

378 158



CAS 6716/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>D 0 6</u>
SUBCLASE <u>h</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, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

Se sabe que las poliamidas lineales sintéticas pueden teñirse en la masa si en cualquier fase del procedimiento, antes de la hilatura definitiva o la elaboración en objetos sólidos se incorpora un colorante que sea suficientemente estable. A causa de la acción fuertemente reductora de las poliamidas lineales sintéticas fundidas, para teñir éstas en la masa únicamente son satisfactorios algunos colorantes orgánicos; por ejemplo, los pigmentos ftalocianínicos y los complejos 1:2-



-metálicos de colorantes monoazoicos desprovistos de grupos sulfonamídicos.

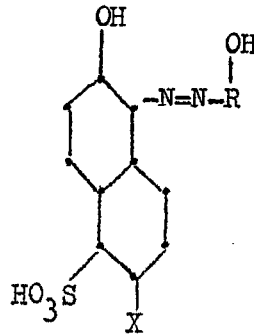
- Ahora se ha descubierto que para teñir las poliamidas sintéticas en la masa para hilar son particularmente aptos los complejos 1:2-crómicos que contienen
5. dos colorantes monoazoicos, o un colorante monoazoico y un colorante disazoico, ligados en complejo al átomo de cromo, con tal de que contengan, como único colorante
10. azoico provisto de grupos sulfónicos, un colorante disazoico provisto de grupos sulfónicos o un colorante o, c'-dihidroxi monoazoico de la serie monosulfonaftalin-azonaftalínica o de la serie bencenazonaftalinsulfónica.

- En el procedimiento de este invento pueden emplearse como colorantes, por ejemplo, los complejos
15. crómicos de colorantes monoazoicos que presentan en ambas posiciones vecinas al enlace azoico grupos hidroxílicos o en una de las posiciones vecinas al enlace azoico un grupo hidroxílico y en la otra un grupo carboxílico o amínico. Es ventajoso que los colorantes no contengan
20. otros grupos hidroxílicos o amínicos; pero pueden presentar los demás substituyentes, como átomos de cloro, grupos nitro, grupos acilamínicos, grupos sulfonamídicos y grupos sulfónicos. Únicamente uno de los colorantes existentes en el complejo mixto puede presentar, como ya se ha dicho,
25. un grupo SO_3H . Dado que el complejo presenta naturaleza ácida, se le puede emplear en forma de una sal (como, por ejemplo, una sal sódica, potásica o amónica) o en forma del ácido libre. Es ventajoso emplear los complejos que contienen, unidos complejamente al átomo de cromo, un colo-

378 158



rante monoazoico de la fórmula



en la que

10.

X significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro y

R significa un radical naftalínico desprovisto de grupos sulfónicos y que en posición vecina al grupo HO está ligado al puente azoico,

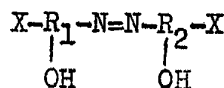
15.

y un colorante monoazoico o disazoico desprovisto de grupos sulfónicos y de grupos carboxílicos, que está ligado al átomo de cromo por una agrupación o,o'-dihidroxi-azoica.

20.

Son ventajosos asimismo los complejos de cromo que contienen, ligados en complejo al átomo de cromo, un colorante o,o'-dihidroxi-monoazoico desprovisto de grupos sulfónicos y un colorante disazoico provisto de grupos sulfónicos, de la fórmula

25.



en la que una

X significa una agrupación benzo-N=N y la otra

378 158



X significa un átomo de hidrógeno;

R₁ significa un radical bencénico que en posición vecina al grupo HO está unido al puente azoico; y

R₂ significa un radical, que en posición vecina al grupo HO está unido al puente azoico, de un com-

5. ponente de copulación.

Los complejos de cromo utilizables son conocidos en gran número; por ejemplo, por las patentes francesas nº 1.101.047 (Caso nº 3125/E), nº 1.101.955 (Caso 3126/E);

10. nº 1.370.510 (Caso nº 5169/E), nº 1.254.643 y nº 1.232.916, la patente suiza nº 342.307 y la patente alemana nº 1.114.961.

Dichos complejos crómicos de colorante pueden incorporarse a la poliamida lineal sintética por cualquiera de los procedimientos conocidos para

15. teñir en la masa; por ejemplo, incorporándolos a los monómeros o prepolímeros durante la polimerización o embutiéndolos en la fusión durante el proceso de hilatura.

