

REPUBBLICA ITALIANA

MINISTERO  
DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI

per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 647959

— classe

C 08 f

u 359

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

Data di deposito: 11 gennaio 1961

Data di concessione: 24 ottobre 1962

**Composizioni polimeriche adatte alla produzione  
di fibre tessili cristalline**

Il presente ritrovato si riferisce a composizioni polimeriche, aventi caratteristiche chimiche e fisiche migliorate e particolarmente una migliorata affinità per coloranti. E' noto il fatto che certi polimeri lineari sintetici cristallini, aventi una temperatura di fusione compresa fra 150 e 300°C, ottenuti da monomeri idrocarburici, 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 paraffinati, 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 cristallizzano, si sgregano 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 nel lavaggi ad umido con sostanze tensioattive od in quelli a secco con solventi organici.

E' stato pure proposto di aumentare l'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.

La Richiedente ha ora trovato che è possibile migliorare la reattività ed alcune proprietà fisiche di tali fibre miscelando ai polimeri delle  $\alpha$  olefine altri polimeri lineari, cristallini aventi una elevata regolarità di struttura, ottenuti per polimerizzazione stereospecifica di esteri alchilici del tipo  $RCH_2-CH-CH-CH-COOR_1$  (in cui R rappresenta idrogeno o un gruppo alchilico o arilico ed  $R_2$  un radicale alchilico)

e, particolarmente degli esteri alchilici dell'acido sorbico. Questi ultimi polimeri possiedono una elevata temperatura di fusione e pesi molecolari abbastanza elevati.

5 Inoltre, le loro macromolecole contengono per ogni unità monomerica un gruppo carbossilico esterificato ed un doppio legame a concatenamento 1,4— trans, ciò che rende tali polimeri suscettibili di reagire con vari tipi di reattivi.

10 Oggetto del presente trovato sono quindi delle composizioni polimeriche adatte alla produzione delle fibre tessili cristalline, aventi caratteristiche chimiche e fisiche migliorate e particolarmente una migliorata affinità per i coloranti, formati da almeno due polimeri solubili allo stato fuso, l'uno nell'altro, di cui almeno uno, A, costituito da una polialfaolefina lineare cristallizzabile, ed almeno uno, B, ad alto peso molecolare ed avente struttura regolare, ottenuto mediante polimerizzazione di un estere alchilico del tipo



in cui R rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico o arilico ed  $R_1$  un radicale alchilico.

30 E' stato anche trovato che, malgrado la presenza di questa forte quantità di gruppi reattivi, il polimero è sufficientemente stabile ad elevate temperature, anche per tempi abbastanza lunghi. Tale fatto è molto importante per l'ottenimento di fibre poiché, come è noto, la filatura per fusione comporta, in generale, tempi di permanenza nelle apparecchiature di lavorazione dell'ordine delle decine di minuti, a temperature di almeno 20°C superiori a quella di completa fusione del polimero.

40 Mentre altri polimeri cristallini contenenti doppi legami, come per esempio il polibutadiene— 1,4 trans, subiscono delle reazioni di reticolazione, quando vengono riscaldati a temperature di circa 200°C, i polimeri ottenuti dagli esteri compresi nella formula generale (1), che vengono, secondo la presente invenzione, miscelati al polimero dell'alfa olefina, possono sopportare agevolmente riscaldamenti a 230-250°C per tempi lunghi (30 minuti ed oltre), senza dar luogo apprezzabilmente a reazioni di reticolazione o di degradazione.

55 In tal modo è possibile effettuare la miscelazione dei polimeri cristallini ottenuti dagli esteri alchilici con i polimeri cristallini delle  $\alpha$ -olefine, portare tale miscela a fusione (a temperature comprese tra 200-250°C) e da questa massa fusa ottenere me-

diate filatura per estrusione, fibre aventi buone caratteristiche meccaniche e chimiche, ed in particolare, tintoriali.

