

**Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**  
*Inventori designati: Piero Giustiniani, Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Giovanni Crespi*

*Data di deposito: 3 agosto 1959*  
*Data di concessione: 16 febbraio 1961*

**Composizioni poliolefiniche adatte alla produzione di fibre tessili cristalline aventi una migliorata affinità per coloranti**

Il presente ritrovato si riferisce a composizioni polimeriche, aventi una migliorata affinità per coloranti, formate da un polimero costituito da una poli-alfa-olefina e da un polimero ottenuto per polimerizzazione di almeno un monomero avente gruppi polari contenenti atomi di ossigeno o di azoto. E' noto il fatto che certi polimeri lineari sintetici cristallini, aventi una temperatura di fusione compresa fra 150 e 300°C, ottenuti da monomeri idrocarburi, possono venire impiegati per la produzione di fibre tessili.

Molti polimeri cristallini di idrocarburi vinilici (ad esempio polipropilene isotattico) pur presentando un notevole interesse per quanto riguarda le loro proprietà meccaniche e la loro leggerezza, presentano l'inconveniente di possedere, a causa della loro particolare costituzione chimica di idrocarburi paraffinici, scarsa affinità per i coloranti. Diversi processi sono stati proposti per migliorare la loro affinità per i colori, quali l'aggiunta alle poli-olefine, prima della filatura, di sostanze solide adatte, solubili nelle poli-alfa-olefine fuse. Ad esempio l'aggiunta di sostanze di natura basica facilita la tintura con coloranti acidi e quella di sostanze di natura acida favorisce la tintura con coloranti basici.

Tali processi non risultano però del tutto soddisfacenti perchè le sostanze aggiunte, che non rimangono sciolte nelle poli-olefine quando queste solidificano e cri-

stallizzano, si segregano in modo non uniforme, riducendo quindi la resistenza meccanica dei filamenti. Inoltre queste sostanze, che sono solubili nelle poli-alfa-olefine solide, danno luogo a una fase separata da quella che costituisce la fibra meccanicamente resistente e vengono perciò facilmente asportate nei lavaggi ad umido con sostanze tensioattive od in quelli a secco con solventi organici.

E' stato pure proposto di aumentare la affinità per i coloranti delle fibre poliolefiniche mediante innesto di catene polimeriche alle catene delle poli-olefine o ricorrendo ad un trattamento preliminare di perossidazione della fibra, oppure mediante radiazioni ad alta energia che provocano la formazione di radicali liberi. Questi processi applicati ai filamenti già preparati possono modificare notevolmente le proprietà superficiali delle fibre e facilitarne la tintura. Nel caso però che vengano applicati a filamenti altamente cristallini, l'innesto sulle fibre preformate ha luogo prevalentemente in superficie e perciò la successiva tintura si limita alle parti superficiali e non penetra nell'interno delle fibre.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile sciogliere nelle poli-alfa-olefine fuse (ad esempio nel polipropilene isotattico) altri polimeri lineari, dotati di struttura regolare, di monomeri aventi gruppi polari contenenti atomi di ossigeno o di azoto.

Si ottengono così delle composizioni polimeriche formate da un polimero A, costituito da una poli-alfa-olefina, lineare, cristallizzabile e da almeno un polimero B, lineare, ad alto peso molecolare a struttura regolare, solubile nel polimero A allo stato fuso, ottenuto per polimerizzazione di almeno un monomero avente almeno un gruppo polare contenente atomi di azoto o ossigeno.

Le composizioni polimeriche così ottenute presentano un'affinità per i coloranti molto maggiore di quella delle poli-alfa-olefine.

Dalle composizioni polimeriche sopra indicate è possibile ottenere per filatura e per successivo stiro ed eventuale ricottura, dei filamenti che contengono come fasi distinte i due diversi polimeri lineari, entrambi allo stato orientato. I filamenti così ottenuti posseggono, per quanto riguarda le loro proprietà assorbenti, proprietà intermedie tra quelle dei due polimeri puri.

