



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 668**

51 Int. Cl.:

C08G 69/08 (2006.01)	C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/34 (2006.01)	C08G 69/36 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)	C08K 9/04 (2006.01)
D02G 3/00 (2006.01)	D06M 13/00 (2006.01)
D06M 15/00 (2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01920308 .2**

96 Fecha de presentación : **13.03.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1274766**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

54 Título: **Derivados de polialquilenimina de color estable, lubricantes de fibras de vidrio que contienen dichos derivados y procedimientos para obtenerlos.**

30 Prioridad: **13.03.2000 US 188896 P**
12.03.2001 US 804377

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2009

73 Titular/es: **Fashion Chemicals GmbH & Co. KG.**
Rheinpromenade 1
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Fry, Douglas, F. y**
Tuller, Frank, Norman

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 328 668 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Derivados de polialquilenimina de color estable, lubricantes de fibras de vidrio que contienen dichos derivados y procedimientos para obtenerlos.

Antecedentes de la invención

El procesado de fibras, incluyendo por ejemplo, la fabricación de hebras continuas de numerosos monofilamentos, o fibras individuales, implica normalmente el empleo de un equipo que somete los monofilamentos, las fibras divi-
duals y/o las hebras continuas a una alta velocidad, en donde los materiales de fibra están sujetos a fuerzas abrasivas destructivas que pueden ser el resultado tanto de una mutua abrasión entre hebras y/o entre las hebras y el equipo. Cualquiera que sea la velocidad, es habitual proporcionar alguna lubricación para las fibras. Los lubricantes de fibras se emplean habitualmente durante la producción de muchos diferentes materiales, incluyendo la fibra de vidrio y las fibras sintéticas tales como los poliésteres, poliolefinas, poliacrílicos, poliamidas, etc.. Los lubricantes de fibras se aplican típicamente a las fibras como un componente de una composición de apresto, habitualmente inmediatamente después de la formación de la fibra, pero antes de que las fibras se reúnan formando un haz, y puedan también añadirse a materiales de fibra para proporcionar lubricación durante la subsiguiente operación.

Una clase de lubricantes de fibras son las poliamidas de polietilenimina. Las poliamidas de polietilenimina se emplean habitualmente para lubricar la fibra de vidrio. Las poliamidas de polietilenimina proporcionan generalmente una lubricación adecuada, en donde los filamentos que se rompen, *es decir*, la formación de pelusa, está limitada durante el procesado y la fuerza de tracción de la fibra está generalmente aumentada. Sin embargo en algunas aplicaciones del procedimiento en donde el material tratado se expone al calor, aire y combinaciones de los mismos, las poliamidas de polietilenimina pueden resultar decoloradas, evidenciado por un amarilleamiento del material.

Un método para combatir el desagradable amarilleamiento que tiene lugar durante dicho procesado de las fibras tales como la fibra de vidrio que ha sido tratada con composiciones de apresto incluyendo los lubricantes de poliamida de polietilenimina, y/o otros compuestos asociados con el amarilleamiento, consiste en la adición de un agente blanqueante fluorescente a la composición de apresto antes de ser empleada. Los agentes blanqueantes fluorescentes pueden ser caros, y pueden ser causa de problemas, en lo que respecta a formulación, estabilidad, solubilidad, etc.

La decoloración no convierte necesariamente el material de fibra en inutilizable, pero por razones estéticas, la decoloración debe evitarse. Así por lo tanto, existe la necesidad en la técnica, de un lubricante de fibra de vidrio con las propiedades lubricantes de las poliamidas de polietilenimina, las cuales poseen un color estable cuando se exponen al calor y/o al aire.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a un derivado polimérico, de acuerdo con la reivindicación 1, y más particularmente a un derivado de poliamida de polialquilenimina, que puede emplearse como lubricante de fibras. Los derivados poliméricos de acuerdo con la presente invención, son particularmente adecuados como lubricantes para el procesado de la fibra de vidrio. Los derivados poliméricos de acuerdo con la presente invención, y las composiciones lubricantes y aprestantes que contienen tales derivados poliméricos, presentan una excelente estabilidad del color (es decir, un amarilleamiento reducido), cuando se exponen al calor y/o al aire durante, o subsiguientemente al procesado de las fibras, cuando se comparan con los lubricantes de fibras de poliamida de polialquilenimina comercialmente disponibles.

