

9 6 MAR 1968

P- 35.082

Nº 8143  
Earle, Schmalz &  
Soucek 1= HL Nº 256678



340569

**Memoria descriptiva**

C08F 29/12, 29/02//D06P 3/24

**para solicitar**      **PATENTE DE INVENCION**      **por 20 años**

**a nombre de** HERCULES INCORPORATED

**entidad / de nacionalidad:** norteamericana

**con domicilio en** 910 Market Street, Wilmington, Delaware,  
Estados Unidos de América.

**por:** "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE  
POLIOLEFINA".



Esta invención se refiere a la preparación de polímeros olefínicos modificados, que tienen una afinidad mejorada para los materiales colorantes ácidos, en particular, a artículos conformados a partir de mezclas de poliolefinas estereoregulares con ciertas poliamidas básicas.

Es bien sabido que pueden normalmente teñirse artículos de poliolefinas únicamente con dificultad, debido a la falta completa de grupos polares en la molécula polimérica, a fin de formar puntos de unión para las moléculas del colorante. En un esfuerzo para vencer esta dificultad, se ha propuesto incorporar en la poliolefina, antes del procedimiento de conformación, una poliamida formada mediante la policondensación de un ácido dicarboxílico y una poliamina que tiene dos grupos de amina primaria y uno o más grupos de amina secundaria, tales como dietilentríamina y trietilentetramina, y opcionalmente una diamina como un reemplazamiento para una porción de la poliamina. Aunque esto ha dado como resultado mejoras en ciertos aspectos, no ha sido completamente satisfactorio en otros. De esta manera, durante la hilatura, dichos aditivos aparentemente toman parte en las reacciones de ramificación y entrelazamiento en el exturbador, y eventualmente provocan una acumulación de presión en el sistema, suficiente para requerir la terminación de la hilatura. Además, estos aditivos se degradan en presencia de aire a manera de formar depósitos sobre la cara de descarga de la boquilla. Estos depósitos se incrementan gradualmente en masa hasta el punto en que interfieren físicamente con la continuidad de la hilatura, poniéndose en contacto con el filamento, provocando de esta manera una

340569



ruptura de la hilatura.

Se ha encontrado ahora que las desventajas anteriores pueden ser vencidas mediante la incorporación con la poliolefina de una poliamida básica, formada mediante la reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos o derivados adecuados de los mismos, v. gr., ésteres de ácidos dicarboxílicos, con una poliamina que tiene no más de dos grupos de amina primaria y uno o más grupos de amina terciaria. Opcionalmente, parte del reactivo de poliamina puede ser reemplazado por una diamina. Estas composiciones pueden hilarse a fibras sin acumulación excesiva de presión, y sin degradación excesiva del aditivo.

Consecuentemente, mediante la presente invención se prevee una composición de poliolefina que comprende de 80 a 99,5% en peso de una poliolefina estereo-regular, y de 0,5 a 20% en peso de una poliamida básica del tipo indicado, dicha poliamida básica estando presente en una cantidad suficiente para proveer de 0.1 a 1.0% en peso de nitrógeno básico, en la composición.

Las poliamidas básicas, de conformidad con la invención, son polímeros de condensación los cuales son substancialmente insolubles en agua, y los cuales tienen una escala de punto de fusión característica de los polímeros del tipo de condensación, y que caen dentro de los límites de aproximadamente 50°C a aproximadamente 250°C., medido con un aparato de punto de fusión de Fisher-Johns. Si la escala de punto de fusión de polímero básico excede de aproximadamente 250°C, la composición de poliolefinas que lo contienen se conforma menos fácilmente a artículos uniformes. Estos polímeros, además, no sufren ramificación

340569



y entrelazamiento durante la exturbación de las composiciones de poliolefina, y no se degradan excesivamente durante el procesado.