I due tipi di polimero costituenti la miscela, sono compatibili tra di loro in tutti i rapporti; le fibre che così si ottengono possiedono proprietà intermedie a quelle delle fibre ottenute per filatura dei due polimeri presi singolarmente. Regolando il rapporto dei due polimeri costituenti la miscela, si possono combinare i pregi caratteristici dei due polimeri di partenza, in modo che le fibre risultanti abbiano le caratteristiche che più si adattano all'impiego finale.

70 Nel caso, ad esempio, si impieghino come polimeri di partenza polipropilene e polimetilsorbato cristallini, un aumento nella miscela della percentuale di quest'ultimo, porterà all'ottenimento di fibre aventi caratteristiche meccaniche migliorate a temperatura elevata ed una migliore ricettività per i coloranti (coloranti dispersi). Aumentando nella miscela invece la percentuale in polipropilene si ottengono fibre aventi un minor modulo elastico iniziale ed una minor solubilità in solventi clorurati (ad esempio, in cloroformio a temperatura ambiente) pur conservando sempre una certa reattività per i coloranti.

90 La tintura delle fibre ottenute da queste miscele, può essere eseguita con diversi tipi di coloranti sfruttando principalmente la reattività propria dei polimeri cristallini dei sorbati alchilici. Le fibre ottenute da miscele contenenti oltre il 30% di polisorbati, si possono tingere con tinte sufficientemente piene impiegando i coloranti dispersi per acetato; quelle con meno del 30% di polisorbato forniscono con tali coloranti, in genere, colorazioni meno intense.

100 Per la tintura si può anche ricorrere ad una preventiva saponificazione del polimero B, per azione degli idrati alcalini in soluzione acquosa od alcoolica, delle fibre ottenute dalle miscele sopra descritte. Dopo acidificazione si ottengono fibre contenenti gruppi acidi (-COOH), che si possono tingere facilmente, ottenendosi tinte uniformi e solide con i coloranti basici già noti per altre fibre (orlon, ecc.).

105 Nel caso delle fibre ottenute da composizioni polimeriche contenenti oltre il 15% di polimero B, è sufficiente eseguire una saponificazione parziale, per ottenere, dopo acidificazione, un numero di gruppi -CO OH necessari ad ottenere tinte uniformi e solide.

120 Le fibre ottenute da miscele contenenti

meno del 10% di polimero B, richiedono invece una saponificazione quasi totale dei gruppi esteri contenuti nella fibra, per potere avere dopo acidificazione, il quantitativo di gruppi reattivi sufficienti per l'ottenimento di buone tonalità di tinte. In questo caso però, per poter ottenere una sufficiente solidità al lavaggio delle fibre tinte, è preferibile reticolare il polimero B presente nella fibra. Questa reticolazione può agevolmente avvenire mediante le usuali reazioni di vulcanizzazione, che agiscono sui doppi legami presenti nella catena di questi polimeri. La vulcanizzazione può essere eseguita con miscele contenenti acceleranti del tipo ultrarapido (come ad esempio, tetrametilioramedisolfuro, zinco-dietilditiocarbammato, zincoisopropilxantato, ecc.); tali mescole sono preferibili sia per la ridotta reattività del doppio legame dell'unità monomerica del polimero B sia per poter effettuare la vulcanizzazione a temperatura sufficientemente bassa, per tempi non eccessivamente lunghi.

Le composizioni polimeriche saponificate presentano un grado di liofilità dipendente dal grado di saponificazione della composizione. Con ciò si possono ottenere quindi delle fibre tessili aventi migliorate caratteristiche di bagnabilità.

La rigonfiabilità e la solubilità delle composizioni polimeriche, oggetto del presente trovato, possono inoltre venire ridotte sottoponendo il polimero B ad un trattamento di reticolazione con glicoli.

