



308399

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS TEXTILES", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Milan (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de fibras textiles, películas, cintas, artículos moldeados y similares, a base esencialmente de poliolefinas cristalinas, que son particularmente receptivos para los colorantes dispersos

5. de tipo normal y tipo fenólico y que tienen gran estabilidad a la luz.



308399

Más particularmente, este invento se refiere a la preparación de fibras textiles y artículos moldeados que son estables a la luz y tingibles, por extrusión de mezclas de poliolefinas cristalinas con derivados metálicos de ácidos

5. carboxílicos alifáticos polibásicos, como los dímeros, trímeros o polímeros de los ácidos alifáticos insaturados que contienen 18 átomos de carbono, o sus mezclas.

- Como poliolefina cristalina, se emplea preferentemente el polipropileno constituido esencialmente por macromoléculas isotácticas y obtenido por la polimerización estereoespecífica del propileno.
- 10.

- Otras poliolefinas que pueden usarse según este invento son las obtenidas por polimerización de olefinas de la fórmula  $RCH=CH_2$ , donde R es un radical alquilo o arilo o un átomo de hidrógeno, como el polietileno, el polibuteno-1, el poli-4-metil-penteno-1, el poliestireno y análogos.
- 15.

- En patentes anteriores a favor de la peticionaria y de otras sociedades, se han descrito métodos para modificar la receptividad a los colorantes de las fibras de polipropileno, mediante la adición al polímero, antes de la hilatura, de varias substancias capaces de modificar la tingibilidad de las fibras.
- 20.

- Se conocen también métodos para mejorar la receptividad de las fibras de poliolefina a los colorantes básicos y dispersos por adición de ácidos grasos de cadena larga o de
- 25.



sales metálicas de ácidos grasos saturados o insaturados. Más particularmente, en la patente inglesa N° 904.798, a favor de la British Nylon Spinners Ltd., se descubren composiciones, tingibles con colorantes básicos y con colorantes dispersos, a base de polímeros alfa-olefínicos cristalinos, más particularmente polipropileno, y que contienen de 2 a 10% (preferentemente de 3 a 7%) de dímeros o trímeros de ácido linoléico.

Además, en la patente francesa N° 1.315.298, de la Du Pont, se revelan composiciones tingibles con colorantes básicos y con colorantes dispersos, que están constituidas por poliolefinas y 0,5 a 20% en peso de sales metálicas de ácidos grasos saturados o insaturados (estearatos, lauratos, oleatos, linoleatos de aluminio, cromo, níquel, cobalto, cádmio, etc.) y posiblemente hasta 15% de alúmina o de sílice coloidal.

Objeto del invento que aquí se expone es en cambio un procedimiento para preparar fibras y artículos moldeados a base de polímeros alfa-olefínicos, que tienen particular receptividad a los colorantes dispersos de tipo normal y fenólico y a los colorantes reactivos, así como particular estabilidad frente a la luz. Objeto de este invento son también los productos obtenidos por este procedimiento, o sea los artículos moldeados, como fibras, películas, cintas, etc., dotados de colores sólidos.



En efecto, hemos descubierto sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que se obtienen artículos moldeados, más particularmente fibras textiles y películas, que tienen particular afinidad para los colorantes dispersos del tipo normal o fenólico y gran estabilidad a la luz, extruyendo mezclas de una polialfaolefina cristalina con 0,1 a 10% en peso de un compuesto elegido entre los obtenidos por reacción de dímeros, trímeros o polímeros ácidos de ácidos alifáticos insaturados provistos de 18 átomos de carbono, o de sus mezclas, con una sal de un metal de los grupos IB, IIIB, VIA, VIIA y VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev.

Para este uso se prefiere el ácido linoleico, pero también pueden emplearse otros ácidos, como el oleico, el iso-oleico, el eláidico, el alfa-linoleico, el rápico, el estearólico y el heptadecénico, con las ligaduras dobles en diversas posiciones.

Los productos obtenidos por dimerización, trimerización y polimerización de ácidos alifáticos insaturados provistos de 18 átomos de carbono, más particularmente de ácido linoléico, se expenden por la Emery Industries Inc., de Cincinnati, Ohio, EE.UU., con la marca registrada "Empol" o "Emery"; estos productos comerciales son en general mezclas de dímeros ácidos (ácido dibásico con 36 átomos de carbono), trímeros (ácido tribásico con 54 átomos de carbono) y pequeñas cantidades, si las hay, de ácido monobásico con 18 átomos de carbono.

Particularmente aptos para el uso según este invento son los derivados metálicos del producto "Empol 1014", que



308399

- parece estar constituido por 95% de ácido linoléico dimérico, 4% de ácido trimérico y 1% de ácido monobásico; igualmente aptos son los derivados metálicos del producto "Empol 1024" (76% de dímero, 24% de trímero, 1% de ácido monobásico) y
5. del producto "Emery 3162-D" (90% de ácido trímero y 10% de ácido dímero).

- La síntesis de los compuestos utilizados para la modificación tintórea de las polialfaolefinas según este invento se realiza haciendo reaccionar los dímeros, trímeros o poli-
10. meros ácidos de ácidos grasos alifáticos insaturados provistos de 18 átomos de carbono, y más particularmente de ácido linoléico, con las sales metálicas, preferentemente en presencia de disolventes orgánicos o inorgánicos, a temperaturas que varían entre la ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) y el punto de ebullición del disolvente.
  - 15.

Particularmente aptos son los derivados aluminicos, crómicos, cobálticos, níquelicos, cúpricos y manganésicos de dicho ácido.

- Como se ha dicho antes, las cantidades de derivados metálicos de los ácidos carboxílicos alifáticos polibásicos según
20. este invento pueden variar entre 0,1 y 10% en peso en relación a las polialfaolefinas cristalinas, en el caso de mezclas que se hayan de usar para preparar fibras por el procedimiento de la hilatura en fusión, y la cantidad de estos derivados metálicos es preferentemente de 0,5 a 2% en
  25. peso.



308399

La adición del compuesto metálico a la poliolefina de acuerdo con el invento se efectua generalmente por simple mezcla del compuesto metálico con la poliolefina, mientras se agita.

5. Sin embargo, la adición puede realizarse también por otros métodos, tales como mezclar las poliolefinas con una solución del compuesto metálico en un disolvente apropiado, seguido por evaporación de dicho disolvente, o añadir el compuesto metálico a la poliolefina al final de la polimerización.

También es posible aplicar el compuesto metálico al artículo manufacturado, por ejemplo mediante inmersión de éste en una solución o dispersión del compuesto metálico y evaporando luego el disolvente.

15. En el caso de los hilos, la aplicación puede efectuarse antes o después del estiraje, por tiempos que van desde unos segundos hasta algunas horas, y a temperaturas que varían desde la ambiente hasta 10°C por debajo del punto de reblandecimiento de la poliolefina.

20. Las mezclas se granulan y luego se extruyen en dispositivos de hilatura en fusión, preferentemente del tipo descrito en la patente italiana N° 614.043, a favor de la peticionaria, y preferentemente con hileras del tipo descrito en la patente italiana N° 600.248, a favor de la peticionaria, que tienen
25. agujeros con una relación longitud/diámetro superior a 1.

