrónico de etilenglicol y/o dietilenglicol (I) con compuestos de la fórmula (II)



donde

x es igual a 2 ó 3 y

n es igual a 1, 2 ó 3,

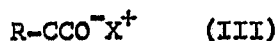


en presencia de hidróxido alcalino y agua, para formar productos de condensación solubles en agua.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los compuestos (I) y (II) se hacen reaccionar en la relación molar de 1 : 0,2 a 1 en presencia de 0,8 a 1,7 moles de hidróxido alcalino y 13 moles a lo menos, y en particular 25 a 75 moles, de agua.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en una forma de realización preferente por hacerse reaccionar éter bis-clorhídrico de etilenglicol y trietanolamina.

15. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la composición soluble en agua se complementa opcionalmente con compuestos de la fórmula (III)



donde

20. R es un radical de hidrocarbano ramificado o lineal, con 1 a 5 átomos de carbono, que puede estar también substituido por grupos OH; o el radical $-R^1-COO^-X^+$, en el que R^1 es un radical de hidrocarbano saturado o insaturado, con 2 a 4 átomos de C, que
25. asimismo puede estar substituido por grupos OH,

Y

kg

473782

X^+ es un equivalente de un catión.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en la disolución acuosa de los antiestáticos se añaden opcionalmente sales alcalinas de ácidos dicarboxílicos, saturados o insaturados, con un total de 4 a 6 átomos de C.

6. Procedimiento para la preparación de un antiestático para el apresto de materias de fibra sintética.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 Septiembre de 1978

p.a. JAIME ISERN

p. p.


Firmado: JESUS PICAZO