I polimeri delle alfa olefine che vengono impiegati nel presente trovato possono venire ottenuti ad esempio polimerizzando la alfa olefina in presenza di catalizzatori a base di un alogenuro di un metallo di transizione appartenente al IV, V e VI gruppo del Sistema Periodico degli elementi secondo Moneleeff e di un composto organico di un metallo appartenente al I, II o III gruppo di detto Sistema Periodico.

I polimeri del tipo (B) possono venire ottenuti polimerizzando un monomero compreso nella formula generale (1) in presenza di un sistema catalitico di tipo anionico come ad esempio un catalizzatore a base di un composto organico od un idruro di un metallo appartenente al I o II gruppo del sistema Periodico.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

#### ESEMPIO 1

50 parti in peso di polipropilene, avente un contenuto del 94% di polimero isotattico

co non estraibile con n. eptano bollente ed una viscosità intrinseca (misurata in tetralina a 135°C) di 1,9, vengono intimamente mescolati con 50 parti in peso di polimetilsorbato cristallino, avente una viscosità intrinseca di 0,46 (misurata in tetralina a 135°C). Tale miscela viene introdotta in un estrusore da laboratorio, dal quale è estrusa attraverso una filiera ad 8 fori di diametro 0,8 mm, sotto una pressione di 5-10 kg/cm<sup>2</sup> e ad una temperatura di 230-235°C, ottenendo in tal modo fibre aventi una buona regolarità di dimensioni. Il filo viene successivamente stirato in aria calda alla temperatura di 110-115°C, con un rapporto di stiro 1:3 + 1:5.

Dopo stiro si ottengono fibre aventi le seguenti caratteristiche:

titolo 5-10 den/bava

tenacità 3-4 gi/den

allungamento a rottura 20-25%

#### ESEMPIO 2

90 parti in peso di polipropilene, avente un contenuto del 91% in polimero isotattico ed una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 1,48, vengono mescolati intimamente con 10 parti in peso di polimetilsorbato cristallino, avente una viscosità intrinseca di 0,46 (misurata in tetralina a 135°C). Tale miscela viene estrusa attraverso una filiera ad 8 fori del diametro di 0,8 mm, sotto una pressione di 5-10 kg/cm<sup>2</sup>, ad una temperatura di 210-220°C. Si ottengono fili aventi una buona regolarità di titolo, che dopo stiro (effettuato con un rapporto di stiro 1:5) presentano caratteristiche meccaniche all'incirca uguali a quelle delle fibre di polipropilene.

#### ESEMPIO 3

Una matassina di filato, ottenuta come è descritto nell'esempio 1, è stata mantenuta in un bagno acquoso (1 litro) di tintura contenente

— Celanthrene brillante blue (C.I. 61505) 0,5 g

— Tensicativo (ad esempio, Duponal D pasta) 0,5 g

Il rapporto fibra: bagno di tintura è stato di 1:50.

In queste condizioni la matassina di filo è stata mantenuta per circa 40 minuti ad una temperatura di 80-90°C, ottenendo alla fine un filato colorato intensa-

mente ed omogeneamente in bleu.

Parimenti, filati intensamente colorati in giallo ed in rosso sono stati ottenuti per tintura, nelle condizioni sopra elencate, rispettivamente con i coloranti  
5 Acetamine giallo N (C. I. 48000)  
Acetamine Scarlet B (C.I. 11110)

ESEMPIO 4

10 Una matassina di filato, ottenuta come è descritto nell'esempio 2, viene introdotta in un bagno acquoso di tintura di 1 litro contenente 0,5g di colorante e 0,5g di  
15 un tensioattivo (ad esempio Duponal D pasta)

rapporto fibra: bagno di tintura 1:100  
temperatura del bagno di tintura 90°C  
durata del trattamento di tintura 35-  
20 40 minuti.