- 7 3 0 8 3 9 9



La granulación y la hilatura se efectúan actuando en ausencia de oxígeno, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

La hilatura de las mezclas se efectúa convenientemente en presencia de una pequeña cantidad de un "agente dispersante sólido".

Durante la mezcla, además de los compuestos metálicos de acuerdo con este invento pueden añadirse también al polímero opacificadores, pigmentos orgánicos o inorgánicos y compuestos que actúen como estabilizadores para el polímero contra la acción de la luz, el calor y el envejecimiento.

Después de la hilatura, las fibras se someten a un proceso de estiraje, con relaciones de estiramiento entre 1:2 y 1:10, a temperaturas entre 80 y 150°C y en dispositivo estirador caldeado con aire caliente, vapor o fluido semejante o provisto de placa calefactora.

Las fibras pueden luego someterse a un tratamiento de estabilización dimensional en condiciones de encogimiento libre o impedido, a 80-160°C, tal como se describe en las patentes italianas N° 566.914 y N° 588.318, a favor de la peticionaria.

Las fibras obtenidas por extrusión de las mezclas según este invento pueden ser monofilamentos o plurifilamentos y pueden usarse para preparar hilos continuos o de hebra o para preparar hilos engrosados o hebra.



3 0 8 3 9 9

Las composiciones de acuerdo con este invento pueden usarse, no solo para preparar hilos, sino también para preparar películas, cintas, artículos moldeados y similares.

Las fibras y los artículos moldeados que se obtienen de acuerdo con este invento poseen notable receptividad para los colorantes dispersos del tipo normal y del tipo fenólico, y presentan también mejor estabilidad, más particularmente respecto a la luz.

En comparación con métodos semejantes conocidos anteriormente, el procedimiento objeto de este invento ofrece notables ventajas económicas por el bajo coste de los agentes modificantes empleados y de los productos de partida necesarios para su síntesis.

La solidez de los colores obtenidos a la luz, al lavado, al lavado con tridloroetileno y al frote es muy satisfactoria.

El método de medición usado en los ejemplos es el que se describe a continuación:

1. Medición de la volatilidad de los derivados metálicos

Las mediciones se realizaron bajo aire y bajo nitrógeno.

Para las mediciones bajo aire, se determinaron las pérdidas de peso de muestras de 3 a 5 g en una copa de porcelana, dentro de un horno de mufla a 200°C y a 300°C, por un método análogo al descrito por R.G. Charles, I. Inorg. Nucl. Chem. 9, 145 (1959).

308399



Para las mediciones bajo nitrógeno, las pérdidas de peso se determinaron a 250°C y a 300°C en el dispositivo representado en la figura 1 y que consiste en un tubo de ensayo de vidrio Pyrex.3.

El tubo de ensayo se sumergió en un baño de sales fundidas después de la introducción de 0,5 a 1 g de la muestra en una copa de vidrio colocada en el fondo del tubo de ensayo.

Antes de su introducción en el baño de sales fundidas, se puso el tubo de ensayo bajo vacío y luego se le lavó con nitrógeno, repitiendo la operación varias veces. Durante toda la prueba se mantuvo un nivel de nitrógeno dentro del tubo de ensayo.

Antes del tratamiento a 250° y 300°C bajo aire o nitrógeno, las muestras se secaron a 120°C hasta peso constante.

## 2. Determinación de la compatibilidad a base de mediciones del coeficiente de cristalización

Con ayuda de una nueva técnica basada en mediciones del coeficiente de cristalización y descrita en un artículo de P. Parrini y G. Gorrieri, "Compatibilidad de las sustancias poliméricas y no poliméricas con los polímeros cristalinos", que está en prensa, se determinó el grado de compatibilidad de los aditivos metálicos con el polipropileno.

Este método permite determinar la compatibilidad de los aditivos metálicos con el polipropileno a base del hecho de que



308399

las sustancias compatibles aumentan el tiempo de cristalización, mientras que las sustancias no compatibles lo reducen.

- Se mezcla perfectamente el aditivo con el polipropileno, ya sea mediante agitación mecánica, ya sea disolviendo el
5. aditivo en un disolvente apropiado que sea inerte para el polipropileno. Se seca la mezcla y luego se la moldea en caliente en una prensa Carver, formando láminas de 1 mm de espesor, que luego se cortan en piezas y se introducen en dilatómetros que están llenos de mercurio, según la técnica
  10. descrita por P. Parrini y G. Corriero en Makromol. Chem. 62, 83 (1963).

- Las medidas dilatómicas permiten determinar el volumen específico de la muestra en examen como función del tiempo a temperaturas constantes; de las curvas del volumen específico como función del tiempo se retrotrae a los tiempos de
15. semicristalización, que son un índice del coeficiente de cristalización del polímero.

- La presencia de sustancias compatibles aumenta los tiempos de semicristalización, mientras que la presencia de
20. sustancias incompatibles, o bien los disminuye, o bien los deja inalterados respecto a los que se hallan para el polímero desprovisto de aditivo en las mismas condiciones.

- Efectuando las mediciones de compatibilidad con porcentajes crecientes de aditivo, es posible trazar una curva
25. de tiempo de semicristalización/concentración, la cual puede asimilarse a una verdadera curva de compatibilidad.

308399



5. En los ejemplos se indican las curvas de compatibilidad de los sistemas ensayados; se desprende de dichas curvas que si el tiempo de cristalización aumenta, al aumentar la concentración del aditivo, el aditivo puede considerarse compatible; si, por el contrario, el aumento de la concentración del aditivo no causa ningún aumento del tiempo de cristalización, debe considerarse que se ha alcanzado el límite superior de compatibilidad del aditivo con el polipropileno (más allá del cual el aditivo ya no es compatible).

10. En las figuras las ordenadas significan tiempos en minutos y las abcisas %, en ellas la curva 1 se refiere siempre al polipropileno desprovisto de aditivo, y las otras curvas se refieren a los derivados metálicos.

15. 3. Índice de fusión.

El índice de fusión se midió según ASTM 1238-57, a la temperatura de 250°C, con una carga de 2.160 g, en láminas de 1 mm de espesor y constituidas por polipropileno más aditivo en cantidad tal que la mezcla final contenga 0,1% de metal.

20. Las láminas se someten a la determinación inmediatamente después de moldeadas o al cabo de 15 minutos a 300°C en una prensa Carver.

El índice de fusión de la lámina inicial se compara con el índice de fusión de la lámina mantenida a 300°C durante 15 minutos. Sin aditivo metálico, las láminas constituidas



308399

solamente por polipropileno tienen, después de mantenidas a 300°C durante 15 minutos, un índice de fusión de 15-16 (para un polímero de la misma horma da).

5. 4. Métodos tintóreos y colorantes

a) Purificación

Se purgan las fibras con una solución de Diapon T (Montecatini) (2 g/l) y carbonato sódico (1 g/l) a 60°C, durante 10. 20 a 30 minutos; luego se las lava cuidadosamente con agua corriente.

b) Colorantes quelantes (clases olefinica y naprolénica)

Se preparan los colorantes amasándolos con el mismo 15. peso de una solución al 10% de Dispergal O (Montecatini); luego se añade agua caliente para completar el volumen.

