



258381

258381

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS RESINOSOS PARTICULARMENTE ADECUADOS EN LA FABRICACION DE FIBRAS TEXTILES A BASE DE POLIMEROS SIMETICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA., domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a productos de condensación resinosos.

Anteriormente se había propuesto preparar productos de condensación resinosos a base de epíclorhidrina y ciertos otros compuestos orgánicos dotados de grupos funcionales, tales como los difenoles. Se ha descubierto ahora que puede obtenerse un producto de condensación resinosa a base de epíclorhidrina y una amina dotada de más de 3 átomos de carbono. Este nuevo producto de condensación resinoso es sumamente interesante por el hecho de que cuando se le mezcla con un polímero for-



258381

mador de fibra, tal como por ejemplo el poliacrilonitrilo o una poliolefina cristalina tal como, por ejemplo, el polietileno o el polipropileno, mejora las características de tingibilidad de estos polímeros.

5. Esto tiene vapor especial por el hecho de que aunque los artículos moldeados, en particular las fibras textiles, producidos a base de polímeros formadores de fibra tales como polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y polímeros y copolímeros cristalinos de olefinas preparados por procedimientos de baja presión presentan algunas características muy deseables, han mostrado hasta ahora, sin embargo, ciertos inconvenientes respecto a su tingibilidad.
- 10.

15. Un producto de condensación resinoso de acuerdo con este invento es, por consiguiente, uno que se obtiene a base de epiclorhidrina y una amina dotada de más de 3 átomos de carbono. Particularmente útiles son los productos de condensación resinosos que tienen solubilidad en agua inferior al 0,01% en peso.

20. Las aminas que pueden emplearse en la preparación de los productos de condensación resinosos son, de preferencia, o bien aminas primarias dotadas de 3 a 30 átomos de carbono, o bien aminas secundarias dotadas de 4 a 60 átomos de carbono, y pueden ser alifáticas o aromáticas. Un ejemplo de una amina aromática es verbigracia la anilina. Pueden emplearse monoaminas o poliaminas. Monoaminas alifáticas muy convenientes son la n-dodecilamina, la n-octadecilamina, la dioctilamina, la dioctadecilamina o la hexadecilamina, mientras que las poliaminas que pueden emplearse incluyen la etilendiamina, la hexametilendiamina, la tetraetilenpentamina, la 1,2-propilendiamina o
25. la dipropilentriamina.
- 30.

También se incluye en el invento un procedimiento pa-



23781

5. ra la preparación de estos productos de condensación resinosos en el cual la epíclorhidrina y una amina o una sal de la misma se condensan, de preferencia en presencia de un agente condensante tal como, por ejemplo, un hidróxido o carbonato de un metal alcalino o en presencia de un producto de condensación de óxido de etileno con un alcohol dotado de 10 a 14 átomos de carbono. La preparación de la resina puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte tal como, por ejemplo, el alcohol etílico. Lo más conveniente es elegir las condiciones de condensación y los componentes, así como las proporciones de estos componentes, de manera que el producto tenga una solubilidad en agua inferior al 0,01% en peso.
- 10.

15. Como sales de las aminas pueden emplearse por ejemplo clorhidratos o acetatos. Cuando los productos de condensación resinosos a que se refiere este invento se agregan a poliolefinas cristalinas tales como, por ejemplo, el polipropileno cristalino, se ha descubierto que las composiciones resultantes pueden moldearse y extruirse para formar artículos moldeados. En particular, puede obtenerse una fibra textil mediante hilado por fusión. De preferencia el producto de condensación resinoso se agrega a la composición en la proporción de 1 a 25% en peso. El producto de condensación puede mezclarse con una poliolefina por agitación de los componentes a temperatura ambiente en una mezcladora Werner o un molino de bolas o un aparato semejante; después de la mezcla, la composición puede granularse por fusión en un dispositivo de tornillo sin fin, subdividirse y por último puede obtenerse un artículo moldeado oblongo por extrusión mediante un dispositivo de extrusión en fundido de manera que pueda prepararse una fibra por hilado en fusión.
- 20.
- 25.
- 30.



3381

- El hilado en fusión de las composiciones de este invento se facilite mediante la adición a la composición de una cantidad pequeña, de preferencia de 0,1 a 5% en peso, de un agente dispersante de los sólidos, para contribuir a la dispersión homogénea del producto de condensación resinoso en la masa del polímero. Agentes dispersantes muy adecuados son,
5. por ejemplo, el alcohol cetílico y el estearílico, el ácido esteárico, el ácido tereftálico, la benzoina, la furoina, el estearato de vinilo, los ésteres mono-, di- y tri-esteáricos
10. de glicerol, el estearato de monoetanolamina, la estearamida, la N-dietanol lauramida, las aminas alifáticas de C_6 a C_{30} , los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes, aminas y fenoles, la poliestearamida, el ácido poliacrílico, los copolímeros de poliestireno y estireno y los polímeros
15. de terpeno. También puede agregarse otros aditivos empleados en general en la composición para el hilado en fusión de fibras, tales como por ejemplo los opacificadores y los estabilizadores. El hilado en fusión puede formar monofilamentos o plurifilamentos que pueden utilizarse para preparar fibras continuas o estables o para preparar hilos engrosados o hilos de hebra.
- 20.

- Las fibras se estiran de preferencia después de la formación, para obtener una fibra dotada de una relación de longitud de fibra estirada a longitud de fibra no estirada de 2:1 a 10:1. Este estiramiento puede efectuarse a temperatura dentro de la gama de 80 a 150°C y en un aparato calentado con aire caliente, vapor o medio calefactor semejante. Las fibras se tratan también de preferencia, antes o después del estirado, con agentes que hacen insoluble en agua el producto resinoso. Un agente de esta clase es un compuesto que
- 25.
- 30.



5. pueden condensarse con el residuo de amina o de epiclorhidrina en el producto de condensación para formar un compuesto de peso molecular superior. El que un compuesto particular que se sabe reaccionar con epiclorhidrina o con una amina pueda o no emplearse como agente para volver insoluble en agua los productos de condensación de este invento, puede determinarse fácilmente por medio de un ensayo sencillo, en el cual la fibra se trata con el agente y después del tratamiento se mide el efecto lixivador del agua sobre la fibra. Este resultado puede compararse con el obtenido lixiviando con agua una fibra no tratada. Agentes acuoinsolubilizantes de esta clase son, por ejemplo, el formaldehído, un compuesto de isocianato o diepoxi o un agente de entrecruzamiento, tal como por ejemplo el divinilbenceno.

10. Las fibras obtenidas a base de composiciones de este invento pueden teñirse con colorantes ácidos o los colorantes conocidos como colorantes al acetato, esto es, los adecuados para materiales de acetato. Las fibras presentan buena afinidad para los colorantes básicos, los colorantes metelizados, los colorantes plastosolubles y los colorantes a la tina.