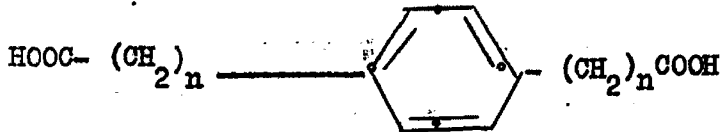
5 En la preparación de estas poliamidas, el ácido dicarboxílico o su derivado, se hace reaccionar con la poliamina y, opcionalmente una diamina a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 75°C. y aproximadamente 250°C., durante un periodo de aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente 6 horas, hasta que los volátiles se  
10 eliminen substancialmente de manera completa. El ácido dicarboxílico o su derivado, pueden emplearse solos o en una combinación con otro ácido. La proporción molar de ácido dicarboxílico o su derivado a poliamina o poliamina y diamina, preferiblemente será de aproximadamente 0.95:1  
15 a aproximadamente 1.10:1. Se reconocerá, por supuesto, que pueden emplearse proporciones fuera de esta escala con resultados un poco menos satisfactorios. La diamina puede emplearse para reemplazar hasta aproximadamente 60% o más en peso de la poliamina. Ya que la solubilidad  
20 en o compatibilidad con las poliolefinas de poliamidas básicas de conformidad con la invención se controla en gran parte por la longitud de cadena o cadenas de carbono en los reactivos, se prefiere que por lo menos uno de los reactivos tenga por lo menos una cadena de carbono  
25 de 4 a 12 átomos de carbono. Alternativamente, puede emplearse un reactivo monofuncional, el cual puede ser una amina o ácido carboxílico, en el procedimiento de polimerización, tanto para controlar el peso molecular del polímero producido o su compatibilidad con la poliolefina, en  
30 cuyo caso se prefiere una longitud de cadena de carbono

340569

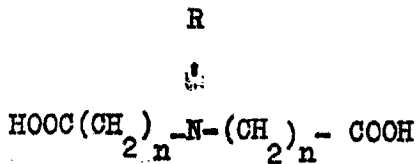


de 4 a 24 átomos.

El ácido dicarboxílico o su derivado, puede ser de los tipos alifático, aromático y heterocíclico. Acidos alifáticos que pueden emplearse para producir las poliamidas básicas son ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebácico y ácidos de fórmula  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , en donde n es mayor que 8. Son ácidos dicarboxílicos aromáticos, típicos que pueden emplearse, ácidos ftálico, isoftálico, tereftálico y ácidos de la fórmula:



en donde n es 1 o más. Son ácidos heterocíclicos típicos que pueden emplearse en la presente, ácidos dicarboxílicos de piperidinas N-sustituídos, ácidos dicarboxílicos de quinolina e isoquinolina, y ácidos dicarboxílicos, w,w'-N-sustituídos, v.gr.

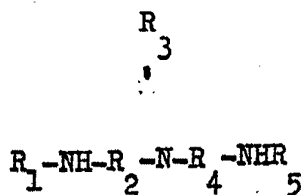


340569

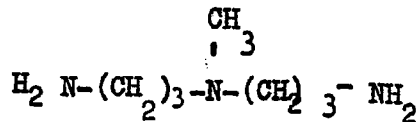


en donde R puede ser un grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloalifático, arilo o heterocíclico.

Según se indicó previamente, las poliaminas con-  
templadas para emplearse en la presente, contiene no más  
de dos grupos amino primarios y uno o más grupos amino-  
terciarios. Una clase de tales poliaminas adecuadas para  
emplearse en la presente, son aquellas que tienen la fór-  
mula general

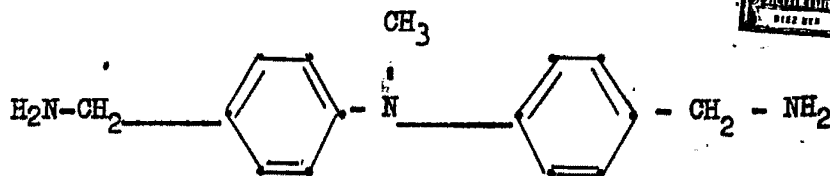


en donde  $R_2$  y  $R_4$  pueden ser un grupo alifático (ramifica-  
do o no ramificado), cicloalifático o arilo, y puede ser  
el mismo o diferente,  $R_1$  y  $R_5$  pueden ser hidrógeno, un  
grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloali-  
fático o arilo, y puede ser el mismo o diferente, y  $R_3$  es  
un grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloa-  
lifático, arilo o heterocíclico. Son ejemplos típicos de  
esta clase de poliaminas N,N'-bis (3-aminopropil)metila-  
mina, que tiene la siguiente fórmula:



y bis-(4-alfa-aminotolil)-metilamina, que tiene la siguien-  
te fórmula:

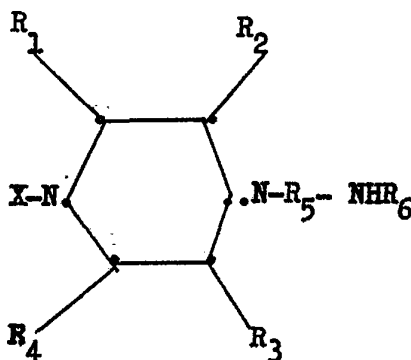
340569



5

Otra clase de poliaminas adecuadas para emplear se en la presente, son aquellas que tienen la siguiente fórmula general:

10



15

20

en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser hidrógeno, un grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloalifático, arilo, alcoxi, o heterocíclico, y puede ser el mismo o diferente,  $R_5$  puede ser un grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloalifático, arilo o heterocíclico,  $R_6$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático (ramificado o no ramificado), cicloalifático, arilo o heterocíclico, y X puede ser H o el grupo  $NHR_5$  en donde  $R_5$  y  $R_6$  son igual que antes.

