

CASE "0.121+0.128/e".

26 JUN



279549

279549

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, N° 258 381",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS RESINOSOS
PARTICULARMENTE ADECUADOS EN LA FABRICACION DE FIBRAS TEXTI
LES A BASE DE POLIMEROS SINTETICOS", a favor de la firma ita-
liana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Lineraria
e Chimica, domiciliada en MIANO (Italia), Largo Guido Done-
gani, núms. 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mejoras en la produc-
ción de fibras textiles a base fundamentalmente de polio-
lefinas cristalinas preparadas con ayuda de catalizadores
estereoespecíficos, y más particularmente en la prepara-
5. ción del compuesto nitrogenado básico que ha de añadirse
a las poliolefinas para hacer las fibras más receptivas
a los tintes.

En la patente principal y en los certificados
de adición anteriores se han descrito métodos para pre-
10. parar fibras textiles dotadas de considerable receptividad



279549

para los tintes, métodos que consisten en extraer mezclas de poliolefinas con compuestos nitrogenados básicos, obtenidas por condensación de epíclorhidrina con aminas o diaminas alifáticas o por condensación de epíclorhidrina con una diamina seguido por alquilación con haluros de alquilo.

5.

Según el invento que aquí se expone, se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que se obtienen fibras textiles con particular afinidad para los tintes extruyendo mezclas de poliolefinas con 1 a 25% en peso de policondensados nitrogenados que tengan carácter básico, preparados haciendo reaccionar una o más diaminas secundarias con epíclorhidrina y derivados halogenados.

10.

Como bis-aminas secundarias pueden utilizarse diaminas secundarias alifáticas, aromáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas que contengan de 4 a 20 átomos de carbono, y más particularmente piperazina; en lugar de las diaminas secundarias, cabe usar también diaminas que contengan dos grupos amino primarios ligados a átomos de carbono terciarios (por ejemplo, la 1,8-para-mentandiamina), que se comportan como diaminas secundarias a causa de un impedimento estérico.

15.

20.

Como derivados halogenados son aptos para el uso según este invento los derivados monohalogenados o dihalogenados de compuestos alifáticos o cicloalifáticos que contengan de 8 a 20 átomos de carbono o de compuestos aromáticos.

25.

La reacción de preparación del compuesto nitrogenado que ha de usarse de acuerdo con este invento en mezcla con la poliolefina, puede efectuarse en presencia de

30.

279549



disolventes y de agentes de condensación.

5. Según una característica particular del invento, la preparación del compuesto nitrogenado que ha de añadirse se efectúa haciendo reaccionar 1 a 1,2 moles de poliamina que contenga solamente 2 átomos móviles de hidrógeno, ligados a átomos de nitrógeno diferentes, con 0,1 a 0,9 moles de epiclorhidrina y con 0,9 a 0,1 moles de compuesto halogenado.

10. La mezcla del producto nitrogenado con la poliolefina o las poliolefinas se obtiene agitando dichos productos a temperatura ambiente en mezcladoras del tipo Henschel o Werner, en un molino de bolas o en aparatos análogos.

15. La mezcla se granula luego fundiéndola en un dispositivo de tornillo y a continuación se extruye en un dispositivo para hilatura en fusión, de preferencia en ausencia de aire y en presencia de un gas inerte.

20. La hilatura de las mezclas puede efectuarse convenientemente en presencia de una pequeña cantidad de un "agente dispersante sólido", que facilita la dispersión homogénea del producto nitrogenado en la masa polimérica y se elige de preferencia en el grupo constituido por el alcohol cetílico y el alcohol estearílico, el ácido esteárico y el ácido tereftálico, la benzoina, la furcina,
25. el estearato de vinilo, los ésteres mono-, di- y tri-esteáricos del glicerol, el estearato de monoetanolamina, la amida esteárica, la N-dietanol-lauril-amida, las aminas alifáticas de C_6-C_{30} , los productos de condensación del óxido de etileno con alcoholes, aminas y fenoles,
30. poliestearamida, el ácido poliacrílico, los copolímeros



279549

de poliestireno y estireno, los polímeros de terpeno, etc.