15. Se ha descubierto además que la tingibilidad de los artículos moldeados puede mejorarse respecto a ciertos colorantes, modificando el producto de condensación resinoso empleado en la composición de que se forma la fibra. Así, por ejemplo, cuando se emplea una monoamina alifática para preparar el producto de condensación, el producto resultante puede hacerse reaccionar con una poliamina tal como, por ejemplo, la etilendiamina, la hexametilendiamina, la tetr-etilenpentamina, la 1,2-propilendiamina o la dipropilentriamina. Por otra parte,

238381



- cuando se emplea una poliamina, el producto resultante puede alquilarse o arilarse, de preferencia con un halogenuro de alquilo o arilo. Se ha comprobado también que pueden obtenerse fibras particularmente receptivas a los colorantes ácidos para la lana cuando se utiliza un producto de condensación resinoso que se obtiene modificando con una imina alifática, tal como por ejemplo la etilenimina, el producto de condensación de una monoamina alifática con epíclorhidrina.
- 5.
- La razón preferida de epíclorhidrina a amina depende en cierto grado de la amina particular y de sí el producto se somete o no a ulterior tratamiento; cuando el producto de condensación es uno obtenido a base de una amina primaria o secundaria, una razón molar muy conveniente de epíclorhidrina a amina es la que se halla dentro de la gama de 1:1 a 5:1.
- 10.
- Cuando dicho producto se modifica por tratamiento con una poliamina, una razón molar preferida de poliamina a monoamina es la que se halla dentro de la gama de 0,1:1 a 10:1. Sin embargo, si tal producto se modifica con una imina alifática, la razón molar de imina a amina se halla de preferencia dentro de la gama de 0,1-10:1. Un producto de condensación particularmente valioso es el que se obtiene condensando una poliamina con epíclorhidrina en razón molar de amina a epíclorhidrina de 1,2-1,5:1 y modificando el producto obtenido con un halogenuro de alquilo o arilo, de manera que se obtenga una razón molar de grupo alquilo o arilo a epíclorhidrina dentro de la gama de 0,1-2:1. Cuando la razón de poliamina a epíclorhidrina se halla por debajo de 1,2:1, existe tendencia a que se presente un entrecruzamiento indeseable en el producto de condensación que puede volverlo infusible y, por consiguiente, no fácil de dispersar en una poliolefina cristalina. Un pro-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

258381



5. ducto de condensación resinoso muy útil es el que se obtiene haciendo reaccionar 1 mol de epíclorhidrina con 1,3 moles de hexametilendiamina y luego 0,4 moles de cloruro de octadecilo. Este producto resinoso puede agregarse en un 5% en peso al polipropileno cristalino para obtener una composición de propiedades de tingibilidad mejoradas.

10. Las fibras que se han producido en conformidad con este invento han demostrado que son tingibles dando colores sólidos, pero que retienen las propiedades de resistencia mecánica y química características de las fibras formadas a base de poliolefinas cristalinas.

15. Con otros polímeros formadores de fibra, tales como por ejemplo los polímeros de olefinas y polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, los procedimientos empleados pueden diferir ligeramente. Así, con poliacrilonitrilo, el producto de condensación resinoso puede incorporarse mezclándolo con el polímero de acrilonitrilo y dispersando luego la mezcla a temperatura ordinaria en un disolvente conveniente para hilado (dimetilformamida, gamma-butirolactona, carbonato de etileno y otros disolventes de los polímeros acrilonitrílicos); o bien
20. los componentes pueden disolverse por separado en el disolvente para hilado en el cual se dispersa luego el poliacrilonitrilo. En ambos casos la dispersión se transforma luego en una solución para hilado por medio de un tratamiento térmico
25. adecuado.

Lo mismo que en el caso de las poliolefinas cristalinas, puede emplearse un agente dispersante de los sólidos y las fibras obtenidas pueden estirarse y tratarse con un agente para volver acuoin soluble el producto de condensación.

30. Este invento se ilustra a continuación mediante los



Ejemplos que siguen:

258381

E J E M P L O 1.

5. En un matraz de 3 cuellos y de 6 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 1,345 gramos de octadecilamina, 925 gramos de epiclornidrina y 1000 gramos de alcohol etílico al 95%.

10. Se calienta la masa a unos 85°C, mientras se agita durante unas 8 horas. Luego se agregan 954 g de hexametilendiamina.

15. Se prosigue el calentamiento durante 4 horas. Después de enfriar a 60°C, se añaden 400 g de pellas de hidróxido sódico. Se agita la mezcla durante 2 horas a 60°C y el cloruro sódico así formado se filtra mientras la mezcla está todavía caliente.

Se separa por destilación el alcohol etílico, a presión reducida, y se obtiene así un residuo sólido que se muele y se tamiza.

Solubilidad del producto de condensación

20. El producto de condensación presenta las siguientes características de solubilidad a 25°C.

<u>Disolvente</u>	<u>producto disuelto g/100 cc de disolvente</u>	<u>producto disuelto g/100 g de disolvente</u>
<u>Hidrocarburos</u>		
benceno	1,100%	1,250%
éter de petróleo	4,500%	6,700%
heptano	8,700%	12,65%
aceite de vaselina	0,001%	-
petróleo	0,080%	0,100%
tetrahidronaftaleno	4,700%	4,850%



258381

Alcoholes

alcohol metílico	0,110%	0,140%
alcohol etílico	1,300%	1,640%
ciclohexanol	1,500%	1,570%

Cetonas

acetofenona	0,530%	0,515%
acetona	0,500%	0,630%
ciclonhexanona	0,300%	0,320%
metiletilcetona	0,016%	0,020%

Eteres

dioxano	0,110%	0,100%
---------	--------	--------

Esteres

acetato de etilo	1,900%	2,120%
------------------	--------	--------

Derivados de halógeno

cloroformo	4,100%	2,750%
tetracloroetileno	9,500%	5,820%
tetracloruro de carbono	5,070%	3,200%
tricloroetileno	3,500%	2,420%

Nitrilos

acrilonitrilo	0,060%	0,070%
---------------	--------	--------

Acidos

ácido acético	4,500%	4,280%
ácido tioglicólico	3,200%	-

Sulfuros

bisulfuro de carbono	0,001%	0,001%
----------------------	--------	--------

Amidas

dimetilformamida	0,100%	0,110%
------------------	--------	--------

Bases de nitrógeno

piridina	5,180%	5,270%
----------	--------	--------

Nitroderivados

nitrobenceno	0,005%	0,004%
--------------	--------	--------



381

Lactonas

gamma-butirolactona 0,005% -

Alcoholes amínicos

monoetanolamina 0,005% 0,004%

Compuestos inorgánicos

agua 0,020% 0,020%

ácido clorhídrico 0,001% 0,001%

ácido sulfúrico 0,130% 0,072%

amoníaco al 30% 0,200% 0,225%

hidróxido sódico al 20% 0,001% 0,001%

5. Se ha descubierto que las substancias siguientes son disolventes al punto de ebullición: benceno, éter de petróleo, heptano, alcohol metílico, alcohol etílico, ciclohexanol, ciclhexanona, metiletilcetona, dioxano, acetato de etilo, cloroformo, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, acrilonitrilo, ácido acético, piridina y bisulfuro de carbono.

Determinación del punto de fusión

10. El punto de fusión se determinó bajo un microscópio provisto de placa calentadora.

Los valores que constan en la tabla siguiente son el promedio de 3 determinaciones:

<u>muestra</u>	<u>punto de fusión</u>
1	52°C
2	52°C
3	51°C
4	52°C
5	52°C
6	52°C

Determinación de la viscosidad específica



33381

25

El valor de la viscosidad específica (η espec) se determinó en una solución bencénica al 5% del producto de condensación a la temperatura de 25°C. Los viscosímetros utilizados eran del tipo 100 Fenske.