30

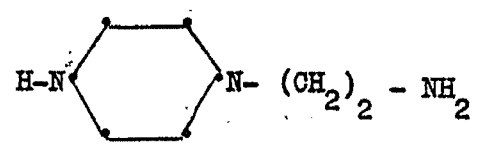
Son ejemplos típicos de esta clase de poliaminas

340569



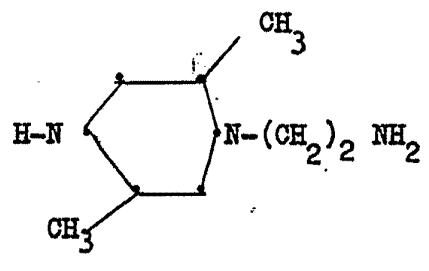
N-aminoetilpiperazina que tiene la siguiente fórmula:

5



cis - o trans-2,5-dimetil-N-aminoetilpiperazina que tiene la siguiente fórmula:

10

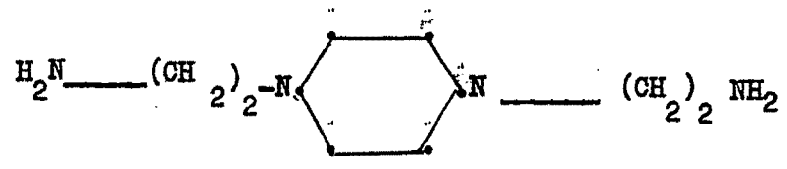


15

20

N,N'-bis (beta-aminoetil)-piperazina, que tiene la siguiente fórmula:

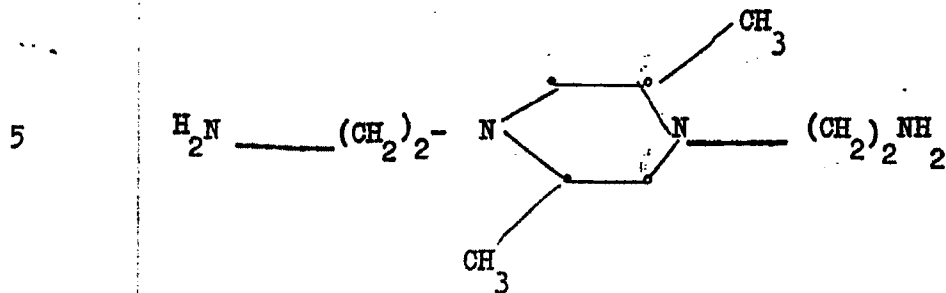
25



340569



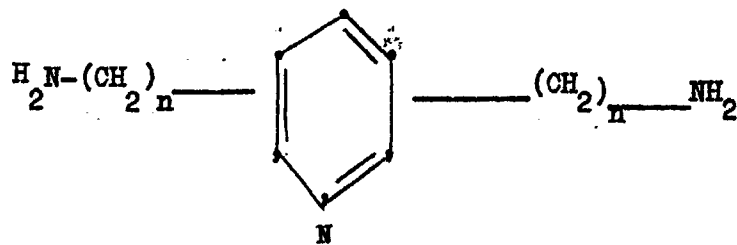
N,N'-bis (beta-aminoetil)-(cis o trans)-2,5-dimetilpiperazina, que tiene la siguiente fórmula:



10

Todavía otra clase de poliaminas adecuadas para emplearse en la presente, son aquellas que tienen la siguiente fórmula:

15



20

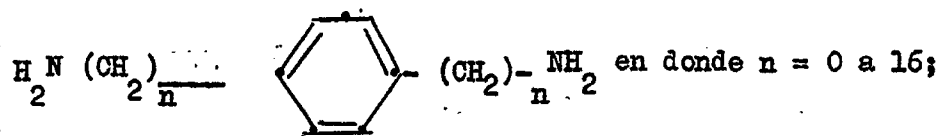
en donde n = 0 a 16.

25

Las diaminas contempladas para emplearse en la presente como un reemplazamiento opcional para un porción de la poliamina, pueden ser alquilidendiaminas, v. gr. etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina y diaminas de la fórmula  $H_2N(-CH_2)_nNH_2$ , en donde n es 6; diaminas aromáticas de la fórmula:

30

340569



5

4,4'-diaminobifenilcicloalifáticas, v. gr., 1,4-diaminociclohexano, p-fenilendiamina, etc.

