

326707



Case 0.121 + 0.128/f

326707

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

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 258.381"
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, Società Generale per l'Industria Mineraria e
Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani
1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mejoras en la preparación
de fibras textiles, películas, cintas y analogos, a base
fundamentalmente de poliolefinas cristalinas, preparadas con
ayuda de catalizadores estereoespecíficos, y de un compuesto
5. básico de nitrógeno que actúa como modificador tintóreo para



= 2 = 326707

dichas poliolefinas, haciéndolas así receptivas a los colorantes.

- En la patente principal y sus certificados de adición se han descrito métodos para preparar fibras textiles
5. que tienen notable receptividad para los colorantes, métodos que consisten en extruir mezclas de poliolefinas con compuestos básicos de nitrógeno obtenidos por condensación de epíclorohidrina con aminas alifáticas y con diaminas, o por condensación de epíclorohidrina con diaminas y sucesiva alquilación con
10. haluros de alquilo, o por condensación de aminas bis-secundarias con epíclorohidrina y con derivados de halógeno.

- Objeto de este invento es ahora un procedimiento para preparar fibras a base de poliolefinas, que tienen particular receptividad para los colorantes de la lana. Otro objeto de este invento son los productos obtenidos por este procedimiento, representados por fibras con colores sólidos.
- 15.

- En efecto, hemos descubierto sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que se obtienen fibras textiles de particular receptividad para los colorantes si se extruyen mezclas de polímeros altos con 1 a 25% en peso de policondensados de nitrógeno básicos, obtenidos por policondensación de epíclorohidrina con aminas bis-secundarias y con compuestos difenólicos.
- 20.

= 3 = 326707



Los productos de policondensación obtenidos de epíclorohidrina, aminas bisecundarias y difenoles son ya conocidos (patente británica nº 664.271).

- La síntesis de los policondensados utilizados para
5. la modificación tintorea de las poliolefinas según este invento, se efectúa haciendo reaccionar epíclorohidrina con una mezcla constituida por una poliamina de C_4-C_{40} que contenga dos grupos NH en su molécula y por un compuesto difenólico, en proporción mola epíclorohidrina/poliamina + difenol de
10. 1:1 o con un exceso o defecto hasta el 10% en moles, ya sea de epíclorohidrina, ya sea de la mezcla poliamina-difenol.

- Entre las diversas aminas bis-secundarias que pueden usarse, son particularmente convenientes: las dialkilalkilendiaminas, la piperazina, la 2-metil-piperazina, la 2,5-dimetilpiperazina y analogos.
- 15.

Entre los compuestos difenólicos es muy conveniente el 2,2-bis-(paraoxifenil)-propano (bisfenol A), pero pueden emplearse también el pirocatecol, el resorcinol, la hidroquinona, el 4,4'-dioxidifenolmetano, etc.

20. En la mezcla de poliamina con difenol, cada componente puede variar del 10 al 90%.

Los policondensados según este invento pueden obtenerse también haciendo reaccionar epíclorohidrina con una amina bis-secundaria y derivados diglicidílicos de dife-



noles.

5. La adición de los policondensados de nitrógeno básicos a la poliolefina según este invento se efectúa por lo general mediante simple mezcla del policondensados con el polímero, mientras se agita. Sin embargo, la adición puede obtenerse también por otros métodos, como mezcla de las poliolefinas con la solución de policondensados en un disolvente apropiado, seguida por evaporación del disolvente; o bien mediante adición del policondensados a la poliolefina al final de la polimerización.

10.

15. Asimismo es posible aplicar el policondensado al artículo manufacturado, por ejemplo mediante inmersión del mismo en una solución o dispersión del policondensado y evaporación consecutiva del disolvente. La adición puede efectuarse antes o después del estiraje, por tiempos de unos segundos a algunas horas y a temperaturas variables entre la temperatura ambiente y 10°C por debajo del punto de reblandecimiento del polímero.

20. En general, las mezclas se granulan y luego se extruyen en dispositivos de hilatura en fusión, preferentemente del tipo descrito en la patente italiana nº 614.043, a favor de la peticionaria, y a ser posible mediante hileras del tipo descrito en la patente española nº 253.337, a favor de la peticionaria, las cuales tienen agujeros con relación



= 5 =

326707

longitud/diámetro superior a 1.

