



26 9242

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 258381",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS RESINOSOS
PARTICULARMENTE ADECUADOS EN LA FABRICACION DE FIBRAS TEXTILES
A BASE DE POLIMEROS SINTETICOS", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHI-
MICA, domiciliada en MILAN (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a mejoras en la prepa-
ración de fibras textiles a base, en esencia, de poliolefi-
nas cristalinas preparadas con ayuda de catalizadores este-
reoespecíficos, y más particularmente en la preparación del
compuesto básico de nitrógeno que ha de añadirse a la polio-
lefina y que vuelve las fibras receptivas a los colorantes.

10. En la solicitud de patente principal y en las pa-
tentes de adición precedentes, se han descrito los métodos
para preparar fibras textiles que presentan considerable
receptividad para los colorantes ácidos; dichos métodos con-



sisten en extruir mezclas de polímeros de olefinas y acrilonitrilo con compuestos básicos de nitrógeno obtenidos por condensación de epiclorhidrina con diaminas, seguida por alquilación con haluros de alkilo.

5.

El uso de aminas plurifuncionales conduce en algunos casos a la formación parcial de estructuras ramificadas o reticuladas transversalmente que pueden causar algunas dificultades en la extrusión de las mezclas, ya que, al aumentar el grado de ramificación y de reticulación transversal, disminuye en general la fusibilidad de los condensados. La ramificación y la reticulación transversal implican con mucha frecuencia fenómenos indeseables de descomposición térmica.

10.

Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente,

15.

y este es un objeto del invento que aquí se expone, que las fibras obtenidas de mezclas de poliolefinas o de polímeros acrilonitrílicos con productos básicos particulares de condensación de nitrógeno no muestran los inconvenientes antes mencionados y, por lo tanto, son especialmente receptivos para los colorantes, y más particularmente para los colorantes ácidos.

20.

Los productos básicos de condensación de nitrógeno a que se refiere este invento se obtienen por condensación, en presencia o ausencia de disolventes o agentes condensantes, de una o más aminas alifáticas, primarias o secundarias, que contengan de 4 a 60 átomos de carbono, o sus sales, con epiclorhidrina; a esta primera condensación sigue luego otra reacción con aminas aromáticas, alifáticas y heterocíclicas disecundarias, más particularmente piperazina, dipiperidilo o sus derivados y similares.

25.

30.



269242 150

Una vez preparado el condensado de epiclorhidrina-amina, se añade la amina disecundaria, si se desea junto con otra cantidad de epiclorhidrina.

5. Se logran los mismos resultados haciendo reaccionar directamente epiclorhidrina con una o más diaminas disecundarias que contengan de 4 a 60 átomos y posean en la molécula grupos NH o dos grupos NH₂ que actúen como grupos secundarios por impedimento estérico, como en el caso de los grupos NH₂ unidos a átomos de carbono terciarios (véase la 1,8-p-mentandiamina). Tales diaminas disecundarias comprenden: la piperazina, la 1,8-p-mentandiamina, la NN'-diisopropilhexametilendiamina, el 1,3-bis-(n-dodecilamino)-2-propanol, el 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano y la NN'-dibutilhexametilendiamina.
10. Las fibras se preparan extruyendo mezclas de poliolefinas o de poliacrilonitriles con 1 a 25% en peso del condensado de nitrógeno preparado según el invento y, si se desea, 0,1 a 5% de un "agente dispersante sólido" para dispersar el condensado de nitrógeno en la masa fundida, agente que se elige en el grupo constituido por: alcoholes cetílico y estearílico, ácidos esteárico y tereftálico, benzoina, furcina, estearato de vinilo, ésteres mono-, di- o tri-esteáricos del glicerol, estearato de monoetanolamina, amina esteárica, aminas alifáticas de C₆ a C₃₀, productos de condensación del óxido de etileno con alcoholes, aminas o fenoles, poliestearamida, ácido poliacrílico, poliestireno, copolímeros de estireno, polímeros de terpeno, etc. Las fibras obtenidas por extrusión de las mezclas según este invento pueden ser monofilamentos o plurifilamentos y se emplean para preparar hebras o fibras continuas o bien hebras o hilos engrosados.
15. 20. 25. 30.

-4-

269242



5. Los monofilamentos o plurifilamentos a que se refiere este invento pueden someterse apropiadamente al tratamiento para la insolubilización en agua del compuesto de nitrógeno básico; particularmente útiles para este fin son los tratamientos con formaldehído, diisocianatos, compuestos diepóxidos o agentes de reticulación transversal, tales como el divinilbenceno o similares.

10. Estos tratamientos se llevan a cabo antes o después del estiraje. El estiraje se efectúa con relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas comprendidas entre 80°C y 150°C, en dispositivos de estiraje calentados con aire caliente o vapor o un fluido similar.