Un aspecto de la presente invención incluye un derivado polimérico que comprende una estructura de polialquilenimina que tiene un número de funcionalidades amino reactivas, teniendo cada funcionalidad amino reactiva por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo, en donde una cantidad efectiva estabilizadora del color, del número de funcionalidades amino reactivas tienen un compuesto sustituyente independientemente seleccionado de los ácidos carboxílicos y compuestos protectores de amina substituidos en lugar de un átomo de hidrógeno reactivo, y en donde por lo menos aproximadamente un 20% de los compuestos sustituyentes están seleccionados del grupo formado por ácidos carboxílicos. En versiones preferentes de éste y otros aspectos de la presente invención, la estructura de la polialquilenimina es una polietilenimina que tiene un peso molecular desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 1800 y el compuesto protector de amina comprende urea.

Otro aspecto de la presente invención incluye un derivado polimérico preparado por un procedimiento que comprende la reacción de una polialquilenimina que tiene un número de funcionalidades amino reactivas, con un ácido carboxílico y un compuesto protector de amina, en las condiciones suficientes para derivatizar una cantidad efectiva estabilizante del color, de las funcionalidades amino reactivas con, o bien el ácido carboxílico o bien el compuesto protector de amina, en donde por lo menos alrededor de un 20% de las funcionalidades amino reactivas están derivatizadas con el ácido carboxílico.

Todavía, otro aspecto de la presente invención incluye un procedimiento para la preparación de un derivado polimérico, en donde el procedimiento comprende: (a) provisión de una polialquilenimina que tiene un número de funcionalidades amino reactivas por mol; (b) reacción de la polialquilenimina con por lo menos un ácido carboxílico y un compuesto protector de amina, en donde se emplea una cantidad molar total de por lo menos un ácido carboxílico y el compuesto protector de amina, el cual es suficiente para derivatizar una cantidad efectiva estabilizante del color,

del número de funcionalidades amino reactivas por mol de polialquilenimina. En algunas versiones preferidas de éste y otros aspectos de la presente invención, una polietilenimina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1200 se hace reaccionar con ácido acético, ácido pelargónico, y urea, en donde una cantidad molar total del ácido acético, ácido pelargónico, y urea, es substancialmente igual al número de funcionalidades amino reactivas por mol de polietilenimina. La presente invención incluye también derivados poliméricos preparados por procedimientos de acuerdo con este aspecto de la invención.

Otro aspecto de la presente invención incluye composiciones lubricantes de fibras y composiciones aprestantes que comprende uno o más derivados poliméricos de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos o versiones de la presente invención.

La presente invención incluye también un método de lubricación de un material de fibras, que comprende la provisión de un material de fibras y poniendo en contacto el material de fibras con un derivado polimérico de acuerdo con una cualquiera de los aspectos o versiones de la presente invención.

Como se emplea en la presente, los términos “reaccionar”, “substituir”, y “derivatizar”, y sus varios tiempos verbales, se refieren todos ellos sinónimamente a una reacción química entre un compuesto sustituyente (*es decir*, un ácido carboxílico o un compuesto protector de amina), y una funcionalidad amino reactiva de una polialquilenimina.

Descripción detallada de la invención

Las polialquileniminas de utilidad de acuerdo con la presente invención, incluyen cualesquiera polialquileniminas que tengan funcionalidades amino reactivas adecuadas para la reacción con, por ejemplo, un ácido carboxílico, tal como por ejemplo, las polialquileniminas descritas en la patente U.S. n° 3.597.265, incluyendo las mezclas de dos o más diferentes polialquileniminas. Como se emplea en la presente, la expresión “funcionalidad amino reactiva” se refiere a cualquier átomo de nitrógeno primario o secundario de una polialquilenimina. También, como se emplea en la presente, las expresiones “estructura de polialquilenimina” y “estructura de polietilenimina”, se refieren a la parte del derivado polimérico resultante de acuerdo con la presente invención, que se deriva del material de partida original de polialquilenimina o polietilenimina, respectivamente.

La estructura de polialquilenimina o de polietilenimina (términos que se emplean sinónimamente cuando se refieren al peso molecular), tienen de preferencia un peso molecular desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 70000, y con mayor preferencia desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 2500. Así por lo tanto, cuando se refieren al peso molecular de la estructura de polialquilenimina de un derivado polimérico de acuerdo con la presente invención, estos textos incluyen los átomos de hidrógeno reactivo eliminados del material de partida original de polialquilenimina después de la substitución con un ácido carboxílico o un compuesto protector de amina. Polialquileniminas particularmente preferidas son las polietileniminas. Las polietileniminas preferidas tienen un peso molecular desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 1800, siendo los más preferidos por lo menos en parte, los pesos moleculares de aproximadamente 1200, debido a su disponibilidad comercial y al precio.

Las polialquileniminas y particularmente las polietileniminas, pueden obtenerse comercialmente a partir de un amplio margen de fuentes, que incluyen por ejemplo, la firma Aceto Corp. (Nippon Shokubai, Japón) y la firma BASF. Sin embargo, la producción sintética de dichas polialquileniminas puede efectuarse por métodos de polimerización ya conocidos, tales como por ejemplo, la polimerización catalizada por ácido de monómeros aplicables, incluyendo pero sin limitar a, la etilenimina (aziridina) y las aziridinas substituidas.

El número de funcionalidades amino reactivas por mol que tendrá cualquier polialquilenimina particular, es una función del peso molecular y puede además variar ligeramente en cada peso molecular particular. Por ejemplo una polietilenimina con un peso molecular de aproximadamente 1200 tendrá aproximadamente 28 ó 29 funcionalidades amino totales por mol de dicha polietilenimina. Sin embargo desde aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del número total de funcionalidades amino son probablemente terciarias. Así por lo tanto, el número de grupos amino reactivos en un mol de una polietilenimina con un peso molecular de aproximadamente 1200 puede variar desde aproximadamente 20 a 21, y puede variar todavía más. Los métodos estándar y analíticos ya bien conocidos, tales como por ejemplo, la RMN de C^{13} , pueden ayudar a la determinación del número de funcionalidades amino reactivas por mol de una polialquilenimina particular, si ésta es desconocida.

Los ácidos carboxílicos de acuerdo con la presente invención, tienen de preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 26 átomos de carbono, incluyendo los ácidos grasos (*es decir*, de 6 a 22 átomos de carbono), de preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y con más preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 9 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos de utilidad de acuerdo con la presente invención, pueden ser lineales o ramificados, y saturados o no saturados. Sin embargo, los ácidos saturados son los preferidos puesto que los ácidos no saturados pueden amarillear con mayor probabilidad después de la oxidación.

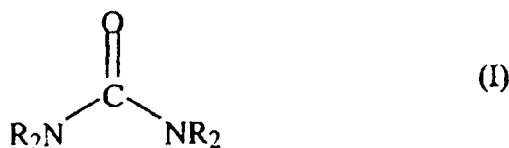
En ciertas versiones preferidas de la presente invención, se emplean mezclas de dos o más ácidos carboxílicos. De acuerdo con esto por ejemplo, dos o más ácidos carboxílicos que tienen desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 26 átomos de carbono, o de preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 18 átomos de

carbono, y con más preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 9 átomos de carbono, juntamente con un compuesto protector de amina, pueden hacerse reaccionar con una polialquilenimina.

Las mezclas de ácido carboxílico incluyen, pero sin limitarse a, las mezclas de ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza tales como las que se obtienen a partir de los aceites de palma o coco, a menudo llamadas mezclas técnicas. Estas mezclas técnicas pueden contener varios ácidos de diferente longitud de cadena, como por ejemplo una mezcla que tiene dos o más ácidos de 5 hasta 10 átomos de carbono de longitud, o dos o más ácidos que tiene longitudes de cadena desde 12 hasta 20 átomos de carbono. Una mezcla particularmente preferida de dos o más ácidos carboxílicos, comprende el ácido pelargónico y el ácido acético. Los ácidos empleados de acuerdo con la presente invención pueden obtenerse comercialmente u obtenerse de fuentes naturales por destilación. Los ácidos grasos no naturales, que tienen un número sobrante de átomos de carbono pueden obtenerse también comercialmente o mediante procedimientos sintéticos ya conocidos, tales como la oxidación del alcohol noílico en el caso del ácido pelargónico. El ácido acético, u otros ácidos de cadena corta, pueden emplearse juntamente con un ácido graso largo, para impartir solubilidad al agua a los derivados poliméricos resultantes.

Los compuestos protectores de amina de utilidad de acuerdo con la presente invención, son capaces de reaccionar con funcionalidades amina primarias y secundarias, con un balance suficientemente favorable (termodinámico, sinético, o de otra manera), para substituir las funcionalidades amino reactivas presentes en una polialquilenimina, que no son substituidas de otra manera por el(los) ácido(s) carboxílico(s), empleado(s) de acuerdo con la presente invención, de forma que una cantidad efectiva estabilizante del color del número de funcionalidades amino reactivas en la estructura de la polialquilenimina, se substituye (*es decir*, reaccionan con o se derivatizan mediante, o bien un ácido carboxílico o bien un compuesto protector de amina). En general, de acuerdo con la presente invención, una "cantidad efectiva estabilizante del color", significa una cantidad que es por lo menos aproximadamente un 60-65% del número total de funcionalidades amino reactivas presentes en una estructura de polialquilenimina determinada. En versiones preferentes de la presente invención, está substituido por lo menos aproximadamente un 75% del número de funcionalidades amino reactivas de la estructura de polialquilenimina. En versiones con mayor preferencia de la presente invención, está substituido por lo menos aproximadamente un 80% y por lo menos aproximadamente un 90% del número de funcionalidades amino reactivas de la estructura de la polialquilenimina. Incluso con mayor preferencia, un compuesto protector de amina, empleado de acuerdo con la presente invención, reaccionará con las funcionalidades amino reactivas de la polialquilenimina con un balance favorable suficiente, de manera que se substituyen por lo menos aproximadamente un 92% del número de funcionalidades amino reactivas de la estructura de la polialquilenimina, y en las versiones preferidas al máximo de la presente invención, se substituirán por lo menos un 94% del número de funcionalidades amino reactivas.

Los compuestos protectores de amina de utilidad de acuerdo con una versión preferida de la invención, incluyen, pero no están limitados a, la urea y ureas substituidas de acuerdo con la fórmula general (I), isocianatos, cianamidas y cianamidas substituidas, haloformiatos, azidoformiatos, haluros de sulfonilo, carbonatos, dicarbonatos, y agentes metilantes.



en donde cada R independientemente entre sí, representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 30 átomos de carbono. Los compuestos de urea de utilidad de acuerdo con la presente invención, incluyen la urea sin substituir ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), urea substituida con N, urea substituida con N,N', urea substituida con N,N', y urea substituida con N,N,N',N'. Cualquier substituyente que no interfiera con la reacción entre el grupo carbonilo de la urea y las funcionalidades amino reactivas restantes puede estar presente en una polialquilenimina, incluyendo por ejemplo, los substituyentes alquilo que tengan de 1 a 30 átomos de carbono, los cuales pueden ser lineales o ramificados y cíclicos o acíclicos.

Algunos compuestos dentro de las grandes clases de compuestos mencionados más arriba, pueden no reaccionar con un balance suficientemente favorable para ser considerados un compuesto protector de amina preferido, o incluso adecuado. Por ejemplo, el carbonato de dimetilo no proporciona un derivado polimérico que tenga por lo menos aproximadamente un 90% de sus funcionalidades amino reactivas substituidas de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, otros compuestos protectores de amina más reactivos pueden ser efectivos pero podrían ser considerados demasiado caros, tales como es el caso de algunos carbonatos más reactivos, o demasiado tóxicos, como por ejemplo el sulfato de dimetilo. Los compuestos protectores de amina preferidos incluyen, pero no están limitados a, la urea y ureas substituidas de acuerdo con la fórmula general (I), isocianatos, cianamidas y cianamidas substituidas. Compuestos protectores de amina más preferidos incluyen, pero no están limitados a, la urea y ureas substituidas de acuerdo con la fórmula general (I), en donde cada R independientemente entre sí, representa un átomo de hidrógeno, o un grupo hidrocarburo alifático que tenga hasta 9 átomos de carbono, e incluso con más preferencia que no tenga más de 3

átomos de carbono. El compuesto protector de amina más preferido es la urea sin substituir (“urea”), en parte debido a su bajo precio.

Los isocianatos de utilidad como compuestos protectores de amina, incluyen los isocianatos monofuncionales, tales como por ejemplo, el isocianato de etilo, isocianato de octilo e isocianato de fenilo, por nombrar unos pocos. La cianamida y cianamidas substituidas, incluyendo las cianamidas mono y disubstituidas, en donde los substituyentes están seleccionados entre los grupos alquilo o arilo que tengan hasta 30 átomos de carbono, pueden también utilizarse.

Como se ha descrito más arriba, los derivados poliméricos de acuerdo con la presente invención, comprenden estructuras de polialquilenimina con una cantidad efectiva estabilizante del color del número de funcionalidades amino reactivas en la estructura substituida por, o bien un ácido carboxílico o bien un compuesto protector de amina. Los procedimientos de acuerdo con la presente invención, que reivindican la provisión de derivados poliméricos que satisfacen dichos criterios substituyentes, reaccionarán de preferencia con una polialquilenimina con uno o más ácidos carboxílicos y por lo menos un compuesto protector de amina de acuerdo con las cantidades descritas más adelante.

Los procedimientos para la preparación de derivados poliméricos de acuerdo con la presente invención, consisten generalmente en la reacción de una polialquilenimina con por lo menos un ácido carboxílico y un compuesto protector de amina, en donde se emplea una cantidad molar total de por lo menos un ácido carboxílico y el compuesto protector de amina la cual es suficiente para derivatizar una cantidad efectiva estabilizante del color del número de funcionalidades amino reactivas por mol. La cantidad molar total de por lo menos un ácido carboxílico y el compuesto protector de amina, la cual es suficiente, es generalmente equivalente al número de funcionalidades amino reactivas que hay que substituir. Por ejemplo, aproximadamente de 22 a 23 moles del ácido carboxílico y compuesto protector de amina totales, deberían reaccionar con una estructura de polialquilenimina que tuviera 30 funcionalidades amino reactivas por mol, para producir un derivado polimérico que tuviera por lo menos aproximadamente el 75% de las funcionalidades amino reactivas substituidas.

El(los) ácido(s) carboxílico(s) y el(los) compuesto(s) protector(es) de amino, se hace(n) reaccionar generalmente con la polialquilenimina con un ratio molar ácido:protector desde aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 4:1. Un ratio molar ácido:protector, más preferido, es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2. Incluso se emplea con más preferencia un ratio molar ácido: protector desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1,2:1.

Cuando se emplea una mezcla de ácidos carboxílicos, el ratio molar de ácidos puede ajustarse de cualquier manera necesaria para proporcionar una mayor lubricación o una mayor solubilidad en agua, etc.. Por ejemplo, cuando se emplean juntamente el ácido acético y el ácido pelargónico, un ratio molar preferido de ácido pelargónico a ácido acético es desde aproximadamente 9:1 a 1:9, siendo de la mayor preferencia, aproximadamente 2:3.

Los derivados poliméricos de acuerdo con la presente invención pueden prepararse haciendo reaccionar una polialquilenimina con un ácido(s) carboxílico(s), y un compuesto(s) protector(es) de amina, bien sea secuencialmente o simultáneamente. Los derivados poliméricos se preparan de preferencia calentando una polialquilenimina a una temperatura desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C, y con más preferencia desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 60°C, y añadiendo lentamente las cantidades apropiadas de uno o más ácidos carboxílicos. La mezcla de polialquilenimina y uno o más ácidos carboxílicos se calienta a continuación y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 160°C a aproximadamente 220°C, de preferencia desde aproximadamente 180°C a aproximadamente 200°C, hasta que ya no se producen cantidades substanciales de destilado. Esta reacción se deja de preferencia que continúe hasta ser lo más completa posible. La polioxialquilenimina parcialmente amidada resultante se enfría a continuación a una temperatura desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 140°C, de preferencia inferior a aproximadamente 120°C y con más preferencia, a aproximadamente 100°C. Cuando se emplea un compuesto protector de amina tal como una urea o una cianamida, el procedimiento puede ayudarse de preferencia mediante la adición de agua a la polialquilenimina parcialmente amidada. Una cantidad apropiada de un compuesto protector de amina se añade a continuación, y la temperatura se eleva, de preferencia lentamente, hasta aproximadamente 140°C, y se mantiene esta temperatura ligeramente elevada hasta que la reacción se ha completado esencialmente, por ejemplo, en el caso de la urea, cuando disminuye la producción de amoníaco, y de preferencia durante varias horas. Por ejemplo, la reacción se deja de preferencia que continúe por lo menos durante aproximadamente 3 a 4 horas. Puede añadirse agua, de preferencia agua desionizada, para diluir el derivado polimérico resultante. El derivado, u opcionalmente el derivado diluido, se transfiere a un recipiente adecuado. Se prefiere algún grado de dilución en donde el derivado polimérico neto puede ser difícil de manejar, tal como es el caso de una composición vítrea.

Las composiciones lubricantes y aprestantes de fibras, de acuerdo con la presente invención, pueden prepararse mediante la dilución adecuada de un derivado polimérico de acuerdo con la presente invención con un disolvente, de preferencia el agua. Estas composiciones pueden también incluir ingredientes opcionales adicionales, tales como antioxidantes. Los antioxidantes que pueden incluirse pueden ser de cualquier variedad, tales como los que se describen en la patente U.S. n° 5.646.207, incluyendo el hipofosfito de sodio que es el preferido. Puede añadirse un antioxidante, tal como el hipofosfito de sodio a una composición lubricante de fibras, de acuerdo con la presente invención, en una cantidad hasta de aproximadamente un 20% en peso, basado sobre el contenido en sólidos, y de preferencia aproximadamente un 10% en peso.

Los lubricantes de fibras, de acuerdo con la presente invención, proporcionen una excelente lubricación a la vez que mantienen una excelente estabilidad del color a elevadas temperaturas. La tendencia de las poliamidas de polietil-

lenimina a amarillear a elevadas temperaturas en el aire (aproximadamente 100°C ó más), se reduce significativamente en las composiciones lubricantes de acuerdo con la presente invención. Así por lo tanto, la presente invención proporciona también un método de lubricación de materiales de fibra de vidrio en los cuales el amarillamiento después de la exposición de los materiales al calor, disminuye.

