



386257

386257

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ETHYLENE PLASTIQUE

RESIDENCIA: 62/64 Av. Général de Gaulle, Tour

Aurore 92, COURBEVOIE, Francia,

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE

PRODUCTOS POLIMEROS TINGIBLES".

Prioridad: Patente francesa... n.º69/42592 del... 9.12.69

MGS. -

BAD ORIGINAL

386257



DIC. 1970

1

Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de composiciones de poliolefinas tingibles, es decir susceptibles de ser teñidas, de fijar y de retener los colorantes.

5

10

15

20

25

30

Las poliolefinas como los polietilenos, el polipropileno, etc, presentan en el plano químico una gran inercia. Esta propiedad, interesante para numerosas aplicaciones de estas materias poliméricas, tiene sin embargo como consecuencia que estas poliolefinas son muy difíciles de teñir mediante los colorantes conocidos, debido a que no existe ninguna afinidad química entre dichos colorantes y los citados polímeros. De ello se deduce que cuando se somete la poliolefina o una mezcla a un tratamiento de tinción, se observa una penetración nula o irregular de los colorantes y un "aferramiento" insuficiente de estos colorantes sobre estos polímeros.

Por otra parte, se sabe que se puede facilitar la tinción de estas poliolefinas mediante los colorantes habituales mezclando con estas poliolefinas un compuesto reactivo, polímero o no polímero, que presente afinidad por los colorantes,

Se ha propuesto añadir a la poliolefina que se desea teñir anhídrido maleico, pero este reactivo es muy poco compatible con las poliolefinas en las condiciones de transformación de estas materias; por ejemplo durante el hilado de las fibras por extrusión, se produce separación y sublimación del anhídrido.

Por otra parte, se ha propuesto la creación de centros reactivos en una poliolefina por injerto de anhídrido maleico pero esta operación de injerto es difícil y onerosa

386257



DIC. 1970

1 y en este caso se produce una fijación irregular de los gru-
pos anhídrido. La poliolefina a teñir así modificada no
permite obtener fibras tan regulares y tan finas como la
poliolefina no modificada, sin duda debido a su imperfecta
5 homogeneidad. Las fibras obtenidas tienen propiedades mecá-
nicas disminuídas y muy desiguales y no fijan el colorante
de forma regular.

Igualmente se ha propuesto la incorporación a la po-
liolefina a teñir de un copolímero de etileno y un éster
10 insaturado, maleato de etilo, acrilato de etilo, y modifi-
car el copolímero reactivo por transesterificación mediante
un aminoalcohol N,N-sustituído. Este procedimiento ha cons-
tituído un progreso tangible pero su empleo es oneroso y po-
co cómodo porque la reacción de trans-esterificación se
15 produce difícilmente, exige mucho tiempo y una temperatura
elevada. Además, la reactividad del producto modificado
frente a los colorantes continúa siendo baja.

Por lo tanto, el compuesto, preferiblemente polimé-
rico, que será utilizado en mezcla con la poliolefina debe-
20 rá poseer simultáneamente propiedades muy variadas tales
como una excelente compatibilidad con la poliolefina, una
gran estabilidad térmica durante el masticado para permitir
la realización de una mezcla bien homogénea y una afinidad
25 lo mayor posible por los diversos tipos de colorantes cono-
cidos. Además, el compuesto polimérico adicionado a la po-
liolefina no deberá deteriorar las propiedades mecánicas
de artículos diversos como películas, cintas o fibras que
se pueden realizar con dicha poliolefina.

30 La invención tiene por objeto un procedimiento para



DIC. 1970

386257

1 la obtención de mezclas tingibles caracterizado por mez-
clar por lo menos una poliolefina (A) con 2 a 15 %, con
respecto a esta poliolefina, de un copolímero (B) de eti-
lino y anhídrido maleico, de grado comprendido entre 1 y
5 1000 y preferiblemente entre 1 y 100, conteniendo las mez-
clas obtenidas de 0,1 a 1,5 % en peso, preferiblemente de
0,5 a 1 %, de grupos anhídrido procedente del copolímero
(B).

10 Las poliolefinas (A) interesadas por este tratamien-
to son:

15 - preferiblemente las poliolefinas cristalinas y
semicristalinas como los polietilenos de alta y baja pre-
sión, el polipropileno, los polibutenos, polimetil-4-pente-
no homopoliméricos y los copolímeros modificados por otra
olefina en menor proporción, por ejemplo inferior al 15 %
en peso,

20 - una mezcla homogénea de una de las poliolefinas
citadas con por lo menos una segunda de estas poliolefinas,
como por ejemplo una mezcla de polipropileno y polietileno
o por lo menos una poliolefina o copolímero de olefina amor-
fo como caucho de etileno-propileno o poli-isobutileno.

25 Los copolímeros (B) son copolímeros estadísticos ob-
tenidos en un reactor de autoclave agitado, vía radicales,
según el procedimiento denominado "de alta presión", a par-
tir de etileno y anhídrido maleico conteniendo menos del
15 % en peso de grupos procedentes del anhídrido maleico.

30 Los grados son medidos siguiendo la norma ASTM
1238-65T a una temperatura de 190°C con una carga de 2,160
kg, excepto, sin embargo, en el caso de los polipropilenos

386257



7 DIC. 1978

1 y poli-4-metilpentenos para los cuales se opera a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 5 kg.

5 Los copolímeros de etileno-anhídrido maleico utilizados en la invención son copolímeros de estructura aparentemente estadística.