15. Las fibras así obtenidas se someten a teñido con colorantes ácidos o con colorantes plastosolubles. Poseen también buena afinidad para los colorantes básicos.

Debe observarse que el condensado básico a que se refiere este invento puede emplearse también convenientemente con las fibras a base de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo.

20. Los ejemplos que siguen tiene por objeto ilustrar el invento sin que impliquen limitación a su alcance.

E J E M P L O 1.

25. En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, de termómetro y de condensador de reflujo se introducen 486 g (1,8 moles) de n-octadecilamina, 333 g (3,6 moles) de epíclorhidrina y 900 cc de etanol.

30. Se hierve la mezcla en reflujo durante 8 horas; luego se la enfría hasta 20°C y se añaden 543 g (6 moles) de piperazina al 95%, 388,5 g (4,5 moles) de epíclorhidrina



26 9242

y 900 cc de etanol.

Se agita la mezcla a 30-40°C y luego se la hierve en reflujo durante 15 horas.

5. Durante las últimas 5 horas del calentamiento, se añaden 312 g (7,8 moles) de hidróxido sódico, en pequeñas porciones. Después de filtrar en caliente, se separa el disolvente por destilación.

10. El residuo se seca completamente calentando a 140-160°C durante 1 hora, bajo presión residual de 5 mm. Se obtiene un producto resinoso sólido que luego se muele y se tamiza.

15. Se prepara una mezcla a base de 1,030 kg del condensado preparado tal como se ha descrito antes y 19,570 kg de polipropileno obtenido con ayuda de catalizadores esteroespecíficos y dotados de una viscosidad intrínseca [7] (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) de 1,37, un residuo, después de extracción heptánica, de 96,3% y un contenido de cenizas de 0,024%

20. Luego se hila la mezcla en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo	240°C
temperatura del cabezal	230°C
temperatura de la hilera	220°C
tipo de la hilera	60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
25. presión	45 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	250 m/minuto.

30. Las fibras obtenidas, estiradas a 130°C en presencia de vapor con una relación de estiraje de 1:5,3, presentan las características serimétricas siguientes:



tenacidad 4,2 g/den
alargamiento 25%

5. Después de estirado, el filamento se humedece con una solución acuosa al 5% de éter diglicídico de etilenglicol y a continuación se le seca.

Sobre estas fibras se obtienen colores dotados de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:
amarillo sólido 2G (colorante ácido)

rojo para lana B " "
10. azul de alizarina ACF " "
negro ácido IVS " "
rojo lanasyn 2GL (colorante metalizado)
amarillo setacyl 3G (colorante plastosoluble)
escarlata cibacet BR " "
15. azul de acetoquinona RHO " "

E J E M P L O 2.

20. En una matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 108 g (0,4 moles) de octadecilamina, 74 g (0,8 moles) de epíclorhidrina y 300 cc de etanol.

25. Se hierve la masa en reflujo durante 8 horas, se la enfría luego hasta 20°C y se añaden 90,5 g (1 mol) de piperazina al 95%, 55,5 g (0,6 moles) de epíclorhidrina y 200 cc de etanol.

Se agita la mezcla a 30-40°C durante 1 hora y luego se la hierve en reflujo durante 14 horas.

30. Durante las últimas 4 horas del calentamiento, se añaden a pequeñas porciones 56 g (1,4 moles) de hidróxido sódico.



269242

Después de filtrar en caliente, se separa el disolvente por destilación.

El residuo se seca de modo completo calentando a 140-160°C durante 1 hora bajo presión residual de 5 mm.

5. Se obtiene un producto resinoso sólido, que luego se muele y se tamiza.

10. Se prepara una mezcla a base de 0,345 kg del condensado preparado tal como se ha descrito y 6,555 kg de polipropileno obtenido con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca [η] de 1,37 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C), un residuo después de la extracción heptánica de 96,3% y un contenido de cenizas de 0,024%.

15. Luego se hila la mezcla en un dispositivo de hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo	240°C
temperatura del cabezal	220°C
temperatura de la hilera	220°C
tipo de la hilera	60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
20. presión	42 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	250 m/minuto.

Las fibras obtenidas, estiradas a 130°C en presencia de vapor con una relación de estiraje de 1:5,3, presentan las características serimétricas siguientes:

25. tenacidad 4,5 g/den
alargamiento 22%

30. Inmediatamente después del estiraje se humecta la fibra con una solución acuosa al 5% de éter diglicídico de etilenglicol y a continuación se la seca.