5. Los hilos obtenidos por extrusión de las mezclas según este invento pueden ser monofilamentos o plurifilamentos y se usan para preparar fibras continuas o fibras de hebra, o para preparar fibras engrosadas o fibras de hebra engrosadas.

10. Los monofilamentos o plurifilamentos de este invento son aptos para tratamientos destinados a hacer insoluble en el agua el compuesto de nitrógeno básico. Particularmente aptos para este fin son los tratamientos con formaldehído, diisocianatos, monómeros capaces de dar estructuras tridimensionales, tales como el divinilbenceno, el vinilacetileno y análogos, o con compuestos diepoxi.

15. Estos tratamientos se llevan a cabo antes o después del estiraje; éste se efectúa con relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas comprendidas entre 80° y 150°C, y con dispositivo de estiraje caldeado con aire caliente o vapor o con un fluido similar o bien estirando sobre placa caldeada.

20. La hilatura de las composiciones de este invento se efectúa de preferencia por extrusión con hileras cuyos agujeros tienen una relación de longitud a diámetro superior a 1. Las fibras obtenidas según este invento presentan notable receptividad a los tintes pertenecientes a las clases de los colorantes ácidos, los colorantes metalizados y los colorantes dispersos. Poseen también buena afinidad para los colorantes básicos y los colorantes de tina.

25.
30.



279549

20 JUL

Las fibras obtenidas por extrusión de las composiciones de este invento manifiestan también mayor estabilidad, más particularmente respecto a la luz.

Otros objetos y otras ventajas de este invento se desprenden de la especificación y de los ejemplos.

En los detalles para aplicar en la práctica este invento, cabe efectuar variaciones y cambios sin por ello salirse del espíritu ni del alcance de este invento.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin implicar limitación para su alcance.

E J E M P L O 1.

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 94,6 g (1,1 moles) de piperazina anhidra, 300 cc de etanol y 40,5 g (0,2 moles) de cloruro de dodecenilo (1-cloro-5,5,7,7-tetrametil-2-octeno). Esta mezcla se hierve en reflujo durante 12 horas.

Se añaden 8 g de NaOH y, al cabo de 1 hora, se introducen 92,5 g (1 mol) de epíclorhidrina.

Todo ello se mantiene a 30-40°C durante 1 hora y luego se hierve en reflujo durante 10 horas, con adición durante las 5 últimas horas de calentamiento, de 40 g de NaOH en pequeñas porciones. Por filtración en caliente se separa cloruro sódico.

El filtrado se vierte en 1000 cc de acetona fría, agitando. El precipitado blanco y pulverulento que así se obtiene se separa por filtración y se seca en una estufa

270549

26 J



a 100°C durante 3 horas. El producto obtenido funde a 160-171°C y tiene un contenido de nitrógeno de 16,52%.

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

- 5. - polipropileno 38,400 kg
- policondensado de nitrógeno 1,600 kg.

El polipropileno empleado tiene las características siguientes:

$$[\eta] = 1,32$$

- 10. contenido de cenizas = 0,025%
- residuo de la extracción heptánica = 95,6%.

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

- 15. temperatura del tornillo 230°C
- temperatura del cabezal hilador 220°C
- temperatura de la hilera 220°C
- tipo de la hilera 60/0,8 x 16 mm
- presión máxima 45 kg/cm²
- 20. velocidad de arrollamiento 250 m/minuto

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

Luego se la somete a estabilización de las dimensiones, en estado de encogimiento libre, durante 10 minutos y a 105°C.

25.

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

- tenacidad 5,1 g/den
- alargamiento 24%.

30.

Luego se encrésa la fibra y se la corta en

279549

20 J



hebra de 6 cm de longitud.

