



2775 64

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I Ó N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 239 063"
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS, PELICULAS, CINTAS Y
SIMILARES A BASE DE POLIOLEFINAS", a favor de la firma italia-
na MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e
Chimica, residente en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani 1
y 2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la producción de com-
posiciones termoplásticas a base de poliolefinas, muy recep-
tivas para los colorantes y particularmente aptas para la
preparación de fibras textiles.

5. Las poliolefinas en que se basan las composiciones
según este invento son de preferencia las obtenidas por poli-
merización de baja presión, en presencia de catalizadores
estereoespecíficos, de uno o más monómeros elegidos en el
grupo que comprende el etileno, el propileno, el buteno y el
4-metil-penteno-(1).
- 10.



277564

22

En patentes anteriores a favor de la peticionaria se han descrito varios procedimientos para la preparación de fibras a partir de poliolefinas solamente.

5. Dichas fibras tienen características muy buenas, particularmente tenacidad y resistencia a los agentes químicos, pero presentan escasa receptividad para los colorantes.

10. Se han descrito ya métodos para obtener fibras receptivas para los colorantes, tanto por extrusión de mezclas de poliolefinas con otras sustancias dotadas de carácter polimérico, como por aplicación de tratamientos a la fibra (procedimientos de injerto, sulfonaciones y tratamientos análogos).

15. El objeto del invento que aquí se expone es un procedimiento para la preparación de composiciones a base de poliolefinas, que tienen particular receptividad para los colorantes de cualquier tipo y por consiguiente son particularmente aptas para la producción de fibras, que, además de relevantes características mecánicas y químicas, típicas de las fibras de poliolefina, presentan muy buena tingibilidad.

20. También son objeto de este invento las composiciones que aquí se definen y los artículos manufacturados obtenidos con ellas, particularmente fibras textiles.

25. Dichas composiciones se obtienen mezclando a las poliolefinas 1 a 25% en peso de una poliamida piridínica obtenida por policondensación de ácido isocincomerónico (ácido 2,5-piridindicarboxílico) con una diamina alifática.

30. La reacción para la preparación de las poliamidas piridínicas que han de usarse, según este invento, en mezcla con la poliolefina, se realiza de preferencia calentando a 220-280°C ácido isocincomerónico (1 mol) con una amida (1 mol) (de preferencia, hexametildiamina) en presencia



o no de disolventes y agentes de condensación.

La mezcla de las poliamidas piridínicas con una o más poliolefinas se realiza mixturando los productos antes mencionados, a temperatura ambiente, en un aparato de tipo Henschel, un aparato de tipo Werner, un molino de bolas o un aparato análogo; la mezcla así obtenida se granula en fusión en un dispositivo provisto de tornillo y luego se moldea por extrusión, de preferencia en un dispositivo para hilatura en fusión, trabajando en ausencia de aire y de preferencia bajo un gas inerte.

Las mezclas pueden hilarse apropiadamente en presencia de una pequeña cantidad de un "agente dispersante sólido", que facilita la dispersión homogénea del producto, nitrogenado, en la masa del polímero olefínico y que se elige de preferencia en el grupo que comprende; los alcoholes cetílico y estearílico, el ácido esteárico y el ácido tereftálico, la benzoina, la furcina, el estearato de vinilo, los ésteres mono- di- y tri-esteáricos de pentaeritritol, el aminoestearato de monoetanol, la estearamida, la N-dietanol-lauramida, las aminas alifáticas C₆-C₃₀, los productos de condensación del óxido de etileno con alcoholes, aminas y fenoles, la poliestearamida, el ácido poliacrílico, los copolímeros de poliestireno y estireno y los polímeros terpénicos.

Los filamentos preparados por extrusión de las mezclas a que se refiere este invento pueden ser monofilamentos y plurifilamente y se utilizan para la preparación de hilo continuo o en hebra o para la preparación de hilo engrosado continuo o en hebra.



22 MAY

277506

Los monofilamentos o plurifilamentos de este invento pueden someterse a tratamiento que mejoran todavía más la tingibilidad y principalmente la fijeza del tinte; particularmente aptos para este fin son los tratamientos con formaldehído, con diisocianatos, con monómeros capaces de dar estructuras tridimensionales, tales como el divinilbenceno, el vinilacetileno y compuestos análogos, o con compuestos diepoxi. Dichos tratamientos se efectúan en las fibras antes o después de estirarlas y este estiraje se efectúa con relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas comprendidas entre 80 y 150°C, en dispositivos estiradores calentados con aire caliente, vapor o un fluido análogo.

La hilatura de las composiciones a que se refiere este invento se realiza de preferencia por extrusión a través de hileras cuyos agujeros tienen una relación longitud/diámetro superior a 1.