5. Se hallaron los siguientes valores:

<u>muestras</u>	<u>η espec</u>
1	0,338
2	0,338
3	0,333
4	0,297
5	0,298
6	0,305

Determinación del peso molecular por crioscopia

El peso molecular se determinó también por crioscopia con un dispositivo para emplear un termómetro Beckmann. Únicamente el peso molecular de la muestra 1 pudo determinarse de esta manera (peso molecular de 4000 aproximadamente). mientras que el de las otras muestras no pudo determinarse, probablemente a causa de que su peso molecular excede a los límites de sensibilidad del aparato empleado. En realidad no se observó ninguna disminución del punto de congelación detectable en el termómetro Beckmann.

10.

EJEMPLO 2.

En un matraz de 3 cuellos y 200 cc de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 18,5 g (0,1 moles) de n-dodecilamina, 18,5 g (0,2 moles) de epiclorhidrina y 30 cc de alcohol etílico. Se trató la masa al reflujo (a unos 80°C) mientras se la agitaba, durante 6 horas.

20.

Se agregaron luego 7,4 g (0,1 moles) de 1,2-propilen-



25 MAY 1961

33381

5. diamina y se prosiguió el calentamiento durante 3 horas; a fin de aislar el producto de condensación resinoso, se evaporó el disolvente por destilación a presión reducida. Para preparar las fibras, la solución etanólica del producto de condensación obtenido (44,4 g de materia seca) se mezcló con 399,6 g (90%) de polipropileno, preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, un residuo después de extracción heptánica de 94% y un contenido de cenizas de 0,055%). Se calentó la mezcla en una estufa para eliminar el alcohol etílico. Luego se hiló la mezcla en un dispositivo de hilado en fusión para laboratorio en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|----------------------------|------------------------|
| 15. | hilera | 1/0,8 x 16 mm |
| | temperatura de extrusión | 190°C |
| | presión | 4,8 kg/cm ² |
| | velocidad de arrollamiento | 380 m/minuto. |

20. En las fibras obtenidas, estiradas en un dispositivo de laboratorio con una razón de estiraje (o sea razón de longitud de fibra no estirada a fibra estirada) de 1:4,5 a 130°C, se produjeron tonalidades de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:

- | | |
|-----|------------------------------------|
| 25. | amarillo sólido 2 G (ácido) |
| | rojo para lena B (ácido) |
| | azul de alizerina ACF (ácido) |
| | negro ácido IVS (ácido) |
| | rojo de lanasy1 2GL (metalizado) |
| | amarillo de setacyl 3G (acetato) |
| | escarlata cibacet BR (acetato) |
| 30. | azul de scetoquinona RHO (ácetato) |

13 - 252381

25 M



Las tonalidades obtenidas son más sólidas si, antes de teñir, se someten las fibras a tratamientos con formaldehído, o sea hirviéndoles con una solución acuosa al 5% de formaldehído durante 10 minutos, y a continuación se seca.

5. Se preparó otra mezcla con el mismo polipropileno, pero en la proporción de 93% y con 7% del producto de condensación antes descrito.

La mezcla así obtenida se hiló en un dispositivo de laboratorio para hilado en fusión en las condiciones siguientes:

10.

hilera	1/0,8 x 16 mm
temperatura de extrusión	190°C
presión	7,8 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	380 m/minuto.

15. En las fibras obtenidas se obtuvieron, después del estiraje, tonalidades de buena intensidad y fijeza con los colorantes mencionados antes.

E J E M P L O 3.

20. En un metraz de 3 cuellos y 200 cc de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 18,5 g (0,1 moles) de n-dodecilemina, 18,5 g (0,2 moles) de epíclorhidrina y 30 cc de alcohol etílico.

25. Se refluó la masa (a unos 80°C) mientras se la agitaba, durante 6 horas.

Se agregaron luego 10,3 g (0,1 moles) de dietilentriamina y se prosiguió el calentamiento durante 3 horas.

30. Después de enfriar, la solución etanólica del producto obtenido (47,3 g de producto seco) se mezcló con 628,4 g de polipropileno (93%) preparado con ayuda de catalizadores



258381

25/4/6

estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca [2] de 1,4, un residuo, después de extracción heptánica, de 94% y un contenido de cenizas de 0,055%.

5. Se calentó la mezcla en una estufa para eliminar el alcohol etílico. Por último se hiló la mezcla en un dispositivo de laboratorio para hilado en fusión, en las condiciones siguientes:

- hilera 1/0,8 x 16 mm
- temperatura de extrusión 200°C
- 10. presión 6,4 kg/cm²
- velocidad de enrollamiento 380 m/minuto.

15. En las fibras obtenidas se obtuvieron, después de estirarlas en un dispositivo de laboratorio con una relación de 1:5 a 130°C, tonalidades de buena intensidad y fijeza con los colorantes del Ejemplo precedente.

Las tonalidades resultan todavía más sólidas si las fibras, antes de teñirlas, se someten a tratamiento con una solución al 5% de diisocianato de hexametileno a temperatura ambiente, seguido de secado.

20. E J E M P L O 4.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 185 g (1 mol) de n-dodecilamina 185 g (2 moles) de epiclorhidrina y 300 cc de alcohol etílico.

25. Se reflujo la masa a unos 80°C, con agitación, durante 6 horas. Se agregaron 189 g (1 mol) de tetraetilenpentamina y se prosiguió el calentamiento durante 3 horas. Después de enfriar, la solución etanólica del producto obtenido (559 g de producto seco) se mezcló con 7.427 g de polipropileno (93%)

30. preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y do-

258381



tado de una viscosidad intrínseca [27] de 1,00, un residuo, después de la extracción hepténica, de 92,8% y un contenido de cenizas de 0,095%. Se secó la mezcla en una estufa para eliminar el alcohol etílico y luego se la hiló en un dispositivo de hilado en fusión en las condiciones siguientes:

- 5. temperatura del tornillo extrusor 240°C
- temperatura del cabezal 210°C
- temperatura de la hilera 200°C
- tipo de hilera 60/0,8 x 16
- 10. presión 20 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 250 m/minuto.

Los hilos obtenidos se estiraron a 160°C con una relación de estiraje de 1:5,3. Las características serimétricas de las fibras obtenidas fueron:

- 15. tenacidad 3,47 g/den
- elongación 28,4%

En las fibras obtenidas se produjeron tonalidades de buena intensidad y fijeza con los colorantes del Ejemplo 2.

- 20. Las tonalidades resultan más sólidas si, antes de teñir las fibras, se las somete a tratamiento con etilenglicol-éter diglicidílico por inmersión en una solución acuosa al 10% durante 10 minutos a temperatura ambiente, seguido de secado.

E J E M P L O 5.

- 25. En un matraz de 3 cuellos y 200 cc de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 26,9 g (0,1 moles) de n-octadecilamina, 18,5 g (0,2 moles) de epíclorhidrina y 40 cc de etanol.

- 30. Se trató la masa al reflujo a unos 80°C, con agita-



258381

ción, durante 8 horas. Se agregaron luego 18,9 g (0,1 moles) de tetraetilenpentamina y se prosiguió el calentamiento durante 3 horas.

5. El disolvente se evaporó por destilación en vacío; el producto (64,3 g) se redujo a polvo y mezcló con 854,3 g de polipropileno (93%) preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4, un residuo, después de extracción heptánica, de 94% y un contenido de cenizas de 0,055%.

10. Se hiló la mezcla en un dispositivo de laboratorio para hilado en fusión en las condiciones siguientes:

hilera 1/0,8 x 16 mm

temperatura de extrusión 200°C

presión 6,4 kg/cm²

15. velocidad de arrollamiento 380 m/minuto.

