



319227

P.- 30.416

R 534 HT/LI

4 NOV. 1965

319227

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N. V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

" METODO PARA MODIFICAR POLIAMIDAS FORMADORAS DE FIBRA "

La presente invención se refiere a la modificación de poliamidas formadoras de fibras, por reacción de la poliamida fundida con una sustancia que reduce la afinidad para los colorantes ácidos. La invención se refiere también a la manufactura, a partir de poliamidas, de productos textiles coloreados que están constituidos por hebras o fibras que tienen diversas afinidades para los colorantes ácidos, y - que, con ayuda de un baño de tinción único, son teñidos de forma que quedan multicolores.

10

Se conoce un método del tipo antes indicado. Por



este método conocido el polímero fundido es mezclado con -
butirolactona, y después es hilado en hebras o fibras. Las
hebras o fibras así obtenidas tienen una afinidad reducida
para los colorantes ácidos, que se atribuye al hecho de que
5 la butirolactona se enlaza con los grupos amino finales -
presentes en la poliamida. Los productos textiles, más en
particular las telas tejidas, telas de punto o alfombras,
hechos con las hebras o fibras antes indicadas, en combina
ción con hebras o fibras de una poliamida no modificada,
10 muestran un efecto de contraste de color si se tratan en -
un único baño de tinción que contiene uno o más colorantes
ácidos. Los contrastes de color pueden ser aumentados reem
plazando total o parcialmente las hebras o fibras de polia
mida no modificada por hebras o fibras de una poliamida -
15 que tenga una afinidad aumentada para los colorantes ácidos.
Además, las diferencias de color pueden ser aumentadas in
corporando bién en el baño uno o más colorantes que no sean
sensibles a las diferencias antes mencionadas de la afini
dad de la poliamida para el tinte.

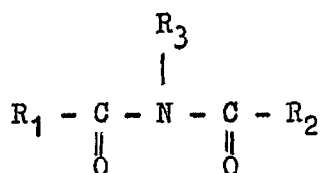
20 Sin embargo, el uso de butirolactona según el mé
todo conocido tiene la desventaja de que la resultante re
ducción de la afinidad para los colorantes ácidos sólo es
ligera. Además, la reducción de la afinidad en cierta medi
da requiere la adición de butirolactona en exceso relativa
25 mente grande, lo que tiene un efecto de ablandamiento de -
la poliamida, como resultado de lo cual son influidas des
favorablemente la viscosidad en estado fundido y la aptitud
para tratamiento.

30 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora un -
grupo de compuestos que, en un procedimiento del tipo indi



cado antes como conocido, se pueden usar como agentes reductores de la afinidad para el tinte, y no presentan los inconvenientes antes mencionados.

La presente invención consiste en que se hace reaccionar la poliamida fundida con un compuesto que tiene la fórmula:



donde R_1 es un grupo alcoholilo, arilo o aralcoholilo; R_2 representa el mismo grupo que R_1 , y además puede formar una estructura heterocíclica que incorpora el grupo $-N - C -$, por enlace con R_3 ; y R_3 representa los mismos grupos que R_1 , y además puede ser hidrógeno o un grupo acilo, o puede estar unido a R_2 como se ha indicado antes.

Se ha descubierto que, en la poliamida fundida, la reactividad de estos compuestos es suficiente para reducir la afinidad para los colorantes ácidos hasta cualquier nivel deseado. Además, la reducción de la afinidad hasta un nivel deseado es ahora posible por adición de estos compuestos en exceso relativamente pequeño. Como resultado, los compuestos sin usar que quedan apenas provocan disminución alguna de la aptitud de la poliamida para tratamiento.

Son compuestos adecuados según la presente invención, por ejemplo, los derivados N,N-diacílicos de la anilina y toluidina, tales como N,N-diacetilanilina, N,N-dipropionanilina, N,N-dibutitanilina, N,N-dicaproíanilina,



N,N-diacetiltoluidina, y N,N-dipropioniltoluidina. También son compuestos adecuados los derivados N,N-diacíclicos de aminas alifáticas, tales como la N,N-diacetilpropilamina, N,N-diacetilbutilamina y N,N-dipropionilbutilamina, así como los derivados acíclicos del amoniaco, tales como diacetamida y triacetamida.