Las tinciines se efectuan con una proporción de fibra/baño tintóreo de 1/30; se calienta el agua a 40°C y se añaden 6% de Dispergal O y 2% (en peso respecto a la 20. fibra) de una solución al 56% de ácido acético, para tener un pH de 3,5 a 4.

Se inmergen las fibras en el baño tintóreo y al cabo de 15 a 20 minutos se añade el colorante y se calienta el baño tintóreo hasta el punto de ebullición en el curso de 45 minu- 25. tos; luego se le mantiene durante 60 a 90 minutos al punto de

3 0 8 3 9 9



ebullición. Las fibras teñidas se lavan con una solución al 2% de Dispergal O durante 20 minutos, a 95°C, y luego se enjuagan con agua corriente.

Se emplearon los colorantes siguientes:

5. Clase olefínica (producida por Verona-Bayer)

- amarillo 13863
- anaranjado 13904
- anaranjado 13955
- anaranjado 2352

10. - burdeos 14096
- burdeos 13906
  - azul 14110
  - azul oscuro 13954

15. Clase naprolénica (producida por la Allied Chemical)

- amarillo brillante naprolénico GM
- anaranjado brillante naprolénico RM
- escarlata naprolénico RBM
- violado brillante naprolénico 3RM

20. - azul brillante naprolénico BM
- azul oscuro naprolénico 2BM
  - verde naprolénico BM.



c) Colorantes quelantes (clase Mayfon, producida por Otto B. May)

Los colorantes Mayfon se expenden en pasta, listos para el uso. Las tinturas se efectúan con una proporción fibra/baño tintóreo de 1:30; se calienta el agua a 40°C;

5. se acidifica con 2% de ácido acético (solución al 56%) y se introduce la fibra. Luego se añade el colorante y se aumenta la temperatura, en el curso de 45 minutos, hasta 50-60°C.

- Se mantiene el baño tintóreo a esta temperatura durante 30 minutos, se agrega 1,5 a 3% de ácido fórmico (en solución al 80%) y se prosigue la tinción durante 60 minutos.

Las fibras teñidas se lavan con una solución al 2% de Dispergal O durante 20 minutos, a 95°C, y se enjuagan con agua del grifo.

En las pruebas se emplearon los colorantes siguientes:

- 15.
- amarillo de oro Mayfon 386
  - amarillo de oro Mayfon 123
  - anaranjado Mayfon 8
  - rojo Mayfon 13

20.

d) colorantes dispersos

Las tinturas se efectúan con una proporción de fibra/baño tintóreo de 1:30; se calienta el agua a 40°C, se introduce la fibra y se añade la dispersión del colorante en agua. Se

25. calienta el baño tintóreo hasta el punto de ebullición y se le mantiene a esta temperatura durante 60 minutos.

308399



Las fibras teñidas se lavan con una solución que contiene 1 cc/litro de un agente tensioactivo (Aionico SCl, de la Montecatini) durante 20 minutos a 40°C y luego se enjuagaron con agua del grifo.

5. En las pruebas se utilizaron los colorantes siguientes:

Colorantes de polisetilo (ACNA)

- amarillo ER
- escarlata GR
- 10. - rosa B
- azul FB

Colorantes dispersos normales

- amarillo setacyl 3G (I.C. amarillo disperso 20) (Geigy)
- 15. - escarlata cibacet BR (I.C. rojo disperso 18) (Ciba)
- azul brillante setacyl BG (I.C. azul disperso 3) (Geigy)
- amarillo brillante duranol 6G (I.C. 58.900) (I.C.I.)
- anaranjado sólido dispersol G (I.C. 11.005) (I.C.I.)
- anaranjado directo artisil 2 R (I.C. 11.005) (Sandoz)
- 20.

e) Colorantes básicos

Los colorantes básicos catiónicos se aplicaron con una relación fibra/baño tintóreo de 1:30.

- Se acidificó el baño con 2% (en peso respecto a la
25. fibra) de solución al 56% de ácido acético; luego se añadió 1% de Dispergal O y se introdujeron las fibras.



Se añadió el colorante y se calentó el baño tintóreo hasta el punto de ebullición. Luego se prosiguió la tinción a esta temperatura durante 60 minutos.

Las fibras teñidas se lavaron con una solución que  
5. contenía 1 cc/litro de Aionico SCl, durante 20 minutos y a 40°C.

En las pruebas se utilizaron los colorantes siguientes:

- verde Neorlin JIOb (CIBA)
- 10. - cristales de verde malaquita (ACNA)
- azul Astrazon G (BAYER)
- rojo brillante Sevron 4G (DU PONT)
- rojo Astrazon 6B (BAYER)

15. 5) Evaluación de la fijeza del color.

La fijeza del color se determinó según las normas siguientes: (Manuale Unitex, 3ª ed., 1959, Milán):

- fijeza al lavado A Norma Unitex-9
- 20. - fijeza al lavado B " Unitex-10
- fijeza al lavado con tricloro-  
etileno " Unitex-14
- fijeza frente al sudor " Unitex-13
- fijeza frente al frote " Unitex-15



6) Determinación de la estabilidad a la degradación termo-oxidante de las fibras de polipropileno

La resistencia de las fibras a la degradación termo-oxidante se expresa como el coeficiente (indicado por

5. VR) entre el tiempo necesario para llegar al punto de fragilidad de la fibra en examen y el tiempo necesario para llegar al punto de fragilidad de una fibra patrón, cuando ambas fibras se depositan en una estufa de ventilación, mantenida a la temperatura deseada.

10. Se emplea una estufa termo-regulable, provista de circulación de aire.

Descripción de las modalidades de ensayo y evaluación de los resultados

15. a) Se preparan 19 fibras de 30 cm de altura y con una cuenta total de 200 deniers. Se fijan estas fibras, por un extremo, a un gancho y por el otro extremo a una pesa de 0,6 g, por medio de un hilo de algodón, a fin de evitar cualquier contacto directo entre la fibra en examen y el metal del
20. gancho o de la pesa.

b) 19 fibras de la muestra de ensayo y 19 fibras patrón se cuelgan en la estufa termo-regulada a 110°C.

25. Las fibras de las diversas muestras deben situarse en la estufa de manera estadísticamente desordenada, para anular el efecto de las diferencias entre las diversas partes de



la estufa. Por este motivo, se carga en el horno más de una fibra por muestra. La presencia contemporánea de la muestra de ensayo y de la muestra patrón es una garantía contra un comportamiento no perfectamente regular de la estufa con 5. el tiempo.

c) Se determina el tiempo necesario para la caída de la pesa fijada a un extremo de las fibras. Como la caída de la pesa es causada por la fragilidad de la fibra, el tiempo 10. que así se determina es el tiempo medio necesario para llegar al punto de fragilidad de la muestra en examen.

d) La relación del tiempo medio para alcanzar el punto de fragilidad de la muestra en examen respecto al de la fibra 15. patrón es el valor VR.

e) La muestra patrón consiste en un hilo continuo de polipropileno con una cuenta de 10/den filamento, que contiene una mezcla estabilizadora constituida por un tioéster y un 20. compuesto fenólico y que está opacificado con  $TiO_2$ .