10 En efecto, si se dividen en fracciones de pesos moleculares crecientes (por ejemplo con el sistema disolvente-precipitante decalina-acetilacetona) de viscosidad intrínseca comprendida entre 0,2 y 1,4, se comprueba que las fracciones que representan del 80 al 98 % de la masa del polímero tienen unos contenidos en anhídrido maleico que varían poco, entre 0,7 y 1,4 veces el contenido global en A.M. del copolímero.

15 Poseen una cristalinidad y propiedades mecánicas similares a las de los polietilenos homopoliméricos. Su punto de fusión cristalino está comprendido entre 80° y 110°C. Como los polietilenos, son insolubles en los disolventes orgánicos, benceno, acetona, alcoholes, ésteres, fenoles, etc. No contienen geles y presentan una excelente resistencia a la oxidación.

20 Por el contrario, los copolímeros obtenidos por injerto presentan, debido al mecanismo de injerto, el cual se realiza por un proceso que utiliza radicales, una proporción de moléculas de cadenas largas ramificadas y de geles más o menos reticulados que alteran sus propiedades. Así, por ejemplo, disminuyen sus propiedades mecánicas, su estirabilidad y su extrudabilidad. Asimismo, estas resinas resisten menos a los agentes oxidantes y de envejecimiento.

25 30 El contenido en agrupaciones anhídrido del copolímero (B) está comprendido preferentemente entre 4 y 15 % en

- 6 -
386257



1970

1 peso. Para copolímeros con contenidos inferiores al 4 % de
A.M. es necesario incorporarlos en una gran cantidad en la
poliolefina para obtener una buena aptitud para la tintura
5 y las propiedades mecánicas del producto obtenido son nota-
blemente reducidas. Para contenidos superiores al 15 %, se
observa que resulta difícil incorporar el copolímero cuya
compatibilidad parece volverse insuficiente.

10 El grado (índice de fluidez) del copolímero utili-
zado se selecciona de forma que permita una incorporación
fácil en la poliolefina. Esto conduce a preferir los gra-
dos más elevados que el de la poliolefina a modificar y en
general superiores a 1 dg/minuto.

15 Pueden utilizarse grados bastante elevados pero re-
sulta desfavorable emplear copolímeros de grado superior
a 1000: en efecto, las fibras de poliolefinas obtenidas
tienen propiedades mecánicas disminuidas y la solidez de
la tintura frente a los disolventes y al lavado es menos
buena.

20 Las mezclas de acuerdo con la invención son homo-
geneizadas por fusión y masticado. Son estables y suscep-
tibles de ser teñidas mediante colorantes básicos conocidos.

25 Sin embargo, parece interesante poder teñir las po-
liolefinas con colorantes conocidos distintos de los colo-
rantes básicos:

- por una parte, con los colorantes aniónicos solu-
bles en el agua, como los colorantes ácidos para lana así
como los colorantes metalizables, metalíferos y reactivos,
 - por otra parte, con los colorantes dispersables,
metalíferos o insolubles en el agua pero solubles en la
- 30

386257



DIC. 1970

1 poliolefina, como los colorantes especiales para acetato,
nylon, poliéster u otros textiles sintéticos.

Para hacer esto, se ha encontrado que el copolímero
(B) de etileno y anhídrido maleico utilizado de acuerdo con
5 la invención debe experimentar una reacción topoquímica de
aminación con una poliamina que contenga por lo menos dos
funciones amina de las cuales por lo menos una es primaria.
Las poliaminas enumeradas a continuación son indicadas a
título de ejemplo pero la lista no es limitativa.

10 - son preferidas la dietilentriamina, trietilentetra-
tramina y tetraetilenpentamina porque sus resultados son
muy superiores,

- la etilendiamina, trimetilendiamina, hexameten-
diamina y polietilenimina de peso molecular comprendido en-
15 tre 200 y 40.000 dan resultados bastante buenos.

Igualmente es posible utilizar compuestos como la
hidrazina, aminoetilpiperazina, N,N-dimetiletildiamina,
amino-2-pirimidina, 3-amino-1,2,4-triazol, 4-aminoetilpiri-
dina, etc., pero dan resultados menos favorables.

20 Esta transformación se efectúa siguiendo uno cual-
quiera de los tres métodos operatorios siguientes:

sobre el copolímero (B) antes de su mezcla con la po-
liolefina bajo reserva de que esta aminación no conduzca a
un copolímero reticulado,

25 más bien sobre la mezcla (A-B) del copolímero (B)
y de la poliolefina (A) y de preferencia inmediatamente des-
pués de la homogeneización,

30 finalmente sobre el objeto acabado (película o hilo)
obtenido a partir de la mezcla del copolímero y la poliole-
fina.



1970

1

5

10

15

20

25

30

En el primer caso, se emplearán preferiblemente, para evitar la reticulación, poliaminas con una sola función amina primaria, utilizadas en cantidad suficiente para que por lo menos el 80 %, y preferiblemente por lo menos el 90 % de los grupos anhídrido sean transformados en amidas. Esta reacción puede efectuarse sobre el copolímero fundido en un mezclador interno, preferiblemente en atmósfera inerte o bien por inmersión del copolímero en polvo o en gránulos en la amina o preferiblemente en una solución de la amina en un disolvente orgánico que provoca un hinchamiento del copolímero si se trabaja a la temperatura ambiente o poco elevada, o su solubilización si se trabaja en caliente. Los disolventes utilizables son, por ejemplo, los hidrocarburos de las series cicloalquímica, arílica o alquil-arílica, halogenados o no, por ejemplo ciclohexano, xileno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, benceno, metilbenceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, etc. El copolímero (B) así modificado será mezclado a continuación con la poliolefina (A) en estado fundido, de forma que el contenido en nitrógeno de la mezcla A-B esté comprendido entre 0,10 y 2 % en peso y preferiblemente entre 0,25 y 1 %.

