

284433



PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años.

en España a favor de la razón social NIPPON
RAYON CO. LTD., entidad japonesa situada en
5, Ujitonouchi, Uji-shi, Kyoto-fu (JAPON), So-
ciedad Anónima organizada de acuerdo con las
leyes del Japón; cuya patente tiene por obje-
to:

" PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA TEÑIBI-
LIDAD DE LAS FIBRAS Y DE ARTICULOS MODELADOS
DE POLIPROPILENO "

&O&O&O&O&O&O&

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para mejorar la teñibilidad de las



284433

fibras y de los artículos modelados de polipropileno.

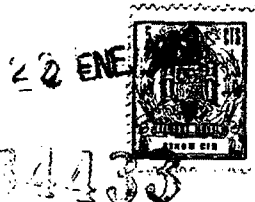
- 5.- Aunque las fibras y los artículos modelados de polipropileno poseen excelentes propiedades mecánicas, es difícil teñirlos satisfactoriamente utilizando materias colorantes y tintes corrientes porque el polipropileno no tiene grupos aceptables para las materias colorantes y presenta una estructura muy compacta.
- 10.- Para mejorar la teñibilidad del polipropileno, se han intentado muchos procedimientos; por ejemplo, mezclar polipropileno con resinas, como son las resinas epoxídicas, poliamida, poliuretano, poliéster y poliurea, y adoptando un tratamiento químico para el polipropileno, como son:
- 15.- la sulfonación, un tratamiento ácido, la clorinación... Cuando se mezcla el polipropileno con otras resinas que presentan una buena afinidad con las materias colorantes, sin embargo, muestra una mala compatibilidad y los materiales obtenidos se hacen opacos, estorbando la mezcla. Además, se encuentran muchas dificultades en los procesos de centrifugación, cocimiento o modelado. Es conocido ya el método que comprende el
- 20.- tratar las fibras producidas por polipropileno con agente sulfonatante o agente clorosulfonatante y después someterlas a aminación para aumentar su afinidad con las materias colorantes ácidas,
- 25.-

284433



pero en éste caso las fibras resultan extremadamente estropeadas por los agentes de sulfonación o clorosulfonación, con el consi--guiente descenso de resistencia a la tracción.

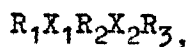
- 5.- Asimismo, es necesario llevar a cabo una operación muy complicada para eliminar dichos agentes. Y, además, es conocido el método en el que después de la centrifugación de los materiales de polipropileno mezclados con compuestos aminoalifáticos primarios, los mate--riales obtenidos se sumergen primeramente en ácido hidroclicórico y después se tiñen con materias colorantes catiónicas, pero por éste procedimiento, no se produce mezcla en el proceso de centrifugación debido a la mala compatibilidad reinante entre los compuestos de --amino y el polipropileno, resultando, por consiguiente, extremadamente difíciles los procesos posteriores de centrifugación y cocimiento, y las fibras obtenidas pierden su transparencia. Además, muy a menudo, los aminocompuès tos emigran hacia la superficie de la fibra - en el tratamiento ácido y procesos de descru--decimiento, teñido, etc. Cuando las fibras producidas de polipropileno se someten a tratamientos meramente químicos, se tiñen en tonos pálidos, y si las fibras se someten a un severo -
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-



tratamiento químico para que se tñan en tonos más fuertes, decae notablemente la resistencia a la tracción.

5.- El fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar la teñibilidad de las fibras y de los artículos modelados de polipropileno que no tenga los defectos antes citados.

10.- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para mejorar la teñibilidad de las fibras y de los artículos modelados de polipropileno, caracterizado por el hecho de que el polipropileno se mezcla con no menos del 0.01 %, preferentemente del 0.2 -
15.- al 20 % por peso de polipropileno de, cuando menos, un compuesto seleccionado de los grupos consistentes en bis-amidas y bis-uretanos representados por la siguiente fórmula:



20.- donde R_1 y R_3 representan el grupo alifático, R_2 representa el grupo alquilénico y X_1 y X_2 representan $-NHCO-$, $-CONH-$, $-NHCOO-$ o $-COONH-$, y --
25.- luego, las fibras y artículos modelados se producen del polipropileno mezclado y se someten a tratamiento con, por lo menos, uno de los -- ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos.



