

274.879

274879



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un

BATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA

LA PRODUCCION DE UN POLIMERO OXIMETILENICO COLOREADO"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 522 fifth Avenue, New York, N.Y., EE.UU.

PRIORIDAD: de las solicitudes de Patentes Estadounidenses nos. 90.930 del 23-Febrero-1961 y 169.079 del 26-Enero-1962.

INVENTORES: Robert William Singleton y Robert Adelbert Lewis, ambos de nacionalidad estadounidense.



27457

Esta invención se relaciona con el tratamiento de material polímero y particularmente con la coloración de polímeros oximetilénicos.

5 Los polímeros oximetilénicos pueden producirse de una forma en la que son suficientemente termoestables para ser configurados mediante la acción del calor y la presión. Tales polímeros producen también filamentos dotados de propiedades que les hacen altamente satisfactorios para fines textiles, aparte del hecho de que han sido -  
10 Así, los tintos ácidos, directos, prometalizados y básicos, son incapaces de desarrollar una completa tonalidad por no absorber los polímeros más de un 0,1% de su peso de tales tintes de baños que contengan cantidades prácticas de colorantes en razonables períodos de teñido de hasta dos horas.

15 De acuerdo con la presente invención, se colorean polímeros oximetilénicos termoplásticos sólidos mediante la aplicación a los mismos de un colorante disperso. Se ha descubierto que los polímeros responden al tratamiento con colorantes dispersos creando productos dotados de cualquier intensidad deseada en el color elegido.

20 Los polímeros pueden colorearse mientras se encuentran en forma de virutas o pastillas a emplear subsiguientemente en la producción de artículos configurados, pero esto resulta ordinariamente conveniente con los polímeros oximetilénicos y colorantes dispersos sólo cuando los productos configurados han de hacerse a partir de so-  
25 luciones. En consecuencia, la coloración se efectúa preferiblemente después de configurar al polímero, por ejemplo en filamentos o películas. Las películas o tejidos pueden colorearse mediante una operación de impresión, pero la invención concierne principalmente al teñido del polímero en forma de filamento, por ejemplo un haz de filamentos, hilo, mecha, cinta, guata o material textil tejido o de punto.  
30

La invención es aplicable no sólo a homopolímeros oximeti-

274877



lénicos sino también a copolímeros, incluyendo copolímeros que comprenden unidades recurrentes de fórmula  $(-O-CH_2-(C)_n-)$ , en la que n es un entero de cero a 5, siendo cero en un 75 a un 99,5% de dichas unidades recurrentes; estos particulares copolímeros, que son especialmente satisfactorios para la producción de filamentos, pueden obtenerse mediante copolimerización de trioxano con, por ejemplo, óxido etilénico o dioxolano.

Los tintes dispersos que se aplican al material filamentoso de acuerdo con la invención son generalmente los que se aplican en forma de una dispersión en un baño acuoso. Estos tintes incluyen azo-colorantes, colorantes de antraquinona y de arilamina, a los que con frecuencia se hace referencia por colorantes de acetatos. Ejemplos específicos de estos colorantes son la 2-nitro-4-sulfonanilido difenilamina; 4-etoxi-2-nitro-difenilamina-beta-hidroxi-propilamida; 4-nitro-2-metoxifenil azo 4'-bis(beta-hidroxi-etil) amino-2'-acetilamino benceno; 4-nitro-2-metilsulfonafenil azo 4'-(N-beta-hidroxi-etil-N-difluoroetil)aminobenceno; 4-nitro-2-clorofenil azo 4'-bis(beta-hidroxi-etil) amino-2'-metilbenceno; 1-hidroxi-etil-amino-4-hidroxi-etil-amino-5-hidroxi-8-hidroxi antraquinona; 4'-nitrofenil azo 4-di-beta-hidroxi-etil-amino-2'-acetilamino benceno; una mezcla de 1,4-di(hidroxi-etil-amino)-5-8-dihidroxi antraquinona y 1-amino-4-anilido antraquinona; 1,5-dihidroxi-8-nitro-4-(meta-alfa-hidroxi-etil) anilido antraquinona; 1,8-dihidroxi-4-(para-beta-hidroxi-etil) anilido-5-nitro antraquinona; 1-amino-4-anilido antraquinona; y 2,4-dinitro-6-clorofenil azo 4'-bis(hidroxi-etil) amino-2'-acetilamino-5'-metoxi benceno; 1-amino-4-hidroxi antraquinona; y 1-metilamino-4-beta-hidroxi-etil-amino antraquinona. Estos colorantes, tal como se adquieren en el mercado, son en forma de mezclas del colorante efectivo con un agente dispersante, tal como ligno-sulfonato sódico o la sal sódica de un producto de condensación de formaldehído-ácido naftaleno sulfónico, con teniendo ordinariamente del 30 al 45% aproximadamente del colorante efectivo.



