

2 OCT. 1963

P. - 24.558

E 133/a + E. 135/a



288018

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 14 de mayo de 1963, con el nº 288.018

en

E S P A Ñ A

a nombre de AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.,
entidad italiana, establecida en 1-2 Largo Guido Donegani,
Milán, Italia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL" nº 287.945, sol. 13-5-63, por: "Un mé-
todo para el teñido y estampado de un colorante
de tina sobre una poliolefina".

El presente invento se refiere a un tratamiento de
materiales poliolefinicos con una resina termoplástica.
Más particularmente, este invento se refiere a un trata-
miento de poliolefinas después del teñido de las mismas,
según se describe en la solicitud de Patente de invención
española nº 287.945 titulada "Teñido y estampado de polio-
lefinas", depositada en 13 de mayo de 1963.

En las solicitudes de patentes arriba mencionadas
se describió un método de teñido y estampado con coloran-
tes tina sobre una poliolefina, cuyo método comprendía:



5 a) impregnar una poliolefina con una solución de un colorante de tina en forma leuco o con una dispersión de un colorante de tina,

b) tratar por el calor la poliolefina impregnada,

5 c) cuando se ha empleado una dispersión de colorante de tina, someter después la poliolefina impregnada tratada térmicamente de la manera dicha, a condiciones reductoras para reducir el colorante a la forma leuco, y

10 d) someter la poliolefina impregnada a oxidación al mismo tiempo que se enjabona dicha poliolefina con una solución de jabón a su temperatura de ebullición.

Por medio de este método, se ha obtenido colorantes que tienen buena solidez, intensidad y resistencia al frotamiento.

15 Se ha encontrado ahora con sorpresa que la solidez, la intensidad y particularmente, la resistencia al frotamiento de colorantes empleados sobre materiales poliolefínicos y tejidos de acuerdo con el procedimiento descrito en las solicitudes de patente arriba citadas, pueden mejorarse
20 se todavía más mediante un tratamiento subsiguiente con resinas termoplásticas.

El procedimiento del presente invento se caracteriza por el hecho de que el material poliolefínico se trata, después de que se ha teñido, con una resina termoplástica,
25 por lo menos, que presenta buena adherencia para el material poliolefínico. Entre las resinas termoplásticas adecuadas están las resinas acrílicas, tal como acrilatos, p.ej. polimetilacrilato, polietilacrilato, etc., metacrilatos, p.ej. polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato, etc.,
30 acrilonitrilos polimeros, p.ej. poliacrilonitrilo, polime-

288018



tacrilonitrilo, etc., así como copolímeros resinosos de monómeros de acrilonitrilo o acrilato; copolímeros resinosos de estireno y acrilonitrilo; copolímeros resinosos de butadieno y acrilonitrilo; copolímeros resinosos de estireno y butadieno; polistireno; etc.

La resina termoplástica puede aplicarse al material poliolefínico mediante impregnación con una solución de la resina, o con una emulsión de la resina (por ejemplo, disolvente orgánico en agua) en presencia de un catalizador adecuado (p. ej. convenientemente sulfato amónico o sulfocianato amónico, y un agente espesante apropiado, convenientemente caucho Nafka), con tratamiento térmico a una temperatura no superior a unos 125° C. y comprendida preferiblemente entre unos 120 y 125° C., seguida de un enjabonado a la temperatura de ebullición.

El tratamiento con resina del presente invento se diferencia sustancialmente de los procedimientos en los que se emplean pigmentos para el estampado y el teñido de fibras. En dichos procedimientos, los colorantes se incorporan con la resina y esta mezcla de colorante-resina se aplica luego al material de manera que, durante las condiciones de trabajo, se origina una degradación apreciable.

En cambio, con los artículos poliolefínicos tratados de acuerdo con el presente invento, los colorantes están siempre aplicados en forma de revestimiento sobre el material poliolefínico, p.ej. polipropileno, ya que la resina externa se emplea solamente para mejorar las características de los artículos teñidos, particularmente la solidez, características que, incluso antes del tratamiento con la resina, son bastante buenas.

288018



El método del presente invento no se limita a fi-
bras textiles, sino que puede emplearse también para hojas
de propileno y otros artículos moldeados. Dichos artículos
se tiñen primero en superficie según se ha descrito en las
5 solicitudes de patente arriba mencionadas, y luego se tra-
tan por el método del presente invento.

