

PATENTE DE INVENCION

23



Case 150-3373.

3700/JK/Ge.

Int. Cl.: C 08 G

411905

411905

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA AMIDA BASICA
DE UN POLIMERO.

=====

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento
para preparar amidas poliméricas sustituidas por grupos amino.

La invención proporciona una amida básica polimérica, pro
ducida mediante reacción, a una temperatura superior a los 100°, de un

411905² -



150-3373

polímero que contiene grupos carboxilo y de una poliamina que contiene un radical alquilo o alqueno de 11 a 22 átomos de carbono, por lo menos un radical etileno o propileno y por lo menos dos átomos de nitrógeno, de los cuales por lo menos uno forma un grupo amino primario o secundario.

La invención proporciona asimismo las sales de las amidas básicas poliméricas, dispersibles en agua, las cuales pueden prepararse mediante reacción de la amida con un ácido.

La reacción del polímero que contiene grupos carboxilo y de una poliamina se efectúa apropiadamente a temperaturas comprendidas entre 100° y 220°C, preferiblemente entre 160° y 190°C. Conviene utilizar la poliamina en una cantidad de 0,4 a 2 moles, preferiblemente 1 a 1,4 mol, por grupo carboxilo en el polímero. Conviene calentar juntamente los 2 componentes de reacción para formar una fusión y separar por destilación el agua de reacción, proceso que se efectúa preferiblemente en una atmósfera inerte hasta que, dependiendo del polímero de partida, se alcance un número de ácido de hasta 20 a 50 aproximadamente. Para fomentar la destilación, a la mezcla de reacción se le puede agregar un agente, por ejemplo, xileno, el cual, después de la evaporación, forma una mezcla azeotrópica con el vapor del agua.

Un polímero particularmente adecuado, conteniendo grupos carboxilo, es el polietileno oxidado. Este puede obtenerse de manera convencional mediante oxidación del polietileno sintetizado mediante el proceso de polimerización de baja o de alta presión, por ejemplo, mediante oxidación con oxígeno atmosférico. El peso molecular es nor-



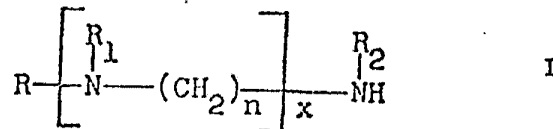
411905

malmente entre 700 y 7000 aproximadamente, de preferencia entre 1500 y 6000 o especialmente entre 1500 y 4000. El número de ácido debería ser del orden de 10 a 120 mval/g, preferiblemente entre 15 y 80 mval/g.

Particularmente apropiados como polímeros de partida, conteniendo grupos carboxilo, son también los copolímeros de etileno y un ácido carboxílico alifático sin saturar, preferiblemente un ácido carboxílico sin saturar en la posición α y β , conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo el ácido acrílico. La proporción molecular del componente ácido es del 0,2 al 24% o, de preferencia, del 1 al 10%. El peso molecular es del orden de 1000 a 6000, preferiblemente entre 3000 y 5000. El número de ácido es 20 a 100 mval/g o, preferiblemente, 30 a 80 mval/g.

Otros polímeros conteniendo grupos carboxilo, son, por ejemplo, etileno/ácido metacrílico y etileno/ácido estacrílico y copolímeros similares los que pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos.

La poliamida utilizada como material de partida puede ser, por ejemplo, un compuesto de la fórmula I,



en la que R significa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, contienien-



do de 12 a 22 átomos de carbono,

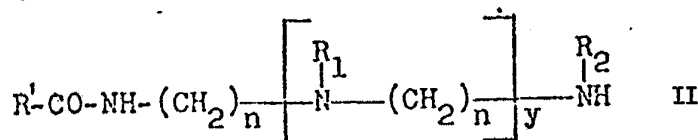
R_1 y R_2 son independientes entre sí y significan, cada una, un radical alquilo sustituido o sin sustituir de 1 a 3 átomos de carbono, o hidrógeno,

5 n significa el número íntegro 2 o 3 y

x significa un número íntegro de 1 a 4.