Esta muestra patrón llega al punto de fragilidad a  $110^{\circ}C$  en el curso de unas 200 horas.

En las pruebas de hilatura que se exponen en los ejemplos que siguen, se empleó polipropileno de las características 25. siguientes:



- viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) 1,56  
(correspondiente a un índice de fusión =12)
- contenido de cenizas 0,015%
- residuo después de la extracción con heptano 96,2%.

5.

En los detalles de la realización práctica de este invento caben diversas modificaciones y variantes, sin que ello implique salirse del espíritu ni del ámbito del invento.

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

15. 100 g del producto comercial Empol 1014 (95% de dímero, 4% de trímero y 1% de ácido linoléico monobásico) en 600 cc de acetona se mezclan, mientras se agita vigorosamente, con 44 g de tetrahidrato de acetato de níquel en 600 cc de metanol.

Se forma inmediatamente un precipitado, que es separado por filtración, lavado con acetona y con metanol y luego secado.

20.

Se obtiene un polvo de color verde claro, que tiene la fórmula probable  $(C_{18}H_{29}O_2Ni)_n$ , que se reblandece a 220-250°C y que es prácticamente insoluble en los disolventes siguientes: agua, metanol, etanol, xileno, trisloroetileno, dimetilformamida, cloroformo, éter, benceno y heptano.

25.

308399



El análisis muestra un contenido de níquel de 9,8% (calculado para  $C_{18}H_{29}O_2Ni = 9,5$ ).

Las pruebas de volatilización dan los resultados siguientes:

5.

p e r d i d a   d e   p e s o			
bajo aire		bajo nitrógeno	
a 250°C	a 300°C	a 250°C	a 300°C

10.

al cabo de 1 hora	8,35	11	2,4	6
al cabo de 2 horas	10,9	17,2	3,2	7,6

15. De las pruebas de compatibilidad con el polipropileno se desprende que el derivado níquelico es compatible hasta el 2% (fig. 2). Una mezcla del derivado níquelico con polipropileno (contenido de níquel = 0,1%) muestra las siguientes variaciones del índice de fusión:

20. índice de fusión de la lámina inicial = 6,25  
índice de fusión de la lámina después de 15 minutos a 300°C = 9,25  
(15-16 en ausencia de derivado metálico).

25. El derivado níquelico tiene por lo tanto una acción retardadora de la degradación en las condiciones de proceso.

3083992



75 g de derivado níquelico se mezclan con 4,7600 kg de polipropileno, 30 g de tiodiglicolato de didodecoilo, 15 g de esterato cálcico, 7,5 g de un compuesto fenólico y 10 g de  $TiO_2$ , a la temperatura ambiente y en una mezcladora Hens-

5. chel.

La mezcla así obtenida se granula en una extrusora bajo atmósfera desprovista de oxígeno y a  $230^\circ C$ .

El granulado obtenido se hila en un dispositivo de hilatura en fusión, en las condiciones siguientes:

10.

condiciones de hilatura:

- temperatura del tornillo  $230^\circ C$
- temperatura del cabezal  $230^\circ C$
- temperatura de la hilera  $230^\circ C$

15.

- tipo de hilera 60/0,8 x 16 mm
- presión máxima (en  $kg/cm^2$ ) 75
- velocidad de arrollamiento (en m/min) 500

condiciones de estiraje:

20.

- temperatura  $130^\circ C$
- medio vapor
- relación de estiraje 1:4,5

308399

21



Después del estiraje, la fibra presenta las características siguientes:

- tenacidad (en g/den) 5,05
- 5. - alargamiento (%) 29

Las fibras obtenidas tienen buena receptividad a los colorantes de las clases olefinicas y naprolénicas; también son receptoras a los colorantes dispersos, y más particularmente a los colorantes de polisetilo.

La solidez de los colorantes obtenidos se expone en la tabla que sigue:

15. <u>Colorante</u>	<u>Solidez</u>									
	al lavado			al sudor			al tri-cloroetileno			al fro-
	B			dor			te			
amarillo brillante naprolénico GM	4	5	5	4/5	5	5	4	5	5	5
anaranjado brillante naprolénico RM	4/5	5	5	4/5	4/5	5	4/5	5	5	5
20. anaranjado olefinico 13955	4/5	5	5	4	5	5	4	5	5	5
anaranjado olefinico 2532	5	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5	5
azul brillante naprolénico BM	5	5	5	4/5	5	5	4	5	4/5	5
25. azul oscuro olefinico 13954	5	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5	4/5
azul oscuro naprolénico 2BM	4/5	5	5	5	5	5	4/5	5	5	5



308399

Expuesta a la luz solar, la fibra, después de 450 horas de exposición real, conserva el 75% de su tenacidad inicial. La fibra sin ningún modificador se vuelve frágil al cabo de 150 horas de exposición.

5.

EJEMPLO 2.

En un vaso de vidrio Pyrex de 3 litros se introducen 500 cc de acetona y se disuelven en ésta 100 g de Empol 1014 (producto comercial constituido por 95% de dímero, 4% de trímero y 1% de ácido linoléico monobásico).

10.

Se agita la solución y se le añaden 45 g de acetato de cobalto disueltos en 500 g de metanol. Se forma inmediatamente un precipitado, que se separa filtrando en un filtro Büchner, se lava con acetona y con metanol y se seca.

15.

El derivado cobáltico así obtenido, que tiene la fórmula probable  $(C_{18}H_{29}O_2 Co)_n$ , es un polvo de color avellana claro y se reblandece a 195-205°C.

El análisis muestra un contenido de cobalto de 12,3% (calculado para  $C_{18}H_{29}O_2 Co = 9,53\%$ ).

20.

El producto es insoluble en cloroformo, tricloroetileno, sulfóxido de dimetilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, xileno, agua metanol, etanol y acetona.

En un molino de bolas, se mezclan a temperatura ambiente 1,2 g del derivado cobáltico con 98,8 g de polipropileno.

25.

La mezcla así obtenida se hila en un dispositivo de hilatura para laboratorio (cilindro, pistón e hilera calenta-



dos), empleando una hilera de 4 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

5. Las fibras obtenidas tienen buena tingibilidad y excelente solidez con los colorantes de las clases olefinicas y naprolénica; son también receptivas a los colorantes dispersos, y más particularmente a los colorantes de polisetilo.

EJEMPLO 3.

10. 5,7 g del producto comercial Empol 1014 se diluyen con 20 cc de etanol y se neutralizan con 0,8 g de NaOH en 50 cc de H<sub>2</sub>O. Agitando, se añade esta solución a 6,48 g de sulfato de aluminio · 18 H<sub>2</sub>O, disueltos en 100 cc de agua.

15. Se obtiene un precipitado blanco, que se separa por filtración, se lava primeramente con agua y luego con acetona y finalmente se seca.

Se obtiene así una materia sólida blanca y pulverulenta, que contiene 4,1% de aluminio y que se reblandece a unos 200°C.

20. El análisis muestra un contenido de aluminio de 4,1% (calculado para (C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AlOH = 4,47%).

2 g de este derivado aluminico se mezclan con 96,75 g de polipropileno, 0,6 g de tiodiglicolato de didodecilo, 0,3 g de estearato cálcico, 0,15 g de un compuesto fenólico y 0,2 g de TiO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente y en un molino de bolas.

