



Case 6373/E

363-173

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D 06</u>
SUBCLASE <u>M</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR EN LA MASA UNA POLIAMIDA LINEAL SINTETICA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para teñir, en la masa para hilar, poliamidas lineales sintéticas, como por ejemplo polihexametilenadipamida, policaprolactama y polímeros a base de ácido aminoundecan-carboxílico.

5. Se sabe que las poliamidas lineales sintéticas pueden teñirse en la masa si en algún paso del procedimiento, antes de la hilatura o la elaboración definitiva en artículos sólidos, se incorpora un colorante que
10. sea suficientemente estable. A causa de la acción fuerte-



mente reductora de las poliamidas lineales sintéticas fundidas, para la tinción de éstas en la masa sólo son satisfactorios algunos colorantes orgánicos, por ejemplo los pigmentos ftalocianínicos y los complejos metálicos.

5. 1:1 de colorantes monoazoicos desprovistos de grupos sulfonamídicos.

Ahora se ha descubierto que para teñir las poliamidas sintéticas en la masa para hilar tienen excelente aptitud los complejos 1:2-crómicos de colorantes o,o'-dihidroxi monoazoicos que presentan un grupo sulfonamídico y otro substituyente no hidrosolubilizante, o un grupo alcansulfonílico, o todavía un grupo acilamínico fibrorreactivo.

10.

15.

En el procedimiento de este invento pueden emplearse como colorantes, por ejemplo, los complejos crómicos de colorantes monoazoicos que presentan grupos hidroxílicos en las dos posiciones vecinas al enlace azoico, o de sus sales con bases orgánicas, con carácter de colorante o sin él, como la rodamina. Los complejos metá-

20.

licos de esta índole son forzosamente no del todo solubles en agua y, si el complejo presenta naturaleza ácida, se le puede emplear, o bien en forma de una sal, como por ejemplo una sal sódica, potásica o amónica, o bien en forma del ácido libre. Sin embargo, es ventajoso que los

25.

complejos no presenten, en las otras posiciones distintas



- de estas posiciones orto respecto al grupo azoico, ningún grupo hidrosolubilizante, como los grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico. En calidad de sustituyentes, los colorantes monoazoicos deben contener, o bien un grupo
5. de sulfonamida y otro sustituyente más no hidrosolubilizante, que esté ligado al átomo de nitrógeno del grupo sulfonamídico o a un núcleo aromático de la molécula de colorante, o un grupo alcansulfonílico o, aun, un grupo acilamínico fibrorreactivo. Como sustituyentes de esta
 10. índole que pueden estar ligados al grupo sulfamídico entran en cuenta sobre todo los grupos alifáticos, como los grupos de metilo, etilo, isopropilo, metoxipropilo e hidroxietilo. Si están ligados a núcleos aromáticos, estos sustituyentes pueden ser también átomos de halógeno (como cloro),
 15. grupos de nitro y grupos de acilamino. Como grupos alcansulfonílicos que pueden hallarse en los complejos de este invento cabe señalar sobre todo los grupos de etilo-SO₂ y de H₃C-SO₂; mientras que como grupos fibrorreactivos cabe mencionar lo mismo los anillos pentagonales y hexagonales
 20. heterocíclicos provistos de nitrógeno (como pirimidilamino, triacínilamino, benzotiazolil-CO- o -SO₂-amino) que, preferentemente, los grupos acilamínicos alifáticos fibrorreactivos, como los grupos de cloroacetilamino, beta-cloropropionilamino, alfa,beta-dicloro- o dibromo-propionilamino,
 25. alfa-cloro- o -bromo-acrilamino y los grupos de acrilamino insustituídos.



Los colorantes pueden pertenecer a la serie pirazolónica o a la serie nafténica. Los complejos 1,2-crómicos pueden ser unitarios o constituir complejos de los llamados mixtos.

5.

Los complejos crómicos que han de emplearse son ya conocidos en su mayor parte, por ejemplo por las patentes francesas nº 1 058 551 (Caso 2862/1-3/E), nº 1 074 562 (Caso 2867/1+2/E), nº 1 061 329 (Caso 2871/1+2/E), nº 1 061 365 (Caso 2872/1+2/E), nº 1 061 060 (Caso 2899/E), nº 1 200 241 (Caso 3724/3790/E) y nº 1 205 550 (Caso 3773/E).

10.

15.

Dichos complejos crómicos de colorante pueden incorporarse a la poliamida lineal sintética por cualquiera de los procedimientos conocidos para la tinción en la masa; por ejemplo, mediante incorporación a los monómeros o prepolímeros durante la polimerización, o mediante embutimiento en la fusión durante el proceso de hilatura. Más conveniente es el método según el cual los complejos crómicos de colorante se aplican por revolvimiento en tambor giratorio a recortes de la poliamida lineal sintética, se funden luego los recortes teñidos y se extruyen éstos en hilos o se forman de ellos artículos sólidos. Eventualmente, el revolvimiento en tambor puede efectuarse con una dispersión del colorante en un disolvente volátil (como, por

20.

25.



ejemplo, agua o alcohol) o con una dispersión estable obtenida por molturación del colorante con agua y una poliamida lineal sintética finamente dividida.

5. El invento puede realizarse ventajosamente tificando recortes de poliamida lineal sintética, para lo cual se emplea como baño tintóreo una dispersión acuosa que contiene a lo menos uno de los citados complejos 1:2-crómicos y que eventualmente está estabilizada con un dispersante. Para aumentar la rapidez de fijación, pueden también añadirse al baño tintóreo sales, como por ejemplo acetato amónico o sódico o fosfato monosódico.
- 10.

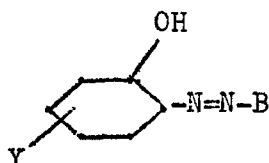
- Se logra un excelente agotamiento del baño tintóreo cuando la tinción se efectúa bajo presión, a unos 130° C. Este procedimiento tiene particular valor cuando se emplea para recortes de poliamida lineal sintética en los que durante la preparación se ha incorporado por polimerización un pigmento. De este modo pueden modificarse los tonos fundamentales, con lo cual se obtienen los diversos matices o "colores de moda".
- 15.
- 20.

- Las tinturas producidas por el procedimiento de este invento, y en particular las tinturas con los complejos fibrorreactivos, tienen excelente solidez, sobre todo frente al lavado, al frote, a la limpieza en seco y a la luz.
- 25.



Particular interés tienen en el procedimiento de este invento los complejos 1:2-crómicos, y en particular tanto los unitarios como los mixtos, de colorantes de la fórmula

5.



donde

10. Y es un grupo sulfonamídico sustituido o un grupo alcansulfonílico de peso molecular bajo y
- B significa:
15. 1) un radical bencénico o naftílico con un grupo hidroxílico en posición orto respecto al puente azoico, el cual puede a voluntad estar todavía sustituido, particularmente por grupos de alcoxilo, alquilo o acilamino;
20. 2) un radical 1-aryl-3-metilpirazol-5-on-4-ílico, en el que el radical arílico proviene de la serie bencénica y es, en particular, un radical de fenilo, clorofenilo, nitrofenilo, cianofenilo, alcoxilo o alquilfenilo.
- 25.



- Otro grupo interesante de complejos crómicos que pueden emplearse ventajosamente en el procedimiento de este invento lo constituyen los compuestos complejos 1:2- crómicos y los compuestos complejos mixtos que contienen a
5. lo menos un colorante o,o'-dihidroxi monoazoico que presenta un grupo acilamínico alifático fibrorreactivo, en particular un grupo de beta-cloropropionilamino, un grupo de alfa, beta-dicloro- o dibromo-propionilamino o un grupo de acrilamino- o alfa-cloro- o- -bromo-acrilamino.
10. Dado que los complejos empleados en el procedimiento de este invento son solubles en las poliamidas fundidas, la dispersión por toda la masa no constituye ningún problema ni se presentan dificultades de atascamiento de la
15. placa de boquillas de hilar durante la operación de hilatura consecutiva. A pesar de su solubilidad, los colorantes no emigran hacia la superficie durante el plisado de los géneros textiles, de modo que los colores en los géneros textiles plisados presentan excelente solidez al frote.
20. Sobre la tinción de fibras de poliamida acabadas, la tinción en hilatura presenta ventajas: es más barata, utiliza instalaciones más pequeñas, gracias a la posibilidad de emplear baños extremadamente breves, y, sorprendentemente, en muchos casos ofrece una vía para cubrir el barrado. Sobre el procedimiento conocido que emplea pigmentos orgánicos o inorgánicos, el procedimiento
- 25.