Los compuestos de la fórmula I preferidos son aquellos en los que R significa un radical alquilo o alqueno lineal, sin sustituir, conteniendo de 16 a 20 átomos de carbono, particularmente
10 18 átomos de carbono, y/o R_1 y R_2 significan, cada una, hidrógeno y/o n significa el número íntegro 3 y/o x significa el número íntegro 1.

Otras poliaminas de partida preferidas corresponden a la fórmula II,



15 en la que R_1 , R_2 y n son tales como definidas más arriba,

R' significa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, conteniendo de 11 a 21 átomos de carbono e

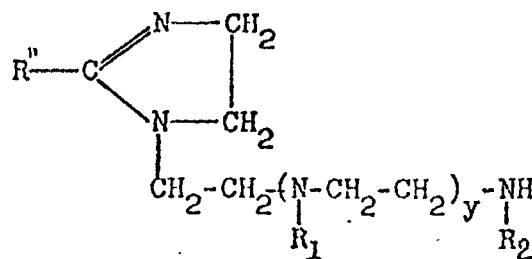
y significa 0 o un número íntegro de 1 a 3.



Los compuestos de la fórmula II preferidos son aquellos en los que R' significa un radical alquilo o alqueno lineal, sin sustituir, conteniendo de 15 a 19 átomos de carbono, particularmente 17 átomos de carbono, y/o R_1 y R_2 significan, cada una, hidrógeno y/o n significa el número íntegro 2 y/o y significa un número íntegro de 1 a 3, en particular 1.

Al utilizarse una poliamina de la fórmula II, los preferidos polímeros, conteniendo grupos carboxilo, son aquellos en los que el polímero está formado mediante copolimerización de etileno y de un ácido carboxílico alifático sin saturar.

Otras poliaminas de partida preferidas corresponden a la fórmula III,



III

en la que R_1 , R_2 e y son tales como definidas más arriba, y R'' significa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado, sin sustituir o sustituido, conteniendo de 11 a 21 átomos de carbono.

Los compuestos de la fórmula III preferidos son compuestos en los que R'' significa un radical alquilo o alqueno lineal, sin sustituir, conteniendo de 15 a 19 átomos de carbono, particularmente



17 átomos de carbono, y/o R_1 y R_2 significan, cada una, hidrógeno y/o y significa cero.

Al utilizarse un compuesto de la fórmula III, conviene hacerlo reaccionar con polietileno oxidado.

5 Como ejemplos de compuestos de las fórmulas I, II y III pueden mencionarse las aminas formadas mediante reducción de los aductos de acrilonitrilo añadido a aminas grasas conteniendo de 12 a 22 átomos de carbono, así como los productos de reacción de ácidos grasos conteniendo de 12 a 22 átomos de carbono con derivados de aminoetilo o de aminopropilo, tales como dietileno-triamina, trietileno-tetramina, tetraetilenopentamina, dipropileno-triamina, tripropileno-tetramina, N-metil-imino-bis-propilamina, N-2-hidroxi-etil-etileno-diamina, así como los derivados de imidazolina formados por ciclización de los productos de reacción de ácidos grasos con los derivados
10 de aminoetilo mencionados.
15

De los compuestos de imidazolina cabe mencionar particularmente la 1-aminoetil-2-alkilimidazolina que contiene un radical alquilo o alquenilo con 11 a 21, preferiblemente 15 a 19 o, en particular, 17 átomos de carbono.

20 De una sal del producto de amina puede prepararse directamente una dispersión acuosa, por ejemplo, vertiendo, con agitación, a una temperatura aproximadamente de 100° a 140°C, la fusión de la amida polimérica final en agua caliente conteniendo un ácido adecuado para la formación de la sal con el polímero. Entre los ácidos minerales adecuados se incluyen el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico,
25



y entre los ácidos orgánicos adecuados se incluyen el ácido fórmico, acético, propiónico, láctico y oxálico. Conviene que la concentración de ácido sea de 1 a 4 equivalentes de ácido por grupo básico. Alternativamente, se puede agregar el ácido al polímero y la fusión, conteniendo la sal, se puede emulsionar directamente por adición de agua a 95-98° aproximadamente, con agitación.

