

283490



283490

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA REGULAR EL PESO MOLECULAR DE
LOS COMPUESTOS BASICOS DE NITRÓGENO", a favor de la firma
italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia), Largo
G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método que permite
regular el peso molecular de los compuestos obtenidos por
condensación de epíclorohidrina con compuestos amino.

- Más particularmente, el invento se refiere a
5. la regulación del peso molecular de los policondensados
obtenidos por reacción (en presencia o ausencia de disol-
ventes y agentes de condensación) de una o más aminas ali-
fáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{60} , con
epíclorohidrina y una amina bis-secundaria alifática, ato-
mática o heterocíclica.
 - 10.



283490

- La preparación de los policondensados básicos de nitrógeno puede efectuarse de diversas maneras. Recientemente se ha descrito un procedimiento muy ventajoso, en el que la síntesis de dichos policondensados básicos de nitrógeno se efectúa por reacción de una o más aminas alifáticas, primarias o secundarias, con epoclorohidrina y a esta primera condensación sigue otra reacción con aminas bis-secundarias, tales como la piperazina, y la adición de un hidróxido y/o carbonato alcalinotérreo, para neutralizar el cloro iónico formado.
- 5.
- 10.

- Los policondensados así obtenidos se emplean en la preparación de fibras textiles y de películas a base de poliolefinas cristalinas y de polímeros o copolímeros acrilonitrílicos y aumentar la receptividad de las fibras o películas a los colorantes ácidos.
- 15.

- Objeto del invento que ahora se expone es un procedimiento para regular el peso molecular de los policondensados básicos de nitrógeno, Otro objeto es la preparación de policondensados con peso molecular uniforme y relativamente bajo, los cuales tienen excelentes características de estabilidad térmica y de extrusión.
- 20.

- Hemos descubierto sorprendentemente que el tamaño de la molécula de policondensado está en relación con la adición de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo, pues el peso molecular aumenta hasta un máximo a medida que se aumenta la cantidad de hidróxido o carbonato hasta un valor dado, por encima del cual el peso molecular disminuye.
- 25.

- Más particularmente, se ha descubierto que empleando la cantidad teórica de hidróxido o carbonato
- 30.

283490

180



5. alcalino o alcalinotérreo necesaria para la neutralización completa del cloro iónico presente, el peso molecular alcanza un valor dado, que este valor decrece al añadir una cantidad de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo superior a la cantidad teórica precisa para la neutralización, y que la disminución del peso molecular es directamente proporcional al exceso de hidróxido alcalino añadido.

10. El procedimiento a que se refiere el invento se caracteriza por el hecho de que, en la preparación de compuestos básicos de nitrógeno obtenidos por policondensación de epíclorohidrina con una o más aminas alifáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{60} , y con una amina bis-secundaria alifática, aromática o heterocíclica, se añade a la masa reaccional, al final de la policondensación, una cantidad de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo superior a la cantidad precisa para la neutralización completa del cloro iónico formado.

15. El exceso de hidróxido puede estar comprendido entre 1 y 100%.

20. Como hidróxidos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos que puede utilizarse según el invento aquí expuesto, cabe mencionar: los hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de sodio, potasio, litio, amonio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, bario o magnesio.

25. La obtención de un peso molecular bajo es particularmente ventajoso en la extrusión de dichos policondensados en mezcla con poliolefinas u otros polímeros sintéticos.

30. Otra ventaja la ofrece el hecho de que, empleando una cantidad de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo superior a la necesaria teóricamente para la neutrali-



283490

zación, y dado que la eliminación completa del hidróxido alcalino del policondensado es muy difícil, el policondensado resulta ser, inesperadamente, más estable al calor. El mismo efecto de estabilización se obtiene añadiendo el hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo al policondensado antes de la hilatura.

5.

Los policondensados obtenidos según este invento pueden usarse para preparar fibras, películas, cintas, artículos moldeados y análogos a base de polímeros sintéticos, mediante mezcla de ellos con los citados polímeros sintéticos en forma de polvos o soluciones, o mediante mezcla de ellos en forma de un producto granulado o sinterizado.

10.

En los detalles de la realización práctica de este invento cabe realizar diversas modificaciones y cambios sin salirse del espíritu ni del alcance del invento.

15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

20.

En un reactor de acero inoxidable y de 300 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y tolva alimentadora, se introducen 28,28 kg de n-octadecilamina, disueltos en 45 kg de metanol.

25.

A la solución, mantenida a 25°C, se añaden, agitando, 19,45 kg de epíclorohidrina.

Se prosigue la agitación durante 2 horas a 25-30°C, se eleva la temperatura hasta 65°C y luego se agita la masa a esta temperatura durante 8 horas.



Después de enfriar hasta ²⁸³⁴⁹⁹ 5°C, se añaden 30,14 kg de piperazina disueltos en 42 kg de metanol.