La granulacion y la hilatura de las mezclas se efectúan actuando en ausencia de oxígeno, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

5. La hilatura puede efectuarse convenientemente en presencia de una pequeña cantidad de un "agente dispersante sólido", según la patente española nº 255.823, a favor de la peticionaria.

10. Durante la mezcla, además de los policondensados según el invento, pueden añadirse también al polímero estabilizadores, opacificadores y pigmentos orgánicos o inorgánicos.

15. Después de la hilatura, las fibras se someten a una operación de estiraje, con relaciones de estiramiento entre 1:2 y 1:10, a temperaturas entre 80 y 150°C y en dispositivos estiradores caldeados con aire caliente, vapor o un fluido semejante o provistos de placa calefactora.

20. Las fibras pueden someterse luego a un tratamiento de estabilización dimensional, en condiciones de encogimiento libre o impedido, a 80-160°C, tal como se describe en la patente española nº 236.606, a favor de la peticionaria.

Las fibras obtenidas por extrusión de las mezclas según este invento pueden ser monofilamentos o plurifilamentos y pueden usarse para preparar hilos continuos o de hebra o para preparar hilos engrosados o hebra.



= 6 =

326707

- Los monofilamentos o plurifilamentos preparados según el invento pueden someterse a los tratamientos con reactivos capaces, si es preciso, de hacer completamente insoluble en agua los policondensados de nitrógeno. Particularmente aptos para este fin son los tratamientos con compuestos monoepóxidos y diepóxidos, con monoisocianatos y diisocianatos, con monoaldehidos y dialdehidos, con haluros, divinilbenceno y análogos, según se ha descrito en patentes anteriores a favor de la peticionaria.
- 5.
10. Estos tratamientos se efectúan antes o después del estiraje. Las fibras y los otros artículos manufacturados pueden someterse también a un tratamiento ácido como se describe en la patente española nº 267.151, a favor de la peticionaria, que mejora la tingibilidad y la fijeza de las tinturas.
15. Las composiciones según este invento pueden usarse no solamente para preparar hilos, sino también para preparar películas, cintas, artículos moldeados y similares.
20. Las fibras y los artículos moldeados obtenidos según este invento tienen notable receptividad para los colorantes ácidos, metalizados y dispersos.
- Las fibras obtenidas por extrusión de las composiciones según este invento manifiestan mayor estabilidad, sobre todo frente a la acción de la luz.



= 7 = 326707

Las tinturas se efectuaron durante $1\frac{1}{2}$ horas, al punto de ebullición, en baños tintóreos que contenían 2,5% de colorante en peso de la fibra y con una relación fibra/baño tintóreo de 1:40.

5. Las tinturas con colorantes ácidos y metalizados se efectuaron en presencia de 3% de acetato amónico (en peso respecto a la fibra) y de 1% de un agente tensioactivo, constituido por el producto de la condensación de óxido de etileno con un alquilfenol.

10. Treinta minutos después de iniciada la ebullición se añadió 2% (en peso respecto a la fibra) de una solución al 20% de ácido acético, para mejorar el agotamiento de los baños tintóreos.

15. Las tinturas con colorantes dispersos se efectuaron en presencia de 2% de agente tensioactivo respecto al peso de la fibra. Después de teñidas, las fibras se enjuagaron con agua corriente y resultaron intensamente coloreadas tanto en el caso de los colorantes ácidos como de los colorantes metalizados o dispersos.

20. La solidez del color a la luz, la resistencia a la limpieza con tricloroetileno y la resistencia al frote resultaron enteramente satisfactorias.

En los detalles de la realización práctica de este invento caben diversas modificaciones y variaciones sin salir-



= 8 =

13
326707

se del espíritu del invento.

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

EJEMPLO 1.

5. En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron los reactivos siguientes:

- 45,6 g (0,2 moles) de bisfenol A
- 86,1 g (1 mol) de piperazina anhidra

10. - 375 cc de metanol.