La dispersión acuosa de la sal de la amida polimérica es adecuada para la producción de agentes de acabado ablandadores, antiestáticos y resistentes al lavado sobre textiles, en particular en textiles fabricados de lana, de fibras de celulosa natural y de fibras de celulosa regenerada, de fibras de poliamida, de poliéster, de poliacrilonitrilo, de poliolefina así como de otras fibras sintéticas, tales como por ejemplo las descritas en "Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe", Berlin, 1952.

La aplicación de las dispersiones a textiles se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos de acabado normalmente utilizados. Así, por ejemplo, se puede tratar el sustrato textil en un baño de agotamiento conteniendo 0,1 a 20 g/l de una dispersión tal como la descrita en esta Memoria, o se puede fulardear dicho sustrato con un licor que contiene 1 a 30 g/l de la citada dispersión, siendo el medio de aplicación preferiblemente ajustado a un pH de 3 a 8 aproximadamente. Terminada la aplicación de acuerdo con el método de agotamiento, los géneros textiles se pueden hidroextractar o, al aplicar el método de fulardeo se exprimen dichos géneros en una máquina con el fin de retener un porcentaje determinado de la dispersión, y luego

411905

- 8 -



150-3373

se seca convenientemente a una temperatura de 80° a 160°C.

Las dispersiones producidas de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar como agentes plastificantes en combinación con otros auxiliares textiles, por ejemplo, productos destinados al acabado de resina, tales como los compuestos de N-metilol formadores de resina, por ejemplo, la dimetilol-urea, la dimetilol-propileno-urea, la dimetilol-etileno-urea, la hidroxietileno-urea, la hidroxipropileno-urea, etc.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención. Las partes y los porcentajes en ellos indicados se entienden en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

EJEMPLO 1:

200 partes de un polietileno oxidado con una densidad de 0,98 g/cm³, un número de ácido de 56 y un punto de fusión de ~ 140°, se hacen reaccionar, a 150°, con 70 partes de una N-alquilaminopropilamina cuyos radicales alquilo o alqueno comprenden aproximadamente un 28% de un radical C₁₆H₃₃, un 28% de un radical C₁₈H₃₇ y un 43% de un radical C₁₈H₃₅. A través de la fusión viscosa se pasa una corriente de gas de nitrógeno, con agitación, y con destilación del agua de reacción. Al cabo de 2 horas se calienta la fusión hasta 160° y se la mantiene en esta temperatura durante otras 8 horas. En el transcurso de este tiempo han destilado 5 cc de agua y el producto tiene un número de ácido de 10,6. El espectro del producto de reacción muestra la banda de absorción característica del grupo NH a



3300 cm^{-1} . La banda carbonilo a 1725 cm^{-1} se evidencia solo ligeramente.

5 Se prepara una dispersión del producto fundiendo 20 partes de éste y añadiendo 3 cc de ácido fosfórico y agitando hasta obtenerse una distribución homogénea; a continuación se vierte la suspensión de la sal en 40 cc de agua, agitando, a 95-98°. Se forma una dispersión que se deja enfriar con agitación. Se puede diluir la dispersión con agua hasta la concentración requerida para aplicarla a fibras sintéticas como agente ablandador, resistente al lavado.

10 EJEMPLO 2:

Se funden, a 120°, 100 partes de un polietileno oxidado, con un número de ácido de 25, obtenido mediante oxidación de un polietileno con un peso molecular de 2000-2500, una densidad de 0,93 g/cm^3 y un P.F. de 98-100°, junto con 20 partes de alquilaminopropilamina, 15 teniendo la misma composición como indicada en el Ejemplo 1, con adición de 150 cc de xileno. Después de dejar la fusión durante 2 horas a 120°, se la calienta hasta 150 y, al cabo de otras 2 horas, hasta 160°. Se destila azeotrópicamente el agua de reacción. Al cabo de 2 horas, han destilado 1,8 cc de agua. Después de la destilación del 20 xileno, el producto tiene el número de ácido de 17,2.

