

AÑO 1959

Expediente núm.



247390

247390

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de MONTECATINI, Società Generale per

l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Mirán (Italia).

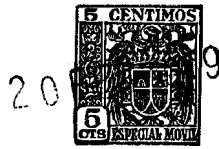
calle de Vía F. Turati núm. 18.

por:

«PERFECCIONAMIENTOS EN EL TRATAMIENTO DE FIBRAS SINTETICAS».

Nº 12202

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



247390

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN EL TRATAMIENTO DE FIBRAS SINTETICAS",
a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia),
Via. F. Turati 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método de
tratar fibras sintéticas obtenidas de polímeros, mezclas po-
liméricas y/o copolímeros olefínicos a fin de mejorar su afi-
nidad para los colorantes.

5. En las memorias de algunas de nuestras solicitudes
de patentes co-pendientes anteriores, hemos descrito métodos
de obtener, a baja presión y por medio de catalizadores este-
reoespecíficos, polímeros cristalinos de alfa-olefinas, así
como copolímeros olefínicos que difieren de los polímeros co-
10. nocidos a causa de cierta variedad de características particu-

20 FEB



- 2 - 247390

larmente ventajosas; en las memorias de otras solicitudes de patentes hemos descrito varias clases de fibras obtenidas a partir de tales polímeros y/o copolímeros, y se ha indicado el amplio uso práctico y las propiedades especiales de tales fibras. No obstante, se ha recalcado también que las fibras obtenidas a partir de tales polímeros y/o copolímeros son muy poco teñibles, o no pueden ser teñidas en modo alguno por los colorantes básicos, colorantes ácidos o colorantes al acetato. Una solicitud de patente ulterior se refiere a un procedimiento para mejorar la afinidad a los colorantes de las poliolefinas, con los colorantes ácidos, incorporando poliaminas en el polímero.

5.

10.

15.

20.

Un objeto de la presente invención es un método perfeccionado de tratar fibras para aumentar su afinidad a los colorantes. Hemos encontrado que sometiendo los hilos o fibras obtenidos de polímeros de olefinas y/o mezclas de polímeros de olefinas y/o copolímeros de olefinas a sulfonación o clorosulfonación, se vuelven teñibles con los colorantes básicos, y además, que si este tratamiento es seguido por un tratamiento de aminación, particularmente con poliaminas, se obtendrá fibras que también son teñibles por los colorantes ácidos.

25.

Por consiguiente la invención proporciona un método de tratar fibras formadas por polímeros de alfa-olefinas y/o mezclas de los mismos con otros polímeros y/o de copolímeros de alfa-olefinas, el cual comprende el poner en contacto dichas fibras con un agente sulfonador o clorosulfonador y lavar luego la fibra para eliminar todo exceso de agente.

30.

De acuerdo con una característica de la invención, la sulfonación o clorosulfonación puede ser seguida por aminación. También se ha encontrado que si se añade al polímero

247390

20F



- de olefina básico otro polímero o monómero en una relación porcentual bien definida, se obtendrá fibras e hilos particularmente teñibles con colorantes básicos y ácidos después de haberlas sometido a la sulfonación o clorosulfonación y aminación. De hecho, los mejores resultados han sido obtenidos sobre hilos preparados por extrusión de masas consistentes en a lo menos 75% de un polímero de alfa-olefina (por ejemplo polipropileno) y poliestireno o un monómero de estireno, preferiblemente en una relación de 9 partes de polipropileno por parte de poliestireno o monómero de estireno.
- 5.
- 10.
- Se puede emplear agentes sulfonadores y clorosulfonadores convencionales, tales como cloruro de sulfurilo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfosulfónico, una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y cloro, y oleum.
- 15.
- Tanto la sulfonación como la clorosulfonación pueden ser llevadas a cabo sumergiendo el filamento cortado o el filamento en un baño preparado con el agente, durante un período de tiempo variable según los requisitos, y generalmente a temperatura ambiente.
- 20.
- Después de haber sacado la fibra del baño, el material es lavado cuidadosamente y saponificado con, por ejemplo, acetona superenfriada y agua, cloroformo y éter o nitrometano y tetracloruro de carbono a fin de eliminar toda traza de los agentes sulfonadores o clorosulfonadores que pueda quedar.
- 25.
- Las características electrostáticas, así como la permeabilidad y las características serimétricas de las fibras tratadas de acuerdo con la invención han sido determinadas, y los valores obtenidos pueden ser comparados con los de las características de las fibras antes del tratamiento. Estos valores están facilitados en la Tabla I.
- 30.



20F

247390

= 4 =

Polímero de la fibra	Agente sulfonador o cloro sulfonador	Condiciones de la reacción		Otros tratamientos		Resistividad Ohm/cm	Densidad g/den	Alargamiento %	Cl %	S %	N %
		tiempo (min.)	temperatura (°C)	tiempo (min.)	temperatura (°C)						
Polipropileno ($\eta_{sp}/c = 1.16$) en mezcla con poliestireno al 10%	ninguno SO_2Cl_2 SO_2Cl_2	3 3 3	ambiente ambiente ambiente	30	100°C de polifenileno al 25%	$7.2 \cdot 10^8$ $\infty \cdot 10^{12}$ $4 \cdot 10^6$	3.2 2.78 3.01	6.2 36 46.6		1.02 0.27	0.34 0.36 0.33
Polipropileno ($\eta_{sp}/c = 1.19$) en mezcla con estireno al 10%	ninguno SO_2Cl_2 H_2SO_4 (Cl=1.84) SO_2 OH SO_2 Cl SO_2 y Cl_2 Oleum (SO_3 % = 20)	3 3 60 4	ambiente ambiente 100°C ambiente	30	100°C de polifenileno al 25%	$3.35 \cdot 10^8$ $3.93 \cdot 10^8$ $5.6 \cdot 10^8$	2.91 3.20 2.97 2.5 2.0	21.4 25 38 20 31.0	0.34	0.44 0.19 0.56	0.18
Polipropileno $\eta_{sp}/c = 1$	ninguno SO_2Cl_2 SO_2Cl_2	120 20	ambiente ambiente			$7.69 \cdot 10^8$ $12.7 \cdot 10^8$	3.21 3.16 2.38	32.4 34 15	1.14	0.34	

T A B L A I



247390

Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

E J E M P L O 1.

5. Se coloca filamento cortado de polipropileno cristalino que tiene una viscosidad intrínseca de 1, durante 20 minutos en un baño de SO_2Cl_2 a temperatura ambiente. El filamento cortado es sacado entonces del baño reaccional y lavado completamente con éter de petróleo, acetona y agua para eliminar completamente el agente clorosulfonador. Después del tratamiento el filamento cortado tiene un contenido de 1.14% de cloro y 0.34% de azufre, tal como se ha indicado en la Tabla precedente.

10. Entonces el filamento cortado es teñido con colorante verde malaquita básico, con las siguientes relaciones de peso: fibra-baño, 1:30; colorante-fibra, 2:100. El teñido es llevado a cabo al punto de ebullición durante 1 hora en presencia de 1% de ácido acético; entonces el filamento cortado teñido es lavado en una solución de detergente que contiene 2% de condensado de óxido de etileno-ácido ricinoleico y 2% de ácido acético, siendo esta operación llevada a cabo durante 15 minutos a 60°C mientras la relación de fibra:baño es mantenida igual a 1:30.

15. El filamento cortado resulta tener buena aptitud para la tinción y acepta los colorantes básicos suficientemente bien incluso si es sometido a clorosulfonación con SO_2Cl_2 durante un minuto sólo.

20. Las siguientes son las características serimétricas del filamento cortado antes y después del tratamiento con SO_2Cl_2 .

25.

247390

20F



-6-

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	3.21	2.38
Alargamiento, %	32.4	15

E J E M P L O 2.

5. Se sumerge muestras de hilo obtenidas de una mezcla de 90% de polipropileno que tiene una viscosidad intrínseca de 1.16 y 10% de poliestireno, a temperatura ambiente y durante 3 minutos, en un baño de SO_2Cl_2 . Los contenidos en cloro y azufre después del tratamiento son: Cl = 1.2% y S = 0.42%. La extracción, lavado y teñido del hilo es llevada a cabo, entonces, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. El hilo, que tiene un aspecto perfectamente blanco y transparente, es teñido con los siguientes colorantes básicos y al acetato.

- 15. Amarillo Deorlin 5 GL
- Azul Astrazon G
- Violeta de metilo N
- Verde malaquita XX
- Violeta Cibacet RB

20. Las variaciones de las características serimétricas del hilo después de la clorosulfonación son:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	3.36	2.78
Alargamiento, %	25.8	36.4

E J E M P L O 3.

25. Se sumerge filamento cortado, obtenido por extrusión de polipropileno (viscosidad intrínseca, 1.19) mezclado con 10% de estireno, en ácido sulfúrico concentrado (densidad 1.8

247390

20F



5. durante 1 hora a 100°C. Después de haber sacado el filamento cortado del ácido, primero se lo lava con acetona enfriada y luego con agua a fin de eliminar todo ácido presente. El porcentaje de azufre después del tratamiento es de 0.49%. Entonces el filamento cortado es teñido tal como se describe en el ejemplo 1.

Con los siguientes colorantes se obtiene colores brillantes y fijos:

10. Verde malaquita
 rojo Astrazón 6B
 azul Astrazón G
 Violeta de petilo N.

Las características serimétricas del filamento cortado varían como sigue:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
15. Tenacidad, g/den	4.5	2.3
Alargamiento, %	21.4	20

E J E M P L O 4.

20. Se sumerge muestras de hilo obtenido de polipropileno (viscosidad intrínseca 1.16) en mezcla con 10% de poliestireno, durante 3 minutos a temperatura ambiente en un baño de SO₂Cl₂.

Los hilos son sacados del baño, lavados tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y sumergidos en una solución acuosa de polietilenimina al 25% que es mantenida al punto de ebullición durante 1/2 hora.

25. Después del tratamiento con la poliimina, los porcentajes de Cl, S y N son: 1.35%, 0.5% y 0.25% respectivamente.



- 8 - 247390

Luego los hilos son lavados abundantemente con agua y teñidos con los siguientes colorantes ácidos para lana:

Azul alizarina AFC

Rojo sólido A

Amarillo dorado sólido 3GS

5.

Después del tratamiento con SO_2Cl_2 y poliimina, las características serimétricas varían como sigue:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	2.78	3.01
Alargamiento, %	35.4	46.6

10.

EJEMPLO 5.

Se sumerge una muestra de hilo obtenido de una mezcla de polipropileno (viscosidad intrínseca 1.19) y poliestireno en una proporción de 90:10, durante 4 minutos en ácido clorosulfónico, y luego es lavada en CCl_4 y éter.

15.

Después del tratamiento los porcentajes de Cl y S son 1.21% y 0.35% respectivamente.

Entonces el hilo es tratado con los siguientes colorantes:

20.

Rojo Astrazón

Amarillo Deorlin

Violeta de metilo

Verde malaquita XX

Las características serimétricas del hilo antes y después de la clorosulfonación son las siguientes:

25.

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	2.91	1.19
Alargamiento, %	29.2	14.5

247390

20F



E J E M P L O 6.

Se trata una mezcla de hilo obtenido por extrusión de polipropileno (viscosidad intrínseca 1.13) en mezcla con 10% de estireno, durante 15 horas a temperatura ambiente (16-18°C) con una mezcla gaseosa de SO₂ y Cl₂ .

5.

Después que el hilo ha sido lavado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, es teñido con colorantes básicos, después de lo cual presenta un contenido de Cl y S de 1.01% y 0.6% respectivamente.

10.

Las características serimétricas del hilo son las siguientes:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	2.41	2.76
Alargamiento, %	29.2	24.3

15.

E J E M P L O 7.

Se trata un hilo de filamento cortado obtenido por extrusión de polipropileno (viscosidad intrínseca 1) en mezcla con 10% de estireno, durante 10 minutos a temperatura ambiente con oleum (% de SO₃ = 20).

20.

El hilo de filamento cortado es sacado de la mezcla reaccional y lavado tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Entonces es teñido con verde malaquita. El porcentaje de S después del tratamiento es de 0.3.

25.

Las características serimétricas del hilo antes y después del tratamiento son las siguientes:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	4.5	2.3
Alargamiento, %	21.4	24.

10 -

247390

20F



E J E M P L O 8.

Se sumerge una muestra de hilo preparado por extrusión de una masa fundida consistente en una mezcla de polipropileno (viscosidad intrínseca 1) y estireno en una relación de 9:1, en ácido fosfosulfónico, donde es mantenida durante 1 hora a 80°C. El hilo, después de ser lavado en acetona enfriada y luego en agua tal como se ha descrito en el ejemplo 1, tiene un contenido de azufre de 0.25% y es teñible con los colorantes básicos:

5.

10.

Las características serimétricas del hilo antes y después del tratamiento son las siguientes:

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Tenacidad, g/den	4.5	2.4
Alargamiento, %	21.4	25.

15.

Los siguientes son detalles de otros ensayos que han sido llevados a cabo:

SULFONACION

Se ha llevado a cabo ensayos de sulfonación sobre:

- hilos de polipropileno sin estirar,
- 20. - hilos de polipropileno estirados,
- hilos del tipo "sullan" (hilos voluminosos tal como se ha descrito en la memoria de nuestra solicitud nº 241.431),
- hilos "sullan" obtenidos de mezclas de polipropileno-resina epoxídica (95:5),
- 25. - hilos estirados y sin estirar obtenidos de mezclas de polipropileno-poliestireno (90:10).

La sulfonación ha sido llevada a cabo con ácido sulfúrico caliente sobre:

- 30. - hilos de polipropileno sin estirar,

20F



247390

- hilos tipos "sullan",
- hilos de mezclas de polipropileno-poliestireno,

La sulfonación también ha sido llevada a cabo con oleum, a temperatura ambiente sobre:

- 5.
- hilos de polipropileno estirados
 - hilos de mezclas de polipropileno-estireno.

La sulfonación tiene por resultado fibras que pueden ser teñidas profundamente con colorantes básicos.

- 10.
- Estos ensayos de teñido con el colorante básico "azul melódola" muestran que el color obtenido tiene una fijeza a la luz muy buena (5-6).

La sulfonación ha sido llevada a cabo con:

- ácido sulfúrico a 110-120°C durante tiempos variables desde unos pocos segundos a 2 horas,
- 15.
- oleum a temperatura ambiente durante tiempos variables desde unos pocos segundos a varios minutos.

El tratamiento es seguido por lavado con agua.

Las proporciones más altas de azufre introducidas en la fibra ascienden a 0.3%.

- 20.
- Las variaciones en las características serimétricas de los hilos estirados, por variación del tiempo de sulfonación están indicadas en la Tabla 2. En la Tabla 3 se facilitan las características serimétricas de los hilos sin estirar, sulfonados con ácido sulfúrico.

- 25.
- Los hilos sulfonados muestran cierta elasticidad que resulta evidente de la Tabla 4, donde se ha indicado las características de los hilos no sulfonados y de los hilos que tienen diversos grados de sulfonación.



- 12 -

247390

T A B L A 2.

Variaciones en las características serimétricas de los hilos estirados, por variación del tiempo de sulfonación

Tratamientos	Tenacidad g/den	alargamiento %
hilos estirados no sulfonados	4.64	18
hilos sulfonados con oleum durante 1 minuto	6.64	18.2
hilos sulfonados con oleum durante 5 minutos	6.05	16.8
hilos sulfonados con oleum durante 10 minutos	5.52	13
hilos sulfonados con oleum durante 15 minutos	4.9	10.6
hilos sulfonados con oleum durante 20 minutos	4.42	9

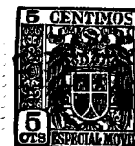
T A B L A 3.

5. Variaciones en las características serimétricas de hilos sin estirar, por variación del tiempo de sulfonación.

Tratamiento con H_2SO_4	Tenacidad g/den	Alargamiento %	Módulo elástico g/den
5 minutos a $120^{\circ}C$	0.78	412	41.8
60 minutos a $120^{\circ}C$	0.77	207	39.9
-	0.915	694	35

T A B L A 4.

Características elásticas de hilos que tienen varios grados de sulfonación



247390

	Alargamiento total, %	Recuperación instantánea, %	Alargamiento permanente, %
Hilo sulfonado durante 5 minutos	5	47.4	0
	10	32.3	0.6
	25	22.1	3.3
	50	15.4	4.5
	100	9.8	5.3
	200	6.5	20.8
hilo sulfonado durante 60 minutos	5	48	0
	10	35.7	2.5
	25	23.2	1.9
	50	14.5	2.7
	100	11.9	3.1
hilo no sulfonado	5	44.6	0
	10	26.6	14
	25	13.8	20.8
	50	9	26.2
	75	9.6	24.5
	100	7.4	33.7
	200	5.5	59.5
	400	3.3	78.3

AMINACION

La aminación de los hilos sulfonados hace posible teñir las fibras con colorantes ácidos.

Se ha llevado a cabo ensayos de aminación sobre los siguientes tipos de hilos:

- hilo de polipropileno sin estirar, sulfonado con H_2SO_4 ,

-14- 247390

20F



- hilo de polipropileno estirado, sulfonado con oleum,
- hilo tipo "sullan" de polipropileno, sulfonado con H_2SO_4 ,
- hilo tipo "sullan" obtenido de mezclas de polipropileno-resina epoxídica (95:5), sulfonado con H_2SO_4 ,
- 5. - hilos estirados y sin estirar de mezclas de polipropileno-poliestireno (90:10), sulfonados con oleum y H_2SO_4 .

La operación ha sido llevada a cabo principalmente con etilenimina, pero también se ha utilizado las siguientes aminas:

- 10. etilendiamina,
tetraetilenpentamina,
trietiltetramina,
dietilentriamina,
polietilenimina.

- 15. La aminación con etilenimina monomérica ha sido llevada a cabo en solución acuosa a $90-95^{\circ}C$ durante tiempos variables de 20 minutos a 2 horas, seguida de un tratamiento de lavado.

- 20. El análisis muestra que, por aminación con etilenimina, se introduce aproximadamente 10 unidades de etilenimina por grupo sulfónico; esto nos hace pensar que existen ramas laterales obtenidas por polimerización radical de la etilenimina, catalizada por el ácido sulfónico, sobre las cadenas de polipropileno.

- 25. Con las otras aminas, la aminación ha sido llevada a cabo tanto en soluciones acuosas como alcohólicas, bajo reflujo y durante tiempos variables de 1 a 5 horas.

Las fibras sulfonadas y aminadas pueden ser teñidas satisfactoriamente con colorantes ácidos para obtener colores

- 30. saturados.

247390

20 FEB



Las variaciones en las características serimétricas de las fibras sulfonadas primero y luego aminadas con etilenoimina, están relacionadas en la Tabla 5.

T A B L A 5.

5. Variaciones en las características serimétricas de los hilos estirados, sulfonados y luego aminados.

	Tenacidad, g/den	Alargamiento %
1 minuto en oleum, seguido de aminación	5.8	18
5 minutos en oleum, seguido de aminación	4.9	14.4
10 minutos en oleum, seguido de aminación	4.65	13.8
15 minutos en oleum, seguido de aminación	2.88	9.4
20 minutos en oleum, seguido de aminación	2.7	7.4

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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.

-16-

247390



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana, núm. 584 249, depositada el día 21 de Febrero de 1.958:

5. 1. Perfeccionamientos en el tratamiento de fibras sintéticas obtenidas de polímeros de alfa-olefinas y/o mezclas de las mismas con otros polímeros y/o de copolímeros de alfa-olefinas, caracterizados porque comprenden el poner en contacto dichas fibras con un agente sulfonador o clorosulfonador, y lavar luego la fibra para eliminar todo exceso de agente.
10. 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se emplea cloruro de sulfurilo, ácido clorosulfónico, ácido fosfosulfónico, ácido sulfúrico concentrado, oleum o una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y cloro como agente sulfonador o clorosulfonador.
15. 3. Perfeccionamientos según la reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque las fibras son sometidas ulteriormente a aminación.
20. 4. Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque la aminación es efectuada poniendo en contacto las fibras con una amina, imina o polimina.
25. 5. Perfeccionamientos según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque las fibras tratadas son lavadas con acetona sobre-enfriada y agua, cloroformo y éter o nitrometano y tetracloruro de carbono.



247390

20F

5. 6. Perfeccionamientos según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la sulfonación es efectuada sumergiendo las fibras en un baño de ácido sulfúrico concentrado, durante 1 hora a la temperatura de 100°C.

7. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la clorosulfonación es efectuada sumergiendo las fibras en un baño de cloruro de sulfurilo hasta 20 minutos a temperatura ambiente.

10. 8. Perfeccionamientos según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la fibra está constituida por polipropileno.

15. 9. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque la fibra está hecha de una mezcla de propileno y poliestireno o estireno en una relación de 9:1.

10. Perfeccionamientos en el tratamiento de fibras sintéticas.

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

Madrid, a 20 de Febrero de 1.959.

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

25.

p. a.

JOSÉ ISENN MIRALLES

tr:mo
.m.m.