Además, han resultado ser muy adecuados los compuestos en los que R_2 y R_3 , en combinación con el grupo

$$\begin{array}{c} | \\ \text{N} - \text{C} - \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

forman un anillo heterocíclico, más en particular un anillo de lactama. Son ejemplos de estos compuestos las lactamas N-propionil-, butiril-, valeroil-, caproíl-, benzoil- y fenilacetil-sustituidas del ácido aminovalérico, ácido aminocaproico y ácido aminohexanoico.

Principalmente por razones de economía, se da preferencia a las lactamas N-acíclicas cuyo grupo acilo tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y más en particular a las lactamas N-acetílicas. Es particularmente atractivo el uso de N-acetil-epsilon-caprolactama, ya que generalmente no introduce en el polímero productos extraños de reacción.

La cantidad de compuesto a añadir depende del efecto deseado, y en principio se puede calcular sobre el contenido de grupos amino finales en la poliamida a modificar, y sobre el peso molecular del compuesto. Sin embargo, en la práctica, a menudo es más adecuado determinar empíricamente la cantidad requerida de compuesto.

Se ha descubierto que las cantidades menores de 0,005 moles-g por kg de polímero apenas producen ningún efecto apreciable; por otra parte, las cantidades mayores de 0,2 moles-g por kg de polímero no ofrecen generalmente

319227



más ventajas, ya que la afinidad de la poliamida para los colorantes ácidos se ha reducido ya al mínimo, y tales can-
tidades pueden conducir solo a dificultades en el hilado.

5 También se ha hallado que en el uso de los com-
puestos según la invención es particularmente ventajoso ha-
cer que las poliamidas fundidas reaccionen también con una
pequeña cantidad de un agente que aumente la viscosidad de
la poliamida. De entre estos agentes, que son conocidos por
sí mismos, las amidas bifuncionales de ácidos N,N'-diaciló*di*
10 carboxílicos son particularmente adecuadas para su uso en el
presente procedimientos, ya que, justamente como los compues-
tos según la invención, reaccionan fácilmente con la polia-
mida fundida. Por razones de preparación, se dá preferencia
a las N,N'-dilactamas de los ácidos dicarboxílicos, tales
15 como la N,N'-adipoíl-di-epsilon-caprolactama y N,N'-teref-
taloíl-di-epsilon-caprolactama. De estos compuestos última-
mente mencionados, se prefiere usar la tereftaloíl-dilacta-
ma, debido a su estabilidad térmica relativamente alta.

20 Se ha de observar que la aplicación de los deri-
vados acilamídicos bifuncionales de ácidos dicarboxílicos
antes mencionados, también produce por sí sola una reduc-
ción de la afinidad de las poliamidas para los colorantes
ácidos. Sin embargo, estos derivados no son completamente
adecuados para su aplicación como tales, ya que se ha halla-
25 do que, en tal caso, la viscosidad de la poliamida resulta
tan fuertemente influida que, durante el tratamiento, ya
no se pueden controlar satisfactoriamente las propiedades
físicas. Además, con el fin de mantener la viscosidad de
las poliamidas así modificadas dentro de los límites ópti-
30 mos de aptitud para el tratamiento, sería necesario partir



de poliamidas que tuvieran una viscosidad que se ha de elegir más baja, ya que se añade más de los compuestos acíclicos bifuncionales. En la preparación de poliamidas a escala industrial, esto originaría grandes dificultades.

5 La ventaja particular ofrecida por la aplicación de los anteriores compuestos acíclicos bifuncionales, junto con los compuestos según la invención, consiste en que la afinidad para el tinte se puede reducir a cualquier nivel deseado y, además, se puede obtener la viscosidad deseada de la poliamida modificada, sin tropezar con los inconvenientes antes mencionados. Esto permite preparar, por ejemplo, a partir de una y la misma poliamida, poliamidas modificadas que tienen afinidades variables para los colorantes ácidos, pero prácticamente la misma viscosidad.

10 El presente procedimiento se puede aplicar a diversos tipos de poliamida que se pueden hilar en hebras o fibras. La invención es particularmente adecuada para modificar poli-epsilon-caprolactama (nylon-6) y polihexametilénadipamida (nylon-66), ya que estas poliamidas se usan en gran escala, y tienen una afinidad relativamente baja para los colorantes ácidos.