Las fibras así obtenidas manifiestan notable receptividad para los colorantes ácidos, metalizados y plastosolubles; tienen también buena afinidad para los colorantes básicos y de tina.

Asimismo muestran mejor fijeza, particularmente frente a la luz.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento, pero sin limitarlo.

EJEMPLO 1.

En un matraz de 1 litro, provisto de termómetro y dispositivo Markusson, que permite eliminar el agua formada durante la reacción, se introducen:

135 g de ácido isocincomerónico (1 mol)

167 g de hexametildiamina (1 mol).



277564

Se calienta la masa a 220-230°C durante varias horas bajo un gas inerte.

La poliamida así formada se vierte del matraz en estado de fusión, se enfría y se pulveriza; muestra un punto de reblandecimiento de 100°C aproximadamente.

5.

En una mezcladora Henschel se prepara a temperatura ambiente una mezcla constituida por:

3,800 kg de polipropileno

0,200 kg de poliamida.

10.

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

$[\eta] = 1,43$; cenizas = 0,03%; residuo después de la extracción con heptano = 95,7%.

15.

Se granula la mezcla y luego se la extruye, por medio de un aparato para hilatura en fusión, del tipo descrito en la patente italiana nº 614.043, a favor de la peticionaria, y provisto de hileras del tipo descrito en la patente italiana Nº 600.246, a favor de la peticionaria, en las condiciones siguientes:

20.

- temperatura del tornillo, 240°C
- temperatura del cabezal de hilar, 245°C
- temperatura de la hilera, 240°C
- tipo de la hilera, 60/0,8 x 16 mm
- presión máxima, 58 kg/cm²

25.

- velocidad de arrollamiento, 180 m/min.

Se estira el hilo en un dispositivo calentado por vapor, a la temperatura de 130°C y con una relación de estiraje de 1:4,5.



753422

Luego se somete el hilo a una estabilización de las dimensiones bajo encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos, según lo que se ha descrito en la patente italiana n° 566.914 a favor de la peticionaria.

5.

Las características serimétricas del hilo estirado y estabilizado son las siguientes:

- tenacidad, 5,1 g/den
- alargamiento, 22%.

10.

Luego se riza el hilo y se le corta en hebra de una longitud de 9 cm, según lo que se ha descrito en la patente italiana n° 580.411 a favor de la peticionaria.

La hebra así obtenida se tinte con los colorantes siguientes:

15.

- Amarillo de alizarina 2G (I.C. amarillo mordiente 1) (ácido)
- Rojo para lana B (I.C. rojo ácido 115) " "
- Rojo de alizarina S (I.C. rojo mordiente 3) " "
- Azul de alizarina SE (I.C. azul ácido 43) " "

20.

- Negro ácido JVS (I.C. negro ácido 1) " "
- Amarillo lanasyn GIN (I.C. amarillo ácido 112) (metalizado)
- Rojo lanasyn 2 GL (I.C. rojo ácido 216) " "
- Pardo lanasyn 3 RL (I.C. pardo ácido 30) " "
- Amarillo setacyl 3G (I.C. amarillo disperso 20) (plastisol)

25.

- Escarlata Ciba BR (I.C. rojo disperso 18) " "
- Azul brillante setacyl BG (I.C. amarillo disperso 3) " "

Las tinturas se efectúan en baños que contienen 2,5% del colorante, calculado a base del peso de la fibra, con una relación fibra/baño de 1:40 y manteniendo la temperatura de ebullición durante 90 minutos.

30.



62

277564

5. Las tinturas con colorantes ácidos y metalizados se efectúan en presencia de 3% de acetato amónico (calculado a base del peso de la fibra) y de 1% de un surfactante constituido por el producto de condensación del óxido de etileno y un alquilfenol. Al cabo de 30 minutos del inicio de la ebullición, se añade 2%, calculado a base del peso de la fibra, de una solución de ácido acético al 10%, para mejorar el agotamiento de los baños. Las tinturas con colorantes plastisol se efectúan en presencia de 2% de surfactante, calculado a base del peso de la fibra.

10. Después de teñidos, los hilos se lavan con agua corriente y quedan intensamente coloreados, tanto con los colorantes ácidos y metalizados como con los colorantes plastosolubles. La fijeza de las tinturas a la luz, al lavado y al frote ha demostrado ser muy satisfactoria.

15. Otra mejora más de la fijeza de las tinturas se obtiene tratando las fibras, antes de teñirlas, con una solución acuosa al 5% de éter diglicídico de etilenglicol durante 20 segundos a 25°C y secándolas luego en una estufa a 70°C.