25. La mezcla obtenida se hila en un dispositivo de hilatura



para laboratorio (cilindro, pistón e hilera calentados), empleando una hilera de 4 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

5. Las fibras obtenidas tienen buena capacidad de tinción y excelente solidez con los colorantes de la clase Mayfon; también son receptivas a los colorantes dispersos, y más particularmente a los colorantes de polisetilo.

EJEMPLO 4.

10. 26,3 g del producto comercial Empol 1024 se diluyen con 30 cc de etanol y se neutralizan con 3,65 g de NaOH, disueltos en 50 cc de agua. Se añade esta solución, en el curso de 5 minutos y agitando, a una solución acuosa de acetato de manganeso (35,4 g de acetato de manganeso en  
15. 300 cc de agua).

Se agita el conjunto durante 1 hora, con lo que se forma un precipitado que es separado por filtración, lavado con agua y secado.

20. El derivado metálico es un polvo blanco rosado, que se reblandece entre 70 y 130°C. El análisis manifiesta un contenido de manganeso de 8,01% (calculado para  $C_{18}H_{29}O_2Mn = 8,95\%$ ).

El producto es insoluble en agua, metanol, etano, acetona, cloroformo y xileno.

25. 1,2 g del derivado manganésico se mezclan con 97,55 g de polipropileno, 0,6 g de tiodiglicolato de didodecoilo,

308399

21



0,3 g de estearato cálcico, 0,15 g de un compuesto fenólico y 0,2 g de  $TiO_2$ , a temperatura ambiente y en un molino de bolas.

5. La mezcla así obtenida se hila en un dispositivo de hilatura para laboratorio (cilindro, pistón e hilera caldeados), con una hilera que tiene 4 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

10. Las fibras obtenidas tienen buena capacidad de tinción y excelente solidez con los colorantes de las clases olefinica y naprolénica; también son receptivas a los colorantes dispersos, y más particularmente a los colorantes de polisetilo.

EJEMPLO 5.

15. En un vaso de vidrio Pyrex de 1 litro se introducen 200 cc de agua y 3,4 g de monohidrato de acetato cuproso. Luego se añade, agitando, una solución de 100 cc de agua, 10,3 g de Empol 1024 y 1,7 g de NaOH.

Se forma inmediatamente un precipitado, que es separado por filtración, lavado con agua y secado.

20. El derivado de cobre es un sólido azul, que se reblandece a unos 200°C.

Se prepara una mezcla a base de 1 g del derivado de cobre y 99 g de polipropileno.

25. La mezcla obtenida se hila en un dispositivo de hilatura para laboratorio (cilindro, pistón e hilera caldeados), emplean-

308399



do una hilera con 4 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

Las fibras obtenidas son receptivas a los colorantes de las clases olefínica y napolénica y también a los colorantes

5. dispersos, más particularmente a los colorantes de polisetilo.

EJEMPLO 6.

En un vaso de vidrio Pyrex de 1 litro se introducen 200 cc de agua y 4,2 g de monohidrato de acetato crómico.

10. Luego se añade, agitando, una solución constituida por 100 cc de agua, 10,3 g de Empol 1024 y 1,7 g de NaOH.

Al cabo de algún tiempo se forma un precipitado, que es separado por filtración, lavado con agua y secado.

15. El derivado crómico es un sólido de color verde azulado, que empieza a reblandecerse alrededor de los 160°C.

Se prepara una mezcla a base de 1 g del derivado crómico y 99 g de polipropileno.

20. La mezcla obtenida se hila en un dispositivo de hilatura para laboratorio (cilindro, pistón e hilera caldada), empleando una hilera de 4 agujeros que tienen 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.

Las fibras así obtenidas son receptivas a los colorantes de las clases olefínica y napolénica y a los colorantes dispersos, más particularmente a los colorantes de polisetilo.



EJEMPLOS 7 a 11.

Estos ejemplos se exponen con el fin de mostrar que no todos los compuestos metaloorgánicos pueden usarse de acuerdo con este invento.

5. Se refieren a composiciones constituidas por polipropileno y derivados metálicos conocidos en la literatura técnica y que pueden hallarse en el mercado.

Los derivados metálicos se usan en tal cantidad que se obtenga 0,1% de metal en la composición final.

10. En la tabla que sigue se indican los compuestos metálicos usados y las características de las composiciones de compuestos metálicos y polipropileno.

15. De los datos expuestos en esta tabla se desprende que los aditivos utilizados en los ejemplos 7 a 9 no son aptos de acuerdo con este invento, pues causan notable degradación del polipropileno y dan fibras de color grisáceo, que por consiguiente no son aceptables para usos textiles.

20. Los aditivos utilizados en los ejemplos 10 y 11 no son aptos porque las fibras de polipropileno obtenidas no son re-ceptivas a los colorantes de tipo quelante (clases olefínica y naprolénica).



308399

- 30 -

- 29 -

T A B L A

Ejemplo	Aditivo metálico	Compatibilidad con el polipropileno	Pérdida de peso al cabo de 1 hora bajo nitrógeno a 250°C	Férida de peso al cabo de 1 hora bajo nitrógeno a 300°C	Índice de fusión en láminas recién moldeadas	Índice de fusión en láminas mantenidas a 300°C durante 15 minutos	Color de las fibras	Tingibilidad con los colorantes queitan-tes (olefinicos y naprolénicos)
7	Tiobisocilfenol-fenolato de níquel (1)	2% (fig. 3)	13%	30%	4,90	no determinable (porque es demasiado alto)	negro grisáceo	si
8	Complejo de butilamina y tiobisocilfenolato de níquel (2)	2% (fig. 4)	6%	21%	4,40	84,4	verde ne-gruzco	"
9	Tiobisocilfenolato de níquel (1)	1% (fig. 5)	3%	7%	4,3	no determinable	negro grisáceo	"
10	N,N'-dibutiliditio-carbamato de níquel	0,5% (fig. 6)	1%	10%	3	16,7	negro verdoso	no
11	N,N'-dibutiliditio-carbamato de zinc	-	-	-	3,4	23	blanco	no

(1) Patente italiana Nº 609.246 de la Ferro Chemical Co.

(2) Patente japonesa nº 1216/63 de la Mitsubishi.

20.

15.

10.

5.



308399

REIVINDICACIONES

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 1924/64 del 28 de enero de 1964.

5.

1. Un procedimiento para preparar **fibras textiles** películas, cintas y artículos moldeados, que se caracteriza por extraírse mezclas que comprenden una polialfaolefina cristalina y 0,1 a 10% (preferentemente 0,5 a 2%), en peso, de un compuesto metálico obtenido por reacción de dímeros, trímeros o polímeros ácidos de ácidos alifáticos insaturados que contienen 18 átomos de carbono, más particularmente del ácido linoléico, o mezclas de ellos, con una sal de un metal de los grupos IB, IIIB, VIA, VIIA y VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev.

15.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliolefina cristalina es el polipropileno constituido fundamentalmente por macromoléculas isotácticas.

20.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es un derivado de níquel de

308399

308399



los ácidos citados.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1; en el que el compuesto metálico es el derivado cobáltico de los ácidos citados.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es el derivado crómico de los ácidos citados.

