



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101982900001287
Data Deposito	22/12/1982
Data Pubblicazione	22/06/1984

Titolo

FIBRE TESSILI DI POLIMERI OLEFINICI FUNZIONALIZZATI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"FIBRE TESSILI DI POLIMERI OLEFINICI FUNZIONALIZZATI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE."

a nome: MONTEDISON S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31

Inventori designati: Luciano CLEMENTINI, Pier Paolo CAMPRINCOI

Depositata il: 22 DIC. 1982

24902A/82

* * * * *

Riassunto

Fibre tessili aventi carattere idrofilo e dotate di buona ricettività ai coloranti dispersi ottenute da polimeri funzionalizzati, o loro prodotti di trasformazione quali fibre e films, con acidi insaturi per reazione con composti reattivi con i gruppi carbossilici del polimero funzionalizzato scelti fra poliammidi, poliammine, ossietilenalcoli $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ e ossietilenammine $R-N[(CH_2CH_2O)_nH]_2$ in cui R è un radicale alchilico che comprende da 1 a 18 atomi di C ed n è un numero intero che varia da 1 a 50.

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a fibre tessili ottenute da polimeri olefinici cristallini funzionalizzati aventi proprietà idrofile e buona ricettività ai coloranti dispersi. Sono note dalla letteratura brevettuale fibre tessili e vari procedimenti per il loro ottenimento che impiegano polimeri olefinici cristallini funzionalizzati con acidi insaturi.

- 2 -

Per polimeri olefinici funzionalizzati si intendono quei polimeri che contengono innestati lungo le catene gruppi funzionali liberi che conferiscono al polimero olefinico particolari caratteristiche chimiche e chimico-fisiche.

I procedimenti di preparazione dei suddetti polimeri olefinici sono descritti per esempio nella domanda di brevetto italiana 23747 A/82.

Le fibre tessili ottenibili dai suddetti polimeri funzionalizzati presentano però sempre carattere idrofobo, soprattutto se la quantità di acido insaturo innestato è minore di 0,5% in peso.

Le sopracitate fibre tessili sottoposte al test della misura del tempo di immersione, che consiste nell'introdurre 1 g di fibra in un litro di acqua distillata a temperatura di 25°C, anche dopo tempi di contatto assai lunghi, fino ad 1 ora, non mostrano nessuna caratteristiche idrofila.

Si è ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere fibre tessili aventi carattere idrofilo, cioè caratterizzate dall'avere tempi di immersione molto brevi e dotate di buona ricettività ai coloranti della classe dispersi con il procedimento della presente invenzione.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione consiste nel fare reagire le fibre tessili ottenute da polimeri olefinici funzionalizzati con acidi carbossilici secondo procedimenti noti, con composti capaci di reagire con i gruppi

carbossilici presenti nel polimero funzionalizzato, scelti fra le poliammidi, poliammine, ossietilènalcolli $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ e ossietilènammina $R-N[(CH_2CH_2O)_nH]_2$ in cui R è un radicale alchilico che comprende da 1 a 18 atomi di C e n è un numero intero che varia da 1 a 50. La reazione con i composti reattivi con i

gruppi carbossilici del polimero funzionalizzato viene effettuata in soluzioni o dispersioni acquose od organiche di detti composti a temperature comprese fra 40°-150°C e per i tempi che variano da 10 minuti a 5 ore.

La reazione può essere effettuata in presenza di agenti stabilizzanti, opacizzanti, pigmenti o di altre polioléfine non funzionalizzate.

La reazione sopraindicata può essere effettuata oltre che sulle fibre anche sui prodotti di trasformazione dei polimeri funzionalizzati quali films, nastri e simili.

Un altro metodo di effettuare la reazione sopraindicata consiste nel trattare il polimero funzionalizzato allo stato fuso con i composti reattivi con i gruppi carbossilici, in assenza di solventi, in mescola prima dell'estrusione del polimero in fibre o in manufatti in genere.

I composti che possono impiegarsi per la reazione con i gruppi carbossilici sono preferibilmente scelti fra di-2-ossietil-n-dodecilammina, di-2-ossietil-n-ottadecilammina, n-dodecil-poliossietilen-alcool, n-ottadecil-poliossietilen-alcool.

Quali polimeri olefinici cristallini utilizzabili secondo

- 4 -

la presente invenzione sono risultati idonei i polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è H oppure un radicale alchilico con 1-6 C o miscele di etilene con altre olefine fra loro.

