

257225



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS A BASE DE POLIO-
LEFINAS QUE TIENEN RECEPTIVIDAD MEJORADA PARA LOS TINTES", 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

Este invento se refiere a la preparación de fibras
esencialmente a base de poliolefinas y, más particularmente,
a un procedimiento para mejorar su receptividad a los tintes.

5. Las fibras formadas a base de polímeros olefínicos
obtenidos por polimerización de baja presión con ayuda de ca-
talizadores estereoespecíficos tienen muchas características
particularmente ventajosas, pero al mismo tiempo experimentan
la desventaja de ser escasamente tingibles.

10. El objeto principal de este invento es la preparación
de fibras de poliolefina que pueden teñirse fácilmente con tin-



25 72 25

tes ácidos o básicos. En efecto, se ha descubierto, sorprendentemente, que la receptividad a los tintes de las fibras a base de polímeros hidrocarburos monocolefínicos con otras sustancias o sin ellas, aumenta substancialmente si las fibras se someten a un tratamiento preliminar con fosgeno.

5.

El tratamiento con fosgeno a que se refiere este invento puede efectuarse directamente sobre la fibra compuesta de un polímero olefínico solo, en un medio gaseoso, en suspensión en un líquido o también en fosgeno licuado; el líquido puede ser orgánico, por ejemplo ciclohexano, o inorgánico, por ejemplo ácido sulfúrico. En las condiciones operatorias del tratamiento de fosgenación, el líquido empleado no disuelve el polímero de la fibra, el cual puede emplearse en forma de hebra, hilo o tela.

10.

15.

El tratamiento con fosgeno no altera las características tecnológicas de las fibras, pero causa una modificación de la estructura que resulta en cierta variación del espectro infrarrojo.

20.

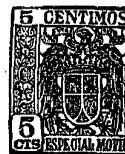
Las fibras así tratadas adquieren gran tingibilidad con tintes básicos y de microsetilo.

Se ha descubierto también que si las fibras tratadas con fosgeno se someten antes del tinte a un lavado con agua o con soluciones acuosas de ácidos o bases orgánicos o inorgánicos, se obtienen resultados tintóreos particularmente buenos.

25.

Además, las fibras tratadas con fosgeno y compuestas únicamente de poliolefinas pueden someterse a un tratamiento de aminación para aumentar la afinidad de los tintes ácidos. Se ha comprobado también que las condiciones del tratamiento de fosgenación pueden ser muy suaves cuando se han introducido grupos hiperperóxidos en el polímero de partida de la fibra,

30.



25 72 25

por ejemplo por tratamiento de la fibra en una estufa a 70-80°C.

Según otra característica del invento, la poliolefina se mezcla antes de la extrusión con un compuesto polihidroxílico o con un compuesto capaz de volverse tal durante las operaciones de extrusión; esta mezcla se extruye luego y las fibras se tratan con cloruro de carbonilo. En este caso el tratamiento subsiguiente con aminas imparte a las fibras gran tingibilidad con tintes ácidos.

5.

Los compuestos polihidroxilados deben responder a los siguientes requisitos:

10.

- dispersibilidad en la poliolefina en estado de fusión
- punto de fusión suficientemente elevado, de todos modos no mucho mayor que el punto de fusión de la poliolefina y mayor que la temperatura de extrusión

15.

- estabilidad termal a la temperatura de extrusión
- baja presión de vapor a la temperatura de extrusión.

Los compuestos polihidroxilados reaccionan con cloruro de carbonilo (fosgeno) según el esquema siguiente:



Los compuestos así obtenidos reaccionan luego con una amina en presencia o ausencia de agua.

20.

La aminación puede efectuarse con compuestos que contengan grupos aminos o iminos, y más particularmente con:

etilendiamina

trimetilendiamina

25.

dietilentriamina

tetraetilenpentamina

hexametilendiamina

etilenimina y alquilenimina en general.