20. En las fibras obtenidas, estiradas con una relación de 1:6 en un dispositivo de laboratorio a 120°C, se produjeron en general tonalidades de buena intensidad y fijeza con colorantes ácidos y al acetato, y más particularmente con los colorantes del Ejemplo 2.

E J E M P L O 6.

25. En una autoclave de 3 cuellos y 200 cc de capacidad, provista de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 18,5 g (0,1 moles) de n-dodecilamina, 18,5 g (0,2 moles) de epiclorhidrina y 30 cc de alcohol etílico.

Se trató la masa al reflujo a unos 75°C, con agitación, durante 6 horas.

30. Se agregaron luego 11,6 g (0,1 moles) de hexametilendiamina y se prosiguió el calentamiento durante 3 horas.



25.331

5. La solución etanólica del producto obtenido (48,6 g de producto seco) se mezcló con 645,7 g de polipropileno (93%) preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4, residuo, después de extracción heptánica, de 94% y contenido de cenizas de 0,055%. Por último se secó en una estufa para remover el alcohol etílico. La mezcla se hiló en un dispositivo de laboratorio para hilado en fusión en las siguientes condiciones:

- hilera 1/0,8 x 16 mm
- 10. temperatura de extrusión 190°C
- presión 6,4 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 380 m/minuto.

15. En las fibras así obtenidas, estiradas con una relación de 1:7,5 a 130°C en un dispositivo de laboratorio, se produjeron tonalidades de buena intensidad y fijeza con colorantes ácidos y colorantes al acetato, y más particularmente con los del Ejemplo 2.

E J E M P L O 7.

20. Una solución etanólica del producto de condensación obtenido procediendo según el Ejemplo precedente y que contenía 48,6 g de producto seco, se mezcló con 647,7 g de polietileno (93%) dotado de un peso molecular de 50,000 aproximadamente preparado a baja presión; el disolvente se eliminó luego secando en una estufa. Esta mezcla se hiló en un dispositivo de laboratorio para hilado en fusión en las siguientes condiciones:

- hilera 1/0,8 x 16 mm
- 25. temperatura de extrusión 210°C
- presión 6,4 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 380 m/minuto.

30. En las fibras obtenidas, estiradas a 95°C con una re-

25



053334

lación de 1:3 en un dispositivo de laboratorio, se produjeron tonalidades dotadas de buena intensidad y fijeza con colorantes ácidos y colorantes al acetato.

E J E M P L O 8.

5. En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron los compuestos siguientes:

- | | |
|----------------------------|---------|
| octadecilamina | 1,345 g |
| epiclorhidrina | 925 g |
| 10. alcohol etílico al 95% | 1,300 g |

Se calentó la masa a unos 80°C, con agitación, durante 4 horas. Se agregaron luego 580 g de hexametildiamina. Se prosiguió el calentamiento durante 2 horas. Luego se separó por destilación bajo presión ordinaria una porción alcohólica (500 g). El alcohol restante se eliminó secando en un secador de vacío a 60°C bajo una presión residual de 5-10 mm.

15. Se obtuvo un producto sólido, que se molió y tamizó. En el análisis, el producto mostró un contenido de nitrógeno de 6,93%. Se preparó una mezcla compuesta de 7% de dicho condensado y 93% de polipropileno (dotado de viscosidad intrínseca [2.7] de 1,1, residuo después de extracción heptánica de 94,01% y contenido de cenizas de 0,12%).

20. Se granuló la mezcla a 150°C en un extrusor helicoidal. Luego se le hiló en un dispositivo para hilado en fusión en las condiciones siguientes:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 25. temperatura del tornillo extrusor | 200°C |
| temperatura del cabezal | 180°C |
| temperatura de la hilera | 170°C |
| tipo de la hilera | 60/0,8 x 16 |
| 30. presión | 22 kg/cm ² |



153381

velocidad de arrollamiento 250 m/minuto.

Las fibras obtenidas se estiraron a 150°C en presencia de vapor, con una razón de estiraje de 1:6,3.

Las características serimétricas de las fibras obtenidas fueron las siguientes:

tenacidad	4,98 g/den
elongación	24%

En las fibras se produjeron tonalidades de buena intensidad y fijeza con colorantes ácidos o colorantes al acetato, y más particularmente con los mencionados en el Ejemplo 2.

E J E M P L O 9.

En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se colocan las sustancias siguientes:

octadecilamina	1,345 g
epiclorhidrina	925 g
alcohol etílico al 95%	1,000 g

Se calienta la masa a unos 85°C, con agitación, durante 3 horas. Se separa por destilación a presión ordinaria una porción de alcohol (300 g). El alcohol restante se elimina secando en un secador de vacío a 60°C bajo una presión residual de 5-10 mm.

Se obtiene un producto sólido, que se muele y tamiza. El análisis demuestra un contenido de nitrógeno de 7,01%.

Se prepara una mezcla compuesta de 7% de dicho condensado y 93% de polipropileno (dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,15, un residuo después de extracción heptánica de 94,01% y un contenido de cenizas de 0,12%). Esta mezcla se granula a 150°C en una extrusora helicoidal.

A continuación se la hila en un dispositivo de hila-

258381



do en fusión en las condiciones siguientes:

- | | | |
|----|-----------------------------------|-----------------------|
| | temperatura del tornillo extrusor | 200°C |
| | temperatura del cabezal | 200°C |
| | temperatura de la hilera | 190°C |
| 5. | tipo de la hilera | 60/0,8 x 16 |
| | presión | 24 kg/cm ² |
| | velocidad de enrollamiento | 250 m/minuto. |

Las fibras obtenidas se estiran a 150°C en presencia de vapor, con una razón de estiraje de 1:5,3.

10. Las características serimétricas de las fibras obtenidas son las siguientes:

- | | |
|------------|------------|
| tenacidad | 5,01 g/den |
| elongación | 23% |

15. En estas fibras se producen tonalidad de buena intensidad y fiজেز con los colorantes del Ejemplo 2.

E J E M P L O 10.

En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se colocan las substancias siguientes:

- | | | |
|-----|------------------------|---------|
| 20. | octadecilamina | 1,345 g |
| | epiclorhidrina | 925 g |
| | alcohol etílico al 95% | 1,300 g |

Se calienta la mezcla a unos 80°C, con agitación, durante 4 horas.

25. Se agregan luego 290 g de hexametildiamina y 365 g de trietilentetramina. Se prosigue el calentamiento durante 2 horas. Se separa por destilación a presión ordinaria una porción de alcohol (500 g).

30. Se elimine el alcohol restante secando en un secador de vacío a 60°C con una presión residual de 5-10 mm.



253381

5. Se obtiene un producto sólido, que se muele y se tamiza. Se prepara una mezcla de 5% de dicho condensado y 95% de polipropileno (dotado de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,15, residuo después de extracción heptánica de 94,01% y contenido de cenizas de 0,12%).

Esta mezcla se granula a 150°C en una extrusora helicoidal. Luego se la hila en un dispositivo de hilado en fusión en las condiciones siguientes:

	temperatura del tornillo extrusor	200°C
10.	temperatura del cabezal	200°C
	temperatura de la hilera	190°C
	tipo de la hilera	60/0,8 x 16
	presión	20 kg/cm ²
	velocidad de arrollamiento	250 m/minuto.