In particolare possono essere usati polietilene, polipropilene, cristallino ad elevato indice di isotatticità, copolimeri cristallini etilene/propilene con contenuto di propilene superiore all'80% in peso, sia del tipo random che a blocchi.

La polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori a base di TiCl_3 o catalizzatori alta resa a base di composti di Ti supportati su alogenuri di Mg in forma attiva.

La polimerizzazione può essere condotta in fase liquida in presenza o meno di solvente idrocarburico inerte, quali ad esempio esano, eptano secondo tecniche note.

I polimeri olefinici possono essere in forma di "flakes", cioè sottoforma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns ed aventi da fini di dimensioni minori di 100 microns. I polimeri in "flakes" sono ottenuti per polimerizzazione con catalizzatori di coordinazione a granulometria controllata.

Per catalizzatori di coordinazione si intendono i prodotti ottenuti per reazione di un composto metallorganico di un metallo del I-III gruppo del sistema periodico con un composto di titanio.

Il catalizzatore può essere ottenuto sia da TiCl_3 sottofor-

ma di particelle a granulometria controllata preparate da $TiCl_4$ per riduzione con composti alluminio-alchilici, oppure può essere ottenuto da componenti catalitici a granulometria controllata ottenuti supportando un composto di titanio su alogenuri di magnesio in forma attiva.

Esempi dei suddetti catalizzatori sono quelli descritti nel brevetto americano n° 4.227.371, o nel brevetto inglese n° 1.434.543.

Quali acidi insaturi utilizzabili nella reazione di innesto, effettuata secondo tecniche note, si possono citare: acido acrilico, maleico, fumarico, itaconico, metacrilico, crotonico.

I composti preferiti sono l'acido acrilico e metacrilico.

Le fibre vengono ottenute dai polimeri funzionalizzati mediante filatura e stiro secondo procedimenti convenzionali.

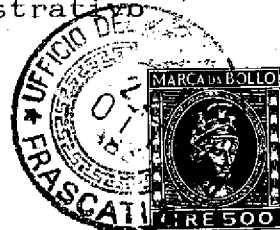
Le fibre possono essere ottenute sotto forma di filo continuo o di fiocco, oppure di filo testurizzato o di filato voluminoso o spun-bonded.

Fra i solventi organici che si possono usare per sospendere i polimeri funzionalizzati o loro prodotto di trasformazione, quali fibre e films si possono citare l'acqua e i solventi organici quali alcoli, chetoni, esteri, idrocarburi.

Le fibre ottenute con il procedimento dell'invenzione mostrano un tempo di immersione inferiore ai 300 sec.

I seguenti esempi vengono dati solo a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1



Viene preparata una miscela costituita da 100 Kg di polipropilene cristallino funzionalizzato con acido acrilico avente un contenuto di acido acrilico dello 0,48% in peso e melt index (M.I.) (misurato secondo le norme A.S.T.M. D 1238-L) di 7,5 g/10 min e da 150 g di pentaeritritoltetra-3(3,5-di ter-butyl-4-idrossifenil)-propionato-avente la funzione di antiossidante.

La miscela viene granulata mediante estrusione a 200°C, e il granulato si fila nelle condizioni operative seguenti:

- filatura: temperatura coclea 220°C
temperatura testa 220°C
temperatura filiera 220°C
tipo filiera: fori numero 300, aventi diametro
1 mm e lunghezza 20 mm
pressione massima 45 Kg/cm²
velocità di avvolgimento 500 metri/minuto
- stiro: temperatura (ambiente vapore) 100°C
rapporto stiro 1 : 3,2

Le fibre ottenute presentano le caratteristiche seguenti:

- titolo (dtex) : 16,8
- tenacità (g/dtex): 2,4
- allungamento (%) : 180
- tempo di immersione (sec): non si immerge

Le fibre vengono trattate a 100°C per 2 ore con 100 ml per grammo di fibra di una soluzione acquosa all'1% in peso di

di(2-ossietil)-n-ottadecilammina.

Dopo trattamento presentano tempo di immersione (sec.)=15.

Le fibre sono inoltre dotate di buona ricettività ai coloranti dispersi seguenti:

- disperse yellow 23

- disperse red 54

- disperse blue 56

ESEMPIO 2

Si ripete l'esempio 1 impiegando come composto reattivo con i gruppi carbossilici del polimero, 100 ml per grammo di polimero di una soluzione acquosa all'5% di ottadecil(poliossietilen)alcol, con 19 unità ossietileniche.

