

341031

CAS 0.344



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLICONDENSADOS BASICOS DE NITROGENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en 31, Foro Buonaparte, MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

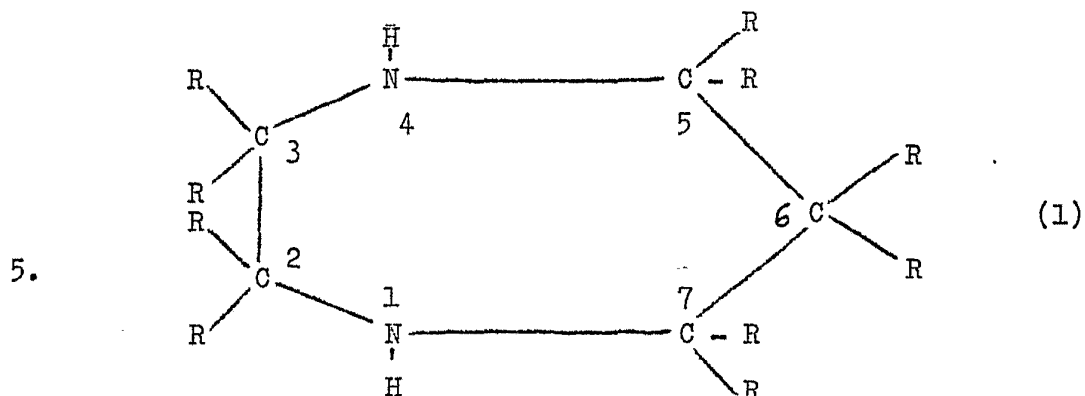
Este invento se refiere a policondensados básicos obtenidos por policondensación de epiclorohidrina con diaminas bisecundarias heterocíclicas de 7 miembros.

- El invento se refiere también a fibras textiles
5. (asi como películas, cintas, artículos moldeados y similares) receptivas para el colorante que se usa generalmente en la tinción de la lana; dichas fibras se preparan por extrusión de mezclas de poliolfinas con policondensados básicos de nitrógeno que se obtienen por policondensación de epiclorohidrina con las diaminas bisecundarias heterocíclicas de
 10. 7 miembros de la fórmula general

= 2 =

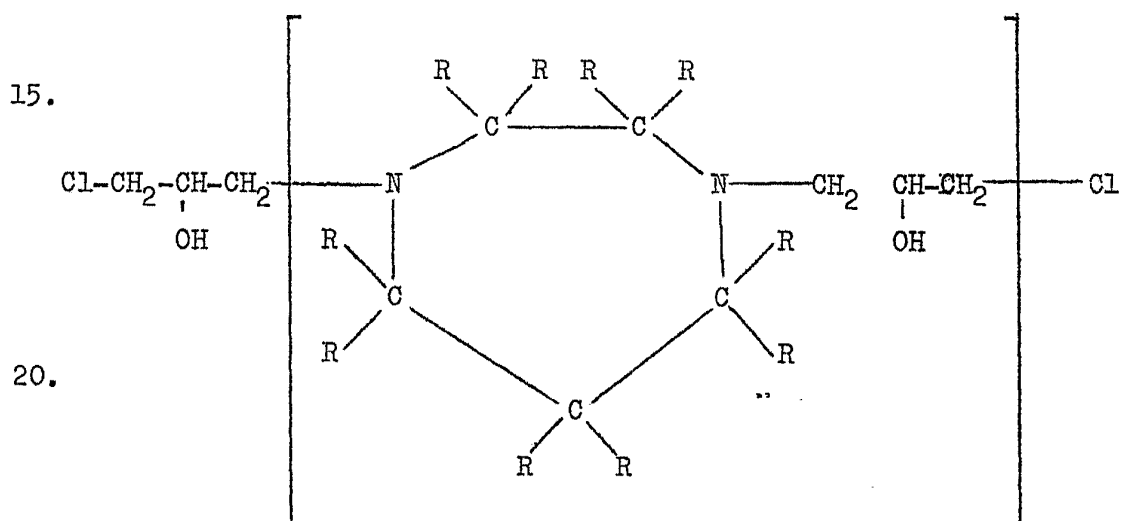


341031



10. donde R es un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos, de preferencia con C_1-C_{12} , iguales o diferentes,

para obtener un compuesto del tipo:



341031



donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de C_1-C_{12} , igual o diferente, y n es un número comprendido entre 1 y 100;

- este compuesto se hace reaccionar a continuación con una
5. poliamina que contiene grupos amínicos primarios, tomada entre la hexametildiamina, la etilendiamina, la dietilentriamina, la tetractilpentamina, la aminoetilpiperacina y compuestos semejantes, Las proporciones molares de epiclorohidrina/amina heterocíclica de 7 miembros/poliamina son de
10. 1/0,5-0,99/0,01-1.

Los polímeros sintéticos de este invento comprenden en esencia las poliolefinas que tienen prevalentemente estructura isotáctica, obtenidas por polimerización a baja presión con catalizadores estereoespecíficos.

15. En calidad de poliolefina cristalina se utiliza preferentemente el polipropileno constituido en esencia por macromoléculas isotácticas que se obtienen por polimerización estereoespecífica del propileno. Para la aplicación conforme a este invento son también aptas las poliolefinas
20. cristalinas obtenidas de monómeros de la fórmula $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico o arílico o un átomo de hidrógeno, tales como el polietileno, el polibuteno-1, el polipenteno-1, el polihexeno-1, el poli-4-metilpenteno-1, el poliocteno-1, el poliestireno, etc.

25. Se conocen métodos para obtener la modificación



341031

26.10.1977

de la receptividad a los colorantes ácidos de las fibras de polipropileno mediante la adición al polímero, antes de la hilatura, de diversas sustancias que actúan modificando la tinción de las fibras.

5. En particular, se han descrito métodos que prevén la adición al polímero básico de policondensados básicos de nitrógeno obtenidos a base de la epíclorohidrina y algunos compuestos amínicos.

10. Objeto de este invento es ahora un procedimiento para la preparación de policondensados de nitrógeno y de fibras a base de poliolefinas, con particular receptividad para los colorantes para lana, así como los productos derivados de este procedimiento y constituidos por fibras que presentan colores sólidos.

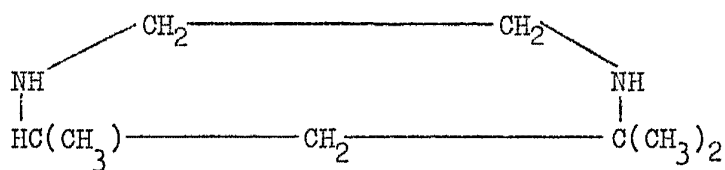
15. En efecto, hemos descubierto sorprendentemente, y éste es el objeto del invento que aquí se expone, que se obtienen fibras textiles con particular afinidad para los colorantes y se extruyen mezclas de polímeros altos con 1 a 25% en peso de policondensados básicos de nitrógeno,
20. obtenidos por policondensación de epíclorohidrina con las diaminas heterocíclicas bisecondarias de la fórmula general (1), en las que R indica átomos de hidrógeno o grupos alquílicos, de preferencia grupos alquílicos de C₁-C₁₂ iguales o diferentes, y con poliaminas que contengan grupos amínicos
25. primarios.



341031

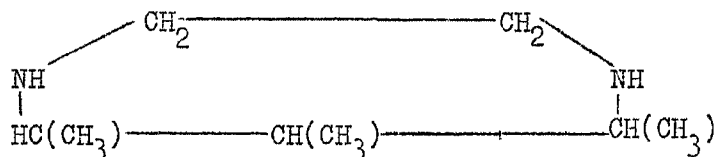
En calidad de diaminas heterocíclicas bisecundarias comprendidas en la fórmula (1), son particularmente aptas la 5.5.7-trimetilhomopiperacina

5.



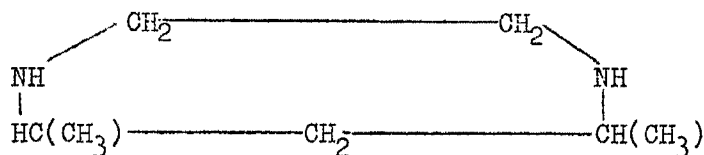
la 5.6.7-trimetilhomopiperacina

10.



la 5,7-dimetilhomopiperacina .