10.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es el derivado aluminico de los ácidos citados.

15.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es el derivado de manganeso de los ácidos citados.

20.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es el derivado de cobre de los ácidos citados.

9. Un procedimiento para preparar fibras textiles.

25.



308399

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 ENE 1965

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

308300

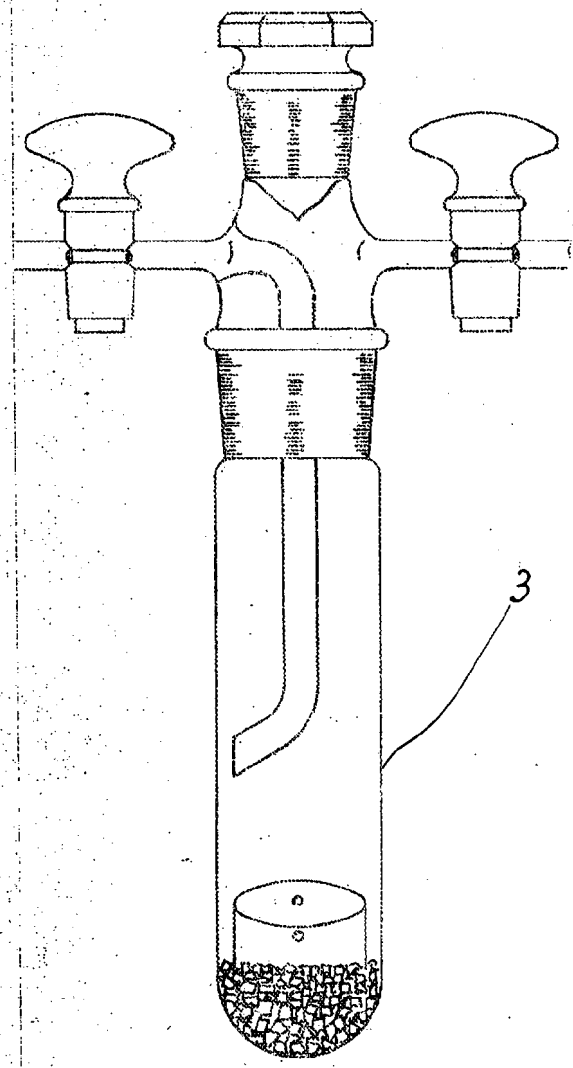


FIG. 1

Madrid, 21 INF 1900  
Jaime Urrutia  
*[Signature]*

0320

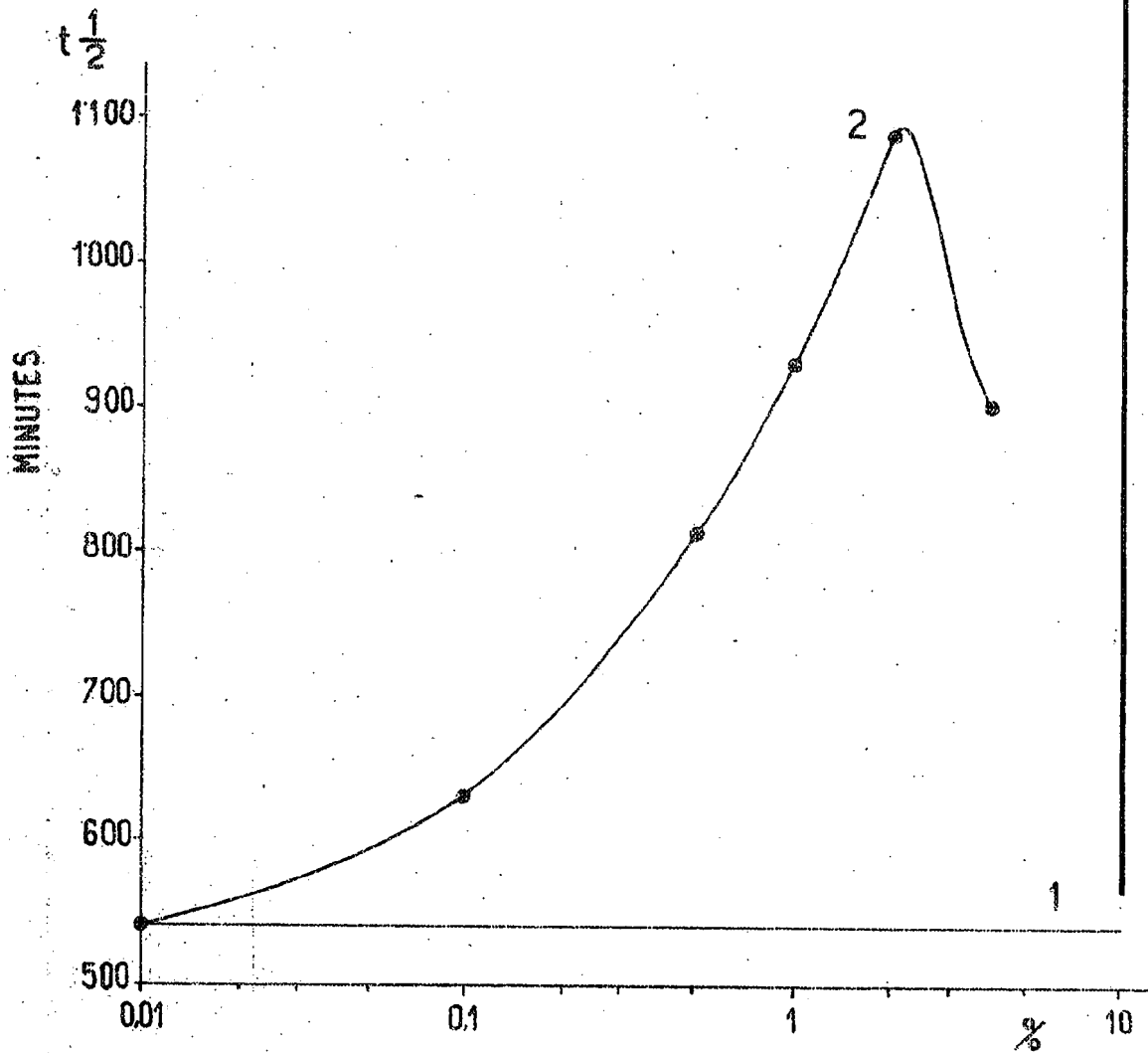
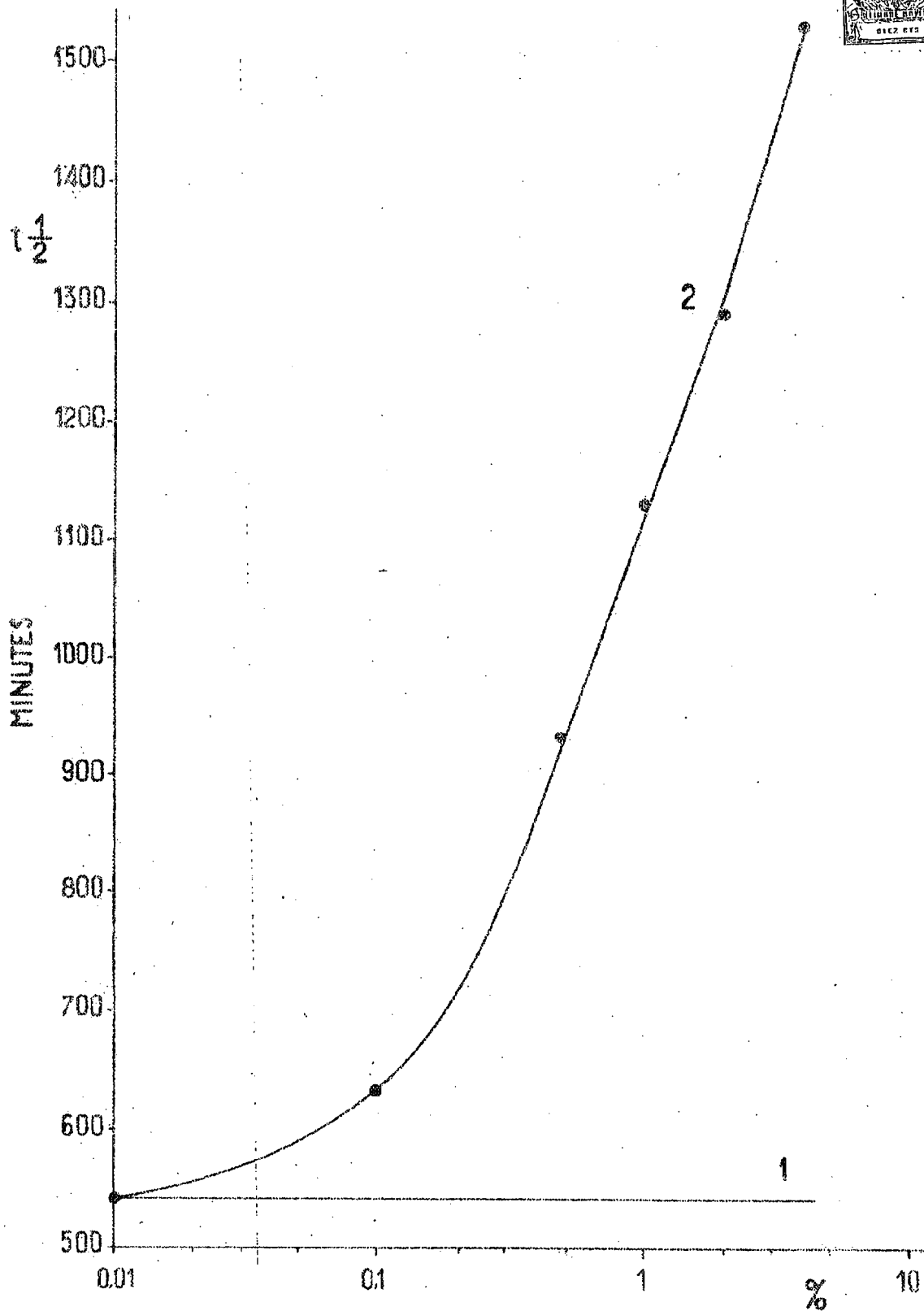