Le fibre dopo il trattamento presentano un tempo di immersione di 120 sec. e buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 3

Si ripete l'esempio 1 impiegando come composto reattivo con i gruppi carbossilici del polimero, 100 ml per grammo di polimero di una soluzione acquosa al 5% di dodecil(poliossietilen)alcol con 12 unità ossietileniche.

Dopo trattamento le fibre presentano un tempo di immersione di 180 sec e buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 4

Si ripete l'esempio 1 impiegando come composto reattivo con i gruppi carbossilici del polimero 100 ml per grammo di

- 8 -

polimero di una soluzione acquosa all'1% di di(2-ossietil)n-do
decilammina.

Dopo trattamento le fibre presentano un tempo di immersio
ne di 60 sec e buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 5

Viene preparata una miscela costituita da Kg 97 di polipro
pilene cristallino funzionalizzato con acido acrilico (0,24% in
peso di acido acrilico e M.I. = 9 g/10 min.) e 3 Kg di di(2-os
sietil-n-ottadecilammina e 100 g di pentaeritritoltetra-3 (3,5-
diterz-butil-4-idrossifenil)propionato, come additivo avente
la funzione di antiossidante.

La miscela viene granulata mediante estrusione a 200°C, e
il granulato si fila nelle condizioni operative seguenti:

- filatura: temperatura coclea 225°C
temperatura testa 225°C
temperatura filiera 230°C
tipo filiera: fori numero 300, aventi diametro
1 mm e lunghezza 20 mm
pressione massima 35 Kg/cm²
velocità di avvolgimento 500 metri/minuto
- stiro: temperatura (ambiente vapore) 100°C
rapporto stiro 1 : 3,2

Le fibre ottenute presentano le caratteristiche seguenti:

- titolo (dtex) : 16,8
- tenacità (g/dtex): 3,0

- 9 -

- allungamento (%) : 160
- tempo di immersione: (sec.): 30

Le fibre sono inoltre dotate di buona ricettività ai coloranti dispersi seguenti:

- disperse yellow 23
- disperse red 54
- disperse blue 56



ESEMPIO 6

Si ripete l'esempio 5 impiegando, come composto reattivo con i gruppi carbossilici del polimero, 3 Kg di di(2-ossietil)-n-dodecilammina a una pressione massima in filatura di 33 Kg/cm^2 .

Le fibre ottenute presentano le seguenti caratteristiche:

- titolo (dtex) : 17
- tenacità (g/dtex): 3,4
- allungamento (%) : 170
- tempo di immersione (sec): 45

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 7

Si ripete l'esempio 5 impiegando, come composto reattivo con i gruppi carbossilici, 3 Kg di dodecil(poliossietilen)alcol con 12 unità ossietileniche e una pressione massima in filatura di 38 Kg/cm^2 .

Le fibre ottenute presentano le seguenti caratteristiche:

- titolo (dtex) : 16,9

- 10 -

- tenacità (g/dtex) : 3,2
- allungamento (%) : 180
- tempo di immersione (sec): 65

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO-8

Si ripete l'esempio 5 impiegando, come composto reattivo con i gruppi carbossilici 3 Kg di ottadecil(poliossietilen)alcol con 19 unità ossietileniche e una pressione massima in filatura di 39 Kg/cm^2 .

Le fibre ottenute presentano le seguenti caratteristiche:

- titolo (dtex) : 16,8
- tenacità (g/dtex): 3,1
- allungamento (%) : 175
- tempo di immersione (sec) : 75

Le fibre sono dotate di buona ricettività ai coloranti dispersi dell'esempio 1.

ESEMPIO 9

Si ripete l'esempio 5 impiegando 50 Kg di polipropilene funzionalizzato con acido acrilico (0,48% peso di acido acrilico nel polimero, M.I. = 7 g/10 min) 47 Kg di polipropilene cristallino (indice di isottatticità 98,3%, M.I. = 12 g/10 min) e 3 Kg di di(2-ossietil)-n-dodecilammina e impiegando una pressione massima in filatura di 32 Kg/cm^2 .

Le fibre ottenute presentano le caratteristiche seguenti:

- 11 -

- titolo (dtex) : 16,9
- tenacità (g/dtex): 3,5
- allungamento (%) : 160
- tempo di immersione (sec): 50

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'e
sempio 1.

ESEMPIO 10

Si ripete l'esempio 9 impiegando 3 Kg di di(2-ossietil)-n-ottadecilammina come composto reattivo con i gruppi carbossili ci del polimero e una pressione massima in filatura di 35 Kg/cm².

