

14 SEP. 1963

P.- 24.612

E. 136 + E. 136/a + E.
136 b



288019

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 14 de Mayo de 1963, con el número 288.019

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN METODO PARA TENER UNA POLIOLEFINA CON UN COLORANTE
PLASTOSOLUBLE"

El presente invento se refiere a un método para
aplicar colorantes plastosolubles sobre una poliolefina,
y a la poliolefina teñida resultante.

5 Es bien conocida la considerable resistencia que
presentan las poliolefinas frente al teñido por los colo-
rantes. Así, por ejemplo, los materiales sintéticos obte-
nidos por la polimerización de hidrocarburos que no con-
tienen grupos polares, tales como, p. ej. etileno y propi-
lino, metilpenteno-1, etc., han presentado máximas difi-
10 cultades al teñido satisfactorio.



Hasta ahora, esta resistencia al teñido satisfactorio ha conducido al empleo de tres intentos diferentes de soluciones al problema:

- 5
- a) colorear en masa el material sintético mediante pigmentos antes del formado o el hilado; este método presenta evidentes inconvenientes a causa de que es necesario producir el material semi-acabado en el color final;
- 10
- b) una modificación parcial previa del material, que se efectúa añadiendo al polímero, durante el formado y el hilado del mismo, sustancias teñibles que permiten el coloreado de los artículos formados finales; este método presenta ciertos inconvenientes porque es costoso y, además, frecuentemente el producto final no se tiñe de un modo homogéneo;
- 15
- c) una modificación sustancial del material "in toto", bien sea durante la preparación del polímero o sobre la superficie del artículo final después de formado, introduciendo en la molécula del polímero átomos distintos de C y H, que sirven como grupos funcionales y son diferentes de los grupos parafínicos (incluyendo también la formación de copolímeros) para hacer
- 20
- que el material sea teñible; este método tiene el inconveniente de que la introducción de dichos grupos funcionales altera las características del producto.
- 25

30 El método del presente invento se diferencia considerablemente de las soluciones a), b) y c) intentadas

288019



anteriormente, porque este método se refiere exclusivamente a polímeros no modificados y a porciones de polímero no modificadas mezcladas junto con otros materiales antes o después de formado.

5 De las poliolefinas, el polipropileno ha manifestado particularmente una resistencia muy considerable al teñido cuando se realiza empleando colorantes conocidos y métodos de teñido corrientes. Hasta ahora, se han obtenido resultados de importancia práctica, aunque muy limitados, efectuando el teñido del material poliolefínico en un baño acuoso a su temperatura de ebullición empleando colorantes plastosolubles. Estos procedimientos se caracterizan como sigue:

15 Se realiza una dispersión de un colorante en agua por la adición de 1 gr. /l. de un agente dispersante no iónico; se añaden al baño tintóreo 0,1 gr./l. de carbonato sódico para ajustar el pH a un valor comprendido entre 8,5 y 9, aproximadamente.

20 El teñido se comienza a 50-60° C., y luego se aumenta gradualmente la temperatura hasta 100° C. a lo largo de un período de unos 20 minutos; después se continúa el teñido a unos 100°C. durante 1 hora, aproximadamente.

25 Posteriormente, se enjuaga el material teñido con agua fría y luego se enjabona durante 20-30 minutos a 60° C. con una solución de jabón (2 gr./l.); finalmente, el material así teñido se enjuaga y se seca.

30 El procedimiento de teñido arriba descrito implica una disolución y difusión de los colorantes en el material hasta que se obtiene una solución sólida de los colorantes en el polímero. Para esta aplicación, son adecua-

288019



dos los colorantes plastosolubles que tienen una gran solubilidad en el material poliolefínico a temperaturas de 100° C. o menores.

5. Tiñendo de acuerdo con este método, empleando colorantes plastosolubles que tengan las características arriba mencionadas, se obtienen poliolefinas teñidas en todos los tonos e intensidades.

10 Sin embargo, este método de teñido no está exento de inconvenientes que están relacionados en primer lugar con la elevada solubilidad de los colorantes. Así, dichos colorantes presentan una gran solubilidad frente a los disolventes orgánicos y esto conduce a una degradación completa de los tonos de color durante la limpieza en seco del material. Además, al teñir por este método, los colorantes contenidos en los materiales poliolefínicos tienden a emigrar hacia la superficie de la poliolefina. Algo del colorante cristalizará sobre la superficie y el colorante superficial coloreará y manchará cualquier objeto que entre en contacto con el material teñido.