El método de la presente invención, incluye la provisión de un material de fibras y una composición lubricante de fibras o composición de apresto, de acuerdo con la presente invención, y la puesta en contacto del material con la composición. Un exceso de lubricante o de composición aprestante puede drenarse, y el material secarse. El material puede ponerse en contacto con un lubricante o una composición aprestante mediante cualquier método conocido, incluyendo por ejemplo, la inmersión, la pulverización, el rodillo, la brocha. El secado puede efectuarse colocando el material de fibra de vidrio en un horno. Los tiempos de calentamiento y las temperaturas puede ajustarse en función del horno o de la fuente de calor empleada.

La presente invención se ilustrará ahora con más detalle haciendo referencia a los ejemplos específicos siguientes, no limitantes.

Ejemplo 1

Reacción con la urea, no de acuerdo con la invención

Aproximadamente 0,250 moles de Epomin® SP-012, una polietilenimina con un peso molecular de aproximadamente 1200 (de la firma Aceto Corp., Lake Success, NY; Nippon Shakabi, Japon), se hicieron reaccionar con aproximadamente 1,08 moles de Emery® 1203 ácido pelargónico (de la firma Cognis Corp., Cincinnati OH), y aproximadamente 1,48 moles de ácido acético glacial. La mezcla se calentó a 190°C y se mantuvo durante aproximadamente 2 horas. La poliamida de polietilenimina resultante se dejó enfriar hasta aproximadamente 100°C.

Se combinaron aproximadamente 60 g de agua desionizada y aproximadamente 2,36 moles de urea con la poliamida de polietilenimina enfriada, y la mezcla se calentó lentamente a 130°C y a continuación se mantuvo esta temperatura durante aproximadamente 3,5 horas. La espuma amarilla resultante se enfrió a continuación a 100°C.

El agua desionizada, calentada aproximadamente a 50°C y en una cantidad suficiente para obtener una solución acuosa del 50%, se combinó con el derivado de poliamida de polietilenimina, y se agitó hasta que la solución fue completa.

Se preparó una solución al 5% (en sólidos) del producto, y su pH se ajustó a la 5-6 empleando ácido acético glacial. Un trozo cuadrado de tela de fibra de vidrio sin apresto, limpiado en caliente, se sumergió en la solución y se sacó. El exceso de solución se dejó drenar del tejido y el tejido se colocó a continuación en un horno con corriente de aire a 130°C durante 1 hora para producir un cuadrado de tela de fibra de vidrio con un lubricante de acuerdo con una versión de la presente invención.

Se evaluó el grado de amarilleamiento del cuadrado de tela de fibra de vidrio tratado, tanto cuantitativa como subjetivamente, como sigue. La blancura, o ausencia de amarilleamiento del cuadrado de tela se midió cuantitativamente mediante dos métodos estándar. El primer método de evaluación empleado fue el método estándar de acuerdo con la ASTM E313-00 "Standard practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates" ("Práctica estándar para el cálculo de los índices de amarilleamiento y blancura a partir de los coordinados de color medidos instrumentalmente"), empleando un espectrofotómetro X-Rite® modelo 978. Los resultados consignados en la tabla I están identificados como "We". Los procedimientos y normas de la ASTM E313 pueden obtenerse de la American Society for Testing and Materials ("Sociedad americana de ensayo y materiales"), (West Conshohocken, PA, www.astm.org), y el contenido completo de la ASTM E313-00, se incorpora a la presente como referencia. El segundo método de evaluación empleado fue el método estándar de acuerdo con la publicación CIE n° 15.2, empleando un espectrofotómetro X-Rite® modelo 978. Los resultados mencionados en la tabla 1 están identificados como "W". Los procedimientos y normas CIE publicación n° 15.2, pueden obtenerse de la International Commission on Illumination ("Comisión internacional sobre iluminación"), (Viena, Austria, www.cie.co.at), y el contenido completo de la publicación CIE n° 15.2 se incorpora a la presente como referencia. Finalmente, la evaluación subjetiva se efectuó por vía de inspección visual y se calificó o bien como blanco o bien como amarillo, de acuerdo con la perceptibilidad de cualquier amarilleamiento significativo. Una evaluación de "blanco" indica que no se ha observado ningún amarilleamiento visible significativo.