I coloranti impiegati sono stati:  
Celanthrene brillante blue (C.I. 61505)  
Acetamine giallo N (C. I. 48000)  
Acetamine Scarlet B (C. I. 11110)

25 Celanthrene Red Violet R (C. I. 61100).

Si sono ottenuti dopo il trattamento, filati colorati rispettivamente in bleu, giallo, rosso e violetto. Le tinte non risultano così soddisfacenti come nel caso dell'esempio 3.  
30

ESEMPIO 5

Una matassina del filato ottenuto come  
35 descritto nell'esempio 2, viene introdotta in una soluzione etilalcolica al 10% di KOH, nella quale rimane per 120 minuti a temperatura di 70-80°C, in presenza di piccole quantità di un tensioattivo. Dopo  
40 questo trattamento di saponificazione, la fibra viene trattata per 60 minuti a caldo con HCl (2N).

La fibra viene quindi posta in un bagno acquoso di tintura contenente coloranti  
45 basici quali ad esempio il Rosso Sevron brillante 3B od il Deorline Rosso brillante R, ottenendo fibre colorate in rosso.

50 RIVENDICAZIONI

1) Composizioni polimeriche formate da almeno due polimeri solubili allo stato fuso l'uno nell'altro, di cui almeno uno, A,  
55 costituito da una polialfaolefina lineare, cristallizzabile ed almeno uno, B, ad alto peso molecolare e avente struttura regolare, ottenuto mediante polimerizzazione di un estere alchilico compreso nella formula generale (1)  
60



in cui R rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico o arilico ed R<sub>1</sub> un radicale alchilico.

2) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1, nelle quali polimero (B) presenta una regolarità di struttura sterica. 65

3) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1, nelle quali il polimero (B) contiene macromolecole aventi insaturazioni del tipo trans e struttura isotattica. 70

4) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1, nelle quali il polimero (B) contiene macromolecole aventi struttura diisotattica. 75

5) Composizioni polimeriche come in rivendicazione 1 nelle quali il polimero (B) contiene macromolecole aventi struttura eritro diisotattica. 80

6) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni precedenti nelle quali il polimero (B) è un polimero di un estere alchilico dell'acido sorbico. 85

7) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 6, in cui il polimero (B) è costituito da polimerilsorbato avente struttura stericamente regolare.

8) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 6, in cui il polimero (B) è costituito da polietilsorbato avente una struttura stericamente regolare. 90

9) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni precedenti nelle quali il polimero (A) è un polimero del propilene almeno prevalentemente costituito da macromolecole isotattiche. 95

10) Composizioni polimeriche come da rivendicazioni da 1 a 9, nelle quali il componente (B) è presente in quantità comprese tra il 5% ed il 90% in peso. 100

11) Composizioni polimeriche come da rivendicazione precedente in cui il componente (B) è presente in quantità comprese tra il 10% ed il 50% in peso. 105

12) Materiali termoplastici contenenti composizioni polimeriche secondo rivendicazioni precedenti.

13) Materiali termoindurenti contenenti composizioni polimeriche secondo rivendicazioni 1 a 11. 110

14) Fibre tessili ottenute per filatura e stiro delle composizioni polimeriche rivendicate nelle rivendicazioni precedenti. 115

15) 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). 120

16) Fibre tingibili con coloranti per acetato ottenute dalle composizioni polimeriche indicate nelle rivendicazioni da 1 a 11.

5 17) Fibre come da rivendicazione precedente nelle quali l'affinità per i coloranti basici è aumentata per parziale saponificazione dei gruppi esteri contenenti nelle fibre, prima della tintura.

10 18) Fibre tessili contenenti le composizioni polimeriche secondo rivendicazioni 1

a 11, in cui il polimero (B) è presente allo stato reticolato.

19) Fibre tessili secondo rivendicazioni 18, in cui la reticolazione viene effettuata con composti contenenti zolfo. 15

20) Fibre tessili secondo rivendicazione 18, in cui la reticolazione viene effettuata con glicoli.

21) Fibre tessili ottenute secondo gli esempi 1 a 5. 20

Prezzo L. 200