15.

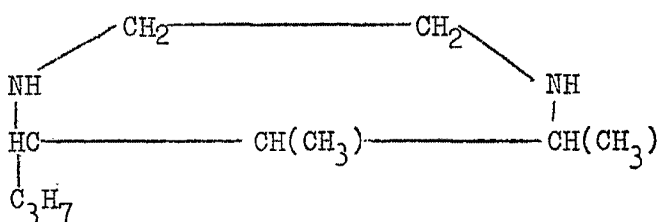




341031

la 5.6-dimetil-7-propilhomopiperacina

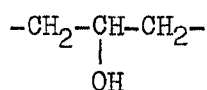
5.



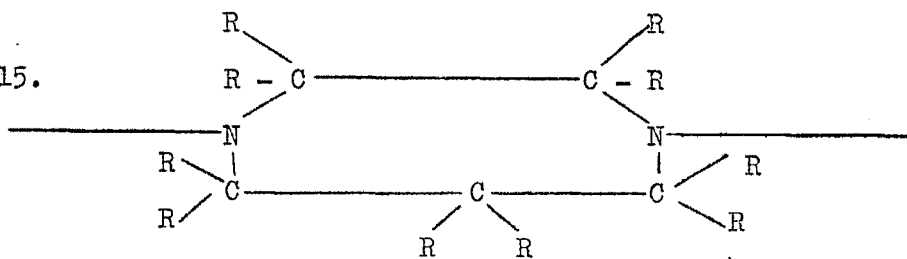
y compuestos semejantes, cuya síntesis se informa en la solicitud de patente italiana Nº 10953, a favor de la petionaria.

10.

Los policondensados preparados según este invento muestran las unidades estructurales siguientes:



15.





1307

341031

donde R tiene el significado que se ha expuesto antes en la fórmula (1), y residuos de las poliaminas utilizadas.

5. Comparado con los métodos semejantes que se conocían hasta ahora, el procedimiento de este invento permite obtener ventajas económicas seguras, a consecuencia del escaso coste de los agentes modificadores utilizados y de los materiales de partida necesarios para su síntesis.

10. La mezcla de los policondensados básicos de nitrógeno a la poliolefina se efectúa generalmente, conforme al invento, por simple mixturación del policondensado con el polímero, en agitación. Sin embargo, también es posible efectuar la adición por otros métodos, tales como la mezcla de la poliolefina con una solución del policondensado en
15. disolvente idóneo, seguida por la evaporación del propio disolvente, o la adición del policondensado a la poliolefina al final de la polimerización. Asimismo es posible aplicar el policondensado a los artículos manufacturados, por ejemplo sumergiéndolos en una solución o dispersión del policondensado y evaporando luego el disolvente; la aplicación puede realizarse antes o después del estiraje de los hilos, por tiempos desde unos segundos hasta algunas horas y a temperatura que varía desde la ambiente hasta 10°C por debajo del punto de reblandecimiento de la poliolefina.

25. En general, las mezclas se granulan y luego se



341031

extruyen por medio de dispositivos para la hilatura en fusión y empleando hileras circulares con relaciones longitud/diámetro preferentemente superiores a 1, o empleando hileras no circulares. La granulación y la hilatura de las mezclas se efectuan actuando en ausencia de oxígeno, preferentemente bajo atmósfera de gases inertes (nitrógeno).

5.

La hilatura de las mezclas puede efectuarse también en presencia de una pequeña cantidad de un "agente dispersante sólido" (por ejemplo, alcohol cetílico, ácido esteárico, amida esteárica, N-dicotanol-laurilamida y similares).

10.

Durante la mezcla pueden añadirse también a los polímeros agentes opacificantes, estabilizadores orgánicos e inorgánicos y pigmentos colorantes, además de los policondensados de este invento.

15.