15. Las fibras obtenidas se estiran a 150°C en presencia de vapor, con una razón de estiraje de 1:5,3.

Las características serimétricas de las fibras obtenidas son las siguientes:

	tenacidad	4,79 g/den
20.	elongación	22%

25. Estas fibras expuestas a los rayos ultravioleta de una lámpara de vapor de mercurio de 100 vatios colocada 10 cm por encima de ellas, experimentan una reducción de 25% en su tenacidad inicial después de 40 horas de exposición; fibras similares, preparadas a base del mismo polímero pero sin ninguna edición del condensado, experimentan una reducción de 25% de su tenacidad inicial después de exposición a la lámpara de vapor de mercurio durante 10 horas, en las mismas condiciones.

30. En estas fibras pueden producirse tonos de buena inten-



258381

sidad y fijeza con colorantes ácidos y colorantes al acetato, y más particularmente con los colorantes del Ejemplo 2.

EJEMPLO 11.

5. Se prepara a temperatura ambiente, en una mezcladora Werner, una mezcla de 4,75 kg de polipropileno, preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,07 según se determina en tetrahidronaftaleno a 135°C, residuo después de extracción heptánica de 86% y contenido de cenizas de 0,02%, con 0,250 kg del producto de condensación de 1 mol de epiclorhidrina y 1 mol de anilina.

10.

Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilado en fusión en las condiciones siguientes:

temperature de la hilera	170°C
temperatura del cabezal	180°C
15. temperatura del tornillo extrusor	220°C
tipo de la hilera	60/0,8 x 0,8
presión	16 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	280 m/minuto.

20. Se estiran las fibras a 120°C con una razón de estiraje de 1:4,5.

Las características de las fibras son las siguientes:

tenacidad	3,94 g/den
elongación	23,3%
absorción de agua a 50% de humedad relativa:	1,06%
25. " " " " 80% " " " "	2,17%
" " " " 100% " " " "	17,9%

En las fibras obtenidas se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes del Ejemplo 2 y también con los colorantes siguientes:

30. amarillo setacyl 3G (para acetato)



258381

escarlata cibacet BR (para acetato)
azul de acetoquinona RHO (" ")
amarillo claro sólido 2H (ácido)
rojo para lana B (")
5. azul de elizerina ACF (")
fucsina básica (básico)
azul astrazón G (")
verde de malaquita en cristales (Básico).

E J E M P L O 12.

10. Se prepara a temperatura ambiente y en un molino de bolas una mezcla de 90 g de polipropileno (preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4, residuo después de extracción heptánica de 94% y contenido de cenizas de 0,055%), 9 g de un producto de condensación a base de 1 mol de epiclorhidrina y 1 mol de anilina, y 1 g del producto de condensación de óxido de etileno con alcoholes C₁₀ - C₁₄.

15. Esta mezcla se hilatura en un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

20. tipo de la hilera 1/0,8 x 16 mm
temperatura de extrusión 210°C
presión 7,6 kg/cm²
velocidad de enrollamiento 320 m/minuto.

25. En las fibras obtenidas, estiradas en un dispositivo de laboratorio con razón de 1:5 a 130°C, se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes de los Ejemplos 2 a 11.

E J E M P L O 13.

30. Se prepara a temperatura ambiente y en un molino de bolas una mezcla de 90 g de polietileno de baja presión (dotado de un peso molecular de 50,000 aproximadamente), 9 g del



251537

producto de condensación de 1 mol de epíclorhidrina con 1 mol de anilina, y 1 g del producto de condensación de óxido de etileno con alcoholes C₁₀-C₁₄.

Esta mezcla se hila en un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

5.

tipo de la hilera	1/0,8 x 16
temperatura de extrusión	190°C
presión	6,7 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	290 m/minuto.

10.

En las fibras obtenidas, estiradas en un dispositivo de laboratorio con razón de 1:3 a 95°C, se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes a que se refieren los Ejemplos 2 a 11.

E J E M P L O 14.

15.

Se prepara a temperatura ambiente y en un molino de bolas una mezcla de 90 g de polipropileno (preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca [η] de 1,4, residuo después de extracción heptánica de 94% y contenido de cenizas de 0,055%) y 10 g de un producto de condensación de 1 mol de epíclorhidrina y 1 mol de laurilamina.

20.

Este mezcla se hila en un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

25.

tipo de la hilera	1/0,8 x 16 mm
temperatura de extrusión	200°C
presión	4,7 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	380 m/minuto.

30.

En las fibras obtenidas, estiradas en un dispositivo de laboratorio con razón de 1:5 a 130°C, se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes de los Ejemplos 2 a 11.



Los tonos resultan todavía más sólidos si, antes de teñir las fibras, se las somete a uno de los tratamientos siguientes:

- 5. a) formilación por tratamiento con una solución acuosa al 5% de formaldehído durante 10 minutos al punto de ebullición, seguida por secado;
- b) inmersión durante 5 minutos en una solución bencénica al 5% de diisocianato de hexametileno a temperatura ambiente, seguida por secado;
- 10. c) tratamiento con etilenglicol/éter diglicídico por inmersión en una solución acuosa al 10% de dióxido durante 10 minutos a temperatura ambiente, seguida por secado.

E J E M P L O 15.

15. Se prepara a temperatura ambiente y en un molino de bolas una mezcla de 90 g de polipropileno (preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4, residuo después de extracción heptánica de 94% y contenido de cenizas de 0,055%) y 10 g del producto de condensación de 1 mol de epiclorhidrina y 1 mol de hexadecilamina.

20.

La mezcla se hila en un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

25. tipo de la hilera	1/0,8 x 16 mm
temperatura de extrusión	200°C
presión	5,2 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	380 m/minuto.

En las fibras obtenidas, estiradas en un dispositivo de laboratorio con razón de 1:8 a 130°C, se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes de los Ejemplos 2 y 11.



258391

EJEMPLO 16.

1,508 g de hexametildiamina se disuelven en 2,500 g de alcohol etílico al 95%, a temperatura ambiente, en un matraz de 6 litros mientras se agita. Después de enfriar a 2-3°C, se agregan 925 g de epíclorhidrina. Se prosigue la agitación durante 2 horas a 5-10°C y luego se aumenta lentamente la temperatura hasta 80°C. Se prosigue la reacción a esta temperatura durante 4 horas. Se agregan gota a gota 400 g de hidróxido sódico y luego se calienta a 80°C durante 1 hora. A continuación la mezcla reaccional se coloca en una autoclave de tipo Hofer, resistente a la presión y de 5,000 cc de capacidad, provista de agitador, calentamiento eléctrico, manómetro y termómetro.

Se agregan 1150 g de cloruro octadecílico y se calienta la mezcla a 150-170°C durante 12 horas. Después de enfriar a 60°C, se agregan a gotas 160 g de hidróxido sódico. Después de calentar a 80°C durante 1 hora, con agitación, el cloruro sódico así formado se filtra en caliente. A la solución alcohólica se agregan 48 kg de polipropileno ($\left[\frac{2}{1} \right]$ 1,3, contenido de cenizas 0,03%, residuo de la extracción heptánica 94,7%). Se elimina el alcohol por secado a 80°C en una mezcladora conectada con una bomba de vacío. El producto se granula por extrusión en un dispositivo de tornillo a 160°C. El granulado se hila en fusión en un dispositivo del tipo descrito en los Ejemplos anteriores, en las condiciones siguientes:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| tipo de hilera | 60/0,8 x 16 |
| temperatura del tornillo extrusor | 230°C |
| temperatura del cabezal | 220°C |
| temperatura de la hilera | 210°C |
| presión máxima | 22 kg/cm ² |

25



27-59381

velocidad de arrollamiento 312 m/minuto.