La hebra así obtenida se tinte 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 3 (I.C. rojo mordiente 3) (" ")
- azul de alizarina SE (I.C. azul ácido 43) (" ")
- negro ácido IVS (I.C. negro ácido 1) (" ")
- 10. - amarillo lanasyn GLN (I.C. amarillo ácido 112) (colorante metalizado)
- rojo lanasyn 2GL (I.C. rojo ácido 216) (" ")
- pardo lanasyn 3RL (I.C. pardo ~~ácido~~ ^{ácido} 30) (" ")
- amarillo setacyl 3G (I.C. amarillo disperso 20) (" ")
- 15. - escarlata cibacet BR (I.C. rojo disperso 18) (" ")
- azul brillante setacyl (I.C. azul disperso 3) (" ").

El tinte se efectúa al punto de ebullición durante 1 1/2 horas, en baños que contienen 2,5% de colorante, calculado a base del peso de la fibra, con una proporción de fibra/baño de 1:40.

20.

El tinte con colorante ácidos y con colorantes metalizados se efectúa en presencia de 3% de acetato de amonio (en relación al peso de la fibra) y 1% de un agente tensioactivo constituido por el producto de condensación del óxido de etileno con un alquilfenol.

25.

30 minutos después del inicio de la ebullición se añade, para mejorar el agotamiento de los baños, 2% (en relación al peso de la fibra) de una solución de ácido acético al 10%.

30.

El tinte con colorantes dispersos se efectúa en



279549²

presencia de 2% de agente tensioactivo (en relación al peso de la fibra).

5. Después de teñidas, las fibras se enjuagan con agua corriente. Presentan colores intensos en todos los casos, es decir, después de teñidas con colorantes ácidos, con colorantes metalizados o con colorantes dispersos.

La fijeza de los colores a la luz, al lavado y al frote es completamente satisfactoria.

10. Otra mejora en la fijeza del color se obtiene sometiendo las fibras, antes de la tinción, a un tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol, a 120°C y dureza 5 minutos.

E J E M P L O 2.

15. En un matraz de 3 cuellos y litro de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, de termómetro y de condensador de reflujo, se introducen 94,6 g (1,1 moles) de piperazina anhidra, 200 cc de isopropanol y 57,7 g (0,2 moles) de cloruro de n-octadecilo.

20. Se hierve la mezcla en reflujo durante 36 horas, se introducen 8 g de NaOH y, al cabo de 1 hora, se introducen 92,5 g (1 mol) de epiclorhidrina y 200 cc de isopropanol. Todo ello se agita a 30-40°C durante 1 hora y
25. luego se hierve en reflujo durante 10 horas añadiendo, durante las 5 últimas horas de calentamiento, 40 g de NaOH en pequeñas porciones. Por filtración en caliente se elimina el cloruro sódico. El filtrado se evapora calentando a 200°C en vacío. Se obtiene un producto resinoso amarillo, que funde a 182-196°C y tiene un contenido
- 30.

279549



de nitrógeno de 15-18%.

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

- 43,200 kg de polipropileno y
- 5. - 1,300 kg de condensado de nitrógeno.

El polipropileno empleado tiene las características siguientes:

$[\eta] = 1,32$

contenido de cenizas = 0,025%

- 10. residuo de la extracción heptánica = 95,6%.

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

- temperatura del tornillo 230°C
- temperatura del cabezal hilador 220°C
- 15. temperatura de la hilera 230°C
- tipo de hilera 60/0,8 x 16 mm
- presión máxima 44 kg/cm²
- velocidad de arrollamiento 250 m/minuto.

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

Luego se la somete a un tratamiento de estabilización de las dimensiones, a 105°C, durante 10 minutos y en condiciones de encogimiento libre.

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

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

- 30. Luego se encrespa la fibra y se la corta en hebra de 6 cm de longitud, sobre la cual se obtienen, con

279549



los colorantes del Ejemplo 1, colores intensos y sólidos.

EJEMPLO 3.

5. 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 430 g (5 moles) de piperazina anhidra y 304,5 g (1,5 moles) de diclorometil-m-xileno suspendidos en 2500 cc de etanol. Se agita la mezcla a 20-30°C durante 2 horas y luego se
10. la hierve en reflujo durante 4 horas. Durante las últimas 2 horas de calentamiento se añaden en pequeñas porciones 120 g de NaOH.