En el segundo caso en el que la reacción de aminación se efectúa sobre la mezcla A-B antes de su configuración definitiva, la modificación no debe suponer una reticulación notable. Las aminas empleadas serán las mismas citadas anteriormente e introducidas en las mismas condiciones, ya sea en estado puro, por masticación o ya sea en solución en un disolvente orgánico por inmersión de la mezcla en la solución o en una emulsión acuosa de la solución.



1970

1 De preferencia se utiliza un baño de aminación con
un contenido en poliamina comprendido entre 0,2 y 20 % en
peso. En el caso del empleo del disolvente en emulsión acuosa,
5 el disolvente hinchante está seleccionado por ejemplo
entre los disolventes antes citados en el primer caso y es
utilizado a una concentración comprendida preferiblemente
entre 0,2 y 20 % en peso en la emulsión.

10 Sin embargo, si el contenido en peso de anhídrido
maleico de la mezcla A-B es inferior a 0,2 %, es posible
utilizar poliaminas con dos funciones amina primaria, no
afectando prácticamente al índice de fluidez de la mezcla,
que continúa siendo extruible en filamentos, la débil for-
mación de puentes que se produce en este caso (después de
15 masticado con la diamina o tratamiento por inmersión de
los gránulos de la mezcla en una solución de la diamina en
un medio que hinche a la poliolefina modificada)

20 En el tercer caso en el que el tratamiento se efectúa
sobre un objeto terminado fabricado con la mezcla A-B,
la reacción de aminación se efectúa preferiblemente con
poliaminas que contengan por lo menos dos funciones amina
primaria. Para facilitar la penetración de los reactivos
en el seno de la mezcla, se opera por inmersión del objeto
a tratar en una solución de la amina, siendo los disolven-
25 tes utilizables los mismos citados anteriormente. El baño
de tratamiento también puede estar constituido por una emul-
sión acuosa de la solución de amina en el disolvente hin-
chante, en presencia de un agente tensoactivo eficaz.

30 Como en el segundo caso, se puede reducir el tiempo
de permanencia en el baño de aminación a algunos segundos



DIC. 1970

1 escurriendo después y a continuación introduciendo en es-
tufa las fibras durante un tiempo que varía entre 3 segun-
dos y 1000 segundos, estando la estufa en atmósfera inerte
a una temperatura comprendida entre 50° y 130°C. El conte-
5 nido en nitrógeno de la mezcla tratada estará comprendido
entre 0,03 y 3 % y preferiblemente entre 0,25 y 2 % del
peso de la mezcla.

En el caso de emplear diaminas primarias, se obtie-
ne una reticulación del copolímero en la poliolefina que
produce una insolubilización de la sustancia polimérica
10 reactiva frente a la tinción. Durante el tratamiento a
200°C en decalina de una fibra polipropilénica así modi-
ficada, teñida por ejemplo con un colorante Irgalane de
Geigy, solo se solubiliza el polipropileno mientras que el
15 colorante permanece fijado sobre el copolímero reticulado
que conserva su forma inicial de fibra muy intensamente co-
loreada. Se demuestra así la reticulación y se comprueba
que el colorante es fijado efectivamente al polímero me-
diante un enlace químico, lo que comunica a esta fibra unas
20 solidez al lavado y a los disolventes muy notables y su-
periores a las de los polipropilenos tingibles conocidos.

La reticulación en la fibra tiene como consecuencia
una mejor resistencia al calor, a los disolventes, en espe-
cial a la limpieza en seco y una mayor solidez frente al
25 frotamiento así como una mayor estabilidad dimensional.

Hay que observar que si la mezcla de poliolefina y
copolímero E.A.M. contiene menos del 0,2 % en peso de anhí-
drido maleico, los filamentos continúan siendo solubles en
el xileno a ebullición.

30 Las poliaminas utilizables de acuerdo con la inven-



C. 1970

1 ción presentan, con respecto a otros reactivos posibles, la ventaja de una gran reactividad y comunican a las fibras tratadas una afinidad notable por los colorantes.

5 La lista siguiente de colorantes utilizables según la invención se da a título de ejemplo y no debe ser considerada como limitativa.

Los complejos metalíferos I/II de Geigy

	Rojo Irgalane	4 GL
	Amarillo "	2 RL
10	Azul "	RL
	Violeta "	5 RL
	Burdeos "	2 BIN
	Marrón oscuro "	5 R
	Gris "	RL

15 Los complejos metalíferos I/II de CFMC

	Azul Inochrome	2 J
	Rojo "	3 J
	Naranja "	JR
	Burdeos "	RJ

20 Los colorantes de cromatación ulterior de Geigy

	Azul Eriochrome	SE
	Flavina "	A
	Rojo "	G
	Amarillo "	GS
25	Negro T "	dispersado
	Naranja "	2 RLL

30



1970

1

Los colorantes dispersados de Geigy

Escarlata Sétacyl	T-2G
Azul "	P-4GS
Amarillo "	P-2GL
Azul marino "	P-BR
Rojo brillante "	P-BL
Azul Setaron	B-GL
Amarillo "	RL
Rojo brillante "	4G

5

10

Los colorantes ácidos de gran afinidad de Geigy

Rojo Polaire	G
Azul brillante Polaire	RAWL
Amarillo Polaire	5G

15

Los colorantes ácidos antraquinónicos de CFMC

Naranja de alizarina	S pasta
Azul de alizarina	S pasta

20

Los colorantes ácidos de buena unisonancia especiales para nylones de Geigy

Amarillo Erionyl	E 2GIN
Azul brillante Erionyl	E FRL
Rojo Erionyl	RL

25

30

Se han utilizado los métodos de tintura recomendados por los fabricantes para la tintura de la lana. Sin embargo, la fibra es sometida preferentemente a un acondicionamiento previo en un baño que contiene un vehiculador (agente hinchante). Los vehiculadores más eficaces han resultado ser los derivados halogenados del benceno, en particular 1,0-diclorobenceno y el 1,2,4-triclorobenceno empleado en las proporciones de 2 a 15 g/litro según la intensidad del tinto a obtener. Salvo indicación en contrario,



7 DIC. 1970

1 hemos utilizado una emulsión a una concentración de 15 g/litro de triclorobenceno.

Tintura con los colorantes ácidos para lana, dispersados y metalíferos I/II

5 El baño de tintura está formado por:

- 2 % de colorante
- 2 % de ácido fórmico al 85 %
- 2 % de Tinegal BAN
- la relación de baño utilizada es de 20/1.

10 Después de 15 minutos a 40°C, la temperatura se eleva hasta la ebullición que se mantiene durante 1 hora. Después las fibras son lavadas con agua caliente y a continuación con acetona.

Tintura con los colorantes metalíferos I/I

15 El baño de tintura está formado por:

- 2 % de colorante
 - 8 % de ácido sulfúrico 66° Be, con respecto al peso de la fibra, con objeto de obtener un pH comprendido entre 1,8 y 2
 - 0,5 % de Sal Inochrome P (agente de unisonancia)
- La relación de baño utilizada es de 25/1.

20 Después de 15 minutos a 40°C, la temperatura se eleva hasta la ebullición que se mantiene durante 1 hora y media. Después las fibras son lavadas con agua caliente

25 conteniendo 5 % de acetato sódico y a continuación con acetona.

Tintura con los colorantes de cromatación ulterior

El baño de tintura está formado por:

- 2 % de colorante
- 1 % de ácido acético al 30 %

30



C. 1970

1

- 5 % de sulfato sódico anhidro
- 2 % de Marlon A 375 (agente de unisonancia de la Chemische Werke Hüls (GmbH).

5

La materia se sumerge en el baño a 40°C y después de 30 minutos la temperatura se lleva hasta la ebullición, que se mantiene durante 1 hora. Entonces se enjuagan las fibras y se sumergen en un baño de cromatación que contiene:

10

- 1 % de bicromato potásico
- 2 % de ácido fórmico al 85 %.

La ebullición se mantiene de nuevo durante 45 minutos. Entonces se lavan las fibras con agua caliente y después con acetona.

15

Los ejemplos no limitativos dados a continuación ilustran la invención.

20

Las solideces indicadas en estos ejemplos han sido medidas siguiendo el código E.C.E. de solidez de la Asociación para el estudio y la publicación de los métodos de determinación de solideces (12, rue d'Anjou, Paris 8^e) y se numeran de 1 a 5 según la escala de los grises para las solideces y lavado y de 1' a 8 siguiendo la escala de los azules para la exposición a la luz solar.

EJEMPLO 1.

25

En un mezclador interno que contiene 100 g de polipropileno (A) se introduce a 180° 4g de un copolímero (B) de etileno y anhídrido maleico conteniendo 6,6 % en peso de grupos procedentes de la copolimerización del anhídrido.

30

Los índices de fusión son respectivamente de 9,5 dg/minuto para el copolímero (B) y de 6 dg/minuto para el polipropileno. El índice de isotacticidad del polipropileno



INC. 1970

1 es del 95 %.

5 La aminación se realiza en masticador mediante la introducción de polietilenimina en una proporción de 3 g por 100 g de mezcla. No se observa reticulación. El poli-
propileno de partida, cuyo índice de fusión es de 6 dg/mi-
nuto, es extruído en fibras de 40 micras de diámetro y es-
tas últimas son estiradas en caliente a la salida de la hi-
lera. Su resistencia a la tracción es de 4,6 g/denier. Se
procede de la misma forma para la mezcla (A-B) aminada y se
10 obtienen fibras de la misma finura cuya resistencia a la ruptura es de 4,3 g/denier. Las fibras se pasan a un baño de tolueno e isopropanol (50-50 en volumen) para eliminar la amina que no ha reaccionado. Las condiciones operato-
rias de tintura de las fibras y lavado después de la tintu-
ra son las condiciones prescritas por los fabricantes de
15 colorantes para la utilización de sus productos. En este ensayo, hemos empleado el azul Erionyl brillante E.FRL de la sociedad GEIGY, colorante aniónico soluble llamado "ácido de buena unisonancia".

20 Para observar la penetración del colorante en la fibra, hemos realizado cortes transversales de estas fibras y examinado las secciones al microscopio. Hemos constatado una coloración regular hasta el centro de la fibra.

EJEMPLO 2

25 Se mezcla en seco un polipropileno (A) de índice de fusión 6 dg/minuto con un copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico con un contenido en anhídrido del 6,6 %, en una relación de 5,5 g por 100 g de polipropileno.

30 El copolímero tiene un índice de fusión de 60 dg/minuto. La mezcla en seco es homogeneizada en extrusora, ex-



IIC. 1970

1 truída y granulada y el producto obtenido es homogéneo.

5 La aminación se efectúa mediante piperazina N-aminoetilada sobre los gránulos de mezcla mediante una solución de 100 g de aminoetilpiperazina por litro de tolueno, a una temperatura de 70°C durante 20 minutos. La aminoetilpiperazina no fijada es eliminada por lavado con tolueno puro a 50°C y después los gránulos son cuidadosamente secados.

10 El polipropileno de partida, así como la mezcla de polipropileno y copolímero (B) aminado son extruídos en fibras de 40 micras de diámetro como en el ejemplo anterior. Las resistencias a la tracción de las fibras fueron respectivamente de 4,6 y 4,25 g/denier. La amina no fijada es lavada de nuevo haciendo pasar las fibras por un baño de tolueno antes de la tintura.

15 El tratamiento de tintura es realizado con el colorante rojo G de la sociedad GEIGY, colorante aniónico soluble, ácido, de gran afinidad. Las condiciones de tintura son las prescritas por el fabricante de colorantes y utilizadas para la tintura de la lana, a saber: baño conteniendo 20 1 % de sulfato sódico anhidro y 1 % de ácido acético al 80 %. Se utilizan 20 cm³ de baño de tintura por gramo de fibra y la cantidad de colorante empleada es del 5 % del peso de la fibra.

25 El baño se mantiene durante 15 minutos a 50°C y después se lleva lentamente a ebullición y se mantiene entonces durante 45 minutos.

30 La fibra se lava con agua, después con una solución jabonosa y finalmente con acetona o con metanol y después se seca.



1970

1 Sobre las fibras teñidas se han realizado ensayos
de control de la resistencia del colorante al envejecimien-
to solar. El valor relativo al comportamiento es de 5, va-
lor establecido según la escala de los azules como la de-
5 finida por la Asociación Francesa para el estudio y la pu-
blicación de los Métodos de Determinación de las Solideces.
La solidez al lavado se realiza siguiendo la norma de la
Comisión Suiza "ad hoc" y es expresada por un valor esta-
blecido con respecto a la escala del gris, siendo este va-
10 lor de 4.

EJEMPLO 3

15 En un polipropileno (A), índice de fusión 6 dg/mi-
nuto, se introduce 9 % de copolímero (B) de etileno-anhídri-
do maleico con un contenido del 6,6 % en anhídrido. Este co-
polímero tiene un índice de fusión de 33 dg/minuto. Este
copolímero es extruído en fibras de 40 micras y éstas son
estiradas en caliente a la salida de la hilera, como en el
caso anterior,

20 La aminación de estas fibras se realiza mediante una
solución de 100 g de tetraetilenpentamina por litro de to-
lueno, a la temperatura de 50°C durante 10 minutos. La car-
ga a la ruptura encontrada es de 3,95 g/denier. La resis-
tencia mecánica de la fibra no es modificada por el trata-
miento de aminación.

25 Por determinación del contenido en nitrógeno, se
comprueba que la reacción se efectúa por fijación de dos
moléculas de amina por función anhídrido. El exceso de ami-
na no fijada a la fibra, por lo tanto no utilizable para la
tintura, es lavado con tolueno al 50 %.

30 La tintura se realiza con un colorante "complejo



DIC. 1970

1 metalífero 2/1" rojo Irgalane 4 GL de la Sociedad GEIGY.

5 Se mide la fijación del colorante sobre la fibra y es de 12 mg por gramo de mezcla. La resistencia a la luz se valora en 6 con respecto a la escala de los azules y la resistencia al lavado se establece en el valor 5 con respecto a la escala de los grises.

10 Se han realizado otras mezclas con contenidos en copolímero de etileno-anhídrido maleico del 3 %, 6% y 15 % (en lugar del 9 %) y se efectúa la misma serie de operaciones. Se ha comprobado que la fijación de colorante era proporcional al contenido en grupos anhídrido maleico del copolímero en la mezcla.

EJEMPLO 4

15 El copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico utilizado contiene 9,7 % de grupos procedentes del anhídrido maleico. Su índice de fusión es de 5. Se introduce en una relación de 6,5 g de copolímero por 100 g de polipropileno (A). El polipropileno empleado tiene un índice de fusión de 18 dg/minuto y su grado de isotacticidad es del 95 %.

20 Se extruyen como en los ejemplos anteriores unas fibras de 40 micras de diámetro empleando el polipropileno de partida y la mezcla. Las fibras tienen respectivamente unas resistencias de 4,0 y 4,1 g/denier. La fibra realizada con la mezcla es tratada mediante una solución de hexametilendiamina a la concentración de 100 g por litro de tolueno, durante 10 minutos a una temperatura de 50°C. La amina no fijada es extraída durante el paso por un baño de tolueno puro a 50°C. A continuación se realiza la tintura con naranja de alizarina S de la Société Française de Matière

25

30



7 DIC. 1970

1 Colorantes, colorante aniónico soluble, ácido antraquinónico, siendo la cantidad fijada de colorante de 11 mg/g de fibra.

EJEMPLO 5

5 El copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico utilizado contiene 12,5 % de grupos procedentes del anhídrido maleico. Su índice de fusión es de 30 dg/minuto.

Se mezcla con un polipropileno (A) que tiene un índice de fusión de 18 dg/minuto en la proporción de 7 partes de copolímero por 100 partes de polipropileno; la mezcla obtenida se extruye en fibras y éstas, estiradas en caliente a la salida de la hilera, tienen una resistencia a la tracción de 3,5 g/denier y un diámetro de 40 micras. Son aminadas pasándolas por un baño de tolueno a 50°C conteniendo 100 g/litro de etilendiamina.

15 La tintura se efectúa con azul polar RAWL de la sociedad GEIGY, colorante del mismo tipo que el utilizado en el Ejemplo 2; se observa una subida regular del colorante. El peso fijado es de 17 mg/g de fibra.

20 Los ensayos de resistencia del colorante a la luz dieron por resultado el valor 6 en la escala de los azules y una resistencia al lavado de 2; el valor 5 con respecto a la escala de los grises.