- Los compuestos de bis-amida y/o bis-ureta-
no utilizados en la presente invención tienen
una buena compatibilidad con el polipropileno,
ayudan a la mezcla en el proceso de fusión, no
producen dificultades en los procesos de cen-
trifugación y cocimiento y pueden mantener --
transparentes las fibras obtenidas, Los tonos fuer-
tes se consiguen con materias colorantes cati^o
nicas después del tratamiento ácido sin moles-
tar para nada los compuestos mezclados que, por
lo tanto, no emigran hacia la superficie de la fi-
bra durante dichos pos-tratamientos. Sobre todo,
teniendo una buena compatibilidad con el poli-
propileno, como se ha indicado anteriormente,-
los compuestos de bis-amida y/o bis-uretano pue-
den utilizarse conjuntamente con los compuestos
que presentan una mala compatibilidad con el po-
lipropileno; por ejemplo, los compuestos amino-
alifáticos, en los procedimientos de mezcla, y
evitan la no mezcla de compuestos no compatibles.
- Quando se somete a tratamiento el ácido ní-
trico en la presente invención, el polipropilene
no mezclado tiene que aclararse lo suficiente-
mente en agua y, además, se somete a tratamiento
con compuestos aminoalifáticos hidrosolubles. Me-
diante éstos tratamientos, se consigue una exce-
lente afinidad de la fibra con las materias co-
lorantes aniónicas, como son las materias colo-



284433

- 5.- rantes ácidas, las materias colorantes directas, las materias colorantes de cromo, las materias colorantes de complejo metálico y las materias colorantes reactivas, y los materiales teñidos presentan tonos muy fuertes y una buena resistencia. A saber, en el caso de ésta invención, las fibras y los artículos modelados de polipropileno, mezclados por lo menos con un compuesto seleccionado de los de bis-amida .
- 10.- y bis-uretano, tratados con ácido nítrico brevemente después de los procesos de centrifugación y cocimiento o modelado, y después tratados con compuestos aminoalifáticos, revelaron poco daño en la resistencia a la tracción. Además,
- 15.- basta el agua solamente para eliminar el exceso de ácido nítrico y los aminocompuestos de las fibras. También se tifican en tonos fuertes con materias colorantes aniónicas.

- 20.- Las razones por las que el polipropileno es obtenido en la presente invención puede teñirse muy fácilmente con materias colorantes catiónicas y aniónicas no son muy claras, pero la alta afinidad con las materias colorantes catiónicas debe atribuirse a la fácil penetración de los ácidos en las fibras o los artículos modelados, debido a que la disposición molecular de las fibras o los artículos modela--
- 25.-

22 EN



-7-

284433

5.-

dos,, en la parte amorfa se desordena considerablemente al mezclar dichos compuestos, y a la formación de emplazamientos para las materias colorantes catiónicas, debido a que los compuestos mezclados y el polipropileno son aptos para someterse a variación química por los ácidos.

10.-

Y la alta afinidad con las materias colorantes aniónicas podría atribuirse a la enorme aaminación de las fibras, además de las razones antes expuestas, debido a que las partes sujetas a variación química por el ácido nítrico resultan inactivadas y fácilmente aminadas.

15.-

Antes de centrifugar o moldear, éstos compuestos de bis-amida y/o bis-uretano se mezclan con polipropileno en no menos de un 0.01 % , preferentemente de un 0.2 a un 20 % por peso de polipropileno.