-8-

269242



Sobre estas fibras se obtienen colores dotados de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:

amarillo sólido 2G (colorante ácido)

rojo para lana B, I.C. rojo ácido 115 (colorante ácido)

5. azul de alizarina ACF (colorante ácido)

negro ácido JVS, I.C. negro ácido 1 (colorante ácido)

rojo lanasyn 2GL, I.C. rojo ácido 216 (colorante metalizado)

amarillo setacyl 3G (colorante plastosoluble)

escarlata cibacet BR " "

10. azul de acetoquinona " "

E J E M P L O 3.

15. En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 540 g (2 moles) de octadecilamina, 370 g (4 moles) de epíclorhidrina y 1000 cc de etanol.

Se hierve la masa en reflujo durante 8 horas; luego se la enfría hasta 20°C y se añaden 181 g (2 moles) de piperazina al 95% y 500 cc de etanol.

20. Después de agitar durante 1 hora a 30-40°C, se hierve la mezcla en reflujo durante 14 horas.

Durante las últimas 4 horas de calentamiento, se añaden en pequeñas porciones 160 g (4 moles) de hidróxido sódico.

25. Después de filtrar en caliente, se separa el disolvente por destilación.

El residuo se seca por completo calentando a 140-160°C durante 1 hora bajo presión residual de 5 mm.

30. Se obtiene así un producto resinoso sólido, que se muele y se tamiza.



26 9242

5. Se prepara una mezcla a base de 0,894 kg del condensado obtenido en la forma antes descrita y 16,985 kg de polipropileno preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca [7] de 1,37 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C), un residuo después de extracción heptánica de 96,3% y un contenido de cenizas de 0,024%.

Se hila la mezcla en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|----------------------------|--|
| 10. | temperatura del tornillo | 240°C |
| | temperatura del cabezal | 230°C |
| | temperatura de la hilera | 220°C |
| | tipo de la hilera | 60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm |
| | presión | 45 kg/cm ² |
| 15. | velocidad de arrollamiento | 250 m/minuto. |

Las fibras obtenidas, estiradas a 130°C en presencia de vapor con una relación de estiraje de 1:5,3, muestran las características serimétricas siguientes:

- | | | |
|-----|--------------|------------|
| 20. | tenacidad | 4,03 g/den |
| | alargamiento | 25%. |

Inmediatamente después del estiraje, se humectan las fibras con una solución acuosa al 25% de éter diglicídico de etilenglicol y se secan.

25. Sobre estas fibras se obtienen colores dotados de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:
- | | | |
|-----|-----------------------|------------------------|
| | amarillo sólido 2G | (colorante ácido) |
| | rojo para lana B | (colorante ácido) |
| | azul de alizarina ACF | " " |
| | negro ácido IVS | " " |
| 30. | rojo lanasyn 2GL | (colorante metalizado) |



-10- 269200

amarillo setacyl 3G (colorante plastosoluble)

escarlata cibacet BR " "

azul de acetoquinona " "

E J E M P L O 4.

5.

En un matraz de 3 cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 92,5 g (0,5 moles) de n-dodecilamina, 92,5 g (1 mol) de epiclorhidrina y 250 cc de etanol.

10.

Se hierve la masa en reflujo durante 8 horas; luego se la enfría hasta 20°C y se añaden 10,5 g (1 mol) de piperazina al 95%, 46,3 g (0,5 moles) de epiclorhidrina y 150 cc de etanol.

15.

Después de agitar durante 1 hora a 30-40°C, se hierve la mezcla en reflujo durante 14 horas.

Durante las últimas 4 horas de calentamiento, se añade en pequeñas porciones 60 g (1,5 moles) de hidróxido sódico.

20.

Después de filtrar en caliente, se separa el disolvente por destilación.

El residuo se seca por completo calentando a 140-160°C durante 1 hora bajo presión residual de 5 mm.

Se obtiene así un producto resinoso sólido, que se muele y se tamiza.

25.

Se prepara una mezcla a base de 150 g del condensado obtenido en la forma descrita antes y 2,850 de polipropileno preparado con ayuda de catalizadores estereoespecíficos y dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,37 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, un residuo después de la

30.

extracción heptánica de 96,3% y un contenido de cenizas de 0,024%.



209242

Se hila la mezcla en un dispositivo de hilatura en fusión en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo	240°C
temperatura del cabezal	230°C
temperatura de la hilera	220°C
tipo de la hilera	60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
presión	38 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	250 m/minuto.

10.

Las fibras obtenidas, estiradas a 130°C en presencia de vapor con una relación de estiraje de 1:5,3, muestran las características serimétricas siguientes:

tenacidad	3,98 g/den
alargamiento	22%.

15.

Inmediatamente después del estiraje, se humectan las fibras con una solución acuosa al 6% de éter diglicídico de etilenglicol y se secan.