20. EJEMPLO 2.

25. Se prepara una poliamida según el procedimiento descrito en la literatura (Akisa Okada, al. Yuki Gosci Kegaku Kyokai Shi 16, 252-5, 1958; Akisa Okada, al. Yuki Gosci Kegaku Kyeshi Shi, 16, 458-60, 1958; Akisa Okada, Patente japonesa 9594 (1957)- (C.A. 1958, 14222d, 15953 c, 17723 d) por introducción en un matraz de 1 litro, provisto de termómetro y de dispositivo Markusson, que permite eliminar el agua formada durante la reacción, de los reactivos siguientes:

277564²²M



210 g de éster metílico del ácido isocincomerónico (1,1 mol)
131 g de hexametildiamina (1,1 mol)
3 g de metacresol.

5. Se calienta la masa a 180-190°C bajo un gas inerte; luego se la vierte en alcohol, se filtra, se lava con una mezcla de alcohol/éter (50/50) y el polvo así obtenido se calienta durante 5 horas a 270-280°C bajo presión reducida (presión residual, 5 mm de Hg).

10. La poliamida así obtenida muestra un punto de fusión de 264°C.

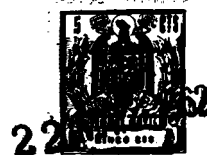
Se prepara en una mezcladora Henschel, a temperatura ambiente, una mezcla constituida por:

- 15.
- 2,790 kg de polipropileno
 - 0,210 kg de poliamida.

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

20. $[\eta] = 1,43$; cenizas = 0,03%; residuo después de la extracción con heptano = 95,7%.

25. Se granula la mezcla y luego se la extruye, por medio de un dispositivo para la hilatura en fusión, del tipo descrito en la patente italiana n° 614.043 a favor de la peticionaria, y por medio de hileras del tipo descrito en la patente italiana N° 600.248 a favor de la peticionaria, en las condiciones siguientes:



277564

- temperatura del cabezal hilador, 240°C
- temperatura del tornillo, 240°C
- temperatura de la hilera, 230°C
- tipo de la hilera, 60/0,8 x 16 mm
- presión máxima, 61 kg/cm²
- 5. - velocidad de arrollamiento, 190 m/min.

Se estira el hilo en un dispositivo calentado por vapor, a temperatura de 130°C y con una relación de estiraje de 1:4,5.

10. Se somete el hilo a una estabilización de las dimensiones bajo encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos, según lo que está descrito en la patente italiana núm. 566.914 a favor de la peticionaria.

15. Las características serimétricas del hilo estirado, que además se ha estabilizado térmicamente, son las siguientes:

- tenacidad, 5,02 g/den
- alargamiento, 21,5%.

20. Luego se riza el hilo como hilo de hebra con una longitud de 9 cm, según lo que se ha descrito en la patente italiana n° 580.411, a favor de la peticionaria.

El hilo acabado da tinturas intensas y sólidas con los colorantes del ejemplo 1.

25. Otra mejora más en la fijeza de las tonalidades de los colorantes se obtiene tratando las fibras, antes de la tinción, con una solución acuosa al 3% de éter diglicídico de etilenglicol durante 20 segundos, a 25°C, y secándolas luego en una estufa a 70°C.



277564

EJEMPLO 3.

Se prepara a temperatura ambiente, en una mezcladora Henschel, una mezcla constituida por:

2,700 kg de polipropileno

5. 0,300 kg de poliamida preparada según el ejemplo 1.

Las características del polipropileno empleado son las siguientes:

10. $[\eta] = 1,43$; cenizas = 0,03%; residuo después de la extracción con heptano = 95,7%.

15. Se granula la mezcla y luego se la extruye, por medio de un dispositivo de hilatura en fusión del tipo descrito en la patente italiana nº 614.043, a favor de la peticionaria, y por medio de hileras del tipo descrito en la patente italiana nº 600.248, a favor de la peticionaria, en las condiciones siguientes:

- 20.
- temperatura del tornillo, 240°C
 - temperatura del cabezal hilador, 240°C
 - temperatura de la hilera, 230°C
 - tipo de la hilera, 60/0,8 x 16 mm
 - presión máxima, 55 kg/cm²
 - velocidad de arrollamiento, 170 m/min.

25. Se estira el hilo en un dispositivo calentado por vapor, a 130°C, con una relación de estiraje de 1:4,5.

Luego se somete el hilo a estabilización de las dimensiones bajo encogimiento libre, a 110°C y durante 15 minutos, según lo que se ha expuesto en la patente italiana Nº 566.914, a favor de la peticionaria.