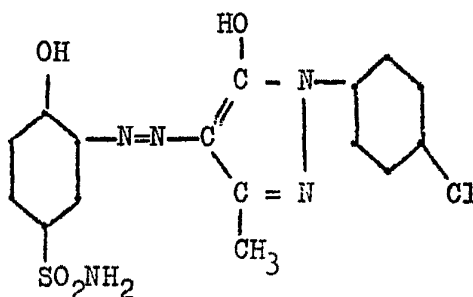
5. aquí expuesto ofrece también en parte ventajas inesperadas, como el descartamiento de las roturas de fibrillas, el logro inmediato de la homogeneidad (sin tedioso amasamiento o molturación de la poliamida con el pigmento), descartamiento de la purificación de los colorantes, etc.

10. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

15. Se agitan 2 partes del complejo 1:2-crómico del colorante

15.



20.

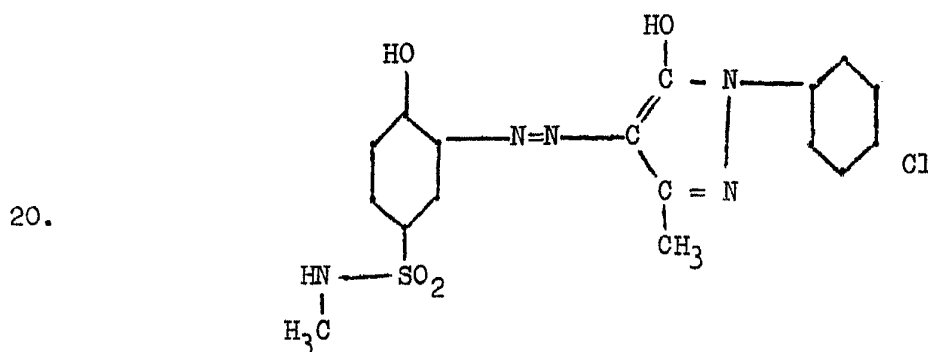
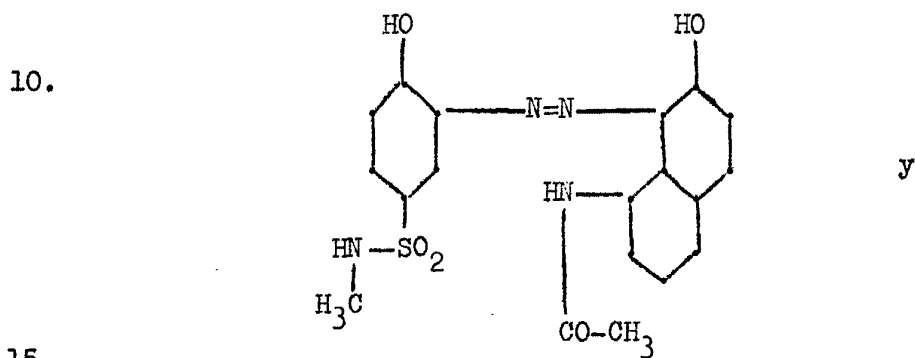
25. y alrededor de 10 partes de acetona con 98 partes de polihexametilenadipamida en forma de recortes, hasta que en la superficie de éstos se ha formado un recubrimiento uniforme del complejo colorante. Se secan los recortes, se funden y se hilan en un aparato tradicional,



lo que da hilos de un matiz anaranjado que tiene excelente solidez frente al lavado, al frote, a la limpieza en seco y a la luz.

5. EJEMPLO 2

Se mezcla 1 parte del complejo mixto 1:2-crómico de los colorantes



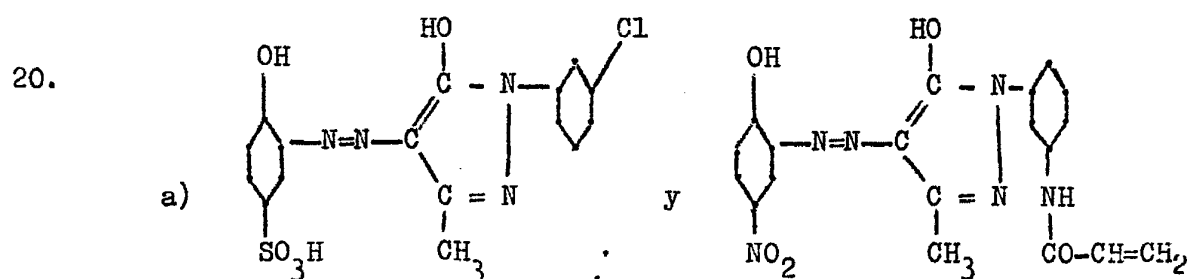
con 4 partes de agua, lo que forma una papilla acuosa, que se mezcla con 1 parte de polihexametilendipamida en forma de una pasta acuosa finamente dividida. Se muele