272879

Preferiblemente, el material filamentosos es un preparado del homopolímero o copolímero oximetilénico mediante hilado de masa fundida, aunque también pueden emplearse productos preparados mediante hilado en seco y en húmedo. Ordinariamente se incorporan uno o más estabilizadores térmicos en el polímero a fin de reducir la degradación durante el hilado, siendo adecuada para la mayoría de los estabilizadores una proporción comprendida entre el 0,05 y el 10% por peso (basado en el peso de polímero).

El material filamentosos es ordinariamente preparado para su teñido mediante descrudado. El material puede descrudarse en una solución acuosa caliente de un detergente o, en el caso de los copolímeros anteriormente especificados, de álcali. El fósforo trisódico o pirofosfato tetrasódico se emplean generalmente en solución del 1 al 5% aproximadamente, por peso, basado en el peso total del material filamentosos. La temperatura de descrudado es generalmente de 70 a 90°C y la operación se continua ordinariamente durante 30 minutos por lo menos.

En la operación de teñido, pueden emplearse cualesquiera equipo y técnicas adecuados para la minuciosa y completa impregnación del material filamentosos. El tinte disperso se mantiene ordinariamente en el baño colorante en una concentración comprendida entre el 0,01 y el 500% por peso, basado en el peso del material filamentosos, prefiriéndose una concentración del 0,01 al 10% por peso para un baño colorante definido y entre el 100 y el 500% por peso para un baño colorante indefinido simulado. La temperatura del baño colorante será comprendida preferiblemente entre 80 y 100°C y el tiempo de permanencia del material filamentosos en el baño es preferiblemente de media a cuatro horas.

Pueden incluirse en el baño vehículos tales como el orto-fenil fenol, el ácido benzoico y para-tolueno metílico, por ejemplo en concentraciones comprendidas entre el 2 y el 20% por peso, basado en el peso de la fibra.



274879

Pueden añadirse al baño agentes dispersadores y suavizadores del agua para favorecer unas condiciones óptimas de teñido, de acuerdo con la naturaleza del particular tinte disperso usado y con la dureza del agua de que se disponga. Después de la impregnación, se separa el exceso de colorante mediante descrudado y se seca el material filamen-  
5 toso.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo I