15 En principio, los compuestos según la invención se pueden añadir a la poliamida en cualquier etapa entre la terminación de la polimerización y la operación de dar forma final a la poliamida. Sin embargo, la adición de los compuestos durante el procedimiento de polimerización, antes de haberse alcanzado el grado de polimerización deseado, no conduce al efecto deseado y, además, tiene una influencia desfavorable sobre el grado de polimerización.

20 Se prefiere mezclar los compuestos con gránulos

319227



de poliamida, después de haberse liberado los últimos de
componentes de bajo peso molecular, y los gránulos así tra-
tados son fundidos e hilados en hebras o fibras. Por el -
término gránulos se ha de entender aquí los trozos más o
5 menos granulares de hebra, recortes, o trozos similares,
obtenidos generalmente por corte o desmenuzamiento, que es
la forma usual en que son tratados para obtener productos
termoplásticos.

La presente invención se refiere también a hebras
10 y fibras de una poliamida modificada por el método antes -
mencionado, y a productos textiles de poliamida, en los que
están presentes tales hebras o fibras.

Además, la presente invención se refiere a la -
tinción, en un baño único, de los productos textiles antes
15 mencionados, de forma que los productos textiles son multi-
colores, y a los productos textiles así coloreados.

La presente invención se aclarará más por refe-
rencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

20 En un tambor rotatorio se mezclan gránulos secos
de nylon-6 con 2% en peso de gamma-butirolactona, bajo at-
mósfera de nitrógeno, durante 2 horas a 100°C, y después -
se enfría. Después, en una máquina de hilado por extrusión,
25 los gránulos se funden a 270°C y se hilan para formar un -
producto que es estirado para formar un hilo de 1140 denier,
que tiene 60 filamentos. El hilo así obtenido es rizado por
el procedimiento de caja de relleno, y, en combinación con
un hilo de poliamida sin modificar, rizado de forma análoga,
30 es usado para hacer una alfombra.

La alfombra de hilo mezclado se seca de la forma usual en un baño único. Para fines de ilustración, en este caso se hace uso de un baño que contiene colorante de alizarina Reinblau FFG, que tiene un pH igual a 6, en cantidad de 1% en peso, calculado sobre el hilo.

De esta forma se obtiene una alfombra con un efecto moulinée de débil contraste. Se repite el método antes mencionado, usando 1% en peso de N-acetil-epsilon-caprolactama, en vez de gamma-butirolactona. La alfombra así obtenida muestra un efecto moulinée de fuerte contraste.

El efecto del método según la presente invención se aclara más mediante los siguientes resultados de medidas:

	Grupos finales NH ₂ en el hilo 2 meq/113 g	Colorante en el hilo, % en peso	Viscosidad relativa del hilo	
15	Poliamida sin modificar	5,2	0,94	2,5
	Con 2% de gamma-butirolactona	2,3	0,58	2,4
	con 1% de N-acetilcaprolactama	0,4	0,08	2,4

Los resultados muestran que el uso de gamma-butirolactona en cantidad en exceso de aproximadamente 400%, - expresado en equivalentes en relación al contenido de los grupos finales NH₂ en el hilo sin modificar, producen una reducción de este contenido igual a sólo el 56%. Usando N-acetilcaprolactama en cantidad en exceso de sólo 40%, este contenido se reduce en tanto como 92%.

25

Ejemplo 2

Se efectúa el método descrito en el Ejemplo 1, salvo en que en vez de gamma-butirolactona se añade 1,15% en peso de N,N'-diacetilanilina. La tinción se efectúa según el Ejemplo 1, y también en este caso se obtiene un -

30

319227



efecto moulinée de fuerte contraste. Se obtienen las siguientes propiedades del hilo: grupos finales $\text{NH}_2 = 0,5$ meq/113 g; cantidad de colorante absorbido = 0,10% en peso; viscosidad relativa = 2,4. Se deduce que el uso del reactivo antes mencionado, en cantidad en exceso de 42%, reduce el contenido de grupos finales NH_2 en el 90%.