Sobre estas fibras se obtienen colores dotados de buena intensidad y fijeza con los colorantes siguientes:

20.

amarillo sólido 2G (colorante ácido)		
rojo para lana B	"	"
azul de alizarina ACF	"	"
negro de ácido IVS	"	"
escarlata cibacet BR (colorante plastosoluble)		
azul de acetoquinona RHO	"	"

25.

E J E M P L O 5.

En un matraz de 3 cuellos y 6 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 486 g (1,8 moles) de n-octadecilamina, 333 g (3,6 moles) de epíclorhidrina

30.



-12- 26 9242

y 900 cc de etanol.

Se hierve la masa en reflujo durante 8 horas y, luego de enfriar hasta 20°C, se añaden 543 g (6 moles) de piperazina al 95%, 388,5 g (4,5 moles) de epíclorhidrina y 900 cc de etanol.

5.

Se agita todo ello a 30-40°C durante 1 hora y luego se hierve en reflujo durante 15 horas. En el curso de las últimas 5 horas se añaden a pequeñas porciones 312 g (7,8 moles) de hidróxido sódico. La solución caliente se filtra y el disolvente se elimina por destilación.

10.

El residuo se seca completamente calentando a 140-150°C durante 1 hora, bajo presión residual de 5 mm de Hg. Se obtiene un producto resinoso sólido que se muele y se tamiza.

15.

Se prepara una mezcla constituida por 10% del producto de condensación obtenido tal como se ha dicho antes y 90% de poliacrilonitrilo de un peso molecular de 71.500. Se dispersan 10 kg de esta mezcla en 32 kg de dimetilformamida, a temperatura ambiente.

20.

La dispersión se transforma luego en una solución para hilar pasándola por un aparato disolutor del tipo de intercambiador térmico, mantenido a 100-120°C, y luego se hila en seco.

25.

Las fibras así obtenidas se estiran en presencia de vapor a 150-160°C con una relación de estiraje de 1:5. Luego se someten a tratamiento en agua a 100°C (para la estabilización dimensional de las fibras), a rizado mecánico, a vaporización a 105°C durante 1 hora en autoclave, a encolado, troceado y secado.

30.

Las fibras así obtenidas presentan las caracterís-

26924



ticas serimétricas siguientes:

tenacidad	3,7 g/den
alargamiento	26,2%.

Sobre estas fibras se obtienen colores sólidos

5. intensos con los colorantes siguientes:

amarillo sólido 2G	(colorante ácido
rojo para lana B	" "
azul de alizarina ACF	" "
negro ácido IVS	" "

10. rojo lanasyn 2GL (colorante metalizado)

amarillo setacyl 3G (colorante plastosoluble)

escarlata cibacet BR " "

azul de acetoquinona RHO " "

verde cristal GX (colorante básico)

15. fucsina básica " "

E J E M P L O 6.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

20. 189,2 g de piperazina (2,2 moles)

185 g de epíclorhidrina (2 moles) y

600 cc de etanol.

Se agita la masa durante 90 minutos, mientras se la enfría, y luego se la hierve en reflujo (a unos 80°C) durante 10 horas, con agitación.

25. Durante las últimas 3 horas de calentamiento, se añaden a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

Se separa el NaCl por filtración en caliente y se precipita el filtrado vertiéndolo en acetona (1500 cc).

30. El precipitado blanco se seca en una estufa a



14- 269742

100-110°C. La resina provista de nitrógeno que así se obtiene se muele y se tamiza. Constituye un polvo que posee un punto de reblandecimiento de 200°C, aproximadamente.

En una mezcladora de tipo Henschel se prepara a temperatura ambiente una mezcla constituida por:

- 5. polipropileno (96%) 5,76 kg
- resina provista de nitrógeno (4%) 0,24 kg.

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

- 10. viscosidad intrínseca = 1,37
- contenido de cenizas = 0,024%
- residuo después de extracción con heptano = 96,3%.

Se granula la mezcla y luego se la extruye en las condiciones siguientes:

- 15. temperatura del tornillo 240°C
- temperatura del cabezal 250°C
- temperatura de la hilera 250°C
- tipo de la hilera 60 agujeros, diámetro 0,8 mm
longitud 16 mm
- 20. presión máxima 60 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 470 m/minuto.

Se estira el hilo en un dispositivo calentado por vapor, a temperatura de 130°C y con una relación de estiraje de 1:5,5.

- 25. Luego se le somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos.

Las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

- 30. tenacidad 4,7 g/den
- alargamiento 21%.

26 9242



A continuación se riza el hilo y se le corta en hebras de una longitud de 9 cm.