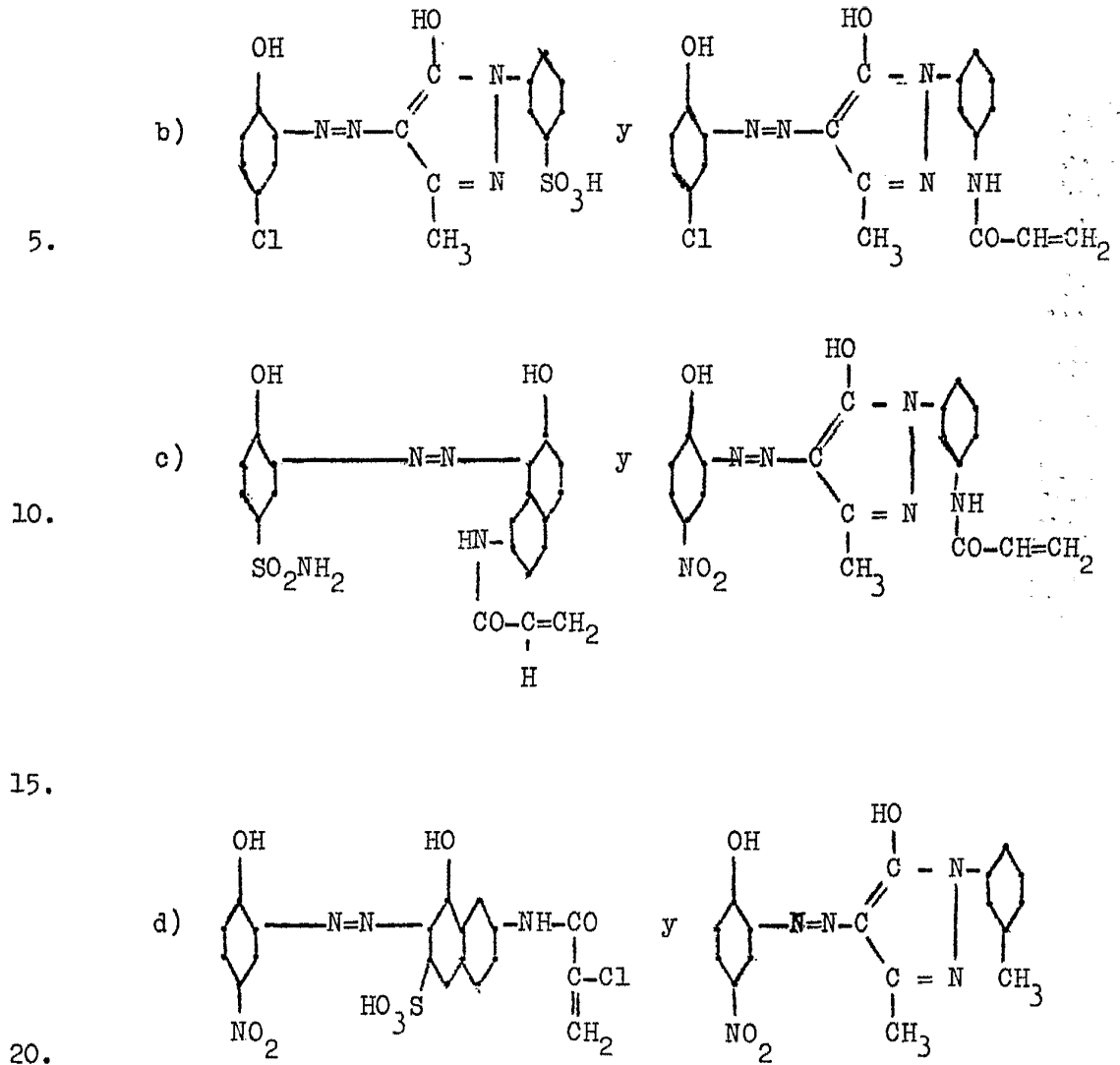


la mezcla en el secador de tambor con 98 partes de polihexametilenadipamida en forma de recortes, hasta que el agua se ha evaporado, se funden los recortes cargados y se los hila en un aparato tradicional, lo que da hilos de color castaño profundo, de excelente solidez al lavado, al frote, a la limpieza en seco y a la luz.