20 El fenómeno de emigración es evidente a los pocos días del teñido. La velocidad de emigración aumenta al aumentar la temperatura. Esto limita el empleo de dichos colorantes a concentraciones muy bajas sobre el material, (correspondiendo con las intensidades de una aplicación no mayor de 1/12 de las escalas standard ECE) con el fin de 25 aminorar los inconvenientes arriba mencionados y permitir por lo menos una utilización limitada de los materiales teñidos.

30 De acuerdo con este invento, se proporciona un método por el cual se puede teñir un material poliolefínico,

288019



particularmente un material de polipropileno, empleando colorantes plastosolubles, para obtener tintes que tienen características mejores que las que hasta ahora se obtenían por métodos de teñido conocidos realizados a 100°C.

5 El método de teñido del presente invento comprende impregnar un material poliolefílico con una dispersión de un colorante plastosoluble, preferiblemente en presencia de aditivos, y someter después dicho material impregnado a un tratamiento térmico a unos 120-125°C., seguido de en
10 jabonado a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C., aproximadamente.

El teñido de acuerdo con el presente invento se realiza preferiblemente bajo las condiciones siguientes:

Se dispersa un colorante en agua con la ayuda de
15 0,5-5 gr./l. de un aditivo adecuado (por ejemplo), el producto de condensación del óxido de etileno con un alcohol alifático que contenga de 12 a 18 átomos de carbono, aproximadamente); la dispersión se diluye con agua hasta que se alcanza una concentración adecuada y se ajusta el pH a
20 8,0-8,5, aproximadamente, con carbonato sódico; luego se espesa la dispersión por medio de un espesante corriente; se introduce el material poliolefínico en la dispersión y se impregna a una temperatura comprendida entre 10-60°C., aproximadamente; después, la poliolefina así impregnada
25 se calienta en una estufa de aire caliente a 120-125°C., aproximadamente, durante 1-10 minutos, aproximadamente; esto va seguido de un tratamiento con jabón durante 20-30 minutos, a unos 60°C con una solución de jabón adecuada (por ejemplo, la sal sódica del ácido oleil-metil-aurínico o la sal sódica del ácido oleico), siendo la concen-
30

288019



tración de dicha solución de 2 gr/l., aproximadamente; posteriormente, el material teñido se enjuaga y se seca.

De acuerdo con otra realización de este invento, puede mejorarse aún más la intensidad y particularmente la resistencia frente al frotamiento de los colores de materiales poliolefínicos impregnando la poliolefina con una resina termoplástica. Esta impregnación con resina puede hacerse simultáneamente con el teñido o después del mismo.

10 Entre las resinas termoplásticas adecuadas figuran resinas acrílicas tales como acrilatos, p. ej. poli (metilacrilato), poli (etilacrilato), etc., metacrilatos, p. ej. poli (metilmetacrilato), poli (etilmecacrilato), etc., acrilonitrilos polímeros, p. ej. poli (acrilonitrilo), poli (metacrilonitrilo), 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; poliestireno; etc.

20 De acuerdo con una realización del presente invento en la que se efectúa impregnación con resina, se realiza esta impregnación del material poliolefínico con resina empleando una dispersión de colorante plastosoluble que contiene en suspensión o en emulsión por lo menos una resina termoplástica, convenientemente en presencia de agentes auxiliares y/o catalizadores y/o espesantes. El material impregnado de este modo se somete después a tratamiento térmico a una temperatura de unos 125°C. seguido de enjabonado a la temperatura de ebullición de la solución de jabón.

30

288019



En virtud de esta realización, los colorantes plastosolubles se disuelven en el polipropileno y quedan atraídos a la superficie después de lo cual se fija la resina.

5 Por la aplicación simultánea de resina y colorantes plastosolubles, como consecuencia de las fuerzas atractivas ejercidas por la resina, es posible, cosa sorprendente, la preparación de artículos de polipropileno moldeados con colorantes plastosolubles. Esto no podía conseguirse de otro modo, a causa de la elevada difusión de tales colorantes en el polímero, en ausencia de resina. Los artículos producidos por el método de esta realización presentan una buena igualación, una buena penetración y una buena delimitación de los contornos y definición de los detalles.