Per la preparazione di fibre tessili è preferibile che le composizioni polimeriche siano preparate da un componente A, costituito da un polimero lineare di un'alfa-olefina, almeno prevalentemente costituito da macromolecole isotattiche, e da un componente B costituito da un polimero avente una regolarità di struttura sterica tale che esso risulta cristallizzabile. In particolare il componente A può essere costituito dai polimeri isotattici, o prevalentemente costituiti da macromolecole isotattiche, del propilene, dello stirolo o del 4-metil pentene-1. Il componente B può essere costituito da polimeri aventi struttura isotattica, di monomeri della classe delle vinilpiridine, quali la 2-vinil-, la 4-vinil- e la 5-etil-2-vinil-piridina o da polimeri aventi struttura stericamente regolare, degli acrilati, quali l'acrilato di isopropile o di terziario butile. Possono anche essere impiegati come componente B i polimeri aventi struttura isotattica o sindiotattica dei metacrilati alchilici.

Il componente B può anche essere costituito dai polimeri di monomeri del tipo  $B_1-O-CH=CHR_2$  (ove  $R_1$  ed  $R_2$  sono gruppi alchilici), aventi struttura di-isotattica. Fibre tessili aventi ottime proprietà meccaniche sono state ottenute impegnando composizioni polimeriche nelle quali il componente B è costituito da polimeri cristallini isotattici o diisotattici aventi temperatura di fusione non molto diversa da quella della poliolefina usata per la preparazione delle fibre. In questi casi la filatura dei polimeri fusi non richiede impiego di tem-

perature troppo alte rispetto a quelle che sarebbero necessarie se si filasse la poli-alfa-olefina da sola, evitando così le depolimerizzazioni che si avrebbero se si operasse a temperatura più alta. La solidificazione dei due polimeri avviene a temperature poco diverse e quindi l'orientamento per stiro può aver luogo per entrambi i tipi di macromolecole ad una stessa temperatura di stiro. Le fibre così ottenute che contengono entrambi i tipi di macromolecole allo stato orientato, posseggono proprietà meccaniche in generale superiori a quelle delle fibre ottenute per co-filatura di una sostanza cristallina e di una amorfa. Cionondimeno il filamento acquista in modo marcato certe proprietà specifiche delle macromolecole aggiunte, anche se queste sono presenti solo in proporzioni relativamente non rilevanti. In particolare le fibre così ottenute per co-filatura presentano le proprietà assorbenti per i colori del polimero aggiunto allo scopo di migliorare la tingibilità.

In generale, il componente B può essere costituito da polimeri ad alto peso molecolare, lineari, a struttura stericamente regolare, solubili nel componente A allo stato fuso, e contenenti atomi di ossigeno o di azoto.

Il componente B è presente in quantità comprese preferibilmente tra il 2% ed il 30% in peso.

Il fatto osservato che le macromolecole del componente presente in quantità minore trovano maggiore impedimento alla loro cristallizzazione non è un inconveniente, ma in qualche caso un vantaggio, perchè le parti amorfe del polimero risultano più facilmente tingibili e, d'altra parte, è sufficiente una cristallizzazione molto limitata per assicurare una sufficiente resistenza ai solventi ed ai detergenti. Nel caso, ad esempio, delle fibre a base di polipropilene isotattico sono risultate impiegabili per la filatura delle macromolecole i polimeri isotattici di monomeri contenenti ossigeno, quali l'alchilato di terziario butile e l'acrilato di isopropile, ottenuti per esempio, polimerizzando in presenza di catalizzatori del tipo  $Me^I_p Me^{II} [N(R_1, R_2)]_m X_n$  (ove  $R_1$  e  $R_2$  sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici o alchilarilici uguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico,  $Me^I$  rappresenta un metallo alcalino,  $Me^{II}$  un metallo appartenente al primo, secondo o terzo gruppo del sistema periodico,  $X$  è idrogeno oppure alogeno,  $p =$  zero o un numero intero, ed  $m + n =$  somma delle valenze di  $Me^I$  e  $Me^{II}$ )

oppure eterati di detti composti.