A partir del citado producto se preparan, de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1, dispersiones acuosas excepto que en lugar de 3 cc de ácido fosfórico se utilizan para la formación de sal 2 cc de ácido acético.

EJEMPLO 3:

Se procede tal como descrito en el Ejemplo 2, pero reemplazando las 20 partes de N-alquilaminopropilamina utilizadas allí para la amidación por 20 partes de 1-aminoetil-2-estearilimidazolina, la cual se obtiene de acuerdo con el método descrito en la revista "Fette, Seifen, Anstrichmittel", tomo 73, página 175 (1971). Se efectúa la reacción de condensación tal como se describe en el Ejemplo 2, pero fomentando la destilación del agua con la adición de 150 cc de xileno. Al final de la reacción, 1 parte de agua ha destilado. El producto tiene un número de ácido de 16,5.

Para preparar una dispersión se funden 10 partes del citado producto y la fusión se introduce, agitando a aproximadamente 95°, en 40 cc de ácido acético acuoso al 4%. Se deja enfriar la dispersión con agitación continua.

15 EJEMPLO 4:

Se procede tal como descrito en el Ejemplo 2, pero reemplazando las 20 partes de N-alquilaminopropilamina por 20 partes de N-estearoil-dipropileno-triamina. Esta última se obtiene por condensación térmica, de acuerdo con el método conocido, a partir de 1 mol de ácido esteárico y 1 mol de dipropileno-triamina. Hacia el final de la reacción de condensación, 1 parte de agua ha destilado. El producto tiene el número de ácido de 20. Del producto se prepara una dispersión acuosa de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 3.

EJEMPLO 5:

Se disuelven en xileno, a 120°, 100 partes de un copolíme-
ro que consta de etileno y de ácido acrílico con una densidad de
0,93 g/cm³, un número de ácido de 80, un P.F. de 102° y una viscosi-
5 dad de 650 cp. A la solución se le agregan, a 120°, 55,5 partes
de N-alquilaminopropilamina. cuyos radicales alquilo y alqueno
constan de 28% de un radical C₁₆H₃₃, un 28% de un radical C₁₈H₃₇
y un 43% de un radical C₁₈H₃₅. Se aumenta la temperatura hasta 150°,
y al cabo de 2 horas. hasta 160°, con destilación azeotrópica del
10 agua de reacción. Después de dejar reaccionar durante 2 horas a 160°,
se destila en vacío tanto el xileno como el agua restante. El volú-
men total del agua destilada es de 0,5 cc y el producto tiene un nú-
mero de ácido de 44. El espectro del producto muestra una banda de
absorción ca 1630 cm⁻¹ para el grupo NH-CO.

15 Para preparar una dispersión, se funden 10 partes del cita-
do producto, la fusión se introduce, a 95° y con agitación, en 40 cc
de ácido acético acuoso al 4% y luego se deja enfriar la dispersión
con agitación.

20 En lugar de. ácido acético se puede utilizar también ácido
fórmico, fosfórico, perclórico, clorhídrico o cloroacético. Con los
ácidos citados se pueden obtener asimismo dispersiones acuosas, finas,
de los productos, las cuales se pueden aplicar a textiles constituídos
de fibras sintéticas como agentes ablandadores y antiestáticos, re-
sistentes al lavado.

EJEMPLO 6:

Se procede tal como se describe en el Ejemplo 5, pero, en lugar de 55 partes de la N-alkilaminopropilamina, se utilizan 50 partes de 1-amino-etil-2-estearil-imidazolina, preparada de acuerdo con el método indicado en la revista "Fette, Seifen, Anstrichmittel", tomo 73, página 175 (1971). La reacción de condensación se efectúa según descrito en el Ejemplo 1. Después de que hayan destilado 1,7 cc de agua, el producto tiene el número de ácido de 48.