Le fibre presentano le caratteristiche seguenti:

- titolo (dtex) : 17
- tenacità (g/dtex) : 3,1
- allungamento (%) : 170
- tempo di immersione (sec): 40

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'e
sempio 1.

ESEMPIO 11

Si ripete l'esempio 9, impiegando come composto reattivo con i gruppi carbossilici, 3 Kg di dodecil(poliossietilen)alcol con 12 unità ossietileniche e una pressione massima in filatura di 38 Kg/cm².

Le fibre ottenute presentano le seguenti caratteristiche:

- titolo (dtex) : 16,8
- tenacità (g/dtex) : 3,3

- 12 -

- allungamento (%) : 165
- tempo di immersione (sec): 68

Le fibre sono dotate di buona ricettività ai coloranti del
l'esempio 1.

ESEMPIO 12

~~Si ripete l'esempio 9 impiegando, come composto reattivo~~
con i gruppi carbossilici, 3 Kg di ottadecil(poliossietilen)al
col con 19 unità ossietileniche e una pressione massima in fi
latura di 39 Kg/cm^2 .

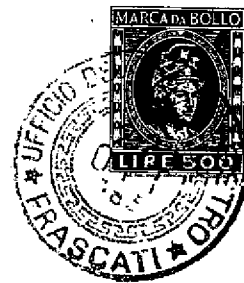
Le fibre ottenute presentano le caratteristiche seguenti:

- titolo (dtex) : 16,9
- tenacità (g/dtex): 3,4
- allungamento (%): 80
- tempo di immersione (sec) : 80

Le fibre sono dotate di buona ricettività ai coloranti del
l'esempio 1.

RIVENDICAZIONI

- 1) Fibre tessili caratterizzate da idrofilia e buona ricettivi
tà ai coloranti della classe dispersi, ottenute da polimeri
o copolimeri olefinici cristallini funzionalizzati con acidi
insaturi, o dalle fibre relative, mediante trattamento con
composti reattivi con i gruppi carbossilici presenti nei (co)
polimeri scelti fra poliammidi, poliammine, ossietilenalcoli
 $\text{R-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ e ossietilenammine $\text{R-N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}]_2$
in cui R è un radicale alchilico comprendente da 1 a 18 ato



- 13 -

mi di C e n è un numero intero che varia da 1 a 50.

- 2) Fibre tessili secondo la rivendicazione 1, in cui i (co)polimeri olefinici cristallini funzionalizzati sono ottenuti da (co)polimeri preparati per polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è H oppure un radicale alchilico con 1-6 C, ~~o miscele di dette olefine in presenza di un catalizzatore~~ di coordinazione.
- 3) Fibre secondo la rivendicazione 2, in cui i polimeri olefinici cristallini sono scelti fra polietilene, polipropilene cristallino ad elevato indice di isotatticità, copolimeri cristallini etilene/propilene contenenti più dell'80% in peso di propilene.
- 4) Fibre secondo la rivendicazione 3, in cui i polimeri olefinici cristallini sono sotto forma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns.
- 5) Fibre secondo le rivendicazioni precedenti in cui i polimeri sono funzionalizzati con acidi insaturi scelti fra acido acrilico, metacrilico, fumarico, maleico, crotonico, itaconico.
- 6) Fibre secondo la rivendicazione 1, in cui i composti che si fanno reagire con i polimeri olefinici funzionalizzati sono scelti fra di(2-ossietil)-n-dodecilammina, di(2-ossietil)-n-ottadecilammina, n-dodecil(poliossietilen)alcol, n-ottadecil(poliossietilen)alcol.
- 7) Processo per la preparazione di fibre secondo le rivendica-

zioni precedenti in cui le fibre poliolefiniche cristalline funzionalizzate con acidi insaturi vengono fatte reagire con i composti reattivi con i gruppi acidi del polimero funzionalizzato a temperatura compresa fra 40° e 150°C, in dispersione acquosa.

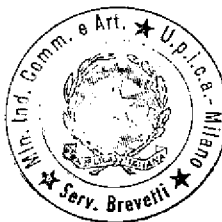
~~8) Processo per la preparazione di fibre secondo le rivendica-~~

zioni precedenti in cui la reazione con i composti reattivi con i gruppi carbossilici viene effettuata sul polimero funzionalizzato in mescole prima della estrusione in fibre.

Milano, 22 DIC. 1982

DS/sg

MONTEDISON S.p.A.



l'Ufficiale Regante
(Giulia Russo)

[Signature]