En este ejemplo y en el ejemplo 7, la hebra obtenida se sometió a teñido con los colorantes siguientes:

- 5. amarillo de alizarina 2G (I.C., amarillo mordiente 1) (colorante ácido)
- rojo para lana B (I.C., rojo ácido 115) (" ")
- rojo de alizarina S (I.C., rojo mordiente 3) (" ")
- azul de alizarina SE (I.C., azul ácido 43) (" ")
- 10. negro ácido JVS (I.C., negro ácido 1) (" ")
- amarillo lanasyn GLN (I.C., amarillo ácido 112) (colorante metalizado)
- rojo lanasyn 2GL (I.C., rojo ácido 216) (" ")
- pardo lanasyn 3 RL (I.C., pardo ácido 30) (" ")
- 15. escarlata cibacet BR (I.C., rojo disperso 18) (colorante plastosoluble)
- azul setacyl brillante BG (I.C., azul disperso 3) (" ").

El teñido se efectuó durante 1 1/2 horas al punto de ebullición, en baños que conténian 2,5% de colorante en peso de la fibra, con una relación/baño de 1:40.

- 20. El teñido con colorantes ácidos y metalizados se efectuó en presencia de 3% de acetato amónico (en peso de la fibra) y de 1% de un agente tensioactivo constituido por el producto de condensación del óxido de etileno con un alkilfenol.

- 25. 30 minutos después del inicio de la ebullición, se añade 2% de ácido acético glacial en peso de la fibra para mejorar el aprovechamiento de los baños.

El teñido con colorantes plastosolubles (dispersos) se efectuó en presencia de 2% de agente tensioactivo en peso de la fibra.

- 30. Después de teñidas, las fibras se enjuagaron con agua corriente, y presentaron colores intensos en todos los

-16- 269242 19



casos, o sea tanto con colorantes ácidos como metalizados o plastosolubles.

La fijeza del color frente a la luz, al lavado y al frote resultó plenamente satisfactoria.

5. Una ulterior mejora en la fijeza del colorante se obtiene sometiendo las fibras (antes del teñido) a un tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol y calentando luego las fibras a 110-120°C durante 15 minutos.

10. EJEMPLO 7.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron:

15. 340 g de 1,8-p-mentadiamina (2 moles)
185 g de epíclorhidrina (2 moles) y
600 cc de isopropanol.

Se hirvió la masa en reflujo (a unos 85°C) durante 14 horas y removiendo.

20. Durante las últimas 4 horas de calentamiento, se añadieron a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

Se separó el cloruro sódico por filtración en caliente y se eliminó el disolvente por destilación.

25. El residuo se secó completamente calentando a 140-150°C durante 2 horas bajo presión reducida (5 a 10 mm de Hg). La resina provista de nitrógeno que así se obtuvo se molió y tamizó. Constituye un polvo que posee un punto de reblandecimiento de 85-87°C.

En una mezcladora del tipo Henschel se preparó a temperatura ambiente una mezcla constituido por:

30. polipropileno (95%) 7,6 kg
resina provista de nitrógeno (5%) 0,4 kg.



Las características del polipropileno empleado eran las siguientes:

- | | | |
|----|--|--------|
| | viscosidad intrínseca | 1,37 |
| | contenido de cenizas | 0,024% |
| 5. | residuo después de la extracción con heptano | 96,3%. |

Se granuló la mezcla y luego se la extruyó en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|----------------------------|--|
| | temperatura del tornillo | 240°C |
| 10. | temperatura del cabezal | 230°C |
| | temperatura de la hilera | 230°C |
| | tipo de la hilera | 60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm |
| | presión máxima | 48 kg/cm ² |
| 15. | velocidad de arrollamiento | 450 m/minuto. |

Se estiró la fibra, con una relación de estiraje de 1:5,5, en un dispositivo calentado por vapor, en el que se mantenía una temperatura de 130°C.

20. Luego se la sometió a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C durante 15 minutos.

Las características serimétricas de la fibra estirada y termoestabilizada son las siguientes:

- | | | |
|-----|--------------|-----------|
| | tenacidad | 5,2 g/den |
| 25. | alargamiento | 22%. |

A continuación se rizó la fibra y se la cortó en hebras de 9 cm de longitud; la hebra obtenida se tiñó con los colorantes del ejemplo 1, lográndose así colores intensos y sólidos.

30. Otra mejora en la fiজেza del colorante se obtiene

18. 2002421



sometiendo las fibras, antes del teñido, a un tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol y calentando luego las fibras a 110°C-120°C durante 15 minutos.

5. La adición del producto resinoso básico a que se refiere este invento imparte a las fibras gran estabilidad frente a la acción de la luz.