Ejemplo 2

Una poliamida de polietilenimina preparada de acuerdo con el ejemplo 1, se derivatizó con isocianato de etilo (~ aproximadamente 2,36 moles) a 100-120°C durante 1 hora, y el derivado de poliamida de polietilenimina resultante se diluyó con agua desionizada para obtener una solución al 40%. Se preparó una solución al 5% (en sólidos) del producto, y se acidificó (pH 5-6) con ácido acético glacial. Un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin apresto, limpiado en caliente, idéntico al que se empleó en el ejemplo 1, se sumergió en la solución y se sometió a un tratamiento de secado idéntico al del ejemplo 1. Las mediciones de la blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo, se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos mencionados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo 3

Una poliamida de polietilenimina preparada de acuerdo con el ejemplo 1, se diluyó con aproximadamente 250 gramos de agua desionizada, a continuación se trató con ácido acético glacial (~2,64 moles) y un 23% de solución de cianamidas (~2,64 moles) a 100°C. La mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 4,5 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, para dar una solución al 54% de un derivado de acetato de guanidinio de poliamida de polietilenimina. Se preparó una solución al 5% (en sólidos) del producto (pH 5-6). Un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin apresto limpiado en caliente, idéntico al empleado en el ejemplo 1, se sumergió en la solución y se sometió a un tratamiento de secado idéntico al ejemplo 1. Las mediciones de blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo de control

Un cuadrado idéntico de tela de fibra de vidrio sin aprestar, limpiado en caliente, no sometido a ningún tratamiento con un lubricante, se evaluó en términos de blancura, de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Una poliamida de polietilenimina preparada de acuerdo con el ejemplo 1, se derivatizó con carbonato de dimetilo (~3,26 moles), y la mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora. Los volátiles se eliminaron por destilación, y el derivado carbamato parcial de poliamida de polietilenimina resultante, se diluyó con agua desionizada para obtener una solución al 44%. Se preparó una solución al 5% (en sólidos) del producto, y se acidificó (pH 5-6) con ácido acético glacial. Un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin apresto, limpiado en caliente, idéntico al utilizado en el ejemplo 1, se sumergió en la solución y se sometió al idéntico tratamiento de secado del ejemplo 1. Las mediciones de blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo, se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Una poliamida de polietilenimina preparada de acuerdo con el ejemplo 1, se diluyó con agua desionizada hasta aproximadamente un 50% en sólidos, se enfrió a 50°C, y se añadió acrilonitrilo (~2,40 moles) gota a gota. La mezcla se mantuvo a ~ 50°C durante aproximadamente 3 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. La poliamida de polietilenimina parcialmente cianoetilada resultante, se diluyó con agua desionizada para obtener una solución al 5% en sólidos, la cual se acidificó (pH 5-6) con ácido acético glacial. Se empleó un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin apresto, limpiado en caliente, idéntico al empleado en el ejemplo 1, se sumergió en la solución y se sometió a un tratamiento de secado idéntico al del ejemplo 1. Las mediciones de blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Una poliamida de polietilenimina preparada de acuerdo con el ejemplo 1, se diluyó con agua desionizada hasta aproximadamente un 50% en sólidos, se enfrió a 41°C, y se añadió ácido fórmico (~96 mmoles) seguido por paraformaldehído (~1,26 moles). La mezcla se calentó a 40-60°C durante aproximadamente 7 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. La poliamida de polietilenimina parcialmente *N*-metilada se diluyó con agua desionizada para obtener una solución al 5% (en sólidos), la cual se acidificó (pH 3-4). Un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin aprestar, limpiado en caliente, idéntico al empleado en el ejemplo 1, se sumergió en la solución y se sometió a un tratamiento de secado idéntico al del ejemplo 1. Las mediciones de blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Un cuadrado de tela de fibra de vidrio sin aprestar, limpiado en caliente, idéntico al empleado en el ejemplo 1, se sumergió en una solución al 5% (en sólidos) (pH 5-6) de un lubricante de fibra de vidrio de poliamida de polietilenimina comercialmente adquirible (Emery® 6717L), y sometido al idéntico tratamiento de secado del ejemplo 1. Las mediciones de la blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo, se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

Un cuadrado idéntico de tela de fibra de vidrio, sin aprestar, sin tratar, como se ha empleado en el ejemplo 1, se sumergió en un lubricante de fibra de vidrio de poliamida de polietilenimina comercialmente adquirible (Alubraspin® 226), y se sometió a un idéntico tratamiento de secado como en el ejemplo 1. Las mediciones de blancura del cuadrado de tela tratado de acuerdo con este ejemplo, se efectuaron de acuerdo con los procedimientos analíticos cualitativos referenciados más arriba en el ejemplo 1. Los resultados están consignados más adelante en la tabla 1.