Más conveniente es el método según el cual los complejos crómicos de colorante se aplican por volteo a recortes de la poliamida lineal sintética y luego se funden los recortes

20. tejidos y con la fusión se hacen hilos u objetos sólidos. Eventualmente, el volteo puede efectuarse con una dispersión del colorante en un disolvente volátil (como, por ejemplo, agua o alcohol) o con una dispersión estable ob-

25. tenida moliendo el colorante con agua y una poliamida lineal sintética finamente dividida.

El invento puede llevarse a cabo ventajosamente tiñendo recortes de poliamida lineal sintética y empleando para ello, como baño tintóreo, una solución o



5. dispersión acuosa, eventualmente estabilizada con un dispersante y que contenga a lo menos uno de los complejos 1:2-crómicos que se han mencionado. Para aumentar la rapidez de presión pueden añadirse al baño tintóreo también sales, como, por ejemplo, acetato amónico o sódico o fosfato monosódico.

10. Se logra excelente agotamiento del baño tintóreo si la tinción se realiza bajo presión y a unos 130°C. Este procedimiento tiene valor especial cuando se le aplica a recortes de poliamida lineal sintética a los que se ha incorporado un pigmento durante la preparación por polimerización. De este modo pueden modificarse los tonos fundamentales, con lo cual se obtienen los diversos matices y también "tonos de moda".

15. Efectuada la tinción de los recortes, se funden éstos por el método usual y se los convierte en fibras o filamentos. En lugar de convertirlos en fibras o filamentos, existe también la posibilidad de emplear los recortes teñidos no sólo para la preparación de artículos textiles, sino además para la preparación de masas teñidas de fundición inyectada (como cierres de cremallera, auriculares telefónicos, etcétera) a base de poliamidas.

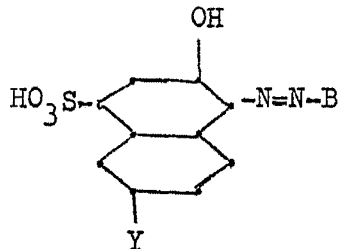
20. Las tinturas logradas por el procedimiento de este invento tienen excelente solidez, tanto frente al lavado como al frote, a la limpieza en seco y a la luz.

25. Particular interés tienen en el procedimiento de este invento los complejos mixtos 1:2-crómicos que contienen un colorante monoazoico o disazoico desprovisto de grupos



sulfónicos y un colorante o,o'-dihidroxi-monoazoico de la serie bencenazonaftalinsulfónica o un colorante de la fórmula

5.



en la que

10.

Y significa un grupo nitro o un átomo de hidrógeno y

B significa:

15.

1) un radical beta-naftílico con un grupo hidroxílico en posición vecina al puente azoico, radical que puede a voluntad estar todavía ulteriormente substituido, en particular por átomos de cloro o de bromo o por grupos alcoxílicos o acilamínicos;

o bien

20.

2) un radical alfa-naftílico con un grupo hidroxílico en posición vecina al puente azoico, radical que puede igualmente tener substitución ulterior, por ejemplo con un átomo de bromo o con un grupo alcoxílico o acilamínico.

25.

Otro grupo interesante de complejos de cromo que se emplean con ventaja en el procedimiento de este invento lo constituyen los compuestos complejos mixtos que contienen a lo menos un colorante o,o'-dihidroxi-monoazoico desprovisto de grupos sulfónicos y un colorante disazoico

378 158



provisto de grupos sulfónicos.

5. 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 y durante el proceso consecutivo de hilatura no se presenta dificultad ninguna por atascamiento de la placa de hileras. A pesar de su solubilidad, los colorantes no emigran hacia la superficie durante el plisado de los géneros textiles, por lo cual los colores de los géneros textiles plisados presentan excelente solidez al frote.

10. La tinción en la hilatura presenta ventajas sobre la tinción de las fibras de poliamida ya formadas; es más barata, requiere instalaciones más pequeñas por la posibilidad de emplear baños extremadamente breves y ofrece sorprendentemente, en muchos casos, un recurso para cubrir el barrado. Respecto al procedimiento conocido en que se emplean pigmentos orgánicos o inorgánicos, el procedimiento aquí expuesto ofrece también ventajas en parte inesperadas, como exclusión de las roturas de fibrillas, garantización inmediata de la homogeneidad (sin tedioso amasamiento o molturación de la poliamida con el pigmento), exclusión de la purificación de los colorantes, etcétera.