20.-

Con objeto de teñir las fibras mezcladas con materias colorantes catiónicas, el tratamiento ácido con ácidos orgánicos y / o inorgánicos, como son el ácido hidroc্লórico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido hidroyódico, el ácido hidrobromico, el ácido hidrofúrico, el ácido oxálico y el ácido sulfónico de paratolueno y las mezclas de ellos, proporciona buenos resultados.

25.-



284433

- 5.- Con objeto de teñir éstas fibras con materias colorantes aniónicas, se llevan a cabo un tratamiento con ácido nítrico y luego otro con aminoácidos. Los compuestos utilizados en el tratamiento de aminoácidos son aminoalifáticos y, especialmente, dan buenos resultados los ácidos etileno-diamínico, etileno-diamínico, dietileno-triamínico, trietileno-tetramínico, tetraetileno-pentamínico y etileniamínico.
- 10.-

- 15.- La concentración de los ácidos o de los aminoácidos en éstos tratamientos es por encima del 1 % (concentración efectiva) sobre el peso de la fibra, y el tratamiento se lleva a cabo solamente durante unos pocos segundos a varias horas, a la temperatura ambiente antes indicada. Depende de la forma de las fibras y de los artículos modelados. Estos tratamientos y aclarados pueden llevarse a efecto en un proceso continuo o interrumpido. --
- 20.- Además, después del tratamiento ácido, si fuese necesario, las fibras pueden neutralizarse con una disolución alcalina rebajada.

- 25.- Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente invención, pero no son de carácter limitativo.

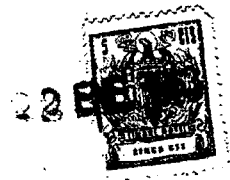
EJEMPLO 1

Un material de polipropileno cristalino



1133

- 5.- con un peso medio molecular de 77,000 se mezcló con un 5 % de metileno-bis-estereamida y se cocció durante un período de tiempo cinco veces el original, después de fundir por centrifugación a 240° C. La fibra resultante se sumergió después en una disolución acuosa de ácido hidroclicórico (concentración efectiva al 20 %) durante 30 minutos, a 100°C, y se neutralizó con una disolución acuosa de carbonato sódico
- 10.- y se aclaró lo suficientemente con agua.
- La tenacidad (5.40 g/d) y el alargamiento (un 35,1 %) de la fibra así obtenida fueron casi iguales a aquéllas propiedades físicas de las fibras de polipropileno no mezcladas ni tratadas.
- 15.- La fibra así obtenida resultó podía teñirse en tonos lo suficientemente fuertes cuando se teñía en un baño de tinte alcalino rebajado conteniendo un 5 % (por peso de fibra) de una materia colorante catiónica, como el Azul de metileno FZ (C.I. Azul básico 9) o el Naranja Astrazona R (C.I. Naranja básico 22), durante 30 minutos a 100° C. Pero la fibra producida del polipropileno solo y sometida a tratamiento ácido resultó que solamente se podía teñir en tonos pálidos en las mismas condiciones de teñido.
- 20.-
- 25.-



23433

EJEMPLO 2.

5.- La fibra preparada para mezclar un 5 % de metileno-bis-palmitamida con polipropileno cristalino se aclaró lo suficientemente como se indica en el Ejemplo 1, después de ser tratada con un 20 % (concentración efectiva) de disolución acuosa de ácido nítrico durante 30 minutos a 100° C.

10.- La fibra resultante demostró que se podía teñir en tonos lo suficientemente oscuros -- cuando se tiñó en un baño alcalino rebajado conteniendo una materia colorante catiónica, como son el Verde Malaquita (C.I. Verde básico 4) o el Azul Astrazona 3RL, durante 30 minutos a 100° C.

EJEMPLO 3.

20.- La fibra producida del polipropileno mezclado con un 5 % de metileno-bis-estereamida y un 5 % de metileno-bis-lauramida, se sometió a tratamiento con un 20 % de disolución acuosa de yoduro de hidrógeno a 100° C durante 30 minutos y después se aclaró lo suficientemente con agua. La fibra así tratada se tiñó en un baño de tinte alcalino rebajado conteniendo una materia colorante catiónica, como son el Verde Malaquita (C.I. Verde básico 4) o el Amarillo astrazona GRL, a 100°, durante 60

25.-



-11-

34433

minutos. Los materiales teñidos presentan tonos muy fuertes.