Para preparar una dispersión, se funden 10 partes del citado producto, se agregan 2 partes de ácido acético y se vierte, agitando, la fusión en agua a 95-99°; la dispersión fina que se viene formando se deja enfriar con agitación continua.

EJEMPLO 7:

100 partes de un copolímero que consta de etileno y de ácido acrílico, con una densidad de 0,93 g/cm³, un número de ácido de 40, un P.F. de 105° y un peso molecular medio de 3000, se funden junto con 20 partes de estearoil-dipropileno-triamina, la cual se produce por condensación térmica, de acuerdo con el método conocido, a partir de 1 mol de ácido esteárico con 1 mol de dipropileno-triamina. Para fomentar la destilación, se agregan luego 100 cc de xileno. Se calienta la mezcla hasta 150° y, después de dejarla en esta temperatura durante 2 horas, se la calienta hasta 160°. A continuación se mantiene la fusión en 160° durante 6 horas. Al cabo de este tiempo han destilado 1,5 cc de agua. Después de destilar el xileno en vacío,



el producto tiene un número de ácido de 5,6. Del producto se puede preparar dispersiones acuosas de acuerdo con el Ejemplo 2.

EJEMPLO 8:

5 80 partes de un copolímero formado a partir de etileno y ácido acrílico, con una densidad de $0,93 \text{ g/cm}^3$, un número de ácido de 40, un P.F. de 100° y un peso molecular de 3000, se hacen reaccionar tal como descrito en el Ejemplo 7 con 20 partes de una poliamina de alquilaminopolipropileno cuyos radicales alquilo y alquenilo constan en un 28% de un radical $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, un 28% de un radical $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ y un 43% de un radical $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$. Se obtiene un producto con un número de ácido de 14,8, y a partir del cual se pueden preparar dispersiones acuosas de acuerdo con el método indicado en el Ejemplo 6.

EJEMPLO 9:

15 100 partes de un copolímero formado de etileno y de ácido acrílico, con una densidad de $0,935 \text{ g/cm}^3$, un número de ácido de 80, un P.F. de 102° y una viscosidad de 650 centipoises, se hacen reaccionar tal como se describe en el Ejemplo 7, a 140° , con 25 partes de N-alquilaminopropilamina cuyos radicales alquilo y alquenilo constan en un 28% de un radical $\text{C}_{16}\text{H}_{35}$, un 28% de un radical $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ y un 43% de un radical $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$. Se obtiene un producto que, después de la condensación, tiene un número de ácido de 32, y que es dispersible en agua tal como se describe en el Ejemplo 6.



411905

EJEMPLO 10

5 En un baño de agua se introduce hilo de poliamida 6 y se le hace reaccionar con 3 g/l de una dispersión acuosa de la sal de acetato del producto obtenido según descrito en el Ejemplo 7. Se trata el hilo durante 30 minutos a 70° con agitación constante, siendo la proporción del licor de 30:1; a continuación se recoge el hilo y se lo seca a 120° durante 10 minutos. El hilo tiene un tacto suave.

NOTA

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el nº 2637/72 de 24 de febrero de 1972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-
20 ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA AMIDA BASICA DE UN POLIMERO; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para la producción de una amida básica de un polímero, caracterizado porque se hace reaccionar un polímero que contiene grupos carboxilo y una poli-amina que contiene un radical alquilo o alquenilo de 11 a



411905



- 15 -

22 átomos de carbono, por lo menos un radical etileno o propileno y por lo menos 2 átomos de nitrógeno de los cuales por lo menos uno forma un grupo amino primario o secundario, a una temperatura superior a los 100°C.

5

2.- Procedimiento para la producción de una amida básica de un polímero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 23 JUN 1975
SANDOZ A.G.

L. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
S. M. Firmados L. Góme Acebo