Los hilos, después de la hilatura, pueden someterse a un proceso de estiramiento, con relaciones de estiraje comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas de 80 a 150°C, en dispositivos estiradores caldeados con aire caliente, vapor o un fluido semejante o provistos de placa calefactora.

20.

Por lo tanto, es posible someter los hilos a estabilización dimensional, en condiciones de encogimiento libre o impedido, a 80-160°C.

Los hilos que se obtienen por extrusión de las mezclas de acuerdo con este invento puede ser monofilamentos o plurifilamentos y se utilizan para la preparación de hilo

25.

341031



continuo o hebra o para la preparación de hilos engrosados o hebras engrosadas.. Los monofilamentos y plurifilamentos preparados de acuerdo con este invento pueden tratarse con reactivos capaces, si es preciso, de hacer completamente insolubles en el agua los policondensados de nitrógeno existentes en el artículo manufacturado.

Particularmente idóneos para este fin son los tratamientos con compuestos monoepóxidos y diepóxidos, con monoisocianatos y diisocianatos, con monoaldehidos y dialdehidos, con halógeno, con sales metálicas, etc.

Estos tratamientos se efectúan antes o después del estiraje.

Las fibras obtenidas conforme a este invento manifiestan notable receptividad para los colorantes ácidos, metalizados y plastosolubles. Las fibras obtenidas por extrusión de las composiciones de este invento manifiestan mayor estabilidad, particularmente frente a la luz.

Las composiciones de acuerdo con este invento pueden usarse también para preparar películas, cintas, artículos moldeados, etc.

Las fibras y los otros artículos manufacturados pueden, además, someterse a un tratamiento ácido que mejora la tingibilidad y la fijeza de las tinturas.

Este método, además de ser aplicable a los polímeros olefínicos, es aplicable también a polímeros de diferente



341031

tipo, compuestos acrílicos, vinílicos y similares (modifica las fibras a base de polímeros de acrilonitrilo, polímeros de cloruro de vinilo, etc.). Las tinturas que aquí se relatan se efectuaron durante hora y media, a temperatura de

5. ebullición, en baños que contenían 2,5% de colorante (colorante plastosoluble, ácido o metalizado) respecto al peso de la fibra y con una relación fibra/baño de 1:40.

Las tinturas con colorantes ácidos y metalizados se efectuaron en presencia de 1% (respecto al peso de la

10. fibra) de un surfactante constituido por el producto de condensación de óxido de etileno y un alquil-fenol o la sal sódica de la N-oleoil-N-metiltaurina. A los 30 minutos de iniciada la ebullición, se añadió 2% (respecto al peso de la fibra) de una solución de ácido acético al 20%, con el
15. fin de mejorar el agotamiento de los baños.

Las tinturas con colorantes plastosolubles se efectuaron en presencia de 2% de surfactante (respecto al peso de la fibra).

- Los hilos, después de la tinción y de lavado con
20. agua corriente, resultaron intensamente teñidos. La solidez de las tinturas a la luz, al lavado, a la limpieza con tricloroetileno y al frote resultó plenamente satisfactoria.

- En los detalles de la práctica de este invento caben otras variaciones y otros cambios sin salirse del espíritu ni de los fines del invento.
- 25.

341031



Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo.

EJEMPLO 1

5. En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se introducen 142,2 g (1 mol) de 5,5,7-trimetilhomopiperacina, 101,75 g (1,1 moles) de epíclorohidrina y 230 cc de alcohol isopropílico.

10. Se calienta la mezcla en reflujo durante 10 horas y en el curso de las últimas 8 horas se añaden 36 g de NaOH. Luego se agrega una solución de 17,4 g (0,15 moles) de hexametildiamina en 50 cc de alcohol isopropílico y se calienta el conjunto en reflujo durante 6 horas más, añadiendo durante las 2 horas últimas del calentamiento 9,3 g de NaOH.

15. Después de 4 horas todavía de calentamiento, se filtra el conjunto para separar del filtrado el cloruro sódico y se elimina el disolvente por destilación bajo presión reducida. El material resinoso que se obtiene después de secar tiene un color amarillo claro, es frágil, ligeramente soluble en agua y de porcentaje de N = 14,2 (calculado, 14,55).