5. También, en lugar de la simple mezcla de la pasta de polihexametilenadipamida con la papilla del complejo 1:2, se pueden moler ambos componentes en un molino de bolas, lo que da una preparación hilable. Además, el complejo 1:2 puede emplearse en forma de una preparación que se obtiene mezclándolo con polihexametilenadipamida y ácido fórmico suficiente, de lo que se origina una masa cizallable.

10. En lugar de dichos complejos mixtos pueden emplearse con resultado igualmente bueno los complejos mixtos 1:2-crómicos de los pares de colorantes siguientes





con lo cual se obtienen: en el primer caso, hilos anaranjados; en el segundo, hilos rojos; y en los dos últimos, hilos de color castaño.

25.



EJEMPLO 3

5. Se disuelven en 250 partes de agua 2 partes del colorante mencionado en el Ejemplo 1 y en este baño tintórico se introducen 100 partes de recortes de superpoliamida. Se lleva el conjunto a ebullición y al cabo de 30 minutos se añade con ventaja 1 parte de ácido acético glacial y se prosigue la tinción durante 3 horas (en lugar del ácido acético glacial pueden introducirse asimismo otros 10. ácidos, como el ácido fórmico, o también sales, como el acetato amónico o sódico o el fosfato monosódico, para aumentar la rapidez y el grado de la fijación).

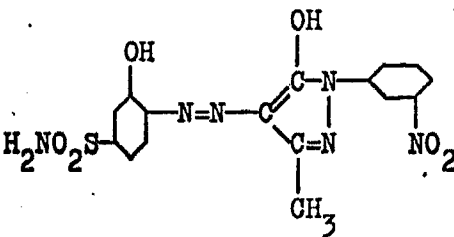
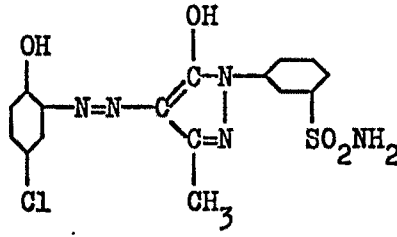
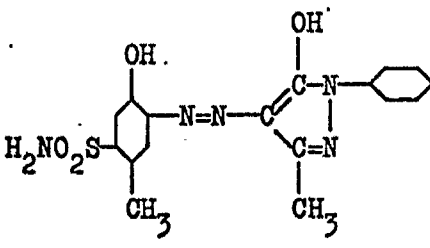
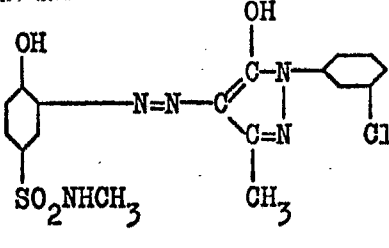
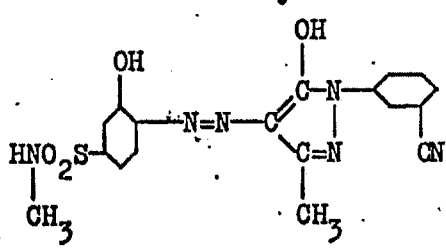
15. Los recortes teñidos se lavan a continuación con agua y se secan en vacío de la manera ordinaria. Sin más, se los puede extruir formando hilos anaranjados.

20. Si en este procedimiento se emplean los compuestos complejos 1:2-crómicos indicados en la columna I de la tabla que sigue, se obtienen fibras de superpoliamida teñidas en la hilatura en fusión con los matices que se exponen en la columna II.

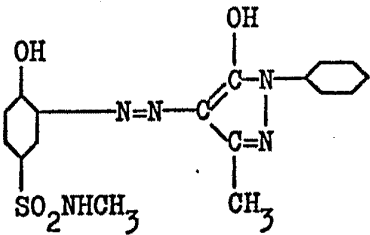
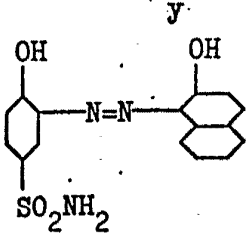
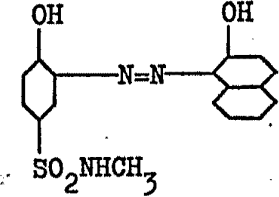
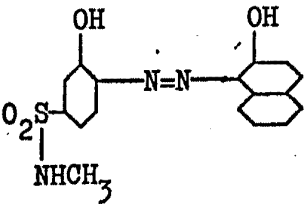
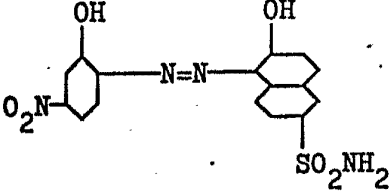


	I	II
5.		anaranjado
10.		anaranjado
15.		escarlata
20.		rojo
25.		rojo

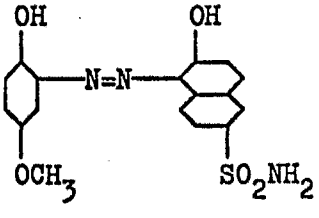
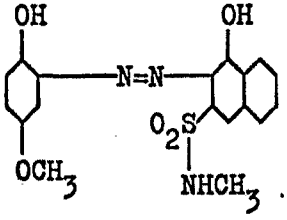


	I	II
5.		rojo
10.		rojo
15.		rojo
<p>complejo mixto de los colorantes</p>		<p>escarlata</p>
20.		
25.	<p>y</p> 	



I	II
<p>5. complejo mixto de los colorantes</p> 	<p>castaño</p>
<p>10.</p> 	
<p>15.</p> 	<p>burdeos</p>
<p>20</p> 	<p>violado</p>
<p>25.</p> 	<p>gris azulado</p>



	I	II
5.		azuk
10.		azul



= 17 =

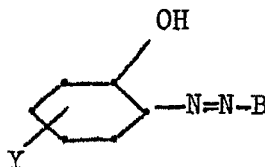
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas nº 1620/68 del 2 de febrero de 1.968 y nº 15917/68 del 24 de Octubre de 1.968, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para teñir en la masa una poliamida lineal sintética, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes, complejos 1:2-crómicos de colorantes o,o'-dihidroximonoazoicos que presentan un grupo de sulfonamida y otro substituyente no hidrosolubilizante, o un grupo alcansulfonílico, o aun un grupo acilamínico fibrorreactivo.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse complejos mixtos.

20. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse complejos 1:2-crómicos de colorantes de la fórmula





donde

Y significa un grupo sulfonamídico sustituido y
B significa:

5. 1) un radical bencénico o naftílico con un grupo hidroxílico en posición orto respecto al puente azoico, el cual puede estar todavía ulteriormente sustituido como se quiera; o
10. 2) un radical 1-aril-3-metilpirazol-5-on-4-ílico en el que el radical arílico proviene de la serie bencénica.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse compuestos complejos 1:2-crómicos y compuestos complejos mixtos que contienen a lo menos un colorante o,o'-dihidroximonoazoico que presenta un grupo acilamínico alifático fibrorreactivo, en particular un grupo de beta-cloropropionilamino, un grupo de alfa,beta-dicloro- o -dibromo-propionilamino o un grupo de acrilamino o alfa-cloro- o -bromo-acrilamino.
15. 20.

- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse compuestos complejos 1:2-crómicos y compuestos complejos mixtos que contienen a lo menos un colorante o,o'-dihidroximonoazoico que presenta un grupo sulfonamídico sustituido, en particular
- 25.



alquilado en el átomo de nitrógeno.

5. 6.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por efectuarse mediante embutición del colorante en la fusión durante un proceso de hilatura.

10. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por efectuarse mediante la aplicación del complejo 1:2-crómico a recortes de la poliamida lineal sintética, fusión consecutiva de los recortes teñidos e hilatura en hilos o elaboración en artículos sólidos.

15. 8.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por efectuarse mediante tinción de recortes de poliamida lineal sintética, para lo cual se emplea como baño tintóreo una dispersión acuosa.

20. 9.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse, en calidad de poliamida lineal sintética, polihexametilenadipamida.

25. 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse, en calidad de poliamida lineal sintética, un polímero de la épsilon-caprolactama.

11.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones



1 a 2 y 5 a 10, caracterizado por emplearse compuestos complejos 1:2-crómicos unitarios o compuestos complejos 1:2-crómicos mixtos de colorantes de los que uno, a lo menos, presenta un grupo de alcansulfonilo.

5. 12.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse complejos desprovistos de grupos de ácido sulfónico.

10. 13.- Procedimiento para teñir en la masa una políamida lineal sintética.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1 Febrero 1968

JAIMÉ ISERH

D. P.

Firmado: ROGUE SANZ HERRERO