10. Después de exposición a la luz solar (exposición efectiva) durante 200 horas y en correspondencia con las variaciones del séptima matiz de la escala patrón azul (especificaciones Unitex para la medición de la fijeza) se midieron las siguientes fijezas residuales sobre fibras de polipropileno o poliacrilonitrilo que contenían diversos porcentajes de producto condensado resinoso:

15. % de condensado	fijeza residual
5%	75% de su valor inicial
1%	65% " " " "
0,2%	58% " " " "
0	39% " " " "

20. EJEMPLO 8.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron:

- 25. 86 g de piperazina anhidra (1 mol)
- 170 g de p-mentandiamina (1 mol)
- 600 cc de isopropanol y
- 185 g de epíclorhidrina (2 moles).

Se calentó la masa a 50-60°C, removiendo, durante 1 hora. Se prosiguió la ebullición en reflujo durante 10 horas mientras se agitaba.

30.



269242

En el curso de las últimas 5 horas de calentamiento, se añadieron a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

5. Se separó el cloruro sódico filtrándolo en caliente y se eliminó el disolvente por destilación.

10. El residuo se secó por completo calentándolo a 150°C durante 2 horas bajo presión reducida (5 a 10 mm de Hg). La resina provista de nitrógeno así obtenida se molió y tamizó. Constituye un polvo con un punto de reblandecimiento de 78-80°C.

En una mezcladora de tipo Henschel se preparó a temperatura ambiente una mezcla constituida por:

polipropileno (95%)	5,7 kg
resina provista de nitrógeno (5%)	0,3 "

15. Las características del polipropileno empleado fueron las siguientes:

viscosidad intrínseca	1,37
cenizas	0,024%
residuo después de la extracción con heptano	96,3%.

20. Se granuló la mezcla y luego se la extruyó en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo	240°C
25. temperatura del cabezal	230°C
temperatura de la hilera	230°C
tipo de hilera	60 agujeros, diámetro 0,8 mm longitud 16 mm
presión máxima	52 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	430 m/minuto.

30. Se estira la fibra con una relación de estiraje

- 20 -

289242 19



de 1:5,5 en un dispositivo calentado por vapor en el que la temperatura se mantiene a 130°C.

Luego se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos.

5.

Las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

tenacidad 5,1 g/den

alargamiento 23%.

10.

A continuación se riza la fibra y se la corta en hebras de 9 cm de longitud; en esta fibra se obtienen colores intensos y sólidos con los colorantes del ejemplo 1.

EJEMPLO 9.

15.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

400 g de N,N'-diisopropilhexametildiamina (2 moles),

185 g de epiclorhidrina (2 moles) y

400 cc de isopropanol.

20.

Se refluje la masa a 85°C, durante 23 horas, removiendo.

Durante las últimas 2 horas de calentamiento, se añaden a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

25.

Se separa el cloruro sódico por filtración en caliente y se elimina el disolvente por destilación.

El residuo se seca por completo calentándolo a 150°C, durante 2 horas, bajo presión reducida (presión residual de 5 a 10 mm de Hg).

30.

Este residuo es un líquido espeso y viscoso. En una mezcladora de tipo Henschel se prepara a



temperatura ambiente una mezcla constituida por:

polipropileno (95%) 6,58 kg
resina provista de nitrógeno (6%) 0,42 kg

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

5.

viscosidad intrínseca 1,37
cenizas 0,024%.
residuo después de extracción con heptano 96,3%.

Se granula la mezcla y luego se la extruye en

10.

un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

temperatura del tornillo 240°C
temperatura del cabezal 240°C
temperatura de la hilera 230°C

15.

tipo de hilera 60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
presión máxima 55 kg/cm²
velocidad de arrollamiento 450 m/minuto.

Se estira la fibra con una relación de estiraje de 1:5,3, en un dispositivo calentado por vapor en el que la temperatura se mantiene a 130°C.

20.

Luego se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C durante 15 minutos.

Las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

25.

tenacidad 5,3 g/den
alargamiento 22%.

Luego se riza la fibra y se la corta en hebras de 9 cm de longitud; en esta hebra se obtienen colores intensos y sólidos con los colorantes del ejemplo 1.

30.



-22- 2692

E J E M P L O 10.

En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

- 5. 137,6 g de piperazina anhidra (1,6 moles)
170,4 g de 1,3-bis-(n-dodecilamino)-propanol-2 (0,4 moles)
185 g de epiclorhidrina y
600 cc de metanol.

10. Se calienta la masa a 50-60°C durante 1 hora mientras se agita. El reflujo se prosigue durante 14 horas, removiendo.

En el curso de las 4 últimas horas de calentamiento, se añaden a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

15. Se separa el cloruro sódico por filtración en caliente y se elimina el disolvente por destilación.

El residuo se seca por completo calentándolo a 140-150°C durante 2 horas, bajo presión reducida (presión residual de 5 a 10 mm de Hg).