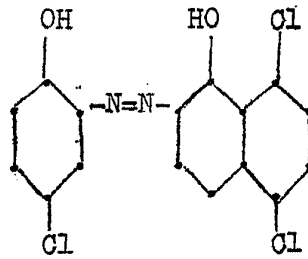
15. En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierte otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

25. 2 partes del complejo 1:2-crómico que se obtiene por reacción del colorante monoazoico de la fórmula

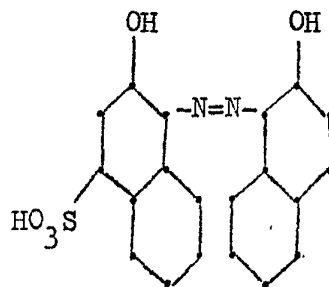


5.



con la cantidad equimolecular del complejo 1:1-crómico del colorante de la fórmula

10.



15.

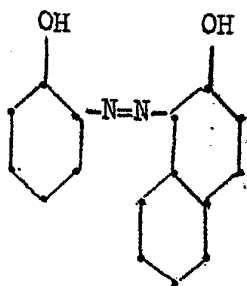
y unas 10 partes de acetona se agitan con 98 partes de polihexametilenadipamida en forma de recortes, hasta que está formado un depósito uniforme del complejo colorante sobre la superficie de los recortes. Se secan éstos y luego se funden y se hila la fusión en un aparato corriente, con lo cual se obtienen hilos de matiz azul marino que presentan excelente solidez al lavado, al frote, a la limpieza en seco y a la luz.

20.

EJEMPLO 2

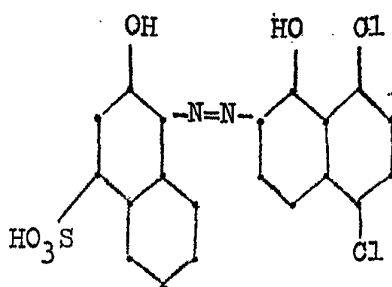
Se mezcla 1 parte del complejo mixto 1:2-crómico de los colorantes de las fórmulas

378 158



y

5.



10.

15.

20.

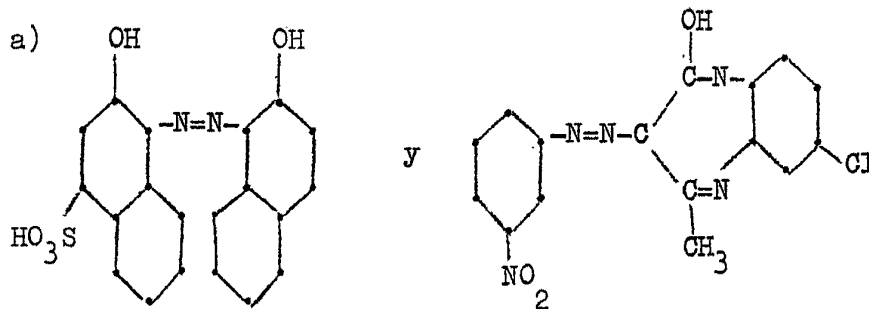
25.

con 4 partes de agua, lo que da una papilla acuosa, que se mezcla con 1 parte de polihexametilenadipamida 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 está evaporada. Luego se funden los recortes recubiertos y se hila la fusión en un aparato corriente, lo que da filamentos de color azul marino, de excelente solidez al lavado, al frote, a la limpieza en seco y a la luz. También, en lugar de la simple mixturación de la pasta de polihexametilenadipamida con la papilla del complejo 1:2, pueden molerse ambos ingredientes en un molino de bolas, lo que da una preparación hilable. Asimismo puede utilizarse el complejo 1:2 en forma de una preparación que se obtiene mezclando el complejo con la polihexametilendipamida y ácido fórmico suficiente, lo que origina una masa cizallable.

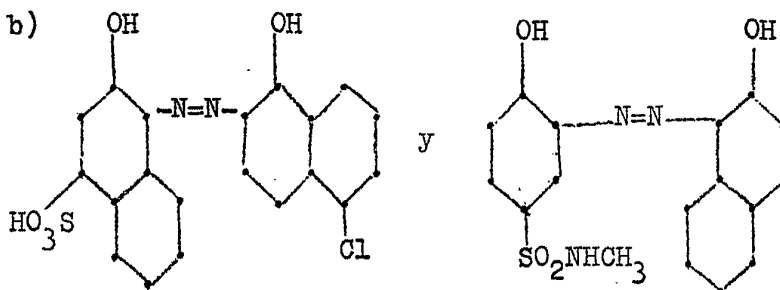


En lugar de dichos complejos mixtos, pueden utilizarse con resultados igualmente buenos los complejos mixtos 1:2-crómicos de los pares siguientes de colorantes:

5.



10.

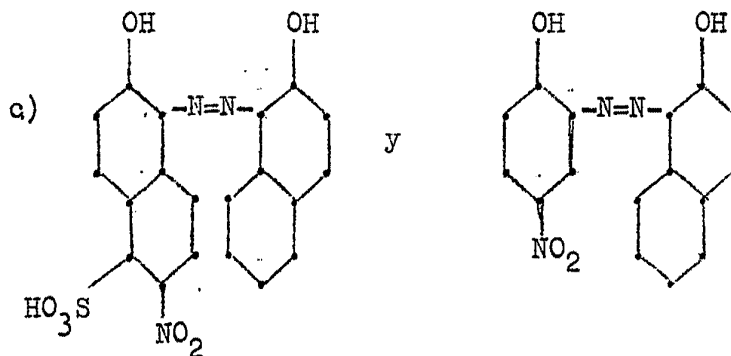


15.

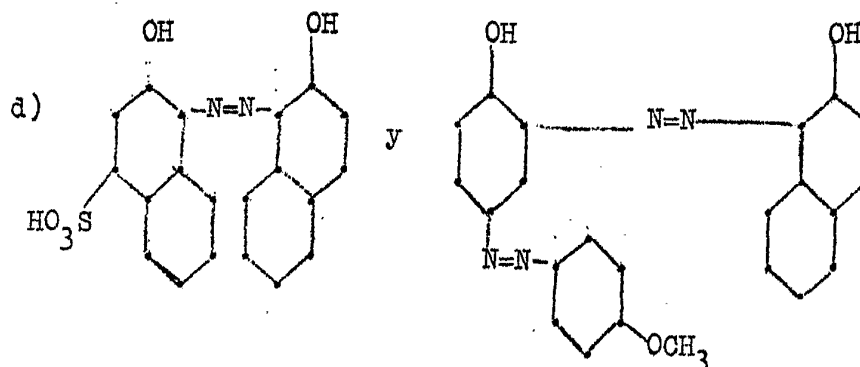
con lo que se logran en el primer caso filamentos pardos y en el segundo caso filamentos de color azul marino.

Con los compuestos complejos 1:2-crómicos de los pares de colorantes

20.



25.



se obtienen matices grises hasta negros.

EJEMPLO 3

10.

Se disuelven 2 partes del colorante mencionado en el Ejemplo 1 en 250 partes de agua. En este baño tintóreo se introducen 100 partes de recortes de superpoliamida y se lleva todo ello a ebullición. 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 de ácido acético glacial, pueden utilizarse también otros ácidos, como el ácido fórmico, o aún sales, como por ejemplo, el acetato amónico o sódico o el fosfato monosódico, para aumentar la rapidez y el grado de presión o afinidad del colorante.

15.

20.

A continuación se lavan con agua los recortes teñidos y se los seca como de ordinario en vacío. Sin más, se los puede hilar en filamentos de color azul marino.

25.

Se obtienen igualmente matices de azul marino con el compuesto complejo mixto 1:2-crómico a base de 5-nitro-2-aminofenol, diazoado, y ácido 1-naften-5-sulfónico, de una parte, y 4-cloro-2-aminofenol, diazoado, y 5,8-dicloro-1-nafteno, de otra parte.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 5191/69 del 3 de Abril de 1969.

5.

1. Procedimiento para teñir en la masa una poliamida lineal sintética, caracterizado porque

a) mediante embutición en la fusión durante proceso de hilado, o bien

10.

b) sobre recortes de la poliamida, con fusión posterior de los recortes teñidos y subsiguiente hilado o elaboración en objetos sólidos, o bien

c) sobre dichos recortes mediante baño tintóreo en solución o dispersión acuosa,

15.

se incorporan, a dichas poliamidas lineales sintéticas, durante los citados tratamientos, colorantes del tipo que comprenden complejos 1:2-crómicos que contienen dos colorantes monoazoicos, o un colorante monoazoico y un colorante disazoico, ligados en complejo al átomo de cromo y que contienen, como unico colorante azoico provisto de grupos sulfónicos, un colorante disazoico provisto de grupos sulfónicos o un colorante o,o'-dihidroxi monoazoico de la serie monosulfonaftalinazonaftalínica o de la serie bencenonaftalinsulfónica.