Così pure possono essere impiegati i polimeri di-isotattici, quale il poli-1-metil-2-isobutossietilene cristallino (treodiisotattico) che presenta una temperatura di fusione vicina a quella del polipropilene. Tali aggiunte migliorano la proprietà delle fibre per quanto riguarda la tintura mediante certi coloranti ad esempio quelli normalmente usati per la tintura delle fibre di acetato di cellulosa. Le fibre ottenute co-filando il polipropilene isotattico con poliacrilato di terziario butile isotattico, hanno migliorato proprietà adsorbenti per i coloranti di natura basica se vengono sottoposte, prima della loro tintura, ad una parziale saponificazione per trattamento con sostanze basiche (quali ad esempio soluzioni di soda caustica) e successivo lavaggio con un acido.

I più interessanti risultati sono stati ottenuti co-filando il polipropilene isotattico con polimeri cristallini contenenti gruppi basici, quali le polivinilpiridine isotattiche ottenute per esempio con catalizzatori costituiti da certi composti di metalli appartenenti al I, II o III gruppo del sistema periodico, come composti organici di metalli del I e II gruppo, gli idruri oppure composti nei quali siano presenti legami tra metallo e azoto, di metalli del I, II e III gruppo.

Così ad esempio, la poli-2-vinilpiridina, avente struttura isotattica da noi usata, presenta temperature di fusione tra 170 e 210°C, a seconda del grado di regolarità esistente nelle sue macromolecole e quindi temperature sufficientemente vicine a quella del polipropilene isotattico. Dalla miscela dei due polimeri fusi si ottengono per estrusione e successivo stiro dei filamenti aventi ottime caratteristiche meccaniche e ottima ricettività per i coloranti di natura acida.

A causa dell'elevato peso molecolare della poli-2-vinilpiridina, la temperatura di fusione finale dei cristalli di polipropilene che costituiscono la fibra, rimane praticamente inalterata.

Infatti, esaminando al microscopio polarizzatore miscele costituite da polipropilene (avente temperatura di fusione a 170°C) e poli-vinilpiridina (avente temperatura di fusione 195-205°C) contenenti rispettivamente il 10% e il 25% di quest'ultimo componente, si può rilevare che la maggior parte degli sferuliti (verosimilmente quelli costituiti da polipropilene) scompare a circa 170°C. Non si ha perciò un abbassamento della temperatura di

fusione del polipropilene contrariamente a quanto si verifica miscelando il polipropilene con sostanze amorfe, ed in modo rilevante con sostanze a basso peso molecolare.

L'alta temperatura di fusione della polivinilpiridina ed il suo alto peso molecolare sono la causa del fatto che la temperatura di fusione del polipropilene rimane praticamente inalterata.

In generale sono sufficienti quantità relativamente piccole di polivinilpiridina (dal 2 al 25%, preferibilmente oltre il 5%) per impartire alle fibre che la contengono una buona tingibilità.

Risultati analoghi si ottengono con la poli-4-vinilpiridina che presenta rispetto alla poli-2-vinilpiridina una temperatura di rammollimento un poco più alta.

Le proprietà meccaniche delle fibre ottenute da miscele della poli-2- o poli-4-vinilpiridina e polipropilene dipendono prevalentemente dalle caratteristiche (peso molecolare e cristallinità) del polipropilene impiegato. Ad esempio, nel caso della filatura di un polipropilene contenente il 95% circa di macromolecole isotattiche, non estraibili con n-eptano bollente, ed avente una viscosità intrinseca compresa tra 1 e 1,5, si ottengono fibre che presentano una tenacità di circa 5 g/den ed un allungamento a rottura del 20-25%.

Si è osservato che le fibre ottenute, per filatura e stiro nelle stesse condizioni usate per il polipropilene, da miscele di questo polimero con il 10% di poli-2-vinilpiridina presentano una tenacità ed un allungamento a rottura praticamente inalterati.