Luego se enfría todo ello a 20°C y se añaden 324 g (3,5 moles) de epíclorhidrina. Después de 1 hora
15. de reposo a 30-50°C, se calienta la mezcla a 80°C durante 10 horas. Durante las 5 últimas horas se añaden en pequeñas porciones 140 g de NaOH.

Por filtración en caliente se separa el cloruro
20. sódico y luego se elimina el disolvente por calentamiento en vacío. Se obtiene un producto blanco, resinoso, que funde a 63-71°C y tiene un contenido de nitrógeno de 16,72%.

En una mezcladora de tipo Henschel se prepara
25. a temperatura ambiente una mezcla de:
- 9,6 kg de polipropileno
- 0,400 kg de condensado de nitrógeno.

El polipropileno empleado tiene las características siguientes:

$$[\eta] = 1,42$$

30. contenido de cenizas = 0,031%

279549 26



residuo de la extracción heptánica = 96,7%.

Se granula la mezcla y se la extrae en las condiciones siguientes:

	temperatura del tornillo	230°C
5.	temperatura del cabezal hilador	220°C
	temperatura de la hilera	220°C
	tipo de hilera	60/0,8 x 16 mm
	presión máxima	47 kg/cm ²
	velocidad de arrollamiento	250 m/minuto.

10. Se estiran las fibras en un dispositivo calentado por vapor, a temperatura de 130°C y con una relación de estiraje de 1:5.

15. Luego se las somete a un tratamiento de estabilización dimensional a 105°C, durante 10 minutos y en condiciones de encogimiento libre.

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

tenacidad	5,2 g/den
alargamiento	25%.

20. Luego se encrespa la fibra y se la corta en hebra de 6 cm de longitud, sobre la cual se obtienen, con los colorantes del Ejemplo 1, colores intensos y sólidos.

EJEMPLO 4.

25. En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador con válvula de mercurio, de termómetro y de condensador de reflujo, se introducen 172 g (2 moles) de piperazina anhidra y 105 g (0,6 moles) de bicloruro de p-xilileno suspendidos en 600 cc de etanol.

30. La mezcla se agita durante 2 horas a 20-30°C y luego se

173549 26 J



hierve en reflujo durante 4 horas.

- Durante las 2 últimas horas de calentamiento, se añaden en pequeñas porciones 48 g de NaOH. Luego se enfría el conjunto hasta 20°C y se añaden 129,6 g (1,4 moles) de epiclorhidrina. Después de agitar a 30-40 g durante 1 hora, se hierve en reflujo durante 10 horas. En el curso de las últimas 5 horas de calentamiento, se añaden en pequeñas porciones 56 g de NaOH. Se filtra la solución y se elimina el disolvente por calentamiento en vacío. Se obtiene un producto blanco, resinoso, que tiene un punto de fusión de 106-114°C y un contenido de nitrógeno de 17,74%.
- 5.
- 10.

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

- 5,760 kg de polipropileno
15. 0,240 kg de condensado de nitrógeno.

El polipropileno empleado tiene las características siguientes:

$$[\eta] = 1,42$$

contenido de cenizas = 0,031%

20. residuo de la extracción heptánica = 96,7%.

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

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| temperatura del tornillo | 230°C |
| temperatura del cabezal hilador | 220°C |
| 25. tipo de hilera | 60/0,8 x 16 mm |
| presión máxima | 41 kg/cm ² |
| velocidad de arrollamiento | 250 m/minuto. |

- Se estira la fibra en un dispositivo calentado por vapor, a temperatura de 130°C y con una relación de estiraje de 1:5.
- 30.

79549



Luego se la somete a un tratamiento de estabilización dimensional, en condiciones de encogimiento libre, a 105°C y durante 10 minutos.

5. La fibra estirada y termoestabilizada tiene las características serimétricas siguientes:
- tenacidad 5,5 g/den
 - alargamiento 22%.