10

15

De acuerdo con otra realización del presente invento en el que se efectúa impregnación con resina, esta impregnación con resina del material poliolefínico, p. ej. polipropileno, se efectúa después del teñido del mismo.

20 La impregnación se realiza empleando una suspensión o una emulsión de resina termoplástica, convenientemente en presencia de aditivos (por ejemplo, el producto de condensación de óxido de etileno con un alcohol alifático que tenga de 12 a 18 átomos de carbono) y/o un catalizador (p. ej. sulfocianuro amónico o sulfato amónico) y/o un agente espesante.

25

El material impregnado de resina se somete luego a un tratamiento térmico a una temperatura no mayor de 125°C. seguido de un enjabonado a una temperatura comprendida entre 60- y 100°C., aproximadamente.

30

288719



En virtud de esta realización, la capa de resina que se adhiere al material polipropilénico pone en acción ciertas fuerzas físico-químicas que tienden a atraer los colorantes plastosolubles (dependiendo el grado de atracción de la estructura química) hacia la intercara resina-polipropileno. Esto da como resultado un aumento del poder tintóreo que llega en algunos casos hasta 200-300 %.

Además, bien sea en virtud de dichas fuerzas de atracción o bien por efectos mecánicos de adhesión al polipropileno, la resina bloquea la superficie del material e impide la cristalización y la emigración de los colorantes plastosolubles. Esto permite la limpieza en seco sin degradación. Por otra parte, se mejora la resistencia a la sublimación.

Los materiales teñidos de acuerdo con el método del presente invento presentan, como consecuencia de mejor penetración y distribución más regular del colorante, en comparación con materiales teñidos de acuerdo con el método corriente de teñido en dispersión a 100°C., siendo iguales las concentraciones de los colorantes, un brillo e intensidad mayores, mayor resistencia a los disolventes orgánicos, y una menor emigración.

Además, el método de este invento permite aplicar sobre poliolefinas, y particularmente sobre polipropileno, colorantes plastosolubles análogos a los empleados antes de ahora, pero que, debido a sus deficientes solubilidades en materiales polipropilénicos, no podían aplicarse teñiendo en dispersión a 100°C: Tales colorantes acusan una solubilidad satisfactoria en materiales poliolefinicos únicamente a 120°C., es decir, bajo las condiciones

288019



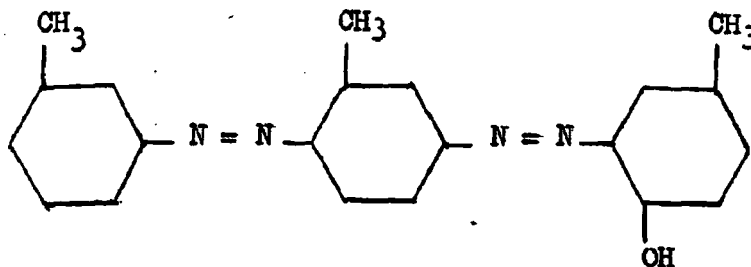
que son características del método de este invento. Al en
friar, dichos colorantes permanecen fijados al material.
Así, pues, en este aspecto, las mismas características de
estructura química de los colorantes que eran inconvenien
tes porque manifestaban solubilidad deficiente en el mate
5 rial poliolefínico, son ventajosas, es decir, una solubi
lidad deficiente en disolventes orgánicos y una tendencia
deficiente hacia la emigración a la superficie del mate
rial. Así, pues, se obtienen materiales teñidos que mues
10 tran una resistencia muy satisfactoria a los disolventes
de limpieza en seco y una resistencia muy buena a la emi
gración y la sublimación.

Como ejemplos típicos de colorantes de esta índole que son satisfactoriamente solubles en poliolefinas a
15 120°C. están los productos bis-azo obtenidos por la copu
lación de o-anisina → cresidina → fenol, o el produc
to bis-azo obtenido a partir de o-anisidina → 2.5-dime
toxianilina → fenol.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente
20 el invento.

Ejemplo 1

Una muestra de fibra de polipropileno se impregna
(en un aparato Foulard) en un baño acuoso a 50-60°C., que
25 contiene 25 gr/l. de un colorante que tiene la fórmula



30



dispersado con 5 gr/l. de un aditivo (producto de condensación de óxido de etileno con dodecanol) y, eventualmente, una cantidad tal de carbonato sódico que ajuste el pH de la dispersión a un valor de 8,0-8,5.

5

El material impregnado se somete a tratamiento térmico a 120-125°C. en un aparato adecuado (p. ej. un reactor de polimerización continua de aire caliente) durante 6 minutos y luego se enjuaga con agua fría, se enjabona durante 20-30 minutos a 60°C. con una solución que contiene 2 gr/l. de un jabón (sal sódica de ácido oleil-metil-taurínico), se enjuaga nuevamente y finalmente se seca. La fibra se tinte de amarillo intenso con buenas resistencias generales. Su uniformidad, intensidad y resistencia a los disolventes orgánicos y a la emigración son notablemente mayores que las propiedades correspondientes del mismo colorante, empleados a concentraciones iguales, pero en que el baño tintóreo es una dispersión acuosa y el teñido se realiza a 100°C.

10

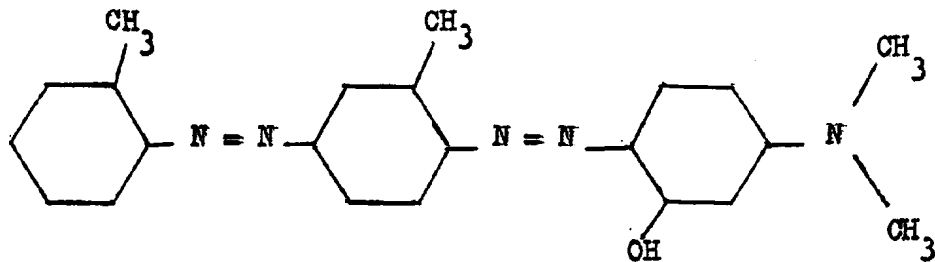
15

Ejemplo 2

20

Se sigue el procedimiento del ejemplo 1, pero empleando un colorante de la fórmula:

25



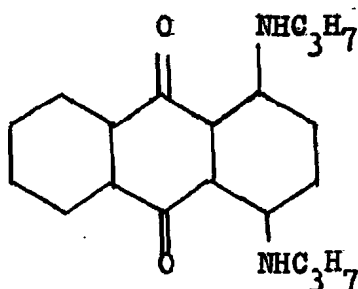
Se obtiene un tinte rojo intenso, con propiedades análogas a las descritas en el Ejemplo 1.

30



Ejemplo 3

El procedimiento es análogo al descrito en el Ejemplo 1, pero se emplea un colorante de la fórmula siguiente:



Se obtiene un tinte azul intenso, con propiedades análogas a las descritas en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

15 Se sigue el procedimiento empleado en los Ejemplos 1 a 3, pero se añaden al baño de impregnación cantidades adecuadas de aditivos para facilitar la penetración y la igualación del colorante (p. ej. 50 gr/l. de tartrato dietílico junto con agentes espesantes compatibles con el baño, p. ej. 10 gr/l. de caucho Nafka).

20

Las fibras resultan intensamente teñidas y tienen características análogas a las descritas en los ejemplos anteriores, pero presentan uniformidad, pureza y brillo de tono mayores.

25

Ejemplo 5

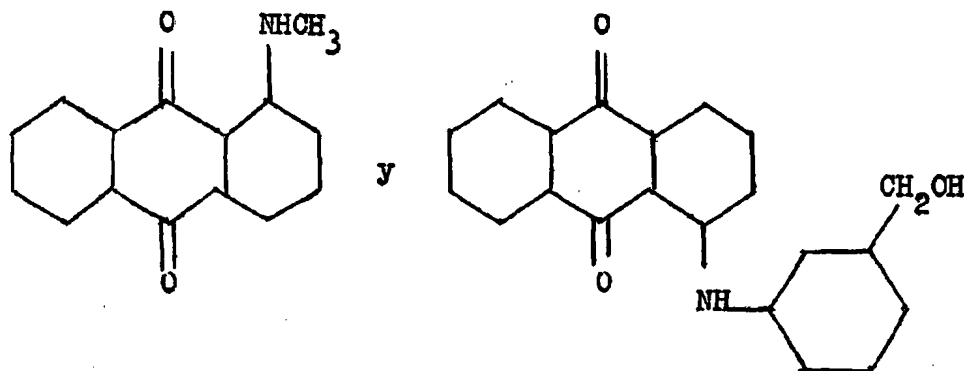
El procedimiento es el mismo descrito en los Ejemplos 1 a 4, pero empleando varios colorantes plastosolubles que no tiñen el polipropileno cuando se aplican por

30

288019



el método de teñido de dispersión a 100°C. Estos colorantes eran: el producto bis-azo obtenido por la copulación de o-anisidina → cresidina → fenol; el producto bis-azo obtenido por la copulación de o-anisidina → 2.5-dimetoxianilina → fenol; Escarlata Cibacet Co, C.I 11250; Azul sólido Celliton B, C. I. 61500; Azul microsetil EB, C. I. 64500; Azul Microsetil FFR, C. I. 61505; y los colorantes de las fórmulas siguientes:



Las fibras resultantes se tiñeron con intensidades de acuerdo con el colorante particular empleado. Todas presentan buenas resistencias generales y resistencia a los disolventes de limpieza en seco, a la sublimación y a la emigración. Estas características fueron mejores que las señaladas para los Ejemplos 1 a 4.

Ejemplo 6

Se sigue el procedimiento referente a la impregnación de fibra de polipropileno descrito en el Ejemplo 1, pero se añade a la dispersión una resina copolímera de 70% en peso de acrilonitrilo y 30% en peso de butadieno, que tiene una viscosidad Mooney (ASTM-D 927-55T) de unos 130. Esta resina se añade en la formulación siguiente:

100 gramos de resina por litro de agua

15 gr./l de espesante (Caucho Nafka)

288019



5 gr./l. de catalizador de polimerización para la resina (sulfato amónico)

Después de la impregnación, se realizan el tratamiento térmico y el tratamiento posterior con jabón según se ha descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que la solución de jabón se mantiene en su punto de ebullición. La fibra teñida resultante presenta características de solidez y resistencia al frotamiento por lo menos iguales a las del producto teñido del Ejemplo 1. Además, la resistencia a la emigración y la sublimación es mayor que las propiedades correspondientes del producto del Ejemplo 1. Además, la intensidad del colorante es muchísimo mayor (aproximadamente 200 %) que la correspondiente intensidad del colorante del Ejemplo 1).

Ejemplo 7

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 6, pero se emplea la siguiente formulación de resinas:

100 gramos por litro de resina copolímera de 60 % en peso de estireno y 40 % en peso de butadieno

450 gramos por kilogramo de Petrolatum líquido
15 gramos por kilogramo del producto de condensación del óxido de etileno con dodecanol (u otro alcohol alifático que tenga de 12 a 18 átomos de carbono)

10 gramos por kilogramo de catalizador de polimerización (sulfocianuro amónico).

Se obtienen resultados equivalentes a los descritos para el Ejemplo 6.

288019



Ejemplo 8

5 Se siguen los procedimientos descritos en los Ejemplos 6 y 7, pero en cada caso, se agregan a la formulación de resina 30 gramos por kilogramo de un segundo espesante, a saber, alginato sódico. Se obtienen resultados equivalentes a los descritos en los Ejemplos 6 y 7.

Ejemplo 9

10 Se realiza el procedimiento referente a la impregnación de fibra de polipropileno descrito en el Ejemplo 1. Después de la impregnación (y antes del tratamiento térmico), se impregna el polipropileno teñido con una dispersión acuosa de resina copolímera de 70 % en peso de acrilonitrilo y 30 % en peso de butadieno, con una viscosidad Mooney (ASTM) D 927 -55T) de 120 aproximadamente, conteniendo la dispersión de resina 100 gramos de resina por litro. Posteriormente, el material impregnado de este modo se somete a tratamiento térmico seguido de enjabonado según se ha descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que el enjabonado se realiza a la temperatura de ebullición de la solución jabonosa. El producto teñido resultante presenta propiedades equivalentes a las descritas en el Ejemplo 6.