En el curso de 1 hora se añadieron a gotas 111 g (1,2 moles) de epiclorohidrina y luego se calentó el conjunto a 65°C durante 10 horas. En el curso de las últimas 8 horas de calentamiento se agregaron 48,5 g de NaOH.

15. Se separó el cloruro sódico por filtración y se eliminó del filtrado el disolvente por destilación. Luego se secó el policondensado por completo mediante calentamiento a 100-110°C en vacío (1-2 mm de Hg) durante 2 horas.

20. La resina así obtenida se molio y se tamizó. Resultó un polvo con punto de fusión de 130-140°C.



= 9 =

326707

El análisis indicó:

N hallado 13,6% (calculado, 14,07%).

5. 45 g de producto obtenido se mezclaron con 0,951 kg de polipropileno, 3 g de estearato calcico y 1 g de TiO_2 , a la temperatura ambiente, en una mezcladora del tipo Henschel.

El polipropileno utilizado tenia las características siguientes:

10. - $\sqrt{n_7} = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a 135°C)
- contenido de cenizas = 0,012%
- residuo después de la extracción con heptano = 97,2%.

15. La mezcla así obtenida se granuló a 220°C en una extrusora, bajo atmósfera exenta de oxígeno.

El granulado obtenido se hiló en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:
condiciones de hilatura:

	temperatura de la hélice	250°C
	temperatura del cabezal	250°C
20.	temperatura de la hilera	250°C
	tipo de hilera	60/0,8 x 16 mm (†)
	presión máxima (kg/cm ²)	71
	velocidad de arrollamiento (m/minuto)	520



= 10 =

326707

condiciones de estiraje:

temperatura	120°C
medio	vapor
relacion de estiraje	1:3.

5. Después de estiradas y tratadas con una solución acuosa al 6% de éter diglicídico de etilenglicol, seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, las fibras presentaron las características siguientes:

10. - tenacidad (g/den) 5,5
- alargamiento (%) 29.

Estas fibras son tingibles con colorantes de las clases de los colorantes ácidos, los colorantes crómicos, los colorantes metalizados y los colorantes dispersos.

15. (+) La expresión 60/0,8 x 16 mm indica una hilera con 60 agujeros, cada uno de los cuales tiene 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

EJEMPLO 2.

20. En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de



reflujo, se introducen los reactivos siguientes:

- 34,2 g (0,15 moles) de bisfenol A
- 87,8 g (1,02 moles) de piperazina anhidra
- 350 cc de metanol.

5.

En el curso de 1 hora se agregaron a gotas 106,4 g (1,15 moles) de epiclorohidrina y luego se calienta el conjunto a 65°C durante 10 horas. En las últimas 6 horas se añaden 46 g (1,15 moles) de NaOH.

10.

Se separa por filtración el cloruro sódico y se elimina de la solución, destilando, el metanol.

Luego se seca el policondensado por completo calentándolo a 100-110°C en vacío (1-2 mm de Hg) durante 2 horas. Se obtiene una resina que, después de molida y tamizada, resulta un polvo con punto de fusión de 135-142°C.

15.

El análisis da los resultados siguientes:

- N = 14,7 % (calculado, 15,1%).

40 g del producto obtenido se mezclan con 0,956 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO_2 a la temperatura ambiente, en una mezcladora del tipo Henschel.



El polipropileno utilizado tiene las características siguientes:

- $\sqrt{n_7}$ = 1,54
- contenido de cenizas = 0,012%
- residuo después de la extracción con heptano = 97,2%.

5. La mezcla obtenida se granula en una extrusora, bajo atmósfera exenta de oxígeno y a 220°C.

El granulado así obtenido se hila en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

condiciones de hilatura:

10.	temperatura de la hélice	250°C
	temperatura del cabezal	250°C
	temperatura de la hilera	250°C
	tipo de hilera	60/0,8 x 16 mm
	presión máxima (en kg/cm ²)	69
15.	velocidad de arrollamiento (m/minuto)	520



= 13 = 326707

condiciones de estiraje:

temperatura	120°C
medio	vapor
relacion de estiraje	1:3.

5. Después de estiraje y tratamiento con una solución acuosa al 6 % de éter diglicidilico de etilenglicol, seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, las fibras tienen las características siguientes:

-tenacidad (g/den)	5,15
- alargamiento (%)	32.