EJEMPLO 4.

- 5.- Un material de polipropileno cristalino con un peso medio molecular de 77,000 se mezcló con un 5 % de metileno-bis-estereamida y posteriormente se coció a una proporción de cocimiento de 5, después de ser fundido por centrifugación a 240° C. La fibra resultante se sumergió en una disolución de ácido nítrico al 30 % (por peso), a 100° C. durante 60 minutos, se aclaró lo suficientemente con agua y después se sumergió también en una disolución acuosa al 30 % de dietileno triamina a 80 - 90° C durante 60 minutos y, finalmente, se aclaró lo suficientemente con agua.
- 10.-
- 15.- La tenacidad y el alargamiento de la fibra así tratada fueron de 4.80 g/den. y 28.5% respectivamente, mientras que los de la fibra no tratada fueron de 5.20 g/den. y 29.5 %, - respectivamente. Las diferencias habidas entre la fibra tratada y la no tratada son tan pequeñas como imperceptibles.
- 20.-
- 25.- La fibra así tratada se tiñó en un baño de tinte ácido conteniendo un 5 % (por peso de fibra) de una materia colorante ácida, como son el Violeta Fenalan 3B (C.I. Violeta -

22 EN



433

- ácido 43), Rojo brillante Supranol 3RW o Ama
rillo Polar 5GN (C.I. Amarillo ácido 110), a
100°C durante 60 minutos. Los materiales te-
ñidos así obtenidos presentaron aproxima-
mente los mismos tonos fuertes que la fibra
5.- 6 de nylón teñida con las mismas materias co
lorantes en las mismas condiciones que las -
indicadas más arriba. Sin embargo, la fibra
10.- producida de polipropileno solo apenas se ti
ñó, aún cuando se sometió a tratamiento con
una disolución de ácido nítrico y con aminos
en las mismas condiciones que las anteriormen
te descritas.

EJEMPLO 5.

- 15.- La fibra producida de polipropileno mez-
clado con un 5 % de metileno-bis-estereamida
y un 3 % de bis-uretano preparados de glicol
etilénico e iso-cianato palmitílico, se sumer
gió en una disolución de ácido nítrico al 50%
20.- (por peso), a 100° C durante 5 minutos; luego
se aclaró lo suficientemente con agua, después
se sumergió también en una disolución acuosa
de diamina exametilénica al 50 % (por peso),
a 80 - 90° C durante 60 minutos y finalmente
25.- se aclaró lo suficientemente con agua.

La fibra así tratada se tiñó en un baño de
tinte ácido conteniendo un 5 % (por peso de -



284433

5.- fibra) de una materia colorante ácida, como son la Púrpura Solway R (C.I. Violeta ácido 43) o el Burdeos Supramina B, a 100°C, durante 60 minutos. Los materiales teñidos así obtenidos fueron aproximadamente del mismo tono que la fibra 6 de nylon teñida con las mismas materias colorantes en las mismas condiciones.

EJEMPLO 6.

10.- La fibra producida de polipropileno mezclado con un 5 % de metileno-bis-estereamida se sumergió en un baño conteniendo 80 partes de ácido nítrico concentrado y 20 partes de agua, a 100° C, durante 15 minutos y se aclaró lo suficientemente. Se sumergió nuevamente en un baño conteniendo un 50 % de disolución acuosa de trietilenotetramina a 90° C, durante 60 minutos, y se aclaró lo suficientemente.

15.- La fibra obtenida se tiñó en tonos muy fuertes, al teñirla en un baño de tinte ácido conteniendo un 5 % (por peso de fibra) de una materia colorante, como son el Naranja Solar (C.I. Naranja ácido 7), el Rojo Supramina B (C.I. Rojo ácido 6) o el Verde Supramina (C.I. Verde ácido 37) FB.