20. 40 g del policondensado obtenido, molido en forma



= 12 = 341031

de polvo fino, se mezclan con 0,956 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO_2 , por mezcla a la temperatura normal en una mezcladora Henschel.

El polipropileno utilizado manifiesta las caracte-

5. rísticas siguientes:

$[\eta] = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a $135^\circ C$)

cenizas = 0,012%

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

La mezcla obtenida se granula en una extrusora

10. bajo atmósfera exenta de oxígeno, a $220^\circ C$. El producto granulado que se obtiene se hila por medio de un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- temperatura de hilatura $250^\circ C$

15. - tipo de la hilera $10/0,8 \times 16 \text{ mm}$

Después del estiraje y de tratamiento con

una solución acuosa al 3% de éter diglicidílico de etilenglicol, seguido por calentamiento a $140^\circ C$ durante 10 minutos,

el hilo manifiesta las características siguientes:

20. - tenacidad (g/den) 5,13

- alargamiento (%) 27.

Estas fibras resultan tingibles con los colorantes ácidos, al cromo, metalizados y plastosolubles, tales como, por ejemplo: Azul brillante de alizarina Follon BL, violado

25. Neolan 5 RF, rojo Lanasyne 2GL, pardo Lanasyne GRL y amarillo Supranol Fast 4 GL.



341031

EJEMPLO 2

En un matraz de tres tubuladura y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se introducen 142,2 g (1 mol) de 5,5,7-trimetilhomopiperacina, 101,75 g (1,1 moles) de epiclorohidrina y 230 cc

5. de alcohol isopropílico.

Se calienta la mezcla en reflujo durante 10 horas y durante las últimas 8 horas se añaden 36 g de NaOH. Luego se agrega una solución constituida por 7,2 g (0,12 moles) de etilendiamina en 20 cc de alcohol isopropílico y se calienta el conjunto en reflujo durante ⁶ horas más, añadiendo 9,3 g de NaOH durante las 2 últimas horas del calentamiento.

10.

Después de 4 horas todavía de calentamiento, se filtra el conjunto para separar el cloruro sódico formado y se elimina del filtrado el disolvente por destilación. El material resinoso así obtenido muestra, después de secado, un color amarillo claro, es frágil, ligeramente soluble en agua y de porcentaje de N = 14,5 (calculado, 14,8%).

15.

40 g del policondensado obtenido, molido en forma de polvo fino, se mezclan con 0,956 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO₂, por mezcla a la temperatura normal en una mezcladora Henschel.

20.

El polipropileno utilizado manifiesta las características siguientes:



= 14 =

341031

$[\eta] = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a 135°C)

cenizas = 0,012%

residuos después de la extracción con heptano = 97,2%

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

El producto granulado se hila por medio de un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- temperatura de hilatura 250°C
- 10. - tipo de la hilera $10/0,8 \times 16 \text{ mm}$.

Después de estiraje y tratamiento con solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol, seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, el hilo manifiesta las características siguientes:

- 15. - tenacidad (g/den) 5,5
- alargamiento (%) 26

- Estas fibras resultan tingibles con los colorantes ácidos, al cromo, metalizados y plastosolubles (por ejemplo, azul brillante de alizarina Follon BL, violado Neolan 5 RF,
20. rojo Lanasyn 2 GL, pardo Lanasyn GRL y amarillo Supranol Fast 4 GL).

EJEMPLO 3

- En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de
25. reflujo, se introducen 142,2 g (1 mol) de 5,5,7-trimetilhomo-



341031

piperacina, 101,75 g (1,1 moles) de epiclorohidrina y 230 cc de alcohol isopropílico.

Se calienta la mezcla en reflujo durante 10 horas y se añaden 36 g de NaOH durante las últimas 8 horas. Luego

5. se agrega una solución constituida por 12,36 g (0,12 moles) de dietilentriamina en 20 cc de alcohol isopropílico y se calienta el conjunto en reflujo durante 6 horas más, añadiendo 9,3 g de NaOH durante las 2 horas últimas.