El presente invento se refiere también a los mate-
riales poliolefínicos (p.ej. fibras, películas, artículos
manufacturados, etc.), particularmente artículos de poli-
propileno, resultantes del procedimiento de este invento.
10

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente
este invento.

Ejemplo 1

15 Se tiñe fibra de polipropileno de acuerdo con el
procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la solicitud de
patente española titulada "Teñido y estampado de po-
lioolefinas", nº 287.945, depositada el 13 de mayo de
1963. La fibra de polipropileno teñida se impregna, a
20 una temperatura de 40° C, durante 10 segundos, empleando
un aparato Foulard, con 100 gramos por litro de una disper-
sión acuosa de un copolímero de 70 % en peso de acriloni-
trilo- 30% en peso de butadieno que tiene una viscosidad
Mooney (ASTM-D927-55T) de aproximadamente 120. La disper-
25 sión, que se emplea en una cantidad de 80 gr. por 100 gr.
de polímero, contiene también un catalizador de polimeri-
zación, a saber, sulfato amónico (5 gramos por litro) y un
agente espesante, a saber, caucho Nafka (50 gramos por li-
tro).

30 El material impregnado de resina, resultante, se

288018



calienta a una temperatura de 120-125°C, durante 6 minutos y después se enjabona con una solución, a su punto de ebullición, conteniendo esta solución la sal sódica del ácido oleil-metiltaurínico (3 gr. por litro). La fibra polipropilénica teñida resultante presenta características de resistencia a la humedad, a los disolventes orgánicos y al frotamiento, características que son superiores a las características correspondientes de una fibra polipropilénica teñida de acuerdo con el Ejemplo 1 de la solicitud de patente española citada arriba, pero sin la operación de impregnación con resina.

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero la resina empleada fue un copolímero de 60 % en peso de estireno- 40 % en peso de butadieno. Se obtuvieron resultados equivalentes a los indicados en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se empleó una emulsión de resina. La emulsión contenía, por kilogramo de agua, 100 gramos de resina de copolímero de 70 % en peso de estireno-30% en peso de butadieno, 450 gramos de "White Spirit" (disolvente orgánico), 15 gramos de producto de condensación de óxido de etileno- dodecanol (agente de dispersión), y 10 gramos de sulfocianuro amónico (catalizador de polimerización).

El material impregnado de resina resultante se ca-

288018



20

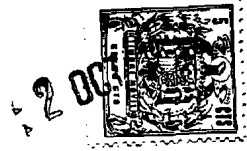
lenta a una temperatura de 120-125° C. durante 6 minutos y luego se enjabona con una solución a su punto de ebullición, conteniendo esta solución la sal sódica del ácido oleil-metiltaurínico (3 gr. por litro). La fibra polipropilánica teñida resultante presenta características de resistencia a la humedad, a los disolventes orgánicos y al frotamiento que son superiores a las características correspondientes de una fibra polipropilénica teñida de acuerdo con el Ejemplo 1 de la solicitud de patente española arriba citada, pero sin la operación de impregnación con resina.

Ejemplo 4

Se tiñe fibra de polipropileno de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 24 de la solicitud de patente española titulada "Teñido y estampado de poliolefinas", número 287.945, depositada el 13 de mayo de 1.963. La fibra polipropilénica se impregna, empleando un aparato Foulard, a una temperatura de 30° durante 20 segundos, con 100 gramos por litro de una dispersión acuosa (80 gr. de dispersión por 100 gr. de polipropileno), de un copolímero de 70 % en peso de acrilonitrilo- 30% en peso de butadieno. Esta dispersión contiene también un catalizador de polimerización, a saber, sulfato amónico (5 gramos por litro) y un agente espesante, a saber, caucho Nafka.

El material impregnado con resina resultante se calienta a una temperatura de 120-125° C. durante 6 minutos y luego se enjabona con una solución, a su punto de

288618



ebullición, conteniendo esta solución la sal sódica del ácido oleil-metiltaurínico (4 gr. por litro). La fibra polipropilénica teñida resultante presenta características de resistencia a la humedad, a los disolventes orgánicos y al frotamiento que son superiores a las características correspondientes de una fibra polipropilénica teñida de acuerdo con el Ejemplo 24 de la solicitud de patente española arriba citada, pero sin la operación de impregnación con resina.

