

40-73

380849



Case 0.1098

SECCION TECNICA  
 CLASIFICACION P.C.  
 CLASE D 01  
 SUBCLASE E

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS TEXTILES"  
 a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A.  
 residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparaci3n de fibras textiles y asimismo de pel3culas, cintas, objetos moldeados y similares, a base fundamentalmente de pol3meros olef3nicos, particularmente receptivos para los colorantes de las diversas clases, y en particular para los colorantes b3sicos y los colorantes cati3nicos b3sicos.

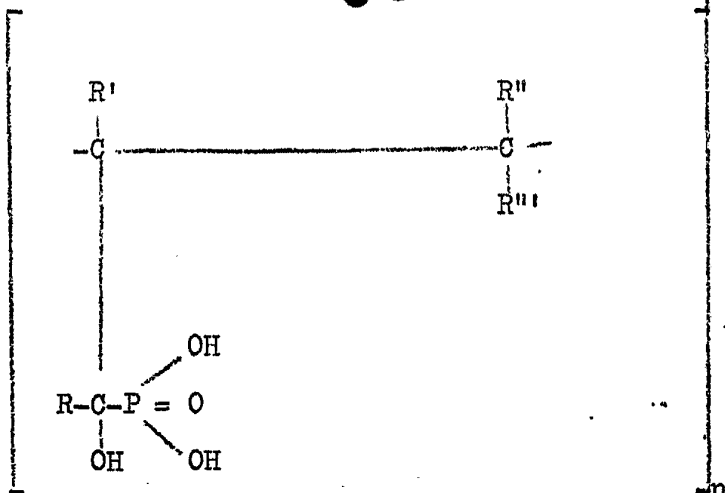
M3s particularmente, este invento se refiere a la preparaci3n de fibras textiles tingibles mediante extrusi3n de mezclas de pol3meros olef3nicos con pol3meros caracterizados por la presencia, en su cadena polim3rica, de unidades estructurales del tipo:

5.  
10.

380849



5.



10. donde R, R', R'' y R''', iguales o diferentes entre si, son átomos de hidrógeno o grupos alquílicos (de preferencia, grupos metílicos) o grupos fenílicos.

15. La modificación tintórea de las fibras polipropilé-  
 nicas por adición de compuestos receptivos para los coloran-  
 tes básicos ha sido objeto de diversas patentes. Asi, se han  
 reivindicado aditivos constituidos por compuestos que contie-  
 nen grupos funcionales carboxílicos (patente alemana  
 N° 1.106.450 y patente inglesa N° 904.798), por compuestos  
 que contienen grupos funcionales sulfónicos (patentes ingle-  
 20. sas N° 639.567 y N° 902.587) y por derivados de fósforo, como  
 haluros de polifosfonitrilo y polímeros fosfoclorurados (pa-  
 tente italiana N° 649.673).

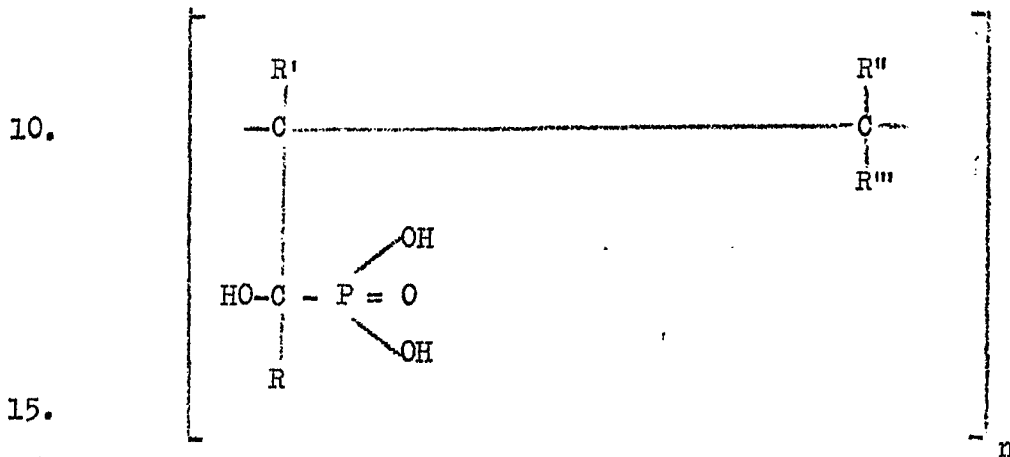
25. La adición del propileno con tales modificadores  
 ha sido sin embargo no solo de eficacia limitada, ya sea por  
 tendencia a la descomposición térmica de muchos aditivos  
 (en particular de los que contienen grupos carboxílicos) en  
 las condiciones previstas para la transformación del políme-  
 ro en fibras, ya sea por la receptividad para los colorantes

380849



básicos, que para muchos aditivos no es muy satisfactoria.

La peticionaria ha descubierto ahora sorprendentemente, y esto constituye el objeto del invento, que pueden obtenerse fibras tingibles con colorantes básicos y catiónicos básicos hilando mezclas de polímeros olefínicos cristalinos junto con polímeros caracterizados por la presencia, en su cadena polimérica, de unidades estructurales del tipo:



donde R, R', R'' y R''', iguales o diferentes entre sí, pueden ser átomos de hidrógeno, grupos de alquilo (de preferencia, grupos de metilo) o grupos de fenilo.

20. Los aditivos objetos de este invento muestran buena receptividad para los colorantes básicos y catiónicos básicos y son térmicamente estables en las condiciones de operación previstas para la hilatura.

25. Los aditivos usados como modificadores tintóreos según este invento se obtienen por reacción de polímeros y copolímeros que contienen grupos carbonílicos con PCl<sub>3</sub> e hidrólisis consecutiva en medio ácido, según el método descrito por C.S. Marvel y J.C. Wright, Jour, of Polym. Science, 2, Nº 5, pág. 495 (1952).

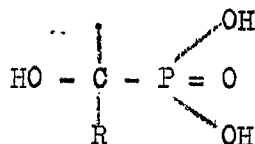
380849



- Aptos para usar en la reacción el  $\text{PCl}_3$  son los copolímeros de estireno/metilvinilcetona, de butadieno/metilvinilcetona, de metilacrilato/metilvinilcetona, de metilmetacrilato/metilvinilcetona, de acrilonitrilo/metilvinilcetona, de
5. estireno/metacroleína, de estireno/aldehído cinámico, de estireno/metilisopropenilcetona, de estireno/benzalacetona, de estireno/benzalacetofenona, etc., y los polímeros como la polimetilvinilcetona y similares. Todos éstos polímeros y copolímeros se obtienen por polimerización en disolventes,
10. según los métodos conocidos. Al final de la polimerización, los polímeros y copolímeros, disueltos en el disolvente, se hacen reaccionar directamente (o sea sin aislarlos de antemano) con el  $\text{PCl}_3$ , después de eliminar el posible monómero no convertido.
15. La reacción con el  $\text{PCl}_3$  se desarrolla a la temperatura del ambiente, pero preferentemente a temperatura comprendida entre  $20^\circ$  y  $30^\circ\text{C}$ , por tiempos de reacción de 1 a 50 horas.
20. Luego se pasa a la hidrólisis añadiendo a la solución un ácido (más particularmente, ácido acético glacial); la reacción de hidrólisis se efectúa a la temperatura del ambiente y por 1 a 50 horas. Luego se vierte todo en agua, se separa por filtración el polímero precipitado, se le lava con agua y por último se le seca.
25. La polimerización y la reacción de los polímeros con el  $\text{PCl}_3$  se llevan a cabo en disolventes orgánicos, preferentemente en disolventes hidrocarburos (como, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno) o en otros disolventes, como dioxano, cloroformo, etc.



Según este invento, los polímeros y copolímeros que contienen agrupaciones del tipo



5.

(R = H, alquilo o fenilo)

se añaden a poliolefinas constituidas fundamentalmente por macromoléculas isotácticas, obtenidas mediante polimerización de presión baja con catalizadores estereoespecíficos, en cantidad de 1 a 25%. En concepto de poliolefinas cristalinas se emplean de preferencia un polipropileno constituido fundamentalmente por macromoléculas isotácticas, obtenido mediante polimerización estereoespecífica del propileno, y los copolímeros del propileno con el etileno, de contenido predominante en propileno y que muestran estructura fundamentalmente cristalina.

10.

15.

Idóneas para los fines de este invento son también las poliolefinas cristalinas obtenidas de monómeros de la fórmula: R-CH=CH<sub>2</sub> (donde R es un grupo alquílico o arílico o un átomo de hidrógeno), como polietileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, poliestireno, etc.

20.

La adición al polímero olefínico de los polímeros y copolímeros según este invento se efectúa en general por simple mezcla de los dos materiales en forma de polvos. No obstante, también es posible efectuar la adición por otros métodos, como mezcla del polímero olefínico con una solución

25.



del aditivo en un disolvente apropiado, seguida de evaporación del propio disolvente, o por adición del polímero o copolímero que contiene la agrupación fosfónica durante la polimerización o al final de la polimerización de la olefina.

5. Para la preparación de los hilados, se granulan las mezclas primeramente y luego se extruyen por medio de dispositivos apropiados para la hilatura en fusión, actuando en ausencia de oxígeno, preferentemente en atmósfera de gases inertes (por ejemplo, nitrógeno).
10. Durante la mezcla, pueden añadirse a los polímeros pigmentos, colorantes orgánicos o inorgánicos, estabilizadores, lubricantes, dispersantes, etc.

- Los hilados, después de la hilatura, pueden someterse a una operación de estiramiento con relaciones de estiramiento comprendidas entre 1:2 y 1:20, a temperaturas comprendidas entre 80° y 150°C y en dispositivos de estiramiento caldeados con aire caliente o vapor o cualquier/<sup>otro</sup>fluido semejante o caldeados por medio de placas calefactoras apropiadamente montadas; o bien, en alternativa, pueden someterse los hilados a orientación intensa después de la extrusión, según cuanto se ha descrito en las patentes anteriores a nombre de la misma peticionaria.
- 15.
- 20.

- Además, los hilados pueden someterse a un tratamiento de estabilización térmica de las dimensiones con retracción libre o impedida, a temperatura de 80° a 160°C, según cuanto se ha descrito en las patentes anteriores a nombre de la misma peticionaria.
- 25.

La hilatura puede realizarse en las hileras convencionales; pero de preferencia se utilizan hileras con diámetro



superior a 0,5 mm y una relación de longitud/diámetro superior a 1,1, pero preferentemente comprendida entre 10 y 30. Los agujeros de la hilera pueden ser de sección transversal con perfil circular o no circular.

5. Las composiciones tingibles según este invento pueden formar también la parte interna de una fibra conjugada (bi-componente) o el revestimiento externo de una fibra de esta índole.

10. Los hilados que se obtienen por extrusión de las mezclas según este invento pueden ser monofilamentos o plurifilamentos y se utilizan para la preparación de hilos engrosados o flocos y para la preparación de estructuras no tejidas en general ("spun bonded" y "non-woven").

15. Además de la preparación de hilados, las composiciones según este invento pueden usarse también para la preparación de películas, cintas, objetos moldeados y similares.

20. El método, además de ser aplicable a los polímeros olefínicos, resulta aplicable a los polímeros fibrógenos de tipo diverso, como, por ejemplo, polímeros acrílicos, vinílicos, poliamídicos, de poliéster y similares.

25. Las fibras obtenidas por el método de este invento muestran considerable receptividad para los colorantes, en particular para los colorantes de las clases básicas, básico-catiónicas y plastosolubles, y las fibras teñidas resultan dotadas de buena solidez a la luz, buena resistencia al lavado y buena resistencia a la abrasión.

Las fibras obtenidas según este invento pueden teñirse con los colorantes básicos o básico-catiónicos siguiendo los métodos tintóreos convencionales; no obstante, es preferi-



ble hacer predecir a la tintura un tratamiento de pugna preliminar con soluciones acuosoalcalinas, a temperaturas comprendidas entre 20 y 100°C y por tiempos de 1 minuto, a 4 horas.