10. Al cabo de 4 horas de calentamiento, se filtra el conjunto para separar el cloruro sódico formado y se elimina del filtrado el disolvente por destilación. El material resinoso obtenido, después de secado, presenta color amarillo claro, es frágil, ligeramente soluble en agua y de porcentaje de N = 14,9 (calculado, 15,2%).

15. 40 g del policondensado obtenido, molido en forma de polvo fino, se mezclan con 0,956 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO_2 , por mixturación a la temperatura normal en una mezcladora Henschel.

20. El propileno utilizado manifiesta las características siguientes:

$[\eta] = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a $135^\circ C$)

cenizas = 0,012 %

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

25. La mezcla obtenida se granula en una máquina extrusora bajo atmósfera exenta de oxígeno, a $220^\circ C$.



= 15 =

341031

El producto granulado que se obtiene se hila por medio de un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- temperatura de hilatura 250° C
- 5. - tipo de la hilera 10/0,8 x 16 mm.

Después de estiraje y tratamiento con solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol, seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, el hilo manifiesta las características siguientes:

- 20. - tenacidad (g/den) 5,4
- alargamiento (%) 28.

- Estas fibras resultan tingibles con los colorantes ácidos, al cromo, metalizados y plastosolubles. (Por ejemplo: azul brillante de alizarina Follon BL, violado Neolan 5 RF, rojo Lanasyn 2 GL, pardo Lanasyn GRL y amarillo Supranol Fast 4 GL).
- 15.

EJEMPLO 4.

- En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 142,2 g (1 mol) de 5,5,7-trimetilhomopiperacina, 111 g (1,2 moles) de epíclorohidrina y 250 cc de alcohol isopropílico.
- 20.

Se calienta la mezcla en reflujo durante 10 horas, añadiendo 32 g de NaOH durante las últimas 8 horas. Luego se



341031

agrega una solución constituida por 27,8 g (0,24 moles) de hexametildiamina en 50 cc de alcohol isopropílico y se calienta el conjunto en reflujo durante 6 horas más, añadiendo 17,5 g de NaOH durante las últimas 2 horas.

5. Después de 4 horas todavía de calentamiento, se filtra el conjunto para separar el cloruro sódico formado y se elimina del filtrado el disolvente por evaporación bajo presión reducida. El material resinoso obtenido, después de secado, tiene color amarillo claro, es fragil, ligeramente

10. soluble en agua y de porcentaje de N= 14,2 (calculado, 14,6%).

40 g del policondensado obtenido, molido en forma de polvo fino, se mezclan con 0,956 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO_2 , por mixturación a la presión normal en una mezcladora Henschel.

15. El polipropileno utilizado manifiesta las características siguientes:

$[\eta] = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a 135°C)

cenizas = 0,012%

Residuo después de la extracción con heptano = 97,2%.

20. La mezcla obtenida se granula en una máquina extrusora, al abrigo del oxígeno, a 220°C:

El producto granulado que se obtiene se hila por medio de un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

25. - temperatura de hilatura 250°C



= 18 =

341031

- tipo de hilera 10/0,8 x 16 mm.

Después del estiraje y tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol, seguido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, el

5. hilo manifiesta las características siguientes:

- tenacidad (g/den) 5,7
- alargamiento (%) 22.

Las fibras resultan tingibles con los colorantes ácidos, al cromo, metalizados y plastosolubles. (Por ejemplo, azul brillante de alizarina Follon BL, violado Neolan 5 RF, rojo Lanasyn 2 GL, pardo Lanasyn GRL y amarillo Supranol Fast 4 GL).

EJEMPLO 5

15. En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se introducen 156,2 g (1 mol) de tetrametilhomopiperacina (obtenida por hidrogenación de 1,2-propilendiamina y óxido de mesitilo), 101,75 g (1,1 moles) de epíclorhidrina y 250 cc de alcohol isopropílico.