20.- Descrita convenientemente la naturaleza de la actual Patente de Invención, como asimismo la forma de poderla llevar a la práctica para

25.-

284433



5.- convertirla en una realidad industrializable, se hace constar que en la misma, serán susceptibles de introducir, todas aquellas modificaciones de detalle que las circunstancias y la práctica pudieran aconsejar, siempre y cuando que con las variantes que se introduzcan no se cambie, altere o modifique la esencialidad del objeto descrito.

10.- A los efectos de la prioridad y de conformidad con lo dispuesto en los convenios internacionales de los que España es signataria, se reivindica expresamente las obtenidas en las solicitudes formuladas los días 3 y 17 de Febrero de 1.962 en el Japón con los números -- 4153/62 y 940/62, ambas registradas a nombre de Nippon Rayon Co.,Ltd.

N O T A

20.- Se declara como de novedad y propiedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes,

REIVINDICACIONES :

25.- 1ª.- Procedimiento para mejorar la teñibilidad de las fibras y artículos modelados de polipropileno, caracterizado por el hecho de que el polipropileno se mezcla con más de un -

284433

22



0.01 %, preferentemente de un 0.02 a un 20 % por peso de polipropileno, de, por lo menos, un compuesto seleccionado de los grupos consistentes en bis-amidas y bis-uretanos representados por la siguiente fórmula:

5.-



donde R_1 y R_3 representan el grupo alquílico, R_2 representa el grupo alquilénico y X_1 y X_2 representan los grupos -NHCO-, -CONH-, -NHCOO- o -COONH-, y luego las fibras y artículos modelados se producen del polipropileno mezclado y se someten a tratamiento con, por lo menos, uno de los ácidos inorgánicos y orgánicos.

10.-

15.-

2ª.- Procedimiento para mejorar la teñibilidad de las fibras y artículos modelados de polipropileno, según anterior reivindicación, en el que el polipropileno también se mezcla con, por lo menos, uno de los aminoalifáticos primarios además de, por lo menos, un compuesto seleccionado de los grupos consistentes en bis-amidas y bis-uretanos.

20.-

3ª.- Procedimiento para mejorar la teñibilidad de las fibras y artículos modelados de polipropileno, según reivindicación primera, en el que los ácidos inorgánicos son: ácido nítrico, ácido hidroclicórico, ácido fosfórico,

25.-



284433

ácido sulfónico, ácido hidroyódico, ácido -
hidrobrómico y ácido hidrofluórico.

5.- 4ª.- Procedimiento para mejorar la teñibi-
lidad de las fibras y artículos modelados de
polipropileno, según reivindicación primera,
en el que los ácidos orgánicos son el ácido
oxálico y el ácido sulfónico de paratolueno.

10.- 5ª.- Procedimiento para mejorar la teñibi-
lidad de las fibras y artículos modelados de
polipropileno, según reivindicación 1ª, en el que
el polipropileno mezclado se somete a tratamien-
to con ácido nítrico y luego se trata con ami-
noalifáticos.

15.- 6ª.- Procedimiento para mejorar la teñibi-
lidad de las fibras y artículos modelados de
polipropileno, según reivindicación 5ª, en el
que los aminoalifáticos son los ácidos etile-
no-diamínicos, exametileno-diamínicos, dieti-
leno-triamínicos, trietileno-tetramínicos, te-
traetileno-pentamínicos y etileno-imínicos.

20.- 7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA TEÑIBI-
LIDAD DE LAS FIBRAS Y ARTICULOS MODELADOS DE
POLIPROPILENO "

25.- Todo ello, conforme se describe y reivin-
dica en la presente memoria que consta de DIEZ
Y SEIS hojas , escritas a máquina por una sola
de sus caras.

Madrid, 22 de  de 1963