Una altra importante caratteristica di queste fibre, anche dopo tintura, è la loro elevata resistenza ai solventi ed all'azione dei detersivi contenenti sostanze tensioattive; tale comportamento corrisponde praticamente a quello della fibra di polipropilene. Ciò differenzia sensibilmente le fibre ottenute secondo la presente invenzione, da quelle che si hanno aggiungendo al polipropilene dei polimeri amorfi, quali ad esempio le polivinilpiridine amorfe ottenute con i processi convenzionali (non stereospecifici) di polimerizzazione.

Un ulteriore vantaggio è la resistenza al ferro da stiro di queste fibre; essa equivale a quella delle fibre di polipropilene, a differenza di quanto si ottiene generalmente qualora si aggiungano al polipropilene, durante la filatura, delle sostanze organiche fusibili, amorfe a basso peso molecolare. In quest'ultimo caso infatti si ha un abbassamento della temperatura

di fusione della fibra e quindi una minor resistenza a temperatura superiore a 100°C, con un notevole peggioramento della stabilità dimensionale della fibra anche a temperatura dell'acqua bollente.

La tintura delle fibre contenenti polivinilpiridina è eseguita preferibilmente con l'impiego di coloranti acidi.

Poichè il polipropilene non è bagnabile con acqua, conviene aggiungere ai bagni di tintura delle sostanze tensioattive che presentano affinità per gli idrocarburi ed eventualmente per le sostanze basiche. E' anche conveniente l'aggiunta di sostanze a proprietà rigonfianti, o di sostanze che reagiscono in modo reversibile con la polivinilpiridina. Risulta in particolare utile l'aggiunta di acidi organici, solubili in acqua, poichè questi ultimi provocano un maggior rigonfiamento nelle regioni della fibra dove è presente la polivinilpiridina.

### ESEMPIO 1

95 parti in peso di polipropilene avente viscosità intrinseca 1,1, in tetralina a 135°C, ed un contenuto di macromolecole isotattiche, non estraibili con n-eptano bollente, del 93%, vengono miscelate intimamente con 5 parti in peso di poli-2-vinilpiridina avente struttura isotattica, insolubile in acetone bollente, cristallina all'esame con i raggi X e avente viscosità intrinseca in dimetilformammide di 0,4. Tale miscela viene estrusa attraverso una filiera a 4 fori di diametro 0,8 mm, sotto una pressione di 10-15 kg/cm<sup>2</sup> ad una temperatura di 220°C ottenendo fibre aventi una buona regolarità di titolo, con una discreta velocità di filatura. Lo stiro di queste fibre è stato regolarmente effettuato in modo continuo alla temperatura di 130°C, in aria con un rapporto di stiro 1 : 7,7 ottenendo dei filati aventi caratteristiche meccaniche analoghe a quelle di fibre di polipropilene ottenute nelle medesime condizioni. Nelle stesse condizioni sono state pure ottenute buone fibre da miscele aventi i rapporti in peso 90 : 10 e 85 : 15 di polipropilene o poli-2-vinilpiridina. Le proprietà del filo ottenuto dalla miscela contenente il 10% di poli-2-vinilpiridina dopo lo stiro sono le seguenti:

titolo	5 den/bava
tenacità	4,8 g/den
allungamento a rottura	24%

### ESEMPIO 2

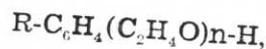
90 parti in peso di polipropilene avente viscosità intrinseca di 1,4 in tetralina a 135°C, vengono miscelate intimamente con 10 parti di poli-4-vinilpiridina avente struttura isotattica. Tale miscela viene estrusa attraverso una filiera per monobava, sotto una pressione di 5-10 Kg/cm<sup>2</sup> ad una temperatura di 240°C, ottenendo un filamento avente un titolo di 100 denari. Tale fibra è stata stirata alla temperatura di 135°C con un rapporto di stiro 1:7,9 ottenendo un filo avente le seguenti caratteristiche:

titolo	16,4 denari	75
tenacità	4,98 g/den	
allungamento a rottura	22%	80

### ESEMPIO 3

Una matassina di filato ottenuta come indicato nell'esempio 1, a partire da una miscela contenente il 10% in peso di poli-2-vinilpiridina è stata mantenuta in un bagno acquoso di tintura, avente la seguente composizione:

colorante ACNA Rosso Novamina 2G (C.I. 14690) concentrazione 1 g/lt;  
acido acetico con concentrazione 30 g/lt;  
tensioattivo Lissapol NX,



dove R = alchile;

concentrazione circa 0,1 g/lt.

La temperatura a cui era mantenuto il bagno era di 90-100°C ed il tempo in cui si è prolungata la tintura era di circa 1 ora. Dopo tale trattamento, la matassina è stata ripetutamente lavata con acqua e sapone. Si è ottenuto in tal modo un filato colorato intensamente ed omogeneamente in rosso vivo.

Un campione di questa fibra tinta è stato trattato in trielina alla temperatura di 70°C per trenta minuti. Dopo questo trattamento non si è notata alcuna differenza nella tonalità di colore della fibra.

### ESEMPIO 4

Operando nelle condizioni dell'esempio 3, ma con il colorante ACNA Giallo Novamina solido C2G (C.I. Acid Yellow 61) si è ottenuta una fibra intensamente colorata

ta in giallo oro.

Impiegando invece un colorante ACNA Blu Novamina solido CB (C.I. Acid Blue 82) si è ottenuta una fibra di colore blu scuro.

Il colore di tutte le fibre sopra indicate è risultato stabile a prolungati lavaggi con acqua e sapone e non viene asportato dalla fibra per sfregamento.

#### ESEMPIO 5

I filati ottenuti secondo quanto descritto nell'esempio 2 e contenenti il 10% di poli-4-vinilpiridina sono stati sottoposti a tintura nelle condizioni qui indicate:

colorante 5% in peso sulla fibra  
rapporto di bagno 1 g di fibra per 50 g di bagno di tintura

concentrazione acido acetico nel bagno 5% in peso

concentrazione colorante nel bagno 1 g/lt.

Impiegando i coloranti ACNA Rosso Novamina B (C.I. Acid Red 62) e Blu alizarina CV (C.I. 63010) si sono ottenute, dopo un tempo di tintura di 90 minuti, alla temperatura di 90-100°C, delle fibre intensamente colorate in rosso violaceo e in azzurro.

Se nel bagno di tintura è presente una concentrazione molto inferiore di acido acetico, la fibra risulta meno intensamente colorata.

#### ESEMPIO 6

I filati ottenuti secondo quanto descritto nell'esempio 1 e contenenti il 15% di poli-2-vinilpiridina sono stati tinti in condizioni analoghe a quanto descritto nello esempio 3, impiegando il colorante ACNA Rosso Follone solido R (C.I. Acid Red 99). Si è ottenuto in tal modo una fibra intensamente colorata in rosso.

#### ESEMPIO 7

Una composizione polimerica contenente il 10% di poliisopropilacrilato avente struttura isotattica, altamente cristallino allo esame coi raggi X ed il 90% di polipropilene, contenente il 90% di macromolecole isotattiche, è stata filata ad una temperatura di 220°C sotto una pressione di 10-15 kg/cmq.

La fibra così ottenuta è risultata tingibile con i coloranti dispersi per acetato quali ad esempio lo Scarlatto Cibacet BR (C.I. Dispersed Red 18) ed il Violetto setile B (C.I. 62030).

#### ESEMPIO 8

Un filato ottenuto come indicato nello esempio 7, è stato sottoposto ad un trattamento di saponificazione con una soluzione alcolica bollente, al 20% di idrato potassico, per alcune ore. Dopo tale trattamento il filato è risultato ben tingibile con coloranti basici quali ad esempio, la Fucsina basica (C.I. 422510 B) e il Blu Astrazon G (C.I. 42025).