20. Se calienta la mezcla en reflujo durante 10 horas, añadiendo 36 g de NaOH durante las últimas 8 horas. Luego se agrega una solución constituida por 12,36 g (0,12 moles) de dietilentriamina y 40 cc de alcohol isopropílico y se calienta el conjunto en reflujo durante 5 horas más, añadiendo



341031

9,3 g de NaOH durante las últimas 2 horas. Al cabo de 4- horas todavía de calentamiento, se filtra el conjunto para separar el cloruro sódico formado y se elimina del filtrado el disolvente por calentamiento bajo presión reducida. El

5. material resinoso obtenido, después de secado, tiene color amarillo, es frágil, ligeramente soluble en agua y de un porcentaje de N = 14,0 (Calculado, 14,3%).

42 g del policondensado obtenido, molido en forma de polvo fino, se mezclan con 0,954 kg de polipropileno, 3 g de estearato cálcico y 1 g de TiO₂, por mixturación a la temperatura normal en una mezcladora Henschel.

10.

El polipropileno utilizado manifiesta las características siguientes:

$[\eta] = 1,54$ (determinado en tetrahidronaftaleno a 135°C)

15.

cenizas = 0,012 %

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

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

20.

El producto granulado que se obtiene se hila por medio de un dispositivo de laboratorio para hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

- temperatura de hilatura 250°C
- tipo de la hilera 10/0,8 x 16 mm.

25. Después del estiraje y de tratamiento con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol, se-



= 20 =

341031

guido por calentamiento a 140°C durante 10 minutos, el hilo manifiesta las características siguientes:

- tenacidad (g/den): 5,1
- alargamiento (%): 29.

5. Estas fibras resultan tingibles con los colorantes ácidos, al cromo, metalizados y plastosolubles. (Por ejemplo: azul brillante de alizarina Follon BL, violado Neolan 5 RF, rojo Lanasyn 2 GL, pardo Lanasyn GRL y amarillo Supranol Fast 4 GL).

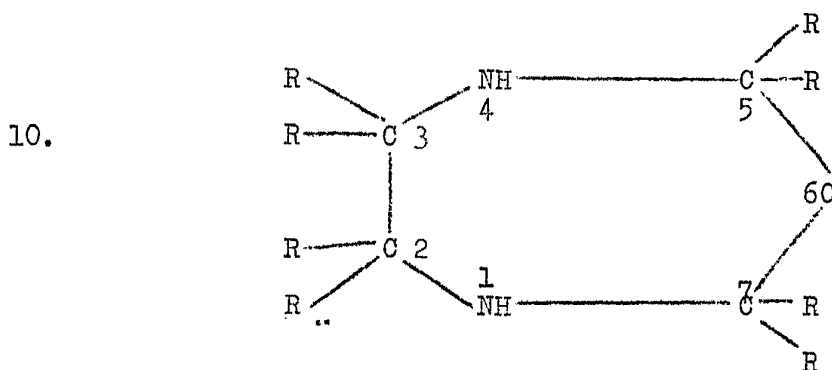


1967

NOTA 341031

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº Prov. 18.364 del 27 de Mayo de 1966.

5. 1. Procedimiento para preparar policondensados básicos de nitrógeno, caracterizado porque se obtienen por policondensación de epoclorohidrina con diaminas biscundarias heterocíclicas de 7 miembros, de la fórmula general



15. donde R indica átomos de hidrógeno o grupos alquílicos de C₁-C₁₂, iguales o diferentes, y reacción sucesiva, con una poliamina que contenga uno o más grupos amínicos primarios, del compuesto obtenido.



= 22 =

341031

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados por usarse, en calidad de diamina bisecundaria heterocíclica de 7 miembros, la 5,5,7-trimetilhomopiperacina.

5. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado por usarse, en calidad de diamina bisecundaria heterocíclica de 7 miembros la tetrametilhomopiperacina obtenida por hidrogenación de 1,2-propilendiamina y el óxido de mesitilo.

10. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizados por usarse, en calidad de poliaminas, la hexametilendiamina, la otilendiamina, la dietilentriamina, la tetraetilenpentamina o la aminoetilpiperacina.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizados en que las proporciones molares de epiclorohidrina/amina heterocíclica de 7 miembros/poliamina son de 1/0,5-0,99/0,01-1.

6. Procedimiento para preparar policondensados básicos de nitrógeno:

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Mayo de 1967
p.a. JAIME ISERS


Firma de LUIS DEY PABLO