25 72 25

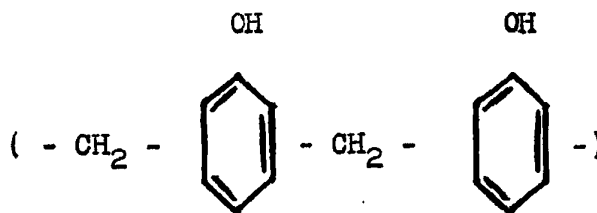


5. La reacción con fosgeno puede efectuarse directamente sobre el compuesto polihidroxiado, antes de mezclarlo con la poliolefina, en este caso la fosgenación se efectúa antes de extruir la mezcla del compuesto polihidroxiado y la poliolefina.

La reacción con cloruro de carbonilo sobre la fibra y la aminación pueden efectuarse antes o después del estiraje.

Entre los compuestos polihidroxiados se han comprobado que son convenientes los siguientes:

10. - resinas epóxicas alifáticas o aromáticas, de preferencia de bajo peso molecular, que dan hidroxilos al abrir el anillo oxiránico
- resinas de condensación de fenol-formaldehído del tipo "Novalacca".



15. La aminación de las fibras obtenidas en conformidad con el invento se efectúa, de preferencia, por tratamiento de las fibras con soluciones acuosas hirvientes de aminas durante tiempos que varían desde escasos segundos a 2-3 horas según la reactividad de la amina empleada.

20. Los compuestos polihidroxiados (o sus productos de reacción con cloruro de carbonilo) se agregan a la poliolefina, antes del hilado, en la proporción de 1 a 20% en peso de la mezcla.

25. La reacción con cloruro de carbonilo sobre la fibra se efectúa por exposición del hilo durante 15 a 30 minutos a corriente de COCl_2 , la fosgenación del compuesto polihidroxiado.

25 7225



do se lleva a cabo en fase homogénea (solución en disolventes orgánicos) o en fase heterogénea por el paso durante 30 a 60 minutos de una corriente de COCl_2 a través de la solución.

5. Los tintes convenientes para teñir las fibras según la segunda característica de este invento son tintes ácidos, básicos o de acetato.

10. Los ejemplos que se dan a continuación no limitan el alcance de este invento y, aunque se refieren a dos polímeros preferidos, a saber, el polipropileno y el polietileno, tienen que considerarse como aplicables también a otros polímeros.

E J E M P L O 1.

15. 10 g de hebra de polipropileno se introducen en un matraz de 1 litro, del cual se evacúa el aire y en el cual se introduce fosgeno a presión ordinaria. El todo se mantiene a 50°C durante 16 horas, mientras se introduce fosgeno periódicamente. Luego se pasa a través aire a la temperatura ambiente y se lava con agua hasta que el gas retenido mecánicamente queda completamente eliminado.

20. La fibra así tratada se tiñe con Auramina O (Índice de Color No. 41 000), obteniéndose así un amarillo brillante intenso que presenta buena fijeza general.

E J E M P L O 2.

25. 10 g de hebra de polipropileno se immergen en 200 cc de ciclohexano en un tubo provisto de un diafragma poroso. Se hace pasar a través fosgeno a 25°C durante 10 horas. Después de tratamiento con aire, se saca la fibra del disolvente, se lava primeramente con agua acidificada con ácido clorhídrico y luego con agua del grifo y por último se seca. La fibra así tratada se tiñe con verde brillante (Índice de Color No. 42 040),
30. obteniéndose así un color verde que presenta buena fijeza.



25 72 25

EJEMPLO 3.

10 g de tela de polipropileno se tratan como en el Ejemplo 1 a 25°C y durante 18 horas, y luego se lavan con una solución al 0,12% de hidróxido sódico y por último con agua.

5. Se tiñe la tela con Astrazon anaranjado G (Índice de Color 48 035), obteniéndose así un color que presenta buena fijeza general.