En la práctica pueden aplicarse a este invento

5. amplias modificaciones y cambios sin por ello salirse del espíritu ni del alcance del invento. Para aclarar más todavía el concepto de éste, siguen unos ejemplos ilustrativos y no limitativos.

EJEMPLO 1

10. Preparación del modificador

En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo para la alimentación de nitrógeno y embudo de carga y sumergido en un baño termostático, se introdujeron:

- |     |   |        |
|-----|---|--------|
| 15. | - tolueno                               | 500 cc |
|     | - estireno                              | 250 g  |
|     | - metilvinilcetona                      | 250 g  |
|     | - az <sup>o</sup> -bis-isobutironitrilo | 3 g    |

La polimerización se efectuó a 78°C por 10 horas.

20. La adición de los monómeros se llevó a cabo después que el disolvente hubo llegado a la temperatura de polimerización.

La polimerización se efectuó en atmósfera de nitrógeno. Luego se ajustó la mezcla a temperatura de 25°C y se añadieron 250 cc de  $\text{PCl}_3$ . A continuación se conectó el matraz a un frasco que contenía una solución de hidróxido sódico para la absorción del ácido clorhídrico desarrollado durante la reacción.

25.

Una vez terminada la adición del  $\text{PCl}_3$ , se prosiguió



la reacción por 12 horas, hasta la eliminación completa del ácido clorhídrico. A continuación se añadieron 1000 cc de ácido acético y se agitó la mezcla a 25°C por 12 horas más. Luego se la vertió en 5 litros de agua. Se precipitó así el

5. derivado fosfónico del copolímero, en forma de un polvo blanco. El contenido de fósforo ascendió a 2,7%.

Preparación de las fibras modificadas:

Se mezclaron 500 g del derivado fosfónico obtenido y 9,5 kg de polipropileno (índice de fusión = 18; cenizas = 0,001%; residuo después de extracción heptánica = 97%).

A continuación se extruyó la mezcla a 210°C y el granulado resultante se transformó en fibras, en las condiciones de operación siguientes:

- Hilatura: temperatura del tornillo 250°C
- 15. temperatura del cabezal extrusor 250°C
- hilera: de 60 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud.
- presión máxima 39 kg/cm<sup>2</sup>
- 20. velocidad de arrollamiento 500 m/minuto
- Estiramiento: temperatura 130°C
- medio vapor
- relación de estiramiento 1 : 4.

25. Las fibras así obtenidas mostraron buena afinidad para los colorantes básicos siguientes, después de tratamiento por 1 hora a 25°C con una solución de hidróxido sódico al 10%:

- amarillo deorline 5GL (C.I. basic yellow 13)
- anaranjado, astrazon R (C.I. basic orange 22)
- verde, deorline JJO (C.I. basic green 1)



380849

- violado, deorline 5B

EJEMPLO 2

Preparación del modificador

En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo para la alimentación de nitrógeno y embudo de carga y sumergido en un baño termostático, se introdujeron:

- tolueno 500 cc
- metacrilato de metilo 250 g
- 10. - metilvinilcetona 250 g
- azo-bis-isobutironitrilo 3 g

La polimerización se efectuó a 75°C por 10 horas. La adición de los monómeros se llevó a cabo cuando el disolvente hubo alcanzado la temperatura de polimerización. La polimerización en sí se realizó en atmósfera de nitrógeno.

Luego se ajustó la mezcla a 25°C, se añadieron 250 cc de  $\text{PCl}_3$  y se conectó el matraz a un frasco que contenía una solución de hidróxido sódico, utilizada para absorber el ácido clorhídrico formado durante la reacción.

Una vez terminada la adición del  $\text{PCl}_3$ , se prosiguió la reacción por 12 horas, hasta la eliminación total del ácido clorhídrico. Luego se añadieron 1000 cc de ácido acético y, después de agitar por 12 horas a 25°C, se vertió la mezcla en 5 litros de agua. De este modo, el derivado fosfónico del copolímero se precipitó en forma de un polvo blanco.