EJEMPLO 6

25 En un polietileno (A) de densidad 0,978, índice de fusión de 5,6 dg/minuto, se introduce 10 % en peso de un copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico. Este copolímero presenta un índice de fusión de 33 dg/minuto y tiene un contenido del 6,2 % en anhídrido maleico.

30



DIC. 1970

1 La mezcla es extruída como en el caso anterior en
fibras de 40 micras de diámetro. El tratamiento de amina-
ción se realiza sobre la fibra en un baño a 25°C. El baño
5 contiene 10 g de tetraetilenpentamina por 100 cm³ de to-
lueno, la duración del tratamiento es de 10 minutos, la re-
sistencia a la tracción es de 3,3 g/denier para las fibras
tratadas obtenidas a partir de la mezcla, mientras que la
de las fibras de polietileno solo es de 3,7 g/denier.

10 Después de lavar en tolueno a 25°C durante 10 minu-
tos, la fibra se sumerge en un baño de tintura que contie-
ne el colorante Eriochrome Flavine A (colorantes aniónicos
metalizables de cromatación posterior) de la sociedad GEIGY
y se obtiene una fibra teñida de excelente calidad.

EJEMPLO 7

15 En un polietileno (A) de densidad 0,920 e índice
de fusión de 1,7 dg/minuto, se introduce 7 % en peso de un
copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico. El copolíme-
ro posee un índice de fusión de 15 dg/minuto y un porcenta-
je del 7 % de anhídrido maleico.

20 La mezcla (A-B) se realiza en mezclador interno y
después se extruye en película plana sobre "Chill Roll".
A continuación la película se pasa por un baño a 30°C con-
teniendo 10 g de dietilentriamina por cada 100 cm³ de to-
lueno, durante 1 minuto. La amina no fijada es extraída du-
25 rante un segundo paso por un baño de tolueno puro a 30°C.
A continuación la película es teñida con rojo Irgacete de
la sociedad GEIGY, colorante azoico plastosoluble siguien-
do las condiciones prescritas por el fabricante. La tintura
obtenida es satisfactoria.

30



1970

1

EJEMPLO 8

5

En un polipropileno (A) de índice de fusión de 6 dg/minuto se introduce 10 % en peso de un copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico con un índice de fusión de 5 dg/minuto, conteniendo 5 % en peso de grupos anhídrido.

10

La mezcla (A-B) es homogeneizada por masticación en extruidora, extruida en fibras una primera vez estiradas en caliente a la salida de la hilera y después una segunda vez después de la solidificación a 150°C con un grado de estiramiento de 5/1 en un túnel de circulación de aire. El diámetro de las fibras así preparadas es de unas 20 micras. La resistencia a la tracción es de 6,7 g/denier. A continuación se realiza la aminación (A-B) en una emulsión acuosa conteniendo 10 % en volumen de tetraetilenpentamina, 5 % de 1,2,4-triclorobenceno, 1 % de agente tensoactivo (Sunaptol de FMC). La temperatura del tratamiento es de 90°C, mantenidos durante 20 minutos. El exceso de amina es separado por simple paso por una emulsión acuosa de triclorobenceno y agente tensoactivo. El tratamiento de tintura se efectúa a continuación con el colorante metalífero Irgalane rojo 4 GL de la sociedad GEIGY. En estas condiciones se obtiene el agotamiento del baño de colorante.

15

20

EJEMPLO 9

25

Se introduce en un polipropileno (A) de índice de fusión de 18 dg/minuto, 10 % en peso de un copolímero (B) de etileno-anhídrido maleico que presenta un índice de fusión de 5 dg/minuto. El contenido de la mezcla (A-B) en grupos anhídrido es del 1 % en peso. La mezcla es extruida en forma de película, la cual se corta en bandas que se

30



1970

1 estiran en un horno a 150°C. El estirado se realiza hasta
una proporción de 8 y a continuación las bandas así esti-
radas se hacen pasar por un segundo horno a 130°C para esta-
bilizarlas. El espesor de estas bandas es del orden de 20
5 micras.

Estas bandas (A-B) son sometidas a tinción con el
colorante básico después de pasar durante 10 minutos por
un baño de tolueno a 50°C. El colorante utilizado es la
Rhodamine B de la sociedad KUHIMAN. El baño contiene 5 %
10 en peso de colorante, 3 % de ácido acético y 2 % en peso
de sulfato amónico con respecto al peso de la fibra.

La relación del baño de tintura es de 40 cm³ por
gramo de fibra. Se obtiene una buena fijación del coloran-
te.

15 EJEMPLO 10

En un polipropileno (A) de índice de fusión de
6 dg/minuto, se introducen 12,5 % en peso de un copolímero
(B) de etileno-anhídrido maleico de índice de fusión 5 dg/
minuto y conteniendo 5 % en peso de grupos anhídrido. La
20 mezcla (A-B) se pasa por extruidora y después se extruye
en fibras de 40 micras de diámetro.

Estas fibras son aminadas por tratamiento de una
emulsión acuosa que contiene 10 % en volumen de hidrazina,
5 % de triclorobenceno y 1 % de agente tensoactivo (Sunap-
tól FMC). La duración del tratamiento es de 20 minutos a
25 90°C. El exceso de compuesto nitrogenado se separa pasando
por una nueva emulsión acuosa de triclorobenceno y agente
tensoactivo.

30 El colorante utilizado es el colorante metalífero



M.C. 1970

1 rojo Irgalane 4 GL de GEIGY.

Se obtiene una fibra teñida de colorido muy uniforme.

EJEMPLO 11

5 En un polipropileno (A), de índice de fusión 6 dg/minuto, se introduce 9 % de un copolímero (B) de etileno y anhídrido maleico (E-AM) con un contenido del 10,5 % en motivos procedentes del anhídrido maleico. Este copolímero tiene un índice de fusión de 80 dg/minuto.

10 La mezcla es extruída en forma de fibras de 40 micras y éstas son estiradas en caliente a la salida de la hilera.

15 La aminación de estas fibras se realiza por inmersión en una solución que contiene 100 g de tetraetilen-pentamina por litro de tolueno, a la temperatura de 50°C y durante 10 minutos.

20 El exceso de amina no fijada a la fibra es lavado en un baño de tolueno puro a 50°C. La fibra ha fijado una cantidad de amina correspondiente al 1,4 % de nitrógeno, lo que corresponde a la fijación de dos moléculas de amina por función anhídrido inicialmente presente en la mezcla.

25 La carga a la ruptura de la fibra tratada es de 3,5 g/denier. Se observa que la resistencia mecánica de la fibra no ha sido modificada por el tratamiento de aminación.

EJEMPLO 12

30 En un polietileno (A) de densidad 0,978 e índice de fusión de 5,6 dg/minuto, se introduce 10 % en peso de un copolímero (B) E.AM. Este copolímero presenta un índice de fusión de 33 dg/minuto y tiene un contenido del 6,2 % en



C. 1970

1
5
10
15
20
25
30

A.M.

La mezcla se extruye en la forma antes descrita en fibras de 40 micras de diámetro. El tratamiento de aminación se realiza sobre la fibra en un baño a 25°C. El baño contiene 10 g de tetraetilenpentamina por cada 100 cm³ de tolueno, la duración del tratamiento es de 10 minutos y la resistencia a la ruptura es de 3,3 g/denier para las fibras tratadas preparadas a partir de la mezcla mientras que la de las fibras de polietileno solo es de 3,7 g/denier.

Después de una inmersión de 10 minutos en tolueno a la temperatura ambiente, la fibra se escurre y se tinte con el colorante Eriochrome Flavine A de GEIGY, siguiendo el método operatorio descrito.

El tinte obtenido es uniforme y sostenido y de buena solidez en conjunto, como demuestran los siguientes resultados:

<u>Luz solar</u>	<u>Lavado a 60° ISO nº 3</u>	<u>Limpieza en seco</u>	<u>Frotamiento</u>	
			<u>En seco</u>	<u>En mojado</u>
6/8	5/5	5/5	5/5	5/5

EJEMPLO 13

En un polipropileno (A) de índice de fusión 6 dg/minuto, se introduce 10 % en peso de un copolímero (B) E.A.M. de índice de fusión 5 dg/minuto, conteniendo 5 % en peso de grupos anhídrido.

La mezcla (A-B) es homogeneizada por masticado en extruidora, extruida en fibras, estiradas en caliente una primera vez a la salida de la hilera y después una segunda vez después de la solidificación a 150°C con un grado de estiramiento de 5/1 en un túnel de circulación de aire. El



1978

1 diámetro de las fibras así preparadas es de 20 micras aproximadamente. La resistencia a la tracción es de 6,7 g/denier.

5 La aminación (A-B) se realiza a continuación en una emulsión acuosa conteniendo 10 % en volumen de tetraetilpentamina, 5 % de 1,2,4-triclorobenceno, 1 % de agente tensoactivo (Sunaptol de FMC). La temperatura del tratamiento es de 90°C mantenidos durante 20 minutos. El exceso de amina se separa por simple paso por una emulsión acuosa de triclorobenceno y agente tensoactivo.

10 La tintura de esta fibra se realiza con agotamiento total del baño de tintura, operando la tintura bajo presión a 120° durante 1 hora en autoclave, con un 5 % de rojo Irgalane 4 GL con respecto al peso de fibra. Las solideces son las siguientes:

Luz solar	Lavado a 60°	Limpieza en seco	Frotamiento	
	ISO nº 3		En seco	En mojado
6/8	5/5	4 a 5/5	5/5	5/5

20 Repitiendo tres veces el ensayo de lavado, de limpieza y de frotamiento, se obtiene siempre el valor 5/5.

25 Esta fibra es sometida a la extracción con xileno a ebullición en un kumagawa durante 24 horas. La parte insoluble recuperada retiene todo el colorante y representa 10 % del peso inicial de la fibra de partida, demostrando así una fuerte reticulación del copolímero incorporado en el polipropileno. La parte insoluble conserva la forma de filamentos con una buena cohesión, demostrando así la dispersión satisfactoria del copolímero en el polipropileno.

EJEMPLO 14

30 Unas fibras idénticas a las preparadas en el Ejem-



1 plo 13, son aminadas en autoclave en una emulsión acuosa
 que contiene 5 g por litro de tetraetilenpentamina, 5 g
 por litro de 1,2,4-triclorobenceno y 0,1 g por litro de
 un agente tensoactivo del tipo de éter polioxietilena-laurí-
 5 lico.

Las fibras son sumergidas en este baño a 95°C y,
 después de cerrar el autoclave, la temperatura se lleva a
 120°C durante 30 minutos. Después de enfriar, las fibras
 son simplemente enjuagadas con agua caliente.

10 La tintura se realiza en autoclave con introducción
 de las fibras a 50°C y ascenso progresivo de la tempera-
 tura hasta 120°C, manteniéndose a esta temperatura durante
 1 hora.

15 El ensayo realizado con un 3 % de marrón oscuro Ir-
 galane 5R de la sociedad GEIGY, con respecto al peso de
 las fibras, conduce a un buen rendimiento de tintura, una
 coloración excelente, uniforme y de buena solidez.