Este residuo es un producto céreo blando.

20. En una mezcladora de tipo Henschel se prepara a temperatura ambiente una mezcla constituida por:

- polipropileno (95%) 5,7 kg
- resina provista de nitrógeno (5%) 0,3 kg.

Las características del polipropileno empleado

25. son las siguientes:

- viscosidad intrínseca 1,37
- cenizas 0,024%
- residuo después de la extracción con heptano 96,3%.

Se granula la mezcla y luego se la extruye en un

30. dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones si-



289242

guientes:

temperatura del tornillo	230°C
temperatura del cabezal	230°C
temperatura de la hilera	230°C
5. tipo de hilera	60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
presión máxima	47 kg/cm ²
velocidad de arrollamiento	420 m/minuto.

10. Se estira la fibra con una relación 1:5,3 en un dispositivo calentado por vapor en el que la temperatura es mantenida a 130°C.

Luego se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos.

15.

Las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

tenacidad	5,3 g/dan
20. alargamiento	21,5%.

Luego se riza la fibra y se la corta en hebras de 9 cm de longitud; en esta hebra se obtienen colores intensos y sólidos con los colorantes del ejemplo 1.

- 24 -

26 9242



EJEMPLO 11.

En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

- 5. 86 g de piperazina anhidra (1 mol),
226 g de 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano (1 mol),
185 g de epiclorhidrina (2 moles) y
600 cc de isopropanol.

10. Se calienta la mezcla a 30-50°C, con agitación, en el curso de 1 hora. El reflujo se prosigue durante 14 horas, removiendo.

En el curso de las últimas 4 horas de calentamiento, se añaden a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

15. Se separa el cloruro por filtración en caliente y se elimina el disolvente por destilación.

El residuo se seca por completo calentándolo a 140-150°C durante 2 horas bajo presión reducida (presión residual de 5-10 mm de Hg).

20. La resinas provista de nitrógeno que así se obtiene se muele y se tamiza. Constituye un polvo con un punto de reblandecimiento de 106°C.

En una mezcladora de tipo Henschel se prepara a temperatura ambiente una mezcla constituida por:

- 25. polipropileno (95%) 5,7 kg
- resina provista de nitrógeno (5%) 0,5 kg

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

- 30. viscosidad intrínseca 1,37
- cenizas 0,024%
- residuo después de la extracción con heptano 96,3%

269242



Se granula la mezcla y luego se la extruye en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- 5. temperatura del tornillo 240°C
- temperatura del cabezal 230°C
- temperatura de la hilera 230°C
- tipo de hilera 60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16mm
- presión máxima 45 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 410 m/minuto.

10. Se estira la fibra con una relación de estiraje de 1:5,3 en un dispositivo calentado por vapor, en el que se mantiene la temperatura a 130°C.

15. Luego se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos; las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

- tenacidad 5,4 g/den
- alargamiento 24%

20. A continuación se riza la fibra y se la trocea en hebras de 9 cm de longitud; la hebra obtenida da colores intensos y sólidos con los colorantes del ejemplo 1.

E J E M P L O 12.

25. En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

- 103,2 g de piperazina anhidra (1,2 moles);
- 182,4 g de N,N'-dibutilhexametildiamina (0,8 moles),



26-

185 g de epíclorhidrina (2 moles) y
300 cc de metanol.

Se calienta la masa a 30-40°C, removiendo, durante
1 hora. El reflujo se prosigue durante 10 horas, con agita-
ción.

5.

En el curso de las últimas 5 horas de calentamiento,
se añaden a pequeñas porciones 80 g (2 moles) de NaOH.

Se separa el cloruro sódico por filtración en
caliente y se elimina el disolvente por destilación.

10.

El residuo se seca completamente calentándolo a
140-150°C durante 2 horas, bajo presión reducida (presión
residual de 5 a 10 mm de Hg).

La resina provista de nitrógeno que así se obtiene
se muele y se tamiza.

15.

En una mezcladora de tipo Henschel se prepara a
temperatura ambiente una mezcla constituida por:

polipropileno (95%)	5,7 kg
resina provista de nitrógeno (5%)	0,3 kg.

Las características del polipropileno empleado son
las siguientes:

20.

viscosidad intrínseca	1,37
cenizas	0,024%

residuo después de la extracción heptánica 96,3%.

Se granula la mezcla y luego se la extruye en un
dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones si-
guientes:

25.

temperatura del tornillo	230°C
temperatura del cabezal	240°C

26 0242



5. temperatura de la hilera 230°C
tipo de hilera 60 agujeros, diámetro 0,8 mm, longitud 16 mm
presión máxima 53 kg/cm²
velocidad de arrollamiento 430 m/minuto.