10

Las composiciones de poliolefina de la invención pueden prepararse mezclando íntimamente los polímeros mediante cualquier método, como por ejemplo, revolviendo los polímeros pulverizados conjuntamente, mediante mezcla- do de la poliolefina pulverizada con una solución del po- límero básico en un solvente volátil, seguido por secado y granulación de la mezcla, o por molienda de los políme- ros en un rodillo caliente o en un mezclador de Banbury. La mezcla uniforme e íntima de los polímeros puede faci- litarse mediante la adición de agentes de dispersión como por ejemplo, agentes tensioactivos tales como alcoholes grasos de cadena larga.

15

20

La cantidad de poliamida básica contenida en las composiciones de poliolefina de esta invención, depende en cierto grado del polímero particular empleado, y de la in- tensidad del matiz requerido en los artículos conformados a partir de las mismas. En general, de 0,5 a 20% en peso de la composición, preferiblemente de 1 a 10%, en una can- tidad adecuada, y esta cantidad de aditivo no interfiere con el procesado de la poliolefina o daña las propiedades de los artículos conformados a partir de la misma. Ya que

25

30



la afinidad del colorante ácido depende primariamente de la cantidad del nitrógeno básico presente en la composición, y ya que el contenido de nitrógeno básico del polímero básico añadido puede variar, se prefiere controlar la cantidad de polímero añadido, dentro de los límites anteriores, en términos del contenido de nitrógeno básico de la composición de poliolefina. Para tejidos pálidos, puede emplearse tan poco como 0,1% de nitrógeno básico, pero para la acumulación más elevada de color y los matices más intensos, se requiere una mayor cantidad. En general es suficiente para todos los propósitos de 0.1 a 1.0% en peso de nitrógeno en la mezcla.

La presente invención puede aplicarse a cualquier poliolefina estereo-regular, y se ha encontrado que es particularmente útil para mejorar la afinidad del colorante ácido, en particular para materiales colorantes ácidos o materiales colorantes premetalizados, de artículos conformados de poliolefinas estereo-regulares (como por ejemplo, polietileno lineal, poli (4-metilpenteno-1) estereo-regular o polipropileno isotáctico), a partir de las cuales pueden producirse fibras o filamentos textiles útiles mediante hilatura por fusión o solución. La invención no se limita a mejorar la afinidad del colorante ácido de artículos para empleos textiles, sino que puede aplicarse igual y fácilmente a otros artículos conformados de poliolefinas estereo-regulares, como por ejemplo, películas, moldeos o exturbaciones.

Los ejemplos que siguen ilustran la naturaleza de la invención y la forma en la cual puede realizarse. En estos ejemplos, todas las partes y porcentajes están en

340569



peso a menos que se establezca otra cosa, y las escalas del punto de fusión se determinan empleando un aparato de punto de fusión de Fisher-Johns.

EJEMPLO I

5

Se preparó una poliamida básica que contiene grupos de amina terciaria a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

10

- 1.50 moles de ácido azeláico
- 0,7875 moles de hexametildiamina (acuosa en un 60 %)
- 0,7875 moles de N,N'-bis (3-aminopropil)metilamina.

15

El ácido azeláico se colocó en un recipiente de resina, de 500 ml., equipado con un agitador de acero inoxidable, condensador de separación, entrada de nitrógeno, termómetro y embudo de adición. Las aminas se añadieron conjuntamente al baño de fusión ácido (115°C.) con agitación en una atmósfera de nitrógeno. La adición de amina debe tomar de 20 a 30 minutos. Cuando las aminas han sido añadidas, la temperatura se elevó a 175°C. durante 2 horas. Finalmente, se aplicó un vacío (50 mm. de mercurio) durante 30 minutos.

20

25

El producto se vertió rápidamente en una charcla de aluminio, y se dejó enfriar en un desecador sobre CaSO<sub>4</sub> en una atmósfera de nitrógeno. El producto resultante fué de color blanco, y tuvo una escala de punto de fusión de 163°C. a 167°C y una viscosidad relativa (solución al 2% en ácido fórmico al 90% a 25°C.) de 1.64.

30

340569



Se preparó de manera similar una poliamida básica que contiene grupos de amina secundaria, a partir de los siguientes ingredientes:

5  
1.50 moles de ácido sebásico  
0.7875 moles de hexametilendiamina (acuosa en un 60%).  
0.7875 moles de dietilentriamina.