EJEMPLO 4.

10. Se pasa continuamente en fosgeno líquido un hilo de polipropileno con un tiempo de permanencia de 1 hora a 0°C.

El hilo, eximido del gas por lavado primeramente con amoníaco diluido y luego con agua del grifo, se tiñe en un baño de azul de metileno (Índice de Color No. 52 015), obteniéndose así un color azul estable.

15. EJEMPLO 5.

10 g de tela de polipropileno se tratan con fosgeno durante 6 horas a 20°C en ácido sulfúrico al 60%, en un tubo provisto de un diafragma poroso, mientras se agita. Después de separar el ácido, se enjuaga la tela en agua y se lava primeramente con una solución de carbonato sódico y luego con agua del grifo.

La tela así tratada puede estamparse con Rodamina B (Índice de Color No. 45 170), obteniéndose así un color estable y brillante que tiene buena fijeza general.

25. EJEMPLO 6.

Una mezcla de 95 kg de polipropileno (dotada de una viscosidad intrínseca de 1,09 según determinación en tetrahidronaftaleno a 135°C, un residuo después de la extracción heptánica de 86,2% y un contenido de cenizas de 0,028%) y 5

30. kg de resina epóxida obtenida a base de epiclorhidrina y "Bis-



25 7225

fenol-A" se prepara a temperatura ambiente en un mezclador de tipo Werner.

Se hila la mezcla en las condiciones siguientes:

- temperatura de la hilera 210°C
- 5. temperatura de la cabeza de hilado 220°C
- temperatura del tornillo helicoidal 260°C

10. El hilo obtenido puede trabajarse, por ejemplo, como se describe en la patente italiana No. 579 116 de la peticionaria, a fin de obtener un hilo engrosado. Las madejas del hilo engrosado (o no) se introducen en un reactor y se someten a una corriente de COCl_2 a temperatura ambiente durante 20 minutos. Luego se levantan con agua y se introducen en soluciones acuosas hirvientes de las aminas siguientes durante los tiempos indicados:

- 15. etilendiamina (solución al 10%) 10 minutos
- etilendiamina (solución al 5%) 60 "
- tetraetilenpentamina (anhidra) 30 "

20. Las fibras, teñidas con colorantes ácidos, dan colores de buena intensidad y fijeza. Las mismas fibras, tratadas con fosgeno pero no con aminas, presentan buena receptividad a los colorantes básicos, tales como Amarillo Brillante Deorlina 2GL, Amarillo Astrazon 3G, Rojo Sevron 4GL, Rojo Astrazon 6B, Fucsina Básica, Azul Astrazon G, Azul Sevron L, y verde de cristales de malaquita, con los cuales dan colores intensos dotados de fijeza bastante buena en condiciones húmedas. También se puede teñir (antes o después de la aminación) con colorantes dispersados de acetato, tales como el Amarillo de Setilo 5G, el Amarillo de Setacilo 3G, el Escarlata de Acetoquinona N, el Escarlata Cibacet ER, y el Azul de Acetoquinona RHO.

30.



25 72 23

EJEMPLO 7.

Una mezcla de 90 kg de polipropileno (dotada de una viscosidad intrínseca de 1,28, un residuo después de la extracción heptánica de 84,2% y un contenido de cenizas de 0,02%)

5. y 10 kg de resina epóxida obtenida a base de epiclorhidrina y "Bis-fenol-A" se prepara a temperatura ambiente en un mezclador de tipo Werner. Esta mezcla se hila en las condiciones siguientes:

	temperatura de la hilera	200°C
10.	temperatura de la cabeza de hilado	210°C
	temperatura del tornillo helicoidal	260°C

Las fibras obtenidas pueden elaborarse, por ejemplo, como se describe en la patente italiana No. 579 116 de la peticionaria, a fin de obtener un hilo engrosado.

15. Las madejas de hilo engrosado (o no) se fosgenan a temperatura ambiente durante 30 minutos igual que en el Ejemplo precedente. Luego se las lava con agua y a continuación se las sumerge durante 30 minutos en una solución acuosa hirviente de etilendiamina (80%).

20. Las fibras así obtenidas se tiñen con los siguientes colorantes ácidos para lana:

- amarillo sólido 2G
- rojo de novamina B
- azul de alizarina ACF.

25. El color obtenido es intenso y sólido. Las mismas fibras pueden teñirse, antes o después de la aminación, con los colorantes del Ejemplo 6.

EJEMPLO 8.

30. Una resina epóxida, obtenida a base de epiclorhidrina y etilenglicol, con un peso molecular medio de 300, se disuel-



25 72 25

ve en tetrahidrofurano (solución al 30%) y se hace burbujear a través de la solución COCl_2 durante 15 minutos.

Se evapora el disolvente y la resina epóxida fosgenada se mezcla con polipropileno (dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,23, un residuo después de la extracción heptánica de 85,6% y un contenido de cenizas de 0,20%) en la proporción de 10% respecto a la mezcla.

10. 100 g de esta mezcla se hilan en un dispositivo de hilado en fusión, a la temperatura de extrusión de 200°C , bajo una presión de 3 kg/cm^2 . Las fibras obtenidas se tratan con aminas como se describe en el Ejemplo 7.

Las fibras dan tinturas intensas y sólidas con los colorantes siguientes:

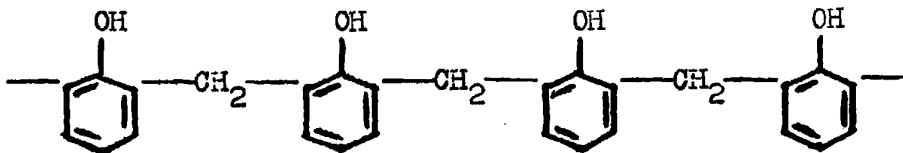
amarillo sólido 2G

15. rojo de novamina B

azul de alizarina ACF.

EJEMPLO 9.

20. Se prepara una mezcla (100 g) compuesta de 90% de polipropileno (dotado de una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,09, un residuo después de la extracción heptánica de 86,2% y un contenido de cenizas de 0,028%) y 10% de una resina de condensación de fenol-formaldehído dotada de la fórmula general siguiente:



25. Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilado en fusión a la temperatura de extrusión de 250°C , bajo una presión de 5 kg/cm^2 . Las fibras obtenidas se tratan con fosgeno y luego con aminas tal como se describe en el Ejemplo 7.

25 72 25



Las fibras dan colores intensos y sólidos con los colorantes siguientes:

amarillo sólido 2G

rojo de novamina B

5. azul de alizarina SE

azul de alizarina AGF.

Lo mismo es válido para los tintes del ejemplo 6.

E J E M P L O 10.

10. Se prepara una mezcla (100 g) compuesta de 90% de polipropileno (dotado de una viscosidad intrínseca [12] de 1,28, un residuo después de la extracción heptánica de 94,2% y un contenido de cenizas de 0,02%) y 10 g de resina epóxida obtenida a base de epiclorhidrina e hidroquinona, con un peso molecular medio de 800.

15. Esta mezcla se hila en un dispositivo de hilado en fusión a una temperatura de extrusión de 230°C con una presión de 4,5 kg/cm².

20. Las fibras obtenidas se tratan con fosgeno y luego con amins tal como se describe en el Ejemplo 7; luego se las estira y se las tiñe con los colorantes siguientes, obteniéndose así colores intensos y sólidos:

amarillo sólido EG

rojo para lana B

azul de alizarina SE.

25. Las mismas fibras pueden teñirse, antes o después de la aminación, con los colorantes del Ejemplo 6.

E J E M P L O 11.