El hilo que sale de la hilera se humecta con solución acuosa al 10% de éter diglicídico del etilenglicol (que contiene también 1 g/l del producto de condensación de 10 moles de óxido de etileno con 1 mol de octilrenol), según se ha descrito en los Ejemplos anteriores. Luego se le estira (en presencia de vapor) con una razón de estiraje de 1:6,3 y a continuación se le riza y corta.

Las características serimétricas del hilo son las siguientes:

tenacidad	3,24 g/den
elongación	28%

Se tiñe el hilo con los colorantes ácidos, metalizados, plastosolubles y a la tina que se indican a continuación, con lo cual se obtienen tonos de gran intensidad y buena firmeza al lavado, el frote y la luz:

- emerillo sólido 2G (ácido)
- rojo para lana B (")
- azul de alizarina ACF (")
- negro ácido IVS (")
- rojo lanasyn 2GL (metalizado)
- amarillo diacrómico 2G (Cromo)
- amarillo setacyl 3G (plastosoluble)
- escarlata cibacet BR (")
- azul de acetoquinona RHO (")
- amarillo Romantrene GCN (a la tina)
- rosa brillante Romantrene R (a la tina)
- azul brillante Romantrene R (a la tina)

E J E M P L O 17.

Se preparan cuatro productos de condensación procedien-



25

25 35 81

do tal como se describe en el Ejemplo 16, con las razones moleculares que figuran en la tabla junto con las condiciones de hilatura. En las fibras así obtenidas se producen tonos muy intensos y de buena fiজেza al lavado, el mote y la luz con los colorantes del Ejemplo 16.

Síntesis del producto de condensación resinoso

epiclorhidrina	925 g (1 mol)	925 g (1 mol)	925 g (1 mol)	925 g (1 mol)
poliamina	hexametilendiamina 1508 g (1,3 moles)	hexametilendiamina 1392 g (1,2 moles)	hexametilendiamina 1572 g (1,2 moles)	hexametilendiamina 1508 g (1,3 moles)
agente alquilante	cetilcloruro 1303 g (0,5 moles)	laurilcloruro 1023 g (0,5 moles)	octadecilcloruro 1443 g (0,5 moles)	bencilcloruro 633 g (0,5 moles)

Preparación de hilos a base de mezclas de polipropileno y 6% de producto de condensación.

Polipropileno	1,3	1,3	1,3	1,3
contenido de cenizas %	0,067	0,067	0,067	0,067
residuo después de la extracción heptánica	95,5	95,5	95,5	95,5

hilera	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16
temperatura del tornillo extrusor	230°C	230°C	230°C	230°C
temperatura del cabezal	220°C	220°C	220°C	220°C
temperatura de la hilera	210°C	210°C	210°C	210°C
presión máxima (kg/cm ²)	22	17	28	21
velocidad de arrollamiento (m/minuto)	270	230	250	220
encolado	éter diglicídico del etilenglicol en una solución acuosa al 10% (en presencia de 1 g/l de agente tensioactivo del Ejemplo 16)			



258381 25

relación de estiraje (en presencia de vapor)	1:6,2	1:6	1:6,3	1:5,3
tenacidad del hilo (g/den)	5,21	3,78	3,83	3,21
elongación	28	25	22	21

Se obtiene resultados semejantes a base de polietileno y polibuteno-1 preparados con catalizadores estereoespecíficos.

E J E M P L O 18.

5. En un matraz de 3 cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 108 g (0,4 moles) de octadecilamina. La amina se mantiene a 70°C. Se agregan 24 g (0,4 moles) de ácido acético glacial para formar la sal amina.
10. Inmediatamente después se agregan 37 g (0,4 moles) de epíclorhidrina. A continuación se calienta la masa a 110°C durante 90 minutos.
- Después de enfriar a 40°C, se agregan 300 cc de metanol. Se añaden 86 g (2 moles) de etilenimina anhidra y se refluje la mezcla durante 6 horas. Luego se la enfría a 30°C
15. y se añaden 44,9 g (0,8 moles) de hidróxido potásico; después de refluir durante 2 horas, se elimina el disolvente por destilación en vacío y el producto de condensación así formado se extrae con n-heptano.
20. El condensado se obtiene como una sustancia cerosa sólida al eliminar el disolvente por destilación en vacío, con un rendimiento de 83% sobre los productos empleados.
- Se prepara una mezcla de 150 g del condensado producido como se ha descrito antes y 250 g de polipropileno preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado
25. de viscosidad intrínseca de 1,42 (determinada en tetrahidronaf-



taleno a 135°C), residuo después de extracción hepténica de 95,4% y contenido de cenizas de 0,026%.

La mezcla se hiló con un dispositivo de hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

- 5. temperatura del tornillo extrusor 230°C
- temperatura del cabezal 220°C
- temperatura de la hilera 210°C
- tipo de la hilera 60/0,8 x 16
- presión 22 kg/cm²
- 10. velocidad de acrollamiento 250 m/minuto.

Las fibras obtenidas, estiradas a 150°C en presencia de vapor, con una razón de estiraje de 1:6, presentan las características serimétricas siguientes:

- 15. tenacidad 4,07 g/den
- elongación 22%

En estas fibras se obtiene tonalidades de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:

- 20. amarillo sólido 2 G (ácido)
- rojo para lana B (")
- azul de alizarina ACF (ácido)
- negro ácido IVS (")
- rojo lenasyn 2 GL (metalizado)
- amarillo setacyl 3G (plastosoluble)
- escarlata cibcet BR (")
- 25. azul de cetoquinone RHO (")

E J E M P L O 19.

- 30. 108 g (0,4 moles) de octadecilamina y 100 cc de metanol se introducen en un matraz de 3 cuellos y 1 litro de capacidad provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo.

258381



Después de calentar hasta que esté disuelta la emina, se agregan lentamente 37 g (0,4 moles de epíclorhidrina y se calienta la mezcla a 80°C durante 2 horas. Luego se enfría la mezcla a 30°C, se añaden 86 g (2 moles) de etilenimina anhidra y se refluje el todo durante 4 horas. Después de enfriar a 30°C, se agregan 22,45 g (0,4 moles) de hidróxido potásico y se refluje la mezcla durante 2 horas.

El cloruro así formado se filtra en caliente y se elimina el disolvente por destilación en vacío.

El rendimiento calculado a base de los productos es de 95%.

Se prepara una mezcla de 150 g del condensado preparado como se ha descrito antes y 2850 g de polipropileno preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca 1,3, residuo después de extracción heptánica de 97,5% y contenido de cenizas de 0,059%.

Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilado en fusión en las condiciones siguientes:

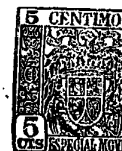
	temperatura del tornillo extrusor	230°C
20.	temperatura del cabezal	220°C
	temperatura de la hilera	200°C
	tipo de la hilera	60/0,8 x 16
	presión	27 kg/cm ²
	velocidad de arrollamiento	270 m/minuto.

Las fibras obtenidas, estiradas en presencia de vapor a 150°C, con relación de estiraje de 1:5,3, presentan las características serimétricas siguientes

	tenacidad	3,81 g/den
	elongación	26%

En estas fibras se obtienen tonos dotados de buena

32 - 3381



intensidad y fiজেza con los colorantes del Ejemplo 18.

E J E M P L O 20.