Se estira la fibra con una relación de estiraje de 1:5,3 en un dispositivo calentado por vapor en el que se mantiene la temperatura a 130°C.

10. A continuación se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre, 110°C y durante 15 minutos; las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

15. tenacidad 5,1 g/den
alargamiento 20%

Luego se riza la fibra y se la corta en hebras de 9 cm de longitud; en el hilo así preparado se obtienen colores intensos y sólidos con los colorantes del ejemplo 1.

20. Otra mejora en la fijeza del colorante se obtiene sometiendo las fibras, antes de la tinción, a un tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol y calentando seguidamente las fibras a 110-120°C durante 15 minutos.



-28-

26 9242

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes italianas N^os. 12800/60 del 20 de julio de 1960, 13357 (Prov.) del 24 de mayo de 1.961 y 3985/61 del 3 de marzo de 1.961, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal n^o 258381, por "procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polímeros sintéticos", de la clase que comprende preparar, por extrusión de la masa fundida y estiraje consecutivo, fibras textiles tingibles, a base esencialmente de poliolefinas cristalinas o de polímeros de acrilonitrilo, caracterizadas por el hecho de que se extru-

15. yen mezclas de poliolefinas cristalinas o de polímeros de acrilonitrilo con 1 a 25% en peso de compuestos básicos de nitrógeno que tienen carácter resinoso, obtenidos haciendo reaccionar, en presencia o ausencia de disolventes y agentes de condensación, epíclorhidrina con una o más aminas alifáticas primarias de C₃ a C₃₀ o aminas alifáticas secundarias

20. de C₄ a C₆₀, o sus sales, y sometiendo luego el producto, después de la primera condensación, a una ulterior reacción con una o más aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas disecundarias, o bien haciendo reaccionar directamente

19 JUL



26 9242

epiclorhidrina con una o más diaminas disecundarias que tienen en la molécula grupos NH o dos grupos NH₂ que actúan como grupos secundarios.

5. 2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que se usa polipropileno en calidad de poliolefina cristalina.
10. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que los productos de condensación de nitrógeno básico se preparan haciendo reaccionar 1 mol de una o más aminas alifáticas primarias de C₃ a C₃₀ o aminas alifáticas secundarias de C₄ a C₆₀ con 1 a 3 moles de epiclorhidrina y con 0,1 a 10 moles de una amina alifática, aromática o heterocíclica disecundaria.
15. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que en calidad de amina alifática se emplea n-dodecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, dioctadecilamina, dioctilamina o sus sales.
20. 5. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizadas por el hecho de que en calidad de amina disecundaria se emplea piperazina, 1,8-p-metandiamina, NN'-diisopropilhexametildiamina, 1,3-bis-(n-dodecilamino)-2-propanol, 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano o NN'-dibutilhexametildiamina.
25. 6. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que se añaden epiclorhidrina en la segunda fase de condensación, junto con la amina disecundaria.
30. 7. Mejoras en conformidad con lo definido en las

30 - 26 824 10 31



5. reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que en la preparación de las mezclas para hilar se emplea también una pequeña proporción, de 0,1 a 5% de la mezcla total, de un compuesto que actúa como agente dispersante de los sólidos para el condensado de nitrógeno en la masa fundida.
10. 8. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que las fibras extruídas se estiran con relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas comprendidas entre 80 y 150°C, con dispositivos de estiraje calentados con aire caliente, vapor o un flúido similar.
15. 9. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que se someten las fibras, antes o después del estiraje, a tratamientos con formaldehído, isocianatos o compuestos diepóxidos, que hacen completamente insoluble en agua el compuesto de nitrógeno de las mezclas.
20. 10. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, en las cuales son obtenibles mezclas para hilar, constituídas por poliolefinas cristalinas o por polímeros de acrilonitrilo, por productos de condensación obtenidos a base de epíclorhidrina con aminas alifáticas primarias de C₃ a C₃₀ o aminas alifáticas secundarias de C₄ a C₆₀ y con una amina bisecondaria tal como la piperazina, y si se desea, por un dispersante de sólidos para el condensado básico de nitrógeno en la masa fundida.
25. 11. Mejoras según lo definido en las reivindicaciones anteriores en las cuales son obtenibles fibras textiles en forma de monofilamentos o plurifilamentos, hilos simples o
- 30.



269242

engrosados o fibras de hebra, constituidas en esencia por poliolefinas cristalinas, compuestos básicos de nitrógeno y, si se desea, un dispersante de sólidos.

12. Mejoras en el objeto de la patente principal

5. Nº 258381, por "procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polimeros sintéticos".

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 19 de julio de 1.961.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.

R/pp.
tr:sb.