10. Luego se encrespa la fibra y se la corta en hebra de 6 cm de longitud, sobre la cual se obtienen, con los colorantes del Ejemplo 1, colores intensos y sólidos.

EJEMPLO 5.

15. En un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad provisto de agitador con válvula de mercurio, de termómetro y de condensador de reflujo se introducen 172 g (2 moles) de piperazina anhidra, 84,4 g (0,4 moles) de 1,10-diclorodecano y 400 cc de isopropanol. Se hierve la mezcla en reflujo durante 24 horas, se añaden 32 g de NaOH y, al cabo de 1 hora, se introducen a 20°C 148 g
20. (1,6 moles) de epíclorhidrina y 400 cc de isopropanol.

Se mantiene la mezcla a 30-45°C durante 1 hora y luego se la hierve en reflujo durante 10 horas, añadiendo, durante las últimas 5 horas de calentamiento, 64 g de NaOH en pequeñas porciones.

25. Se separa por filtración el cloruro sódico y se elimina el disolvente por calentamiento en vacío.

En una mezcladora de tipo Menschel se prepara a temperatura ambiente una mezcla a base de:

30. 4,800 kg de polipropileno y
0,200 kg de condensado de nitrógeno.



279549

El polipropileno empleado presenta las características siguientes:

$$\left[\eta \right] = 1,42$$

contenido de cenizas = 0,031%

5. residuo de la extracción heptánica = 96,7%

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

- | | | |
|-----|---------------------------------|-----------------------|
| | temperatura del tornillo | 230°C |
| | temperatura del cabezal hilador | 220°C |
| 10. | temperatura de la hilera | 220°C |
| | tipo de la hilera | 60/0,8 x 16 mm |
| | presión máxima | 40 kg/cm ² |
| | velocidad de arrollamiento | 250 m/minuto. |

15. Se estira la fibra en un dispositivo calentado por vapor, a 130°C y con una relación de estiraje de 1:5.

Luego se la somete a un tratamiento de estabilización de las dimensiones, en condiciones de encogimiento libre, a 105°C y durante 10 minutos.

20. Las fibras estiradas y termoestabilizadas presentan las características scrimétricas siguientes:

- tenacidad 5,1 g/den
- alargamiento 21%

25. Luego se encrespa la fibra y se la corta en hebra de 6 cm de longitud, sobre la cual se obtienen, con los colorantes del Ejemplo 1, colores intensos y sólidos.

279549



279549

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 13.894/61 del 27 de julio de 1961.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 258 381, por "Procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polímeros sintéticos", caracterizadas por el hecho de que se extruyen mezclas de poliolefinas cristalinas con 1 a 25% en peso de compuestos nitrogenados básicos obtenidos haciendo reaccionar, en presencia o ausencia de disolventes y agentes condensantes, diaminas secundarias con epiclorhidrina y compuestos halogenados.
10. 2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que en concepto de poliolefina cristalina se emplea polipropileno.
15. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que los condensados de nitrógeno básico se preparan haciendo reaccionar piperazina con epiclorhidrina y cloruro de dodecenilo.
20. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los condensados nitrogenados básicos se preparan hacien-
- 25.



279549 25 J

do reaccionar piperazina con epiclorhidrina y cloruro de octadecenilo.

5. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los condensados de nitrógeno básico se preparan haciendo reaccionar piperazina con epiclorhidrina y diclorometil-m-xileno.

10. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los compuestos de nitrógeno básico se preparan haciendo reaccionar piperazina con epiclorhidrina y bcloruro de p-xilileno.

15. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los compuestos de nitrógeno básico se preparan haciendo reaccionar piperazina con epiclorhidrina y 1,10-diclorodecano.

20. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 258 381, por "Procedimiento para la preparación de productos resinosos particularmente adecuados en la fabricación de fibras textiles a base de polímeros sintéticos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciseis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de julio de 1962.

p. a.

JAIME ISEÑE

P.F.