ES 2 328 668 T3

TABLA 1

Ejemplo n°	Tipo lubricante/derivado (si hay alguno)	Blancura (We) (ASTM E313)	Blancura W (CIE y Pub.15.2)	Evaluación visual
Control	Tela FG sin tratar	60,69	60,35	Blanco
1 *	Derivado de urea	17,14	10,49	Blanco
2	Derivado de etil isocianato	27,02	29,65	Blanco
3	Derivado de cianamida	10,23	5,35	Blanco
Comp. 1	Derivado de dimetilcarbonato	- 21,43	- 47,84	Amarillo
Comp. 2	Derivado de acrilonitrilo	- 21,8	- 36,08	Amarillo
Comp. 3	Derivado del ácido paraformico/fórmico	- 22,14	- 47,02	Amarillo
Comp. 4	Lubricante Emery® 6717L	- 11,8	- 28,95	Amarillo
Comp. 5	Lubricante Alubraspin® 226	n.q.e.	n.q.e.	Amarillo

En la tabla 1, "n.q.e." significa no evaluado cuantitativamente.

* no de acuerdo con la invención.

Como se evidencia por los resultados expuestos más arriba en la tabla 1, los lubricantes de fibras que contienen derivados de poliamida de polietilenimina de acuerdo con la presente invención, presentan una significativa e inesperada resistencia al amarilleamiento. El reducido amarilleamiento después del secado cuando se lo compara con los lubricantes comercialmente disponibles que contienen poliamidas de polietilenimina está significativamente mejorado. Cualitativamente se ha observado que, pequeño o no significativo, el amarilleamiento visible tiene lugar en fibras tratadas con lubricantes que contienen derivados de poliamida de polietilenimina de acuerdo con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un derivado polimérico que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende (a) provisión de una polialquilenimina que tiene un número de funcionalidades amino reactivas por mol, (b) reacción de la polialquilenimina, por lo menos con un ácido carboxílico saturado y un compuesto protector de amina, seleccionados del grupo formado por isocianatos, cianamidas, haloformatos, azidoformatos, haluros de sulfonilo y agentes metilantes, en donde se emplea una cantidad molar total de por lo menos un ácido carboxílico saturado y el compuesto protector de amina, el cual es suficiente para derivatizar una cantidad de por lo menos el 60% del número total de funcionalidades amino reactivas por mol, en donde por lo menos el 20% de las funcionalidades amino reactivas están derivatizadas con el ácido carboxílico saturado.
2. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la estructura de la polialquilenimina comprende una polietilenimina que tiene un peso molecular desde 400 hasta 2500, de preferencia desde 1000 a 1800.
3. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los ácidos carboxílicos saturados tienen desde 2 a 18 átomos de carbono, de preferencia desde 2 a 9 átomos de carbono.
4. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico saturado comprende dos o más ácidos carboxílicos de 2 a 18 átomos de carbono.
5. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el ácido carboxílico saturado comprende una mezcla de ácido acético y ácido pelargónico.
6. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los compuestos protectores de amina están seleccionados del grupo formado por los isocianatos y las cianamidas.
7. El derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde por lo menos el 75%, de preferencia por lo menos el 80%, con mayor preferencia por lo menos el 90%, del número de funcionalidades amino reactivas, tiene un compuesto substituyente substituido en lugar de por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo.
8. Un procedimiento para la preparación del derivado polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende (a) y (b), como se han definido en la reivindicación 1.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde por lo menos un ácido carboxílico, y el compuesto protector de amina se hacen reaccionar con un ratio molar de 2:3 a 3:2.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde por lo menos un ácido carboxílico y el compuesto protector de amina se hacen reaccionar secuencialmente con la polialquilenimina.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la polialquilenimina comprende una polietilenimina que tiene un peso molecular de 400 a 2500, de preferencia de 1000 a 1800.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde por lo menos un ácido carboxílico comprende un ácido carboxílico que tiene de 2 a 18 átomos de carbono.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde por lo menos un ácido carboxílico comprende una mezcla de dos o más ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en donde por lo menos un ácido carboxílico comprende una mezcla de ácido acético y ácido pelargónico.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el ácido pelargónico y el ácido acético se hacen reaccionar en un ratio molar de aproximadamente 2:3.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde por lo menos un compuesto protector de amina se ha seleccionado a partir del grupo formado por los isocianatos y las cianamidas.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se emplea una cantidad molar total de por lo menos un ácido carboxílico y el compuesto protector de amina, el cual es suficiente para derivatizar por lo menos un 75%, de preferencia por lo menos un 80%, con mayor preferencia por lo menos un 90%, del número de funcionalidades amino reactivas por mol.
18. El derivado polimérico, de acuerdo con la reivindicación 1, que puede obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17.
19. Un método de lubricación de un material de fibras, el cual comprende la provisión de un material de fibras y la puesta en contacto de dicho material de fibras con el derivado polimérico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 18.