Ejemplo 3

Se efectúa el método descrito en el Ejemplo 1, salvo en que en vez de gamma-butirolactona se añade 0,7% en peso de N-acetil-epsilon-caprolactama. Por tinción según el Ejemplo 1, se obtiene ahora un efecto moulinée de contraste moderado.

Se obtienen las siguientes propiedades del hilo: grupos finales $\text{NH}_2 = 1,64$ meq/113 g; cantidad de colorante absorbido = 0,48% en peso; viscosidad relativa = 2,45. Se deduce que el uso del reactivo antes mencionado, en cantidad equivalente al contenido de grupos finales NH_2 en el hilo sin modificar, da una reducción de este contenido - igual al 69%. Tal reducción no se puede alcanzar incluso con el gran exceso de butirolactona mencionado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se repite el método descrito en el Ejemplo 3, y, además de la acetilcaprolactama, se añade 0,35% en peso de N,N'-tereftaloíldicaprolactama.

Por tinción de la forma antes descrita, se obtiene un efecto moulinée de fuerte contraste.

Se obtienen las siguientes propiedades del hilo:

grupos finales NH_2 = 0,5 meq/113 g; cantidad de colorante absorbido = 0,09% en peso; viscosidad relativa = 2,52. Se deduce que el uso de los reactivos antes mencionados, en cantidad en exceso de 41%, dá una reducción del contenido de grupos finales NH_2 igual al 90%. Además, la viscosidad del hilo resulta ser al menos igual a la del hilo obtenido con poliamida sin modificar.

Ejemplo 5

Se efectúa el método descrito en el Ejemplo 1, salvo en que en vez de gamma-butirolactona se añade 0,65% en peso de diacetamida. Por tinción según dicho ejemplo, se obtiene un efecto moulinée de fuerte contraste.

Se obtienen las siguientes propiedades del hilo: grupos finales NH_2 = 0,8 meq/113 g; y viscosidad relativa = 2,4. Se deduce que el uso del reactivo antes mencionado, en cantidad en exceso de 40%, reduce el contenido de grupos finales NH_2 en el 85%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 5 de Noviembre de 1.964, bajo el número 64.12869, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

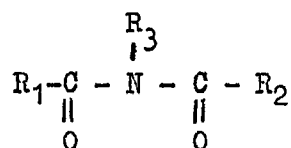
N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se presenta para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes



tes:

1.- Método para modificar poliamidas formadoras de fibra, por reacción de la poliamida fundida, con una sustancia que reduce la afinidad para los colorantes ácidos, caracterizado porque se añade un compuesto que tiene la fórmula:



donde R_1 es un grupo alcoholilo, arilo o aralcoholilo; R_2 representa el mismo grupo que R_1 , y además puede formar una estructura heterocíclica que incorpora el grupo $\begin{array}{c} | \\ N - C - \\ || \\ O \end{array}$,

por enlace a R_3 ; y R_3 representa el mismo grupo que R_1 , y además puede ser hidrógeno o un grupo acilo, o puede estar enlazado a R_2 , como se ha indicado antes.

2.- Método según el punto 1, caracterizado porque R_2 y R_3 , en combinación con el grupo $\begin{array}{c} | \\ N - C - \\ || \\ O \end{array}$, forma

un anillo de lactama.

3.- Método según el punto 2, caracterizado porque R_1 es un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

4.- Método según el punto 3, caracterizado porque el compuesto es una N-acetil-lactama.

5.- Método según el punto 4, caracterizado porque el compuesto es N-acetil-epsilon-caprolactama.

6.- Método según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque también se añade una pequeña

319227 15 FEB 1966



cantidad de una amida de ácido N,N'-diacildicarboxílico.

7.- Método según el punto 6, caracterizado porque se añade una N,N'-dilactama de un ácido dicarboxílico.

5 8.- Método según el punto 7, caracterizado porque se añade N,N'-tereftaloil-di-epsilon-caprolactama.

9.- Método según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el compuesto o compuestos se mezclan con los gránulos de poliamida después de haberse liberado estos últimos de componentes de bajo peso molecular, y los gránulos así tratados son fundidos e hilados para formar hebras o fibras.

10

10.- Método para modificar poliamidas formadoras de fibra.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 FEB 1966

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder