

AÑO 1958

Expediente núm.



240194

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

240194

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

Montecatini, Società Generale per l'Industria, de nacionalidad
Mineraria e Chimica.
italiana

domiciliado en Milán (Italia).

calle de Vía S. Durati núm. 18

por:

«Método para la preparación de una composición polímera
que presenta una afinidad elevada para los colorantes».

Nº 5464

Agente Sr. Jaime Isern Miralles.

18 F



240194

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN POLÍMERA QUE PRESENTA UNA AFINIDAD ELEVADA PARA LOS COLORANTES", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), vía F. Turati, 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de composiciones polímeras mejoradas que consisten predominantemente en polímeros de propileno cristalinos y de elevado peso molecular.

5. Se refiere particularmente a la preparación de tales composiciones que presentan una afinidad mejorada para los colorantes.

10. En anteriores demandas de patente de la peticionaria se describe un método para injertar en artículos constituidos predominantemente por polipropileno cristalino de elevado peso



molecular, cadenas de polímero vinílico que modifican las características superficiales del polipropileno, aumentando así su aptitud tintórea y su capacidad para absorber agua. Una des-
5. ventaja de este método para ciertas aplicaciones particulares es el hecho de que la acción modificadora de los polímeros injertados queda limitada a la superficie de los artículos o que resulta efectiva solamente para una profundidad limitada.

La invención suministra un método para preparar una
10. composición polímera que presenta una elevada afinidad para los colorantes, en el cual se mezcla íntimamente un polímero de propileno cristalino de elevado peso molecular con 1-25% en peso de a lo menos un monómero que se polimeriza con un mecanismo radical y se lo calienta a una temperatura superior al
15. punto de fusión del polímero de propileno, a cuyo efecto se polimeriza dicho monómero, siendo injertado en las macromoléculas del polímero de propileno.

Preferentemente se mezcla íntimamente 90 partes en peso de polímero de propileno con 10 partes en peso de monómero.

No es esencial, como en los métodos descritos en las
20. solicitudes anteriores, que el polipropileno haya de ser peroxidado para suministrar la cuantía de oxígeno activo (generalmente entre 0.1 y 1%) que se necesita para iniciar una polimerización radical. No obstante, aún puede ser conveniente, introducir en el polipropileno grupos de peróxido o de hidropé-
25. róxido, especialmente, cuando se desee una introducción más frecuente o uniforme de cadenas de polímero en la cadena del polipropileno.

La peroxidación puede llevarse a cabo, por ejemplo, poniendo el polímero de propileno en contacto con oxígeno molecular a una temperatura de 50 a 120°C.
30.

240194 18 FEB



5.

Se adiciona estireno o un monómero equivalente en una proporción de 1-25% referida al polipropileno, pero los mejores resultados son obtenidos con mezclas que comprenden 10 partes de monómero por 90 partes de polipropileno. El mezclado íntimo es llevado a cabo ventajosamente en un molino de bolas o en una mezcladora del tipo Werner.

10.

Desde la mezcladora se introduce la mezcla íntima en una extrusora en la que es calentada a una temperatura más alta que el punto de fusión del polímero de propileno, preferentemente entre 170 y 250°C durante un tiempo de a lo menos 5 minutos, si bien no tan largo que pueda producirse la degradación.

15.

A esas temperaturas se forma por, efecto térmico, un número de radicales libres que fomentan la polimerización del monómero y causan una considerable transferencia de cadena, enlazando de esta manera entre sí las moléculas poliméricas.

20.

Después de este tiempo la masa de polímero injertado puede ser extruída bajo las condiciones usuales para la extrusión de polipropileno y ser configurada en cualquier tipo de artículos como fibras, películas o cintas. Bajo estas condiciones la formación de los polímeros injertados tiene lugar de un modo completo o predominantemente homogéneo y de tal manera que las cadenas de monómero polimerizado son muy cortas y están distribuídas uniformemente. Debido a la homogeneidad de los artículos configurados, la afinidad de los mismos para los colorantes no es aplicable precisamente a la superficie, sino también es aplicable con la misma intensidad igualmente en el interior del artículo, evitando así, por ejemplo, el riesgo que el color sea separado por desgaste.

30.

Como monómero puede ser utilizado un hidrocarburo vi-

240194

18 F



5. nilaromático o un derivado del mismo, preferentemente estireno o divinil-benceno. Alternativamente puede usarse un derivado de un ácido carboxílico insaturado que presenta un número reducido de átomos de carbono, preferentemente un éster, halogenuro o una amida de ácido maleico, fumárico o acrílico.
- Si después de la operación de mezclado y antes del calentamiento, la mezcla es configurada en pequeños cilindros o virutas, las condiciones de injerción pueden ser mejoradas ulteriormente.
10. Después del calentamiento la composición puede ser extraída con un disolvente para eliminar todo monómero polimerizado que no haya quedado injertado en el polímero de propileno.
15. Si se somete hilos, cintas, películas o similares artículos configurados formados a base de composiciones polímeras según la invención, a la extracción con disolventes selectivos aptos para disolver sólo el monómero polimerizado que no haya sido injertado, la aptitud tintórea del artículo no disminuye de ningún modo y esto indica que las características mejoradas del polipropileno dependen del monómero polimerizado injertado en el mismo.
20. Los ejemplos siguientes se facilitan para ilustrar la invención. En estos ejemplos han de considerarse todas las partes y proporciones como partes y proporciones en peso.
25. E J E M P L O 1.
- 900 g de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1, son peroxidados en un horno calentado a 75°C a través del cual se hace circular aire hasta que queda introducida en el polímero una cuantía de grupos de hidroperóxido correspondiente a 0.5% en peso del polímero.
- 30.

240194 18 F



Entonces el polipropileno peroxidado es mezclado en una mezcladora de bolas a temperatura ordinaria, con 100 g de estireno libremente destilado y la mezcla es fundida y extruída en una instalación de hilatura en fusión, bajo las siguientes condiciones:

5.

Temperatura del tornillo	200°C
" " cabezal	155°C
" de la hilera	145°C

10.

Tiempo de permanencia de la masa fundida en la extrusora: 15 minutos.

Se utiliza hileras que presentan 18 orificios de 0.2 mm de diámetro. La hilatura procede regularmente, dando un filamento que es estirado con una proporción de 1:4.

15.

El hilo acabado presenta las siguientes características:

resistencia	2.9 g/den
alargamiento	29 %

20.

Una madeja de 20 g de este hilo entonces es teñida durante 1 1/2 horas por ebullición con Setacyl yellow 3 G según métodos conocidos. El color obtenido es muy intenso y presenta una buena solidez.

25.

Si se somete una madeja similar a extracción prolongada con una mezcla de benceno-acetona (50%:50%) (75 horas a 50°C) para eliminar todo poliestireno presente, y se tiñe entonces bajo las mismas condiciones que antes, también es obtenido un color sólido y brillante.

EJEMPLO 2.

30.

Se prepara como en el ejemplo 1 una mezcla de polipropileno cristalino no peroxidado que presenta una viscosidad intrínseca de 1.5 con estireno, en una proporción de 90:10.



Esta mezcla perfectamente homogénea, entonces es introducida en una extrusora, calentada a 220°C y mantenida a esta temperatura durante 15 minutos.

5. Al cabo de este tiempo la reacción de injertado queda completada y el polímero es hilado bajo las condiciones siguientes:

Temperatura del cabezal	175°C
" de la hilera	170°C

10. Se utiliza una hilera de 18 orificios de 0.2 mm de diámetro.

La hilatura procede regularmente. El filamento, estirado a una proporción de 1:5 presenta las características siguientes:

15. resistencia	4.3 g/den
alargamiento	35.8%

Las madejas del hilo así obtenido son teñidas según métodos usuales con los colorantes siguientes:

20. Setacyl Yellow 3G
Cibacet Violet RB
Cibacet Red B
Cibacet Scarlet G

La solidez de color, particularmente a lavado y frote, es excelente.

E J E M P L O 3.

25. 900 g de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1, son mezclados en frío con 100 g de estireno en una mezcladora Werner a temperatura ordinaria durante unos 60 minutos.

30. El polvo así preparado es configurado a unos 190°C para obtener un producto granulado que puede ser extruído como se ha descrito en el ejemplo 1 o 2.

240194



Los filamentos y las películas obtenidos presentan buenas características tintóreas.

EJEMPLO 4.

5. Se prepara una mezcla de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 0.94, peroxidado hasta un 27% de contenido en grupos -OOH, con O-nitroestireno en una proporción de 90:10, operando según el método descrito en los ejemplos precedentes.

10. El hilado es efectuado bajo las condiciones siguientes:

Temperatura del tornillo	210°C
" " cabezal	170°C
" de la hilera	160°C

15. Tiempo de permanencia de la masa fundida en la extrusora: 12 minutos.

Se utilizan hileras que presentan 18 orificios de 0.2 mm de diámetro. La hilatura procede regularmente. Entonces el filamento es estirado en una proporción de 1:5.

20. Las madejas del filamento así obtenido son teñidas con los colorantes siguientes, según métodos usuales:

Cibacet Red B
Setacyl Yellow 3G
Cibacet Violet RB

25. Los colores salen muy sólidos, particularmente a lavado y frote.

EJEMPLO 5.

30. Según el método descrito en los ejemplos anteriores se prepara una mezcla de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1.19, peroxidado hasta un 0.25% de contenido en grupos -OOH, con divinilbenceno en una



proporción de 90:10.

Se lleva a cabo el hilado bajo las condiciones siguientes:

	Temperatura del tornillo	190°C
5.	" " cabezal	150°C
	" de la hilera	145°C

Tiempo de permanencia de la masa fundida en la extrusora: 10 minutos.

10. Se utiliza hileras que presentan 18 orificios de 0.2 mm de diámetro. El hilado procede regularmente. El filamento así obtenido es estirado. Se tiñe madejas de este filamento según métodos conocidos con los colorantes siguientes:

- 15. Cibacet Violet 5R
- Cibacet Violet G
- Cibacet Violet RB
- Setacyl Yellow 3G

La solidez de color, particularmente a lavado y frote, es excelente.

E J E M P L O 6.

20. Se peroxida 900 g de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1.26, con aire a 75°C hasta que queda introducida en el polímero una cuantía de grupos peroxídicos correspondiente a 0.2% en peso del polímero. El polipropileno peroxidado entonces es mezclado en un molino de

25. bolas a temperatura ambiente con 100 g de maleato de monoisoamilo y la mezcla es fundida y extruída en una instalación de hilatura en fusión, utilizando hileras con 18 orificios que presentan un diámetro de 0.2 mm, según el método descrito en los ejemplos anteriores,

240194



El hilado procede regularmente y se obtiene un hilo que es estirado a una proporción de 1:4.

El hilo acabado presenta las características siguientes:

5. tenacidad 2.76 g/den
 alargamiento 28 %

Madejas del hilo así obtenido son teñidas por métodos conocidos, mediante ebullición durante 90 minutos con los siguientes colorantes básicos y al acetato:

10. Malachite Green GX, cristales
 Astrazon Red 6B
 Brilliant Yellow Deorlina 5GL
 Cibacet Red B
 Setacyl Yellow 3G

15. La solidez de los colores obtenidos, particularmente a lavado y frote, es excelente.

E J E M P L O 7.

20. 900 g de polipropileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1.26 son peroxidados con aire a 75°C hasta que quede introducido en el polímero una cuantía de grupos hidroperoxídicos correspondientes a 0.22% en peso del polímero.

25. El polipropileno peroxidado entonces es mezclado en un molino de bolas con 100 g de maleato de dietilo a temperatura ordinaria y la mezcla es fundida y extruída en una instalación de hilatura en fusión, como se indica en el ejemplo 6.

La hilatura procede regularmente, dando un hilo que es estirado a una proporción de 1:6.



El hilo acabado presenta las características siguientes:

tenacidad	3.9 g/den
alargamiento	15.6%

5. Se tiñe madejas del hilo obtenido, según métodos conocidos, hirviendo durante 90 minutos con los siguientes colorantes al acetato:

- Cibacet Red B
- Setacyl Yellow 3G
- 10. Cibacet Scarlet G
- Acetoquinone Blue RHO

La solidez de los colores obtenidos, particularmente a lavado y frote, es excelente.

EJEMPLO 8.

15. 950 g de poli-propileno cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 1, son mezclados en un molino de bolas a temperatura ordinaria con 50 g de maleato de dietilo.

La mezcla así obtenida es fundida y extruída según el método descrito en los ejemplos precedentes. Los filamentos y las películas obtenidos presentan buenas características tintóreas.

20. La invención dentro de su esencialidad puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



240194 18 F 5

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas n° 972 del 19 de Febrero de 1957 y n° 5517 del 4 de Octubre de 1957, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Método para la preparación de una composición polímera que presenta una afinidad elevada para los colorantes en el que un polímero de propileno cristalino de elevado peso molecular es mezclado íntimamente con 1-25% en peso de a lo menos un monómero que se polimeriza con un mecanismo radical y es calentado a una temperatura superior al punto de fusión del polímero de propileno, en cuya operación se polimeriza el citado monómero, siendo injertado en las macromoléculas del polímero de propileno.
10. 2. Método según la reivindicación 1, en el que 90 partes en peso de polímero de propileno son mezcladas íntimamente con 10 partes en peso de monómero.
15. 3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polímero de propileno es peroxidado antes de ser mezclado íntimamente con el monómero.
20. 4. Método según la reivindicación 3, en el que se lleva a cabo la peroxidación, poniendo en contacto el polímero de propileno con oxígeno molecular a una temperatura de 50° a 120°C.
25. 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de polímero de propileno y monómero es calentada a una temperatura de 170 a 250° durante

24019418 F



a lo menos 5 minutos.

5. 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que después de la operación de mezclado y antes del calentamiento, la mezcla es convertida en pequeños cilindros o virutas.
10. 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición polimérica después del calentamiento es extraída con un disolvente para eliminar todo monómero polimerizado que no haya sido injertado en el polímero de propileno.
15. 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero es un hidrocarburo aromático de vinilo o un derivado del mismo.
15. 9. Método según la reivindicación 8, en el que el monómero es estireno.
20. 10. Método según la reivindicación 8, en el que el monómero es divinilbenceno.
20. 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el monómero es un derivado de un ácido carboxílico insaturado que presenta un número máximo de 4 átomos de carbono.
25. 12. Método según la reivindicación 11, en el que el monómero es un éster, halogenuro o amida del ácido maleico o fumárico.
25. 13. Método según la reivindicación 11, en el que el monómero es un éster, halogenuro o amida del ácido acrílico.
25. 14. Método para la preparación de una composición polimérica que presenta una afinidad elevada para los colorantes.

240194 18 F



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

Madrid, a 18 de Febrero de 1958

5.

MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica
p.a.

JAI ME ISERN MIRALLES
P. P.