30. 10 g de hebra de polipropileno se tratan con fosgeno como en el Ejemplo 5. Después de separar el ácido, se lava la hebra con agua fría hasta neutralidad y se mantiene a 20°C



25 7225

durante 6 horas en una solución acuosa al 30% de monoetilamina. La fibra, después de lavado abundante con agua, se tiñe con verde brillante (Indice de Color No, 42 040), obteniéndose así un color verde oscuro intenso.

5. E J E M P L O 12.

10 g de hilo de polietileno se tratan con fosgeno durante 6 horas a 20° en 500 g de ácido sulfúrico al 98%. Luego se lava el hilo con agua fría hasta neutralidad y se trata con una solución de monoetilamina al 30% a 20°C durante 6 horas.

10. Después de lavado, el hilo se tiñe con los colorantes siguientes, obteniéndose así colores muy intensos:

Verde Brillante	(Indice de Color No. 42 040)
Rodamina B	(" " " No. 45 170)
Anaranjado Astrazón G	(" " " No. 48 035)
15. Auramina O	(" " " No. 41 000)

20. 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.



N O T A

25 7225

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 5877/59 del 9 de Abril de 1959:

5. 1. Un procedimiento para preparar fibras a base de poliolefinas que tienen receptividad mejorada para los tintes, más particularmente polietileno, polipropileno, polibuteno o de mezclas de poliolefinas con por lo menos una substancia adicional, caracterizado por el hecho de que la fibra tal como es o una de las substancias que forman la fibra se somete a un tratamiento con fosgeno.
10. 2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que fosgeno gaseoso, actúa directamente sobre la fibra en forma de hilo, hebra o tela.
15. 3. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tratamiento se lleva a cabo en suspensión en un líquido orgánico que no es disolvente para el polímero olefínico en las condiciones de reacción.
20. 4. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tratamiento se lleva a cabo en un medio inorgánico líquido.
25. 5. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tratamiento se lleva a cabo con fosgeno líquido.

13

25 72 25



6. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por el hecho de que el tratamiento con fosgeno se efectúa lavando con agua, agregada o no con ácidos o álcalis.
5. 7. Un procedimiento en conformidad con las reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la fibra de partida se peroxida antes del tratamiento de fosgenación.
8. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la poliolefina de partida se mezcla, antes de la extrusión, con un compuesto polihidroxiado o con un compuesto que se vuelve tal durante la operación de hilado, se extruye la mezcla y las fibras obtenidas se someten a un tratamiento con fosgeno.
10. 9. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que únicamente el compuesto polihidroxiado se somete al tratamiento con fosgeno y luego se mezcla con la poliolefina y se extruye.
15. 10. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por el hecho de que se usan, como compuestos polihidroxiados, los productos de condensación de epíclorhidrinas con fenol o alcoholes polivalentes, compuestos provistos con grupos oxiránicos ($-\text{CH}-\text{CH}_2$) o compuestos obtenidos por condensación de formaldehído O con fenoles.
20. 11. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1, 8, 9 y 10, caracterizado por el hecho de que la poliolefina asciende en la composición a 80-99% y el compuesto polihidroxiado o subproducto de reacción con cloruro de carbono asciende a 20-1%.
25. 12. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las
- 30.



25 7225

fibras fosgenadas, compuestas de poliolefinas con o sin un compuesto polihidroxiado, o las fibras que contienen el producto de reacción del compuesto polihidroxiado con cloruro de carbonilo, se someten a un tratamiento con aminas.

5. 13. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que se emplean aminas o iminas, de preferencia metil- o etil-amina, etilen-trimetilen- o hexametilen-diaminas, anhidras o en solución orgánica o acuosa, las cuales actúan continuamente o por partida sobre las fibras durante tiempos que varían desde escasos segundos a 3 horas.

10. 14. Un procedimiento para preparar fibras a base de poliolefinas que tienen receptividad mejorada para los tintes.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 8 de Abril de 1960.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA.

20.

p. a.

[Handwritten signature]

tr:sb

R/rm.