#### ESEMPIO 9

Una composizione polimerica contenente il 90% di polipropilene, contenente il 90% di macromolecole isotattiche ed il 10% di poli-1-metil-2-isobutossietilene cristallino (treodiisotattico) è stata filata alla temperatura di 230°C sotto una pressione di 5-10 kg/cmq. Il filato così ottenuto è risultato discretamente tingibile con coloranti dispersi per acetato.

#### RIVENDICAZIONI

1) Composizioni polimeriche formate da almeno un polimero A, costituito da una poli-alfa-olefina, lineare, cristallizzabile e da almeno un polimero B, lineare, ad alto peso molecolare, a struttura regolare, solubile nel polimero A allo stato fuso e ottenuto per polimerizzazione di un monomero avente almeno un gruppo polare contenente atomi di azoto o ossigeno.

2) Composizioni polimeriche come in rivendicazioni 1), nelle quali il polimero B) presenta una regolarità di struttura stereica.

3) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1) nelle quali il polimero B) contiene macromolecole aventi struttura isotattica.

4) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1) nelle quali il polimero B) contiene macromolecole aventi struttura diisotattica.

5) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1) nelle quali il polimero B) contiene macromolecole aventi struttura sindiotattica.

6) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni precedenti nelle quali il polimero B) è un polimero di una vinilpiridina.

7) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 6) in cui il polimero B) è costituito da poli-2-vinilpiridina avente struttura isotattica.

8) Composizioni polimeriche come da ri-

- vendicazione 6) in cui il polimero B) è costituito da poli-4-vinilpiridina.
- 9) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 6) in cui il polimero B) è costituito da poli-5-etil-2-vinilpiridina.
- 10) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni da 1 a 5 nelle quali il polimero B) è costituito da un polimero di un acrilato di alchile.
- 11) Composizioni polimeriche come da rivendicazione precedente nelle quali si impiega poli-isopropil-acrilato o poli-terz. butil-acrilato cristallizzabili.
- 12) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 4) nelle quali il componente B) è il polimero cristallizzabile dell'isomero trans di un monomero di formula generale  $R_1-O-CH-CHR_2$ , ove  $R_1$  e  $R_2$  sono gruppi alchilici.
- 13) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni precedenti nelle quali  $R_1$  è un gruppo di iso-butile ed  $R_2$  è un gruppo metile.
- 14) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni precedenti nelle quali il polimero A) è un polimero del propilene almeno prevalentemente costituito da macromolecole isotattiche.
- 15) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni da 1 a 13 nelle quali il polimero A) è scelto tra poli-4-metil-pentene-1 e polistirolo almeno prevalentemente costituiti da macromolecole isotattiche.
- 16) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni da 1 a 15, nelle quali il componente B) è presente in quantità comprese tra il 2% ed il 30% in peso.
- 17) Fibre tessili ottenute per filatura e stiro delle composizioni polimeriche rivendicate nelle rivendicazioni precedenti.
- 18) fibre tessili come da rivendicazione precedente, ottenute da composizioni polimeriche nelle quali il polimero B) presenta temperatura di fusione vicina a quella del polimero A).
- 19) Fibre tingibili con coloranti acidi ottenute dalle composizioni polimeriche indicate nelle rivendicazioni da 6 a 9.
- 20) Fibre tingibili con coloranti per acetato dalle composizioni polimeriche indicate nelle rivendicazioni da 10 a 13.
- 21) Fibre come da rivendicazione precedente ottenute dalle composizioni polimeriche indicate nelle rivendicazioni 10 e 11 nelle quali l'affinità per i coloranti basici è aumentata per parziale saponificazione dei gruppi esteri contenuti nelle fibre, prima della tintura.
- 22) Fibre tessili come da rivendicazioni da 16 a 21 ottenute da composizioni polimeriche nelle quali il componente B) è presente in quantità comprese tra il 2% e il 30% in peso.