FIG. 2

Madrid, Jaime Izquierdo  
D.P.



0.320

FIG. 3

Madrid, 21 de Mayo de 1912  
Jaime Zern  
J. Zern

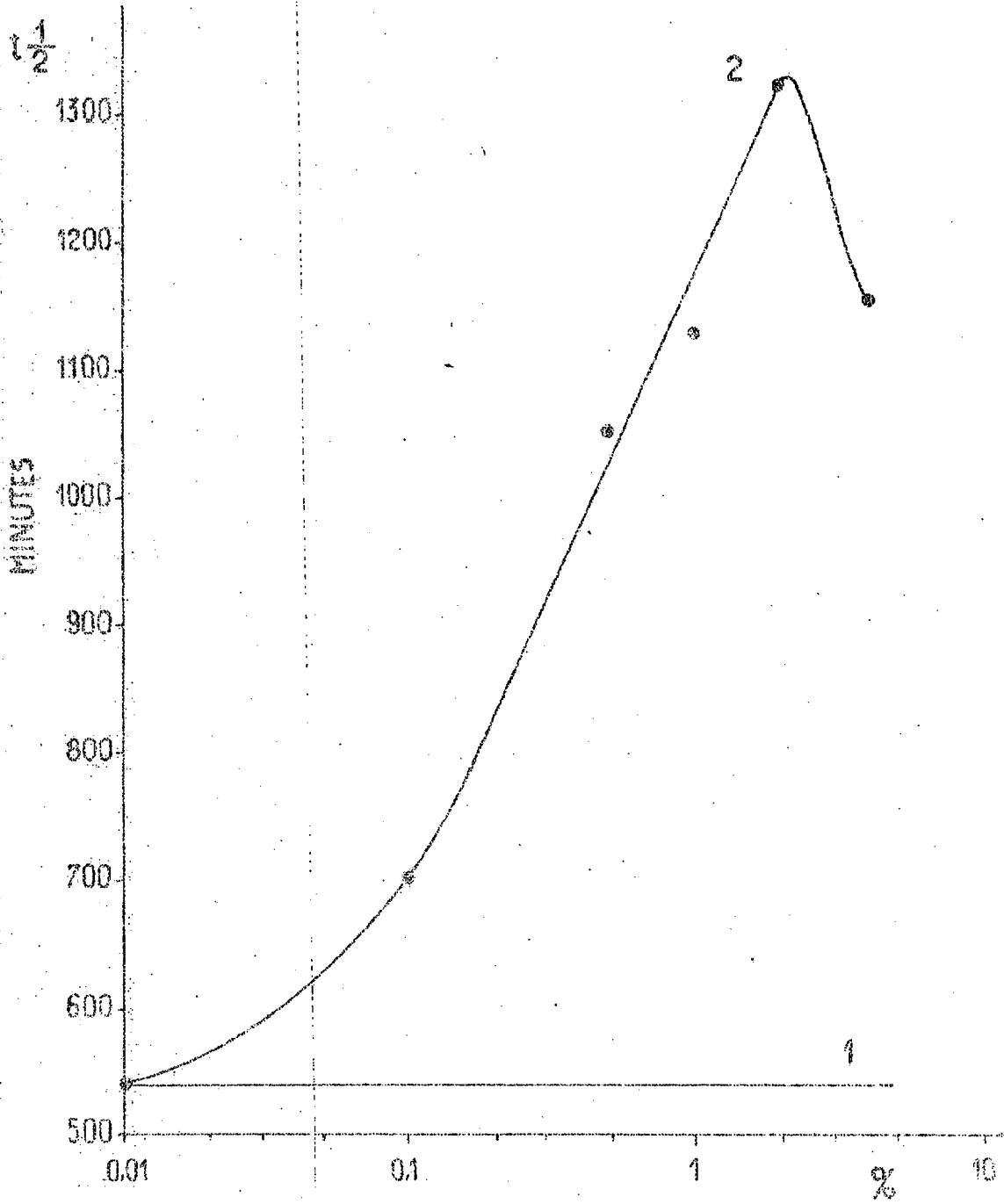


FIG. 4

21 ENE 1915  
Madrid, Jaime Isern  
*J. Isern*