Ejemplo 10

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 9, pero la formulación de resina está constituida por 100 gramos por litro de resina, 15 gramos por litro de espesante de caucho Nafka, y 5 gramos por litro de catalizador de polimerización de sulfato amónico. Se obtienen resultados equi-



valentes a los descritos en el Ejemplo 9.

Ejemplo 11

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 9, pero se emplea la siguiente formulación de resina:

100 gramos por litro de resina

450 gramos por kilogramo de Petrolatum líquido

150 gramos por litro de producto de condensación
óxido de etileno-dodecanol

10 10 gramos por litro de catalizador de polimerización de sulfocianuro amónico.

Se obtienen resultados equivalentes a los descritos en el Ejemplo 10.

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

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia, el 15 de Mayo de 1.962, bajo el número 9.723/62, 17 de Mayo de 1.962, número 9.825/62 y 17 de Mayo de 1.962, número 9.826/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30

238919



1.- Un método para teñir una poliolefina con un colorante plastosoluble que comprende impregnar dicha poliolefina con una dispersión de un colorante plastosoluble, convenientemente en presencia de aditivos, someter la poliolefina impregnada a un tratamiento térmico a temperatura comprendida entre 120-125°C., aproximadamente, y tratar luego dicha poliolefina con una solución de jabón.

2.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha solución de jabón se mantiene a una temperatura comprendida entre 20-60°C, aproximadamente.

3.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha dispersión contiene un agente dispersante que es el producto de condensación de óxido de etileno y un alcohol alifático que contiene de 12 a 18 átomos de carbono, aproximadamente.

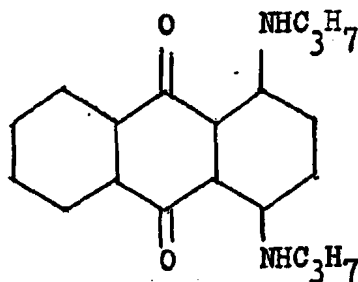
4.- El método de la reivindicación 3 en el que dicha dispersión contiene un agente de penetración, a saber, tartrato dietílico.

5.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha dispersión contiene un espesante.

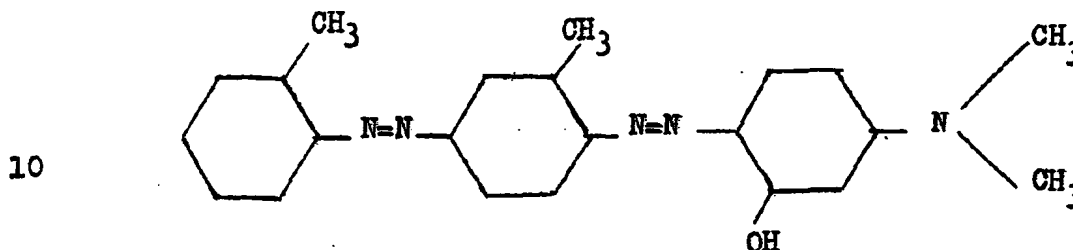
6.- El método de la reivindicación 5 en el que dicho espesante es caucho Nafka.

7.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho tratamiento con jabón se realiza a una temperatura de 60°C., aproximadamente.

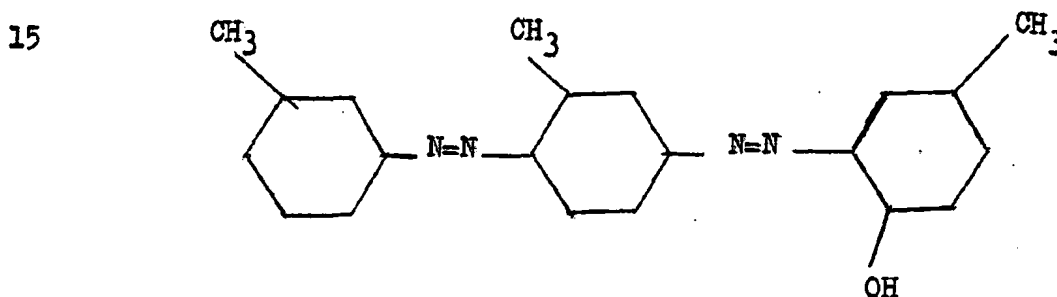
8.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante plastosoluble es el compuesto de la fórmula



9.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante plastosoluble es el compuesto de la fórmula



10.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es el compuesto de la fórmula



20

11.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es Escarlata Cibacet (C.I. 11250).