277554

Las características serimétricas del hilo estirado y termoestabilizado son las siguientes:

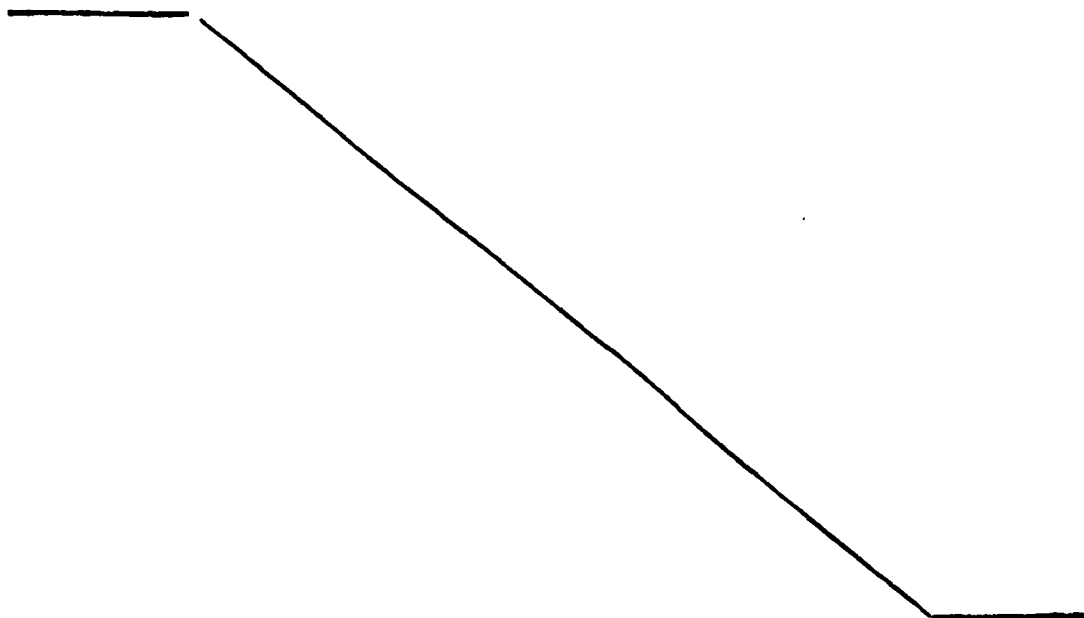
- tenacidad, 5,3 g/den
- alargamiento 23%

5.

Luego se riza el hilo y se le corta en hebra de 9 cm de longitud, según lo descrito en la patente italiana nº 580.411, a favor de la peticionaria.

10. El hilo acabado da tonalidades intensas y fijas con los colorantes del ejemplo 1.

15. Otra mejora más de la fijeza de las tinturas se obtiene tratando las fibras, antes de la tinción, con una solución acuosa al 5% de éter diglicídico de etilenglicol durante 20 segundos a 25°C, seguido por teñido en una estufa a 70°C.





22 M

277564

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana número 9567/61 del 23 de Mayo de 1961.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 239 063 por procedimiento para preparar fibras, películas, cintas y similares a base de poliolefinas, caracterizadas por el hecho de que las poliolefinas se mezclan con 1 a 25% en peso de una poliamida piridínica obtenida por policondensación de ácido isocincomerónico con una o más diaminas alifáticas.
10. 2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la poli-alfa-olefina es polipropileno isotáctico.
15. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la poliamida piridínica se obtiene por policondensación de ácido isocincomerónico y hexametildiamina.
20. 4. Mejoras en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que la poli-alfa-olefina, para preparar fibras textiles a base de las mismas, se mezcla en una mezcladora de cualquier tipo con 1 a 25% de su peso de una poliamida piridínica obtenida por policondensación de ácido isocincomerónico con una o más diaminas, se granula la mezcla y se la moldea por extrusión a través de una hilera cuyos agujeros tienen de preferencia una relación longitud/diámetro mayor de 1, y las fibras así obtenidas se estiran
25. y se estabilizan térmicamente.

277564 22



5. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la mezcla de poli-alfa-olefina y poliamida piridínica se extruye a temperatura comprendida entre 220 y 250°C.

5. 6. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por el hecho de que las fibras se estiran a temperatura entre 80 y 150°C y con relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:10.

10. 7. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 4 a 6, caracterizadas por el hecho de que las fibras estiradas se estabilizan por medio de un tratamiento térmico a temperaturas alrededor de 140°C, bajo encogimiento libre.

15. 8. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por el hecho de que la poli-alfa-olefina es polipropileno isotáctico.

20. 9. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 4 a 8, caracterizadas por el hecho de que la poliamida piridínica se obtiene por policondensación de ácido isocincomerónico y hexametilendiamina.

10. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 239 063, por procedimiento para preparar fibras, películas, cintas y similares a base de poliolefinas.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de Mayo de 1962

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria

Mineraria e Chimica

30.

p.a.

JAI ME I SERN MIRALLES

P.P.