10. Las fibras resultan tingibles con las clases de colorantes ácidos, crómicos, metalizados y dispersos.

EjemPlo 3.

15. En un matraz de tres tubuloduras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termometro y condensador de reflujo, se introducen los reactivos siguientes:

- 33 g (0,3 moles) de hidroquinona
- 86,1 g (1 mol) de piperazina anhidra
- 360 cc de metanol.



Se añaden a gotas, en el curso de 1 hora, 120,45 g (1,3 moles) de epíclorohidrina y luego se calienta el conjunto a 65°C durante 10 horas. En las últimas 8 horas de calentamiento, se añaden 52 g (1,3 moles) de NaOH.

5. Se separa por filtración el cloruro sódico, se extrae de la solución filtrada el metanol, por destilación, y se seca el policondensado calentándolo a 100-110°C en vacío (1-2 mm de Hg). El producto resinoso así obtenido, después de molido y tamizado tiene aspecto pulverulento.

10. El análisis da los resultados siguientes:

N = 14,1% (calculado, 14,58%)

15. 41 g del producto obtenido se mezclan con 0,955 g de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO₂, a la temperatura ambiente, en una mezcladora del tipo Henschel.

El polipropileno utilizado tiene las características siguientes:

- \bar{n}_w = 1,54

- contenido de cenizas = 0,012%

20. - residuo después de la extracción con heptano = 97,2%.



43

326707

= 15 =

La mezcla obtenida se granula en una extrusora a 220°C, bajo atmósfera exenta de oxígeno.

El granulado obtenido se hila en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

5. condiciones de hilatura:

	temperatura de la helice	250°C
	temperatura del cabezal	250°C
	temperatura de la hilera	250°C
	tipo de hilera	60/0,8 x 16 mm
10.	presion maxima (en kg/cm ²)	52
	velocidad de arrollamiento(m/minuto)	520

condiciones de estiraje

	temperatura	120°C
	medio	vapor
15.	relacion de estiraje	1:3.

Después de estiraje y tratamiento con una solución acuosa al 6% de eter diglicidílico de etilenglicol. seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, las fibras presentan las características siguientes:

= 16 =

326707



661

- tenacidad (g/den) 5,01
- alargamiento (%) 37%

Las fibras resultan tingibles con las clases de colorantes ácidos, crómicos, metalizados y dispersos.

= 17 =

326707



N O T A

Descrito el objeto de la invencion, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº prov. 4666 del 14 de Mayo de 1965:

5. 1. Un procedimiento para preparar fibras textiles películas, cintas, articulos moldeados y similares, caracterizado porque consiste en mezclar las poliolefinas con 1 a 25% de policondensados de nitrógeno básicos, obtenidos por policondensación de epíclorohidrina con diaminas bis-secundarias y con compuestos difenólicos, extruir la mezcla en estado de fusión y estirar las fibras.
10. 2. Un procedimiento como se define en la reivindicacion 1, caracterizado en que en concepto de poliolefina se usa polipropileno constituido fundamentalmente por macromoléculas isotácticas.
15. 3. Un procedimiento segun las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por usarse, en concepto de policondensados de nitrógeno básicos, policondensados de epíclorohidrina con bisfenoles y con aminas bis-secundarias, elegidas entre la piperazina y las dialkilalkilendiaminas.



= 18 =

326707

4. Un procedimiento según las reivindicaciones precedentes en el que se usan, como policondensados de nitrogénicos básicos, policondensados de epíclorohidrina con diaminas bis--secundarias y con bisfenoles, tales como el pirocatecol, el resorcinol, la hidroquinona, el 4,4'-dioxidifenilo y el 4,4'-dioxi-dimetilfenilmetano.

5. Un procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que las poliolefinas se mezclan con policondensados obtenidos por reacción de epíclorohidrina con piperazina y con 4,4 -dioxidifenildimetilmetano.

6. Un procedimiento para preparar fibras textiles, películas, cintas, artículos moldeados y similares.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 18 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a **13 MAY. 1966**

p.a.

JAIME ISERN

A. P.

Firmado: **JUAN DEY PADILLA**