El contenido de fósforo ascendió a 2,8%.

Preparación de las fibras modificadas:

Se modificaron 500 g del derivado fosfónico obtenido y 9,5 kg de polipropileno (índice de fusión = 18; cenizas =



380849

0,001%; residuo después de extracción heptánica = 97%).

Luego se extruyó la mezcla a 210°C y el granulado obtenido se convirtió en fibras en las condiciones de operación siguientes:

- 5. - Hilatura: temperatura del tornillo helicoidal 250°C  
 temperatura del cabezal extrusor 250°C  
 temperatura de la hilera 250°C  
 hilera: de 60 agujeros de 0,8 mm  
 de diámetro y 16 mm de longitud cada uno
- 10. presión máxima 41 kg/cm<sup>2</sup>  
 velocidad de arrollamiento 500 m/minuto
- Estiramiento: temperatura 130°C  
 tipo de medio vapor
- 15. relación de estiramiento 1 : 4

Las fibras resultantes mostraron buena afinidad para los colorantes básicos siguientes, después de tratamiento con una solución de hidróxido sódico al 10%, por 1 hora y a 25°C:

- 20. - amarillo deorline 5 GL (C.I. basic yellow 13)
- anaranjado astrazon R (C.I. basic orange 22)
- verde deorline JJO (C.I. basic green 1)
- violado deorline 5B

EJEMPLO 3

25. Preparación del modificador

En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de termómetro, agitador, refrigerador de reflujo, tubo alimentador de nitrógeno y embudo de carga y sumergido en un baño termostático, se introdujeron:

= 12 =

380849



- tolueno	500 cc
- acrilato de butilo	250 g
- metilvinilcetona	250 g
- azo-bis-isobutironitrilo	3 g

5. La polimerización se efectuó por 1 hora a 80°C y la adición de los monómeros se llevó a cabo cuando el disolvente hubo alcanzado la temperatura de polimerización. La polimerización se realizó en atmósfera de nitrógeno.

10. Luego se ajustó la mezcla a 25°C, se le añadieron 250 cc de  $\text{PCl}_3$  y se conectó el matraz a un frasco que contenía una solución de hidróxido sódico, destinada a absorber el ácido clorhídrico que se desarrolla durante la reacción.

15. Una vez terminada la adición del  $\text{PCl}_3$ , se prosiguió la reacción por 12 horas, o sea hasta que se hubo eliminado todo el ácido clorhídrico.

20. Luego se añadieron a la mezcla reaccional 1000 cc de ácido acético y se mantuvo el conjunto en agitación por otras 12 horas, a 25°C. Al final de este período de tiempo, se virió la mezcla en 5 litros de agua. El derivado fosfónico del copolímero se precipitó así en forma de un polvo blanco.

El contenido de fósforo ascendió a 1,9%.

Preparación de las fibras modificadas:

25. Se mezclaron 500 g del derivado fosfónico obtenido y 9,5 kg de polipropileno (índice de fusión = 18; cenizas = 0,001%; residuo después de extracción heptánica = 97%)

Luego se extruyó la mezcla a 210°C y el granulado obtenido se transformó en fibras en las condiciones operativas siguientes:



# 380849

- 5. - Hilatura: temperatura del tornillo 250°C
- temperatura del cabezal extrusor 250°C
- temperatura de la hilera 250°C
- hilera: de 60 agujeros de 0,8 mm
- de diámetro y 16 mm de
- longitud cada uno
- presión máxima 34 kg/cm<sup>2</sup>
- velocidad de arrollamiento 500 m/minuto
- 10. - Estiramiento: temperatura 130°C
- medio vapor
- relación de estiramiento 1 : 4

Las fibras así obtenidas mostraron buena afinidad para los colorantes básicos siguientes, después de tratarlas con una solución de hidróxido sódico al 10% por 1 hora y a 25°C.

- 15. - amarillo deorline 5 GL (C.I. basic yellow 13)
- anaranjado astrazon R (C.I. basic orange 22)
- verde deorline JJO (C.I. basic green = 1)
- violado deorline 5B

20. EJEMPLO 4

Preparación del modificador:

25. En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo alimentador de nitrógeno y embudo de carga y sumergido en una bañó termostático, se introdujeron:

- tolueno 500 cc
- estireno 250 g
- metilisopropenilcetona 250 g
- azo-bis-isobutironitrilo 3 g



380849

La polimerización se efectuó a 75°C por 12 horas y la adición de los monómeros se llevó a cabo cuando el disolvente hubo alcanzado la temperatura de polimerización. Esta polimerización se realizó en atmósfera de nitrógeno.

5. Se ajustó luego la mezcla a 25°C, se le añadieron 250 cc de  $\text{PCl}_3$  y se conectó el matraz a un frasco que contenía una solución de hidróxido sódico, destinada a absorber el ácido clorhídrico que se desarrolla durante la reacción.

10. Una vez terminada la adición del  $\text{PCl}_3$  a la mezcla, se prosiguió la reacción por 12 horas, hasta que se hubo eliminado todo el ácido clorhídrico. Luego se agregaron 1000 cc de ácido acético y se mantuvo la mezcla en agitación por 12 horas más, a 25°C; a continuación se vertió la mezcla en 5 litros de agua. Se precipitó así el derivado fosfónico del copolímero, en forma de un polvo blanco. El contenido de fósforo ascendió a 1,5%.

15. Preparación de las fibras modificadas:

Se mezclaron 500 g del derivado fosfónico obtenido y 9,5 kg de polipropileno (índice de fusión = 18; cenizas = 0,001% ; residuo después de extracción heptánica = 97%):

20. Luego se extruyó la mezcla a 210°C y el granulado así obtenido se convirtió en fibras, actuando en las condiciones siguientes:

25. - Hilatura: temperatura del tornillo 250°C  
temperatura del cabezal extrusor 250°C  
temperatura de la hilera 250°C
- Hilera: de 60 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud cada uno  
presión máxima 45 kg/cm<sup>2</sup>



= 16 =

380849



medio vapor

relación de estiramiento 1 : 4

Las fibras así obtenidas mostraron buena afinidad para los colorantes básicos siguientes, después de tratamiento con una solución de hidróxido sódico al 10% por 1 hora y a 25°C.

5.

- amarillo deorline 5 GL (C.I. basic yellow 13)
- anaranjado astrazón R (C.I. basic orange 22)
- verde deorline JJO (C.I. basic green 1)

10.

- violado deorline 5B

= .. =

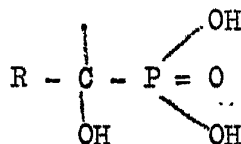
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 18311 A/69 del 18.6.69.

15.

1. Procedimiento para la preparación de fibras textiles, caracterizado por mezclarse una polioleína cristalina con 1 a 25% de polímero o copolímeros que contienen en su cadena polimérica unidades estructurales del tipo:

20.



donde R puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico (de preferencia, metílico) o un grupo fenílico,

25.

380849

hilarse luego esta mezcla por el método de la hilatura en fusión y a continuación estirarse y estabilizarse térmicamente el filamento obtenido.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1,
5. caracterizado en que los polímeros y los copolímeros se obtienen por la reacción de  $\text{PCl}_3$  con polímeros de aldehidos insaturados o cetonas insaturadas, elegido en el grupo constituido por la metacroleína, el aldehido cinámico, la metilvinilcetona, la metilisopropenilcetona, la benzalacetona, la benzalacetofenona y similares, o con los copolímeros de tales aldehidos o cetonas con monómeros copolimerizables con ellos, de preferencia estireno, butadieno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo o acrilonitrilo.
- 10.
15. 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que las poliolefinas cristalinas están representadas por un polipropileno constituido fundamentalmente por macromoléculas isotácticas o por copolímeros cristalinos de etileno/propileno que contienen prevalentemente propileno.
- 20.

4. Procedimiento para la preparación de fibras textiles.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Junio de 1970

P. a.

JAIME IBERN

P. p.

Firmado: JOSE F. NIETO