12.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es Azul sólido Celliton (C.I. 61500).

25

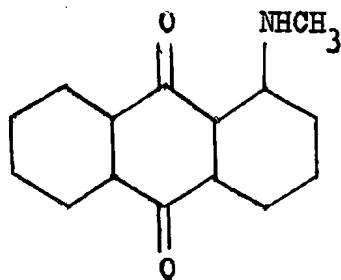
13.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es Azul Microsetyl EB (C.I. 64500).

14.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es Azul Microsetyl FFR (C.I. 61505).

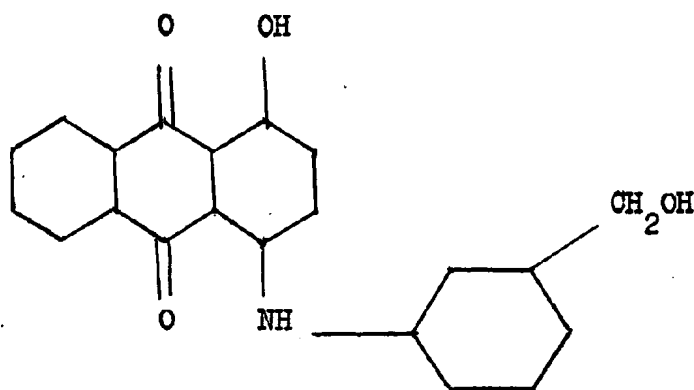
30

15.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es el compuesto de la fórmula

288619



16.- El método de la reivindicación 1 en el que el colorante es el compuesto de la fórmula



17.- El método de la reivindicación 1 en el que la poliolefina es polipropileno.

18.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha dispersión contiene una resina termoplástica en forma dispersada y en el que dicho tratamiento con una solución de jabón se realiza a la temperatura de ebullición de dicha solución de jabón.

20

19.- El método de la reivindicación 18, en el que dicha dispersión contiene un agente auxiliar, un catalizador y un espesante.

25

20.- El método de la reivindicación 18 en el que dicha resina termoplástica se selecciona del grupo constituido por resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas de estireno, resinas de estireno modificadas, resinas de butadieno y resinas de butadieno modificadas.

30



21.- El método de la reivindicación 18 en el que la resina termoplástica es un acrilonitrilo polímero.

22.- El método de la reivindicación 18 en el que la resina termoplástica es un copolímero resinoso de acrilonitrilo y butadieno.

23.- El método de la reivindicación 19 en el que el catalizador es sulfato amónico.

24.- El método de la reivindicación 19 en el que el catalizador es sulfocianuro amónico.

25.- El método de la reivindicación 19 en el que el espesante es caucho Nafka, convenientemente junto con alginato sódico.

26.- El método de la reivindicación 18 en el que la poliolefina es polipropileno.

27.- El método de la reivindicación 1 en el que después de dicha impregnación y antes de dicho tratamiento térmico, se trata dicha poliolefina con una dispersión de una resina termoplástica, y en el que dicho tratamiento con una solución de jabón se realiza a la temperatura de ebullición de dicha solución de jabón.

28.- El método de la reivindicación 27 en el que dicha resina termoplástica se selecciona del grupo constituido por resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas de estireno, resinas de estireno modificadas, resinas de butadieno, y resinas de butadieno modificadas.

29.- El método de la reivindicación 27 en el que la resina termoplástica es un acrilonitrilo polímero.

30.- El método de la reivindicación 27 en el que la resina termoplástica es un copolímero resinoso de acrilonitrilo y butadieno.

288019



31.- El método de la reivindicación 28 en el que el catalizador es sulfato amónico.

32.- El método de la reivindicación 28 en el que el catalizador es sulfocianuro amónico.

50 33.- El método de la reivindicación 28 en el que el espesante es caucho Nafka, convenientemente junto con alginato sódico.

34.- El método de la reivindicación 27 en el que la poliolefina es polipropileno.

10 35.- Un método para teñir una poliolefina con un colorante plastosoluble.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 SEP. 1963

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

288.19