El material filamentososo usado se preparó partiendo de un co-  
10 polímero de trioxano-dioxolano conteniendo un 4% por peso de unidades monómeras derivadas del dioxolano, con una viscosidad inherente de 1,2 (medida a 60°C en una solución al 0,1% por peso en p-clorofenol conteniendo un 2% por peso de alfa-pineno) y estabilizado con un 1% de cada uno de los compuestos 2,2'-metileno bis-(4-metil-6-terciario  
15 butil fenol) y malonamida, Se mezclaron 91 partes por peso de este copolímero estabilizado con 27,3 partes de dimetil formamida calentando en un recipiente cerrado en un horno durante 4 horas, seguido de lami-  
nado durante 5 minutos. Los rodillos del laminador se mantuvieron a unos 160°C. Se retiró el polímero de los rodillos, se cortó y se des-  
20 menuzó en pastillas que fueron hiladas en estado de fusión a través de una hilera provista de 10 orificios de 0,020 pulgada de diametro (0,05 cm) a una temperatura de 175 a 180°C. Los filamentos fueron recogidos a una velocidad de 200 metros por minuto en forma de hilo de un denier de 231. El hilo fué pasado sobre una zapata de 12 pulgadas de longitud  
25 (30,4cm) a 133°C, con una relación de estirado de 9,05:1 y una velocidad de arrastre de 11 metros por minuto. El hilo estirado tenía un denier de 25,6 y una tenacidad de 6,0 gramos por denier, con un 21% de alargamiento.

100 mg. de este hilo, después de descrudarse, fueron sumergi-  
30 dos en un baño colorante indefinido simulado que contenía 300 mg. de:



274879

tinte disperso en 600 ml. de agua y se mantuvo a 97°C durante 1 hora. El tinte usado fué Eastone Red NGLF (C.I. Disperse Red 35). Después de una extracción con peroloroetileno y secado, la fibra resultó haber absorbido hasta un 1,1% de su peso del tinte y quedar coloreada en una tonalidad roja intensa.

Ejemplo 2

Se tejieron medias de señora de un monofilamento de un denier de 20 procedente de un copolímero de oximetileno. El copolímero contenía 2% por peso de unidades monoméricas derivadas de óxido de etileno y fué estabilizado con 0,1% por peso de cianoguanidina y 0,5% por peso de 2,2'-metileno bis-(4-metil-6-terciario butil fenol). El filamento fué hilado en estado de fusión a 190°C y estirado a 7,6 veces su longitud original sobre una zapata a 140°C.

Las medias se tiñieron en un baño de tinte conteniendo 0,125% de Celliton Brown 3-RA (CI 11100), 0,5% Eastman BNN(CI 61505), 0,5 g/l sodio N-metilo-N-oleil laurato, 0,5 g/l Calgon(metafosfato de sodio), 3 g/l orto-fenil fenol y el resto de agua. El tiempo de teñido fué de 30 minutos y la temperatura de 95°C. Las medias fueron teñidas a una tonalidad uniforme y no destiñeron ni cambiaron de tono después de ser sometidas a la acción del vapor a una presión manométrica de 20 libras por pulgada cuadrada (9,072 k. por 6,45 cm<sup>2</sup>).

Para lograr una tonalidad similar bajo las mismas condiciones de teñido en la ausencia de orto-fenil fenol se requiere 0,5% de Celliton Brown y 0,2% de Eastman Blue BNN.

REIVINDICACIONES

EN RESUMEN: La presente Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la producción de un polímero oximetilénico coloreado que comprende el mantenimiento del polímero en contacto con una dispersión acuosa de un colorante disperso hasta que el polímero



274879

asuma la deseada intensidad de color.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el baño colorante contiene del 0,01 al 10,0% por peso de colorante, basado en el peso del polímero, y se mantiene a una temperatura de 80, a 95°C., manteniéndose el polímero en contacto con el baño colorante caliente durante un período de 30 minutos a 4 horas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero comprende unidades recurrentes de fórmula  $(-O-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}})_n-$ , en la que n es un entero de cero a 5, siendo cero en un 75 al 99,5% de dichas unidades, y teñido con un colorante disperso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3 en el que un material tejido o de punto, o un hilo, haz de filamentos, mecha, cinta, guata u otro producto textil, que comprenda filamentos del polímero está sujeto a la operación de coloreado.

5.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaerla presente Patente de Invención que se solicita para España, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIMERO OXIMETILENICO COLOREADO".

Todo ello según queda descrito en la presente Memoria que consta de siete páginas escritas a maquina.

Madrid, 23 de Febrero de 1962

ALFONSO UNGRIA

P.P.