A continuación inmediata se agregan gota a gota, en el curso de 4 horas, 22,7 kg de epíclorohidrina.

5. Se mantiene la masa reaccional a 25-40°C durante 90 minutos, se eleva la temperatura hasta 65°C y luego se mantiene la masa reaccional a esta temperatura.

A continuación se añade hidróxido sódico en el curso de 8 horas y se mantiene la masa a 65°C durante 4 horas.

10. Luego se deposita la masa en un reactor de acero inoxidable ^{de} y/1000 litros de capacidad, que contiene 600 litros de agua a 18°C.

Se agita la suspensión acuosa durante 2 horas y se la centrifuga, y la torta acuosa se lava con agua y por último se seca.

15. Variando la cantidad de hidróxido alcalino, se obtienen policondensados con una viscosidad específica (η_{sp}) (determinada en una solución al 1% de isopropanol, a 25°C) variable.

20. Las características de los policondensados obtenidos figuran en la tabla que sigue:



283490

| Cantidad de hidróxido sódico añadida (cantidad teórica para la neutra- lización: 18,20 kg) | η , esp |
|---|--------------|
| 5. 18,20 | 0,30 |
| 18,60 | 0,26 |
| 18,97 | 0,23 |
| 19,05 | 0,22 |
| 10. 19,49 | 0,20 |

EJEMPLO 2

15. En una autoclave de acero inoxidable y de 300 litros de capacidad, provista de agitador, termómetro y tolva alimentadora, se introducen 28,28 kg de n-octadecilamina, disueltos en 45 kg de metanol.

A la solución, mantenida a 25°C, se añaden agitando 19,5 kg de epíclorohidrina.

20. Después de agitar a 25-30°C durante 2 horas, se eleva la temperatura a 65°C y se mantiene la masa en agitación, a esta temperatura, durante 8 horas.

Luego se enfria la masa hasta 25°C y se añaden 30,6 kg de piperazina disueltos en 45 kg de metanol.

A continuación inmediata se añaden gota a gota, en el curso de 4 horas, 23,5 kg de epíclorohidrina.

25. Se prosigue la reacción a 25-40°C durante 90 minu-

283490



tos, se eleva la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa reaccional a esta temperatura.

5. A continuación se añade hidróxido sódico en el curso de 8 horas y luego se mantiene la masa a 65°C durante 4 horas.

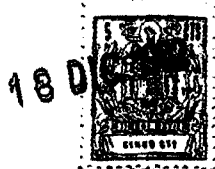
Se deposita la masa en una autoclave de acero inoxidable y de 1000 litros de capacidad, que contiene 550 litros de agua a 18°C.

10. Se agita la suspensión acuosa durante 2 horas y luego se la centrifuga; la torta acuosa se lava con agua y por último se seca.

15. Variando la cantidad de hidróxido alcalino, se obtienen policondensados con una viscosidad específica (determinada en solución al 1% de isopropanol, a 25°C) variable.

Las características de los policondensados obtenidos figuran en la tabla que sigue:

| | Cantidad de hidróxido sódico añadida (cantidad teórica necesaria para la neutralización: 18,59 kg) | η , esp |
|-----|--|--------------|
| 20. | 18,59 | 0,33 |
| | 18,97 | 0,29 |
| 25. | 19,34 | 0,24 |



283490

EJEMPLO 3

5. En una autoclave de acero inoxidable y de 300 litros de capacidad, provista de agitador, termómetro y tolva alimentadora, se introducen 28,3 kg de n-octadecilamina, disueltos en 45 kg de metanol.

A la solución, mantenida a 25°C, se añaden agitando, 19,4 kg de epíclorohidrina.

10. Se prosigue la agitación a 25-30°C durante 2 horas, luego se eleva la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa en agitación, a esta temperatura, durante 8 horas.

Seguidamente se enfría la masa hasta 25°C y se añaden 29,6 kg de piperazina en disueltos en 40 kg de metanol.

15. A continuación inmediata se añaden gota a gota, en el curso de 4 horas, 23 kg de epíclorohidrina.

Se prosigue la reacción a 25-40°C durante 90 minutos, se eleva luego la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa reaccional a esta temperatura.

20. A continuación se añade hidróxido sódico en el curso de 8 horas y se mantiene la masa a 65°C durante 4 horas.

Se deposita la masa en una autoclave de acero inoxidable y de 1000 litros de capacidad, que contiene 600 litros de agua a 16°C.

25. Se agita la suspensión acuosa durante 2 horas y se la centrifuga; la torta acuosa se lava con agua y se seca.

Variando la cantidad de hidróxido alcalino, se obtienen policondensados con una viscosidad específica (determinada en solución al 1% de isopropanol, a 25°C) variable.