5. En un matraz de 3 cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 74 g (0,4 moles) de dodecilamina y 100 cc de metanol.

10. Se agregan lentamente 37 g (0,4 moles) de epiclorhidrina y se calienta la masa a 60°C durante 2 horas. Luego se enfría a 30°C y, después de agregar 86 g (2 moles) de etilenimina anhidra, se refluje durante 4 horas. El todo se enfría a 36°C y se añaden 22,45 g (0,4 moles) de hidróxido potásico. Después de refluir durante 2 horas, el cloruro así formado se filtra en caliente y se elimina el disolvente por destilación en vacío. El rendimiento calculado a base de los productos empleados es del 91%.

15. Se prepara una mezcla de 120 g de condensado, producido tal como se ha descrito antes, y 2880 g de polipropileno, preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca de 1,3 residuo después de extracción heptánica de 97,5% y contenido de cenizas de 0,059%.

20. Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo extrusor	230°C
temperatura del cabezal	220°C
temperatura de la hilera	200°C
25. tipo de la hilera	60/0,8 x 16
presión	25 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	280 m/min.

30. Las fibras obtenidas, estiradas en presencia de vapor a 150°C con una razón de estiraje de 1:5,3, presentan las características serimétricas siguientes:

tenacidad	3,7 g/den
elongación	28%



- 33 -

En estas fibras se producen tonos de buena intensidad y tenacidad con los colorantes del Ejemplo 18.

EJEMPLO 21.

5. En un matraz de 3 cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 104,2 g (0,2 moles) de dioctadecilamina, $(C_{18}H_{37})_2NH$; se calienta la masa a su punto de fusión y se añaden lentamente 18,5 g (0,2 moles) de epíclornidrina.

10. Luego se calienta la masa a $95^{\circ}C$ durante 3 horas, se enfría a $30-40^{\circ}C$ y se añaden 200 cc de etanol al 95% y 86 g (2 moles) de etilénimina. Después de refluir durante 4 horas, se evapora el disolvente por destilación en vacío. Se obtiene un condensado en estado ceroso sólido, con un rendimiento del 98%.

15. Se prepara una mezcla de 150 g del condensado, preparado tal como se ha descrito antes, y 2850 g de polipropileno preparado con catalizadores estereoespecíficos y dotado de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,4 residuo después de extracción heptánica de 93,4% y contenido de cenizas de 0,026%.

20. Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo extrusor	230°C
temperatura del cabezal	220°C
temperatura de la hilera	210°C
tipo de la hilera	60/0,8 x 16
25. presión	21 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	230 m/minuto.

Las fibras obtenidas, estiradas a $150^{\circ}C$ en vapor con una razón de estiraje de 1:5,3, presentan las características serimétricas siguientes:

30. tenacidad	3,12 g/den
---------------	------------

25 MA



elongación

25%

En estas fibras se producen tonos intensos y sólidos con los colorantes del Ejemplo 18.

E J E M P L O 22.

5. Se prepara una mezcla de 150 g del condensado del Ejemplo 19 y 2850 g de polipropileno del Ejemplo 19, y se la hila con un dispositivo de hilado en fusión en las condiciones siguientes:

	temperatura del tornillo extrusor	230°C
10.	temperatura del cabezal	220°C
	temperatura de la hilera	200°C
	tipo de la hilera	60/0,8 x 16
	presión	27 kg/cm ²
	velocidad de arrollamiento	270 m/minuto.

15. Inmediatamente antes del arrollamiento se humedece el hilo con una solución acuosa al 15% de éter diglicídico del etilenglicol.

20. Luego se le estira en vapor con una razón de estiraje de 1:5,3. En las fibras obtenidas se producen tinturas intensas y sumamente sólidas (contra el lavado en húmedo y el frote) con los colorantes del Ejemplo 18.

E J E M P L O 23.

25. Los productos siguientes se introducen en un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo:

	octadecilamina	1345 g
	epiclorhidrina	925 g
	alcohol etílico al 95%	2270 g

30. Se calienta la masa a unos 85°C, mientras se agita, durante 8 horas y se agregan luego 580 g de hexametildiamina.

258381

26



El calentamiento se prosigue durante 4 horas. Una porción del alcohol se separa destilando a presión ordinaria (unos 1200 g). El alcohol restante se elimina secando en un secador de vacío a 60°C bajo una presión residual de 5-10 mm. Se obtiene un producto sólido, que se muele y se tamiza. El análisis demuestra un contenido de nitrógeno de 7,05%.

Se prepara una mezcla compuesta de 10% del condensado anterior y 90% de poliacrilonitrilo con un peso molecular de 71,500. 10 kg de esta mezcla se dispersan en 32 kg de dimetilformamida a temperatura ambiente. La dispersión se transforma luego en una solución para hilatura pasándole por un cambiador de calor con haz de tubos disolventes mantenido a 100-120°C, y por último, se la hila en seco a 80°C.

Las fibras obtenidas se someten a estiramiento en vapor a 150-160°C con una razón de estiraje de 1:5. Luego se someten a un tratamiento con agua a 100°C (para estabilizar las fibras en sus dimensiones) y por último arrizado mecánico, vaporización a 105°C durante 1 hora, apresto, corte y secado.

Las fibras así obtenidas presentan las características serimétricas siguientes:

tenacidad	3,2 g/den
elongación	27%

Con los colorantes siguientes se obtiene tonos intensos y sólidos:

amarillo sólido 2G	(ácido)
rojo para lana B	(")
azul de glizarina AUF	(")
negro ácido IVS	(")
rojo lanasyn 2GL	(metelizado)
amarillo setacyl 3G	(plastosoluble)
escarlata cibacet BR	(")
azul de cetoquinona RHO	(")



verde cristal CX (básico)
fucsina básica (")

258381

E J E M P L O 24.

5. Se introducen en un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador de válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, los compuestos siguientes:

n-dodecilamina	185 g
epiclorhidrina	185 g
alcohol etílico al 95%	370 g

10. Se refluje la mezcla a 75-80°C durante 8 horas, con agitación. Se agregan 60 g de etilendiamina. Se prosigue el calentamiento durante 4 horas. Se añade una solución acuosa al 30% de hidróxido sódico para neutralizar el ácido clorhídrico formado en la reacción. El cloruro sódico formado se decanta de la solución. Por último, todo el alcohol presente se separa por destilación a presión ordinaria y se completa el secado en un secador de vacío a 60°C a la presión residual de 5-10 mm.

20. El producto sólido obtenido se muele y se tamiza; el análisis demuestra un contenido de nitrógeno de 10,7%.

25. 300 g del condensado así obtenido se disuelven en 9,5 kg de dimetilformamida a 60°C. Se enfría la solución a presión ordinaria y se agregan 2,7 kg de copolímero de acrilonitrilo con metilmetacrilato en la proporción de 95:5, con un peso molecular de 70,500. Se transforma la dispersión en una solución para hilatura pasándola por un cambiador de calor con haz de tubos disolventes a 100-120°C; luego se hila en seco a 80°C.

Las fibras se estiran sobre una plancha caliente a 150-160°C, con una razón de estiraje de 1:5.

30. Las fibras presentan las características siguientes:



tenacidad 3,12 g/den

elongación 21%

Se obtienen tonos intensos y sólidos en estas fibras con los colorantes del Ejemplo precedente.

5. EJEMPLO 25.

Se prepara una solución de 5 kg del condensado del Ejemplo 24 en 400 kg de dimetilformamida a 60°C.