0.320

5.520

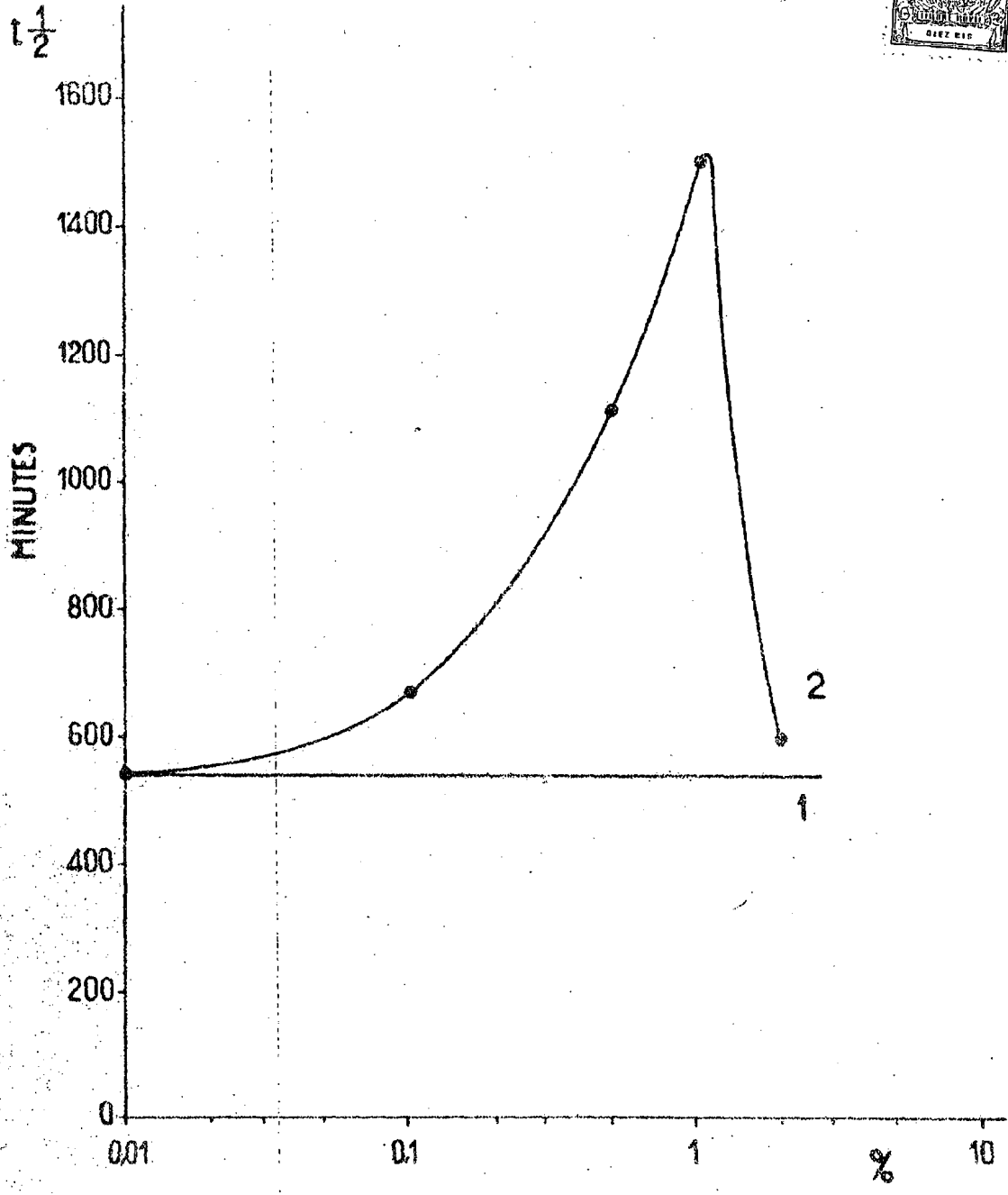


FIG. 5

Madrid, 1911  
J. Isern  
P.P.

308399

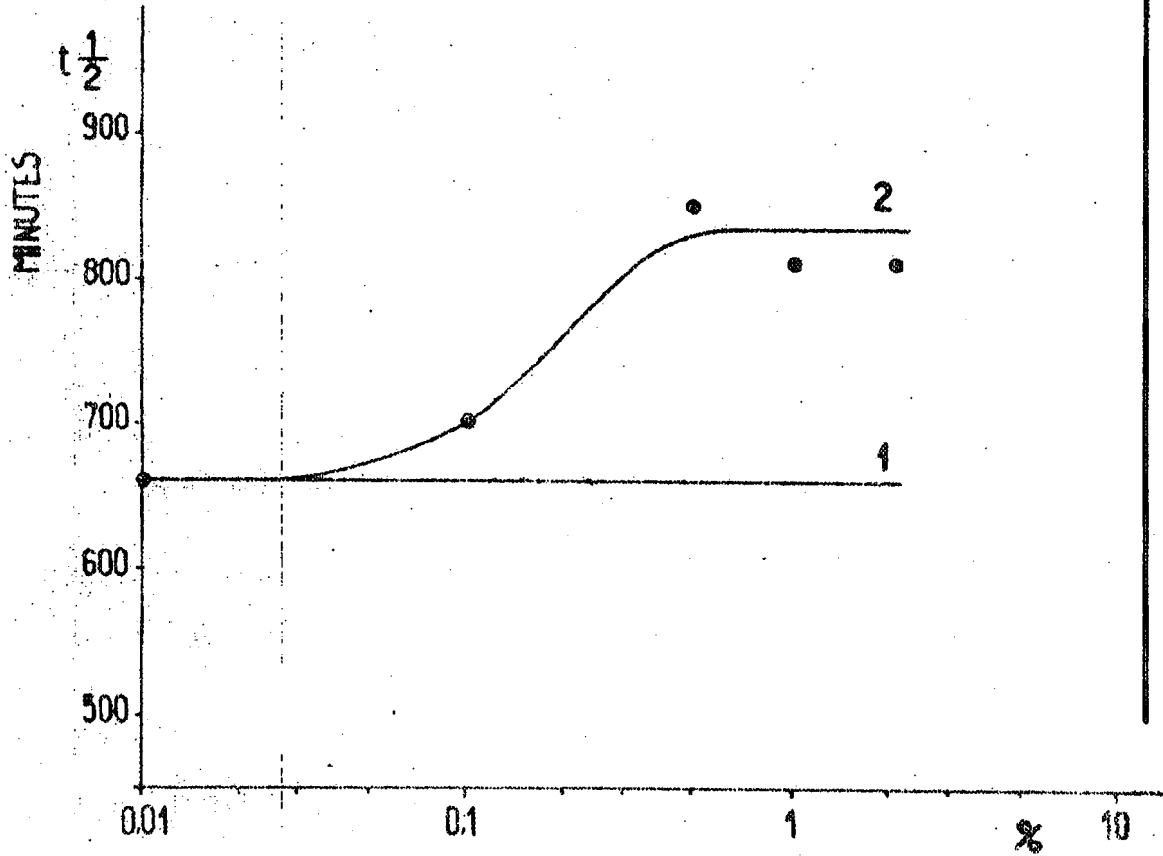


FIG. 6

21 ENE 1938

Madrid, Jaime Isern

P. P.

0.320