Las características de los policondensados obte-

283490 180



nidos figuran en la tabla que sigue:

| Cantidad de hidróxido sódico añadida (cantidad teórica necesaria para la neutralización: 18,33 kg) | η esp |
|--|------------|
| 5. 18,51 | 0,42 |
| 19,11 | 0,22 |

EJEMPLO 4

10. En un reactor de acero inoxidable y de 300 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y tolva alimentadora, se introducen 28,3 kg de n-octadecilamina, disueltos en 45 kg de metanol.

A la solución, mantenida a 25°C, se añaden agitando 19,4 kg de epíclorohidrina.

15. Se prosigue la agitación a 25-30°C durante 2 horas, se eleva la temperatura hasta 65°C y se agita la masa a esta temperatura durante 8 horas.

Luego se enfría la masa hasta 25°C y se añaden 28,9 kg de piperazina disueltos en 41 kg de metanol.

20. A continuación inmediata se añaden gota a gota, en el curso de 4 horas, 22,5 kg de epíclorohidrina.

Se deja reaccionar la masa a 25-40°C durante 90 minutos, se eleva la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa reaccional a esta temperatura.

25. Luego se añade hidróxido sódico en el curso de

283490



8 horas y se mantiene la masa a 65°C durante 4 horas.

Se deposita la masa en un reactor de acero inoxidable y de 1000 litros de capacidad, que contiene 600 litros de agua a 18°C.

5. Se agita la suspensión acuosa durante 2 horas y se la centrifuga; la torta acuosa se lava con agua y se seca.

- Variando el contenido de hidróxido alcalino, se obtienen policondensados con una viscosidad específica (determinada en solución al 1% de isopropanol, a 25°C) variable.

Las características de los policondensados obtenidos figuran en la tabla que sigue:

15.

| Cantidad de hidróxido sódico añadida (cantidad teórica necesaria para la neutralización: 18,11 kg) | η_{esp} |
|--|---------------------|
| 18,51 | 0,40 |
| 18,88 | 0,24 |

20. E J E M P L O 5

En un reactor de acero inoxidable y de 400 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y tolva alimentadora, se introducen 33,3 kg de n-dodecilamina, disueltos en 50 kg de metanol.



283490

A la solución, mantenida a 25°C, se añaden agitando 33,3 kg de epíclorohidrina.

Después de agitar durante 2 horas a 25-30°C, se eleva la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa en agitación a esta temperatura durante 8 horas.

5.

Después de enfriar hasta 25°C, se añaden 51,6 kg de piperazina disueltos en 80 kg de metanol.

A continuación inmediata se añaden gota a gota en el curso de 4 horas, 38,85 kg de epíclorohidrina.

10.

Se deja reaccionar la masa a 25-40°C durante 90 minutos, se eleva la temperatura hasta 65°C y se mantiene la masa reaccional a esta temperatura.

Luego se añade hidróxido sódico en el curso de 8 horas y se mantiene la masa a 65°C durante 4 horas.

15.

Se diluye la mezcla reaccional en unos 300 litros de metanol y se la filtra para eliminar el cloruro sódico; luego se evapora el disolvente.

Variando la cantidad de hidróxido alcalino, se obtienen policondensados con una viscosidad específica (determinada en solución al 1% de isopropanol, a 25°C) variable.

20.

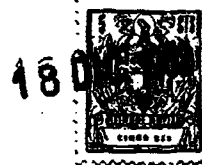
Las características de los policondensados obtenidos figuran en la tabla que sigue:



283490

| Cantidad de hidróxido sódico añadido (cantidad teórica necesaria para la neutralización: 31,2 kg) | η esp |
|---|------------|
| 31,2 | 0,28 |
| 31,7 | 0,22 |

5.



NOTA

23490

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 22746/61 del 19 de Diciembre de 1961.

5. 1. Un procedimiento para regular el peso molecular de los compuestos básicos de nitrógeno obtenidos por policondensación de epíclorohidrina con una o más aminas alifáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{60} , y con una amina bis-secundaria alifática, aromática o heterocíclica, caracterizado por el hecho de que al final de la policondensación se añade a la masa reaccional una cantidad de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo superior a la necesaria para la neutralización completa del cloro iónico formado.
10. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, en concepto de reguladores del peso molecular, se usan hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de sodio, potasio, litio, amonio rubidio, cesio, magnesio, estroncio o bario.
15. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el exceso de hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo respecto a la cantidad necesaria teóricamente para la neutralización completa del cloro iónico formado en la reacción de policondensación está comprendido entre 1 y 100%.
- 20.
- 25.



283490

4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los policondensados se obtienen por reacción de octadecil- o dodecil-amina con epíclorohidrina y piperazina.

5. Un procedimiento para regular el peso molecular de los compuestos básicos de nitrógeno.

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

10.

Madrid, a 18 de diciembre de 1962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAMME ISEBN MIRALLES

R. F.