10 El producto tuvo una viscosidad (solución al 2% en ácido fórmico al 90% en 25°C) de 1.8 a 1.9

15 Poliamidas, preparadas según se describió anteriormente, se mezclaron con polipropileno isotáctico (poliamida 7.5 partes; polipropileno, 92.5 partes), y cada mezcla se exturbó después a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 200 y 210°C, a través de un tamiz de 325 mallas y una matriz para formar hebras las cuales se alimentaron después a través de agua de enfriamiento y un sortador, para formar pastillas.

20 Al final de 9 horas, la presión, en el caso de la composición de polipropileno que contiene a la poliamida hecha a partir de la poliamina que contiene grupos amino secundarios, se había incrementado a 45.7 kg/cm<sup>2</sup>. En contraste, en el caso de la composición de polipropileno  
25 que contiene a la poliamida hecha a partir de la poliamina que contiene grupos amino terciarios, la presión al final de 11 horas fué de 7.03 kg/cm<sup>2</sup>.

30 Se exturbaron también composiciones de polipropileno que contienen estas poliamidas, a través de un tamiz de 180 mallas, y se hilaron a un hilo. Con base en varias

340569



operaciones, en el caso de la composición de polipropileno que contiene a la poliamida hecha a partir de la poliamina que contiene los grupos de amina secundarios, hubo un depósito severo sobre la cara de la boquilla después de aproximadamente 12 a aproximadamente 15 horas de hilatura. En el caso de la composición que contiene a la poliamida hecha a partir de la poliamina que contiene grupos de amina terciarios, no hubo depósito sobre la cara de la boquilla después de 30 horas de hilatura.

#### EJEMPLO 2

Se prepararon poliamidas a partir de las siguientes formulaciones, de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 1.

- (1) 1.50 moles de ácido sebácico de calidad de polímero  
0.7875 moles de hexametildiamina (acuosa en un 60%).  
0.7875 moles de N,N'-bis (3-aminopropil) metilamina
- (2) 2.0 moles de ácido sebácico  
1.05 moles de hexametildiamina (acuosa en un 70%).  
1.05 moles de N-aminoetilpiperazina.
- (3) 2.00 moles de ácido azeláico  
1.05 moles de hexametildiamina (acuosa en un 70%).  
1.05 moles de N'-aminoetilpiperazina.

340569



Los poliamidas resultantes tuvieron las características mostradas en el siguiente cuadro:

C U A D R O

5 .

<u>Poliamida</u>	<u>Viscosidad relativa(.)</u>	<u>Escala de fusión</u>	<u>Color</u>
A partir de (1)	1.25	170-176°C	Blanco
A partir de (2)	1.52	177-182°C	Amarillo pálido
10 A partir de (3)	1.53	164-170°C	Amarillo pálido

(.) Solución al 2% en ácido fórmico al 90% a 25°C.

15

Estas poliamidas se mezclaron con polipropileno isotáctico, y después se valoraron en exturbación de hilatura, en comparación con las composiciones de polipropileno que contienen una poliamida preparada utilizando una poliamina que contiene grupos de amina secundarios, de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 1. Los resultados fueron comparables con aquellos obtenidos en el Ejemplo 1.

20

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 25 de Mayo de 1.966, N° 552.722 y 15 de agosto de 1.966 N° 572.238, se acoge a los beneficios del artº 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

340569

16



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España por VEINTE años son los siguientes:

- 5                    1.- Un método para la preparación de una composición de poliolefina que comprende mezclar íntimamente, de 80 a 99,5% en peso de una poliolefina estereo-regular y de 0,5 a 20% en peso de una poliamida básica que comprende el producto de reacción de un ácido dicarboxílico o su derivado y una poliamida que contiene no más de dos grupos amino primarios y uno o más grupos amino terciarios, en donde dicha poliamida básica se encuentra presente en una cantidad suficiente para proveer de 0,1 a 1,0% en peso de nitrógeno básico en la composición.
- 10
- 15                    2.- Un método según la reivindicación 1, en el que se reemplaza por una diamina hasta 60% de la poliamina.
- 20                    3.- Un método según la reivindicación 2, en el que la poliamina es metil-bis (3-aminopropil)amina, y la diamina es hexametilendiamina.
- 25                    4.- Un método según la reivindicación 3, en el que la poliolefina se selecciona del grupo que comprende polietileno lineal, poli (4-metilpenteno-1) estereo-regular y polipropileno isotáctico.
- 5.- Un método para la preparación de una composición de poliolefina.

340569

4 6 11



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 5 MAR 1968

P. A.

Alberto de Ezpeleta  
*Alta*

340569

14.3.68

JMS/.

-17-