10

Ejemplo 5

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 24 de la solicitud de patente española titulada "Teñido y estampado de poliolefinas", núm. 287.945 depositada el 13 de mayo de 1963, pero la resina empleada fué un copolímero de 60% en peso de estireno- 40% en peso de butadieno. Se obtuvieron resultados equivalentes a los indicados en el Ejemplo 24.

15

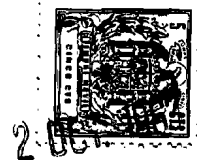
Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 24 de la solicitud de patente española titulada "Teñido y estampado de poliolefinas", núm. 287.945, depositada el 13 de mayo de 1963, pero se empleó una emulsión de resina (80 gr. de emulsión por 100 gr. de polímero). La emulsión contenía, por kilogramo de agua, 100 gramos de resina copolímera de 70 % en peso de estireno- 30 % en peso de butadieno, con una viscosidad Mooney de aproximadamente 140 (ASTM-D927-55T), 450 gramos de "White Spirit" (disolvente orgánico), 15 gramos de producto de condensación

25

30

288018



ción de óxido de etileno-dodecanol (agente de dispersión) y 10 gramos de sulfocianuro amónico (catalizador de polimerización).

El material impregnado de resina resultante se calienta a una temperatura de 120-125 ° C. durante 6 minutos y luego se enjabona con una solución, a su punto de ebullición, cuya solución contiene la sal sódica del ácido oleil-metilataurínico (3 gr. por litro). La fibra polipropilénica teñida resultante presenta características de resistencia a la humedad, a los disolventes orgánicos y al frotamiento que son superiores a las características correspondientes de una fibra de polipropileno teñida de acuerdo con el Ejemplo 24 de la solicitud de patente española arriba citada, pero sin la operación de impregnación con resina.

Como es natural, pueden introducirse variaciones sin apartarse del espíritu de este invento.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Italia, el 17 de mayo de 1962, bajo los números 9823/62 y 9824/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 287.945, o sea en un método para el te-

288018

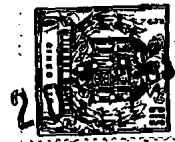


ñido y estampado de un colorante de tina sobre una poliolefina, caracterizadas porque dicho método comprende: a) impregnar dicha poliolefina con un material seleccionado del grupo constituido por una solución de un colorante de tina en forma leuco y una dispersión de un colorante de tina, b) calentar dicha poliolefina impregnada a una temperatura comprendida entre 120 y 125° C., aproximadamente, c) cuando se emplea una dispersión de un colorante de tina en dicha operación de impregnación a) someter la poliolefina impregnada, tratada por el calor, a condiciones reductoras para reducir el colorante a la forma leuco, y d) someter la poliolefina a oxidación mientras se enjabona simultáneamente dicha poliolefina con una solución de jabón a su temperatura de ebullición, caracterizado por la mejora que comprende tratar dicha poliolefina, después de su teñido, con una resina termoplástica capaz de adherirse a dicha poliolefina, impregnando así dicha poliolefina con dicha resina termoplástica.

2º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, según las cuales dicho tratamiento con resina termoplástica comprende: a) tratar dicho material poliolefínico con una suspensión o una emulsión de resina termoplástica, conteniendo convenientemente dicha suspensión o emulsión un catalizador y un agente espesante; b) calentar dicha poliolefina impregnada a una temperatura no mayor de unos 125° C.; y c) enjabonar dicha poliolefina impregnada con una solución de jabón a su temperatura de ebullición.

3º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales la resina termoplástica es una resina

288018



acrílica.

4º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, según las cuales la resina termoplástica es una resina acrilonitrílica.

5 5º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, según las cuales la resina termoplástica es una resina copolímera de acrilonitrilo-butadieno.

6º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales la resina termoplástica es una resina copolímera de butadieno.

7º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales la resina termoplástica es una resina polímera de estireno.

8º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el catalizador es sulfato amónico.

9º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el catalizador es sulfocianuro amónico.

10º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el agente espesante es caucho Nafka.

11º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el agente dispersante es el producto de condensación de óxido de etileno con un alcohol alifático que contiene de 12 a 18 átomos de carbono.

12º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales la poliolefina es polipropileno.

13º. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 287.945.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

288018



200

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 OCT. 1963

P.A.

Alberto de Elzabur.
Por Poder,

288018