10. Se enfría la solución a temperatura ordinaria y se dispersan en ella 95 kg de copolímero de acrilonitrilo-acrileto de etilo con una razón de 98:2. El peso molecular del copolímero es de 67,300. Se transforma la dispersión en una solución para hilatura pasándola por un cambiador de calor con haz de tubos disolventes a 100-120°C. Luego se hila en seco a 80°C.

15. Se estiran las fibras en presencia de vapor a 160°C con una razón de estiraje de 1:5.

Las fibras presentan las características siguientes:

tenacidad 3,01 g/den

elongación 23%

20. Se obtienen en estas fibras tonos sólidos e intensos con los colorantes del Ejemplo 23.

25. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

35-

258381

25 MAY



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas núms. 8902/59 del 26 de mayo de 1959, prov. 23523 del 10 de Diciembre de 1959, prov 4/1179 del 22 de febrero de 1960 y prov. 22 329 del 22 de Octubre de 1959; existiendo en ellas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polímeros sintéticos en el cual se condense epíclorhidrina con una amina, por lo menos, dotada de más de 9 átomos de carbono o una sal de la misma.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1 en el cual las razones molares de los componentes del producto de condensación y las condiciones de condensación son las que conducen a un producto resinoso dotado de solubilidad en agua inferior al 0,01% en peso.
15. 3. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la amina es una amina primaria dotada de 3 a 30 átomos de carbono o una amina secundaria dotada de 4 a 60 átomos de carbono.
20. 4. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se efectúa en presencia de un agente condensante.
25. 5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 4, en el cual el agente condensante es un hidróxido o car-

2583812



bonato de un metal alcalino o un producto de condensación de óxido de etileno con un alcohol dotado de 10 a 14 átomos de carbono.

5. 6. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el cual se efectúa a temperatura dentro de la gama de 0° a 100°C .
7. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, el cual se efectúa en presencia de un disolvente inerte.
10. 8. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual la amina es una monoamina.
15. 9. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 8, en el cual la razón molar de epíclorhidrina a monoamina está dentro de la gama de 1:1 a 5:1.
10. 10. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9 en el cual la amina es una monoamina alifática.
20. 11. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 10, en el cual el producto de condensación obtenido se hace reaccionar ulteriormente con una amina polifuncional.
25. 12. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 9 y 11 en el cual la razón molar de poliamina a monoamina está dentro de la gama de 0,1:1 a 10:1.
30. 13. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 10, en el cual el producto de condensación se trata ulteriormente con una imina.
14. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 13 en el cual la imina es una imina alifática.
15. 15. Procedimiento en conformidad con la reivindicación

- 40 - 258381

25



ción 14, en el cual la amina alifática es etileimina.

16. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el cual la razón molar de imina alifática a epiclorhidrina está dentro de la gama de 0,1-10:1,5.

5. 17. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en el cual la monoamina alifática es n-dodecilamina, n-octadecilamina, dioctilamina, dioctadecilamina o hexadecilamina.

10. 18. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el cual la monoamina es una amina aromática.

19. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 17, en el cual la amina aromática es anilina.

15. 20. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la amina es una poliamina.

21. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 20, en el cual el producto resinoso de condensación obtenido se alquila o arila.

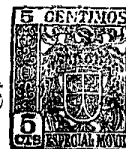
20. 22. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 21, en el cual la alquilación o arilación se efectúa por tratamiento del producto resinoso de condensación con un cloruro de alquilo o un cloruro de arilo.

25. 23. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, en el cual el grupo alquilo o arilo es laurilo, cetilo, octadecilo o bencilo.

24. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el cual la razón de poliamina a epiclorhidrina es de 1,2:1 a 1,5:1.

30. 25. Procedimiento en conformidad con la reivindicación

25838 15



ción 24, en el cual la razón molar de grupo alquilo o arilo a epíclorhidrina está dentro de la gama de 0,1:1 a 2:1.

5. 26. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 17 y 20 a 25, en el cual la poliamina es una poliamina alifática.

27. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 26, en el cual la poliamina alifática es etilendiamina, hexametildiamina, tetraetilenpentamina, 1,2-propilendiamina o dipropilendiamina.

10. 28. Procedimiento según viene reivindicándose en el que se obtiene una composición hilable que comprende un polímero formador de fibra y un producto resinoso de condensación tal como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 9, 12, 14 a 18, 19, 23 a 27.

15. 29. Procedimiento en el que se obtiene una composición hilable tal como la definida en la reivindicación 28, en el cual existe un agente dispersante de sólidos,

20. 30. Procedimiento en el que se obtiene una composición hilable en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 28 y 29, en el cual el polímero formador de fibra es un polímero o copolímero cristalino de una olefina.

25. 31. Procedimiento en el que se realiza una composición hilable en conformidad con la reivindicación 30, en la cual la poliolefina cristalina es polietileno, polipropileno o polibuteno.

32. Procedimiento en el que se obtiene una composición hilable en conformidad con las reivindicaciones 28 y 29 en la cual el polímero formador de fibra es un polímero o copolímero de acrilonitrilo.

30. 33. Procedimiento en el que se obtiene una composi-

42-258381



ción hilable en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el cual existe del 1 al 25% en peso de producto resinoso de condensación.

5. 34. Procedimiento según viene reivindicándose en el cual para la producción de un artículo oblongo de moldeo se forma una composición que comprende un polímero formador de fibra con un producto resinoso de condensación en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9, 12, 14 a 18, 19, 23 a 27.

10. 35. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 34, en el cual la composición se hila para formar una fibra.

15. 36. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 34 y 35, en el cual el polímero formador de fibra es un polímero o copolímero cristalino de una olefina.

37. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 36, en el cual el polímero de una olefina es polietileno, polipropileno o polibuteno.

20. 38. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 34 y 35, en el cual el polímero formador de fibra es un polímero o copolímero de acrilonitrilo.

25. 39. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 34 a 38, en el cual la composición contiene de 1 a 25% en peso de producto resinoso de condensación.

40. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 34 a 39, en el cual la composición contiene una cantidad pequeña de un agente dispersante de sólidos.

30. 41. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 40 en el cual la composición tiene de 0,1 a 5% en peso de

258381 25



agente dispersante.

5. 42. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 35 a 41, en el cual la fibra se estira para dar una razón de longitud de fibra estirada a longitud de fibra no estirada entre 2:1 y 10:1.
43. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 42, en el cual el estiraje se efectúa a temperatura dentro de la gama de 80°C a 150°C.
10. 44. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 35 a 42, en el cual las fibras obtenidas se someten a tratamiento con un agente que vuelve acuinosoluble el producto resinoso de condensación.
15. 45. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 44, en el cual el agente es formaldehído, un isocianato, diisocianato o un compuesto diepoxi.
46. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 34 a 45, en el cual el artículo moldeado se trata ulteriormente con una materia colorante.
20. 47. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 36, 37, y 39 a 46, en el cual la composición que comprende un polímero cristalino de una olefina y producto resinoso de condensación puede formar un artículo moldeado por reblandecimiento y extrusión.
25. 48. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 47, en el cual la composición se hila en fusión para formar una fibra.
30. 49. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38 a 46, en el cual la composición que comprende un polímero o copolímero de acrilonitrilo y producto resinoso de condensación se dispersa en un disolvente para



25 MAY 1960

258381

hilatura y se extruye.

50. Procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polímeros sintéticos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Mayo de 1960.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JOSÉ GERN MIRALLAS

P. P.

tr: sb.

R/rm.