Luz solar	Lavado a 60°	Limpieza en seco	Frotamiento	
	ISO nº 3		En seco	En mojado
6/8	5/5	4 a 5/5	5/5	5/5

20

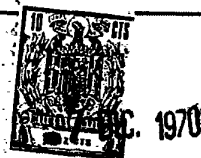
EJEMPLO 15

25

Unos ensayos comparativos realizados después de la
 aminación en emulsión como en el Ejemplo 13, con una amina
 primaria como la butilamina, han conducido a unos resulta-
 dos de tintura muy pobres con los colorantes ácidos para
 lana. El empleo de una diamina en la que una función amina
 es primaria y la otra terciaria, como la N,N-dimetiletilen-
 diamina, condujo a una toma de colorante poco intensa.

30

Las poliaminas siguientes que solo contienen una



1 función amina primaria: 2-aminopiridina, aminoetilpipera-
zina, 3-amino-1,2,4-triazol y 2-aminobenzotiazol, se com-
portan de la misma forma. Por el contrario, las poliaminas
que contienen por lo menos dos funciones amina primaria
5 proporcionan afinidades de tintura superiores o crecientes
en el orden de los reactivos siguientes: una polietilen-
imina de peso molecular 40.000, etilendiamina, dietilen-
triamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

10 El empleo de los siguientes colorantes de familias
diferentes conduce a las mismas observaciones: rojo Irga-
lane 4 GL, azul Inochrome 2J, amarillo Eriochrome GS y
rojo Erionyl RL.

EJEMPLO 16

15 En un polipropileno de índice de fusión 6 dg/minuto,
se introduce 3 % de copolímero conteniendo 5,65 % en peso
de anhídrido maleico con un índice de fusión igual a 87.

20 Durante la mezcla de los dos polímeros en el Banbu-
ry, se introduce 0,75 % de tetraetilenpentamina. La mezcla
es extruída en filamentos que son estirados hasta un grado
de 5. La resistencia de estas fibras es de 6,3 g/denier pa-
ra un alargamiento del 36 %.

25 Después de hinchamiento durante 10 minutos en una
emulsión acuosa conteniendo 10 g/litro de 1,2,4-tricloro-
benceno a 95°, con una relación de baño igual a 30, se ti-
ñe la fibra con un 1 % de azul Setacyl P 4GS de GEIGY. La
coloración obtenida es uniforme y presenta las solídeces
siguientes:



1970

1	<u>Luz solar</u>	<u>Lavado a 60° ISO nº 3</u>	<u>Limpieza en seco</u>	<u>Frotamiento</u>	
	5 a 6/8	4 a 5/5	4 a 5/5	<u>En seco</u>	<u>En mojado</u>
				5/5	4 a 5/5

EJEMPLO 17

5 En un propileno (A) de índice de fusión 6 dg/minuto, se introduce 10 % de un copolímero (B) de etileno y anhídrido maleico conteniendo 10,5 % en peso de anhídrido y con un índice de fluidez de 80 dg/minuto.

10 La mezcla (A-B) es extruída en fibras que son estiradas a la salida de la hilera en un horno a 150°, hasta un grado de 6/1.

15 Estas fibras son sumergidas durante 5 segundos en una solución a 100 g/litro de tetraetilenpentamina en 1,2,4-triclorobenceno, a la temperatura de 50°C. A continuación las fibras son escurridas y pasan a una estufa en atmósfera de nitrógeno, durante 10 minutos a 100°C y después son lavadas con una solución acuosa a pH 5.

20 La tintura se realiza con el rojo Erionyl RL siguiendo el método operatorio descrito, en autoclave agitado a 120-125°, durante 1 hora. Se obtiene así una coloración de una unisonancia muy buena y de buena solidez.

25	<u>Luz solar</u>	<u>Lavado a 60° ISO nº 3</u>	<u>Limpieza en seco</u>	<u>Frotamiento</u>	
	6/8	5/5	4 a 5/5	<u>En seco</u>	<u>En mojado</u>
				5/5	5/5

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



DIC. 1970

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento de preparación de productos polímeros tingibles, caracterizado por realizar una mezcla que contiene por lo menos una poliolefina y de 2 a 15 % en peso, con respecto a esta poliolefina, de un copolímero estadístico de etileno y anhídrido maleico de grado comprendido entre 1 y 1000 y preferiblemente entre 1 y 100, conteniendo dicha mezcla de 0,1 a 1,5 % en peso, y preferiblemente de 0,5 a 1 % en peso, de grupos procedentes del anhídrido maleico copolimerizado con el etileno.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero estadístico utilizado para la mezcla ha experimentado, antes de ser mezclado, un tratamiento no reticulante mediante por lo menos una poliamina aromática o no, conteniendo una sola función amina primaria.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla es tratada con una poliamina.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, caracterizado porque la poliamina contiene dos funciones amina primaria.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento se efectúa cuando la mezcla ha sido puesta en forma de producto acabado o semiacabado, por inmersión en una solución de la amina en un disolvente de hinchamiento de la poliolefina.

6. Un procedimiento de preparación de producto de acuerdo con la Reivindicación 4, caracterizado porque el tratamiento con una poliamina por lo menos conteniendo dos funciones primarias se efectúa sobre la mezcla de la poli-



1

olefina con el copolímero de etileno y anhídrido maleico con un contenido en anhídrido inferior a 0,2 %, por masticación o por inmersión en una solución de la amina en un disolvente de hinchamiento de la poliolefina, utilizada pura o en emulsión, o sobre el producto acabado o semi-acabado por inmersión en una solución de la amina en dicho disolvente.

5

10

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS POLIMEROS TINGIBLES".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 diciembre 1.970

BERNARDO UNGRIA
P.F.

20

25

30