20.

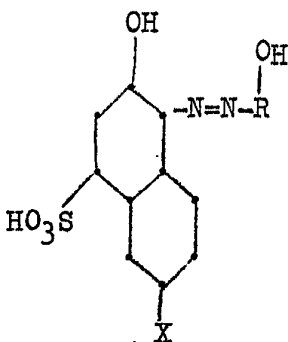
25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se eligen para la tinción aquellos complejos mixtos que contienen un colorante disazoico provisto de grupos sulfónicos.



3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se eligen para la tinción aquellos complejos mixtos que contienen, unidos complejamente al átomo de cromo, un colorante monoazoico de la fórmula

5.



10.

en la que

X significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro y

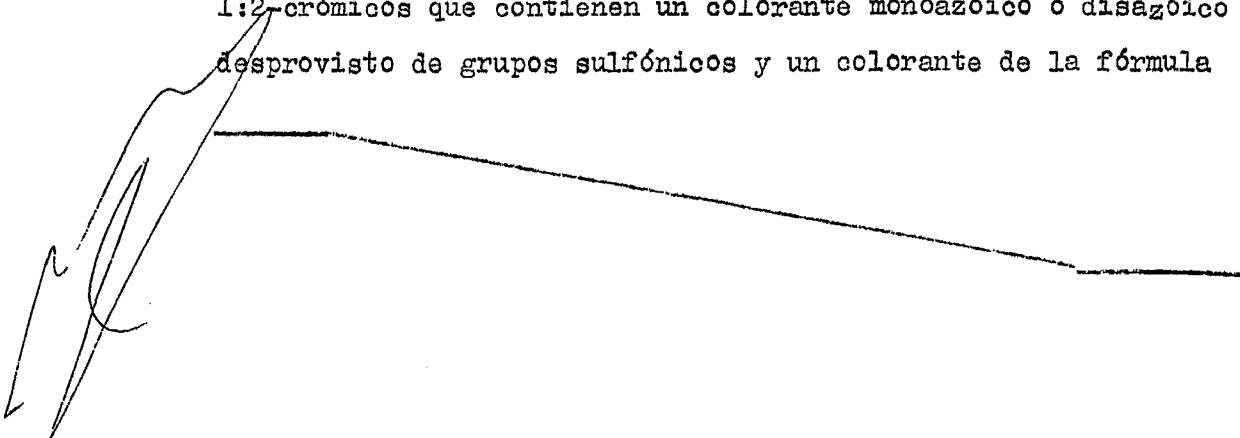
15.

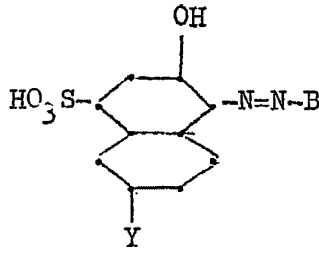
R significa un radical naftalínico desprovisto de grupos sulfónicos y que en posición vecina al grupo HO está ligado al puente azoico,

20.

y un colorante monoazoico o disazoico desprovisto de grupos sulfónicos y de grupos carboxílicos, que está ligado al átomo de cromo por una agrupación 0,0'-dihidroxi-azoica.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por elegirse para la tinción complejos 1:2-crómicos que contienen un colorante monoazoico o disazoico desprovisto de grupos sulfónicos y un colorante de la fórmula





5.

en la que

Y significa un grupo nitro o un átomo de hidrógeno y

B significa:

10.

1) un radical beta-naftílico con un grupo hidroxílico en posición vecina al puente azoico, radical que puede a voluntad estar todavía ulteriormente substituido, en particular por átomos de cloro o de bromo o por grupos alcoxílicos o acilamínicos; o bien

15.

2) un radical alfa-naftílico con un grupo hidroxílico en posición vecina al puente azoico, radical que puede igualmente tener substitución ulterior, por ejemplo, con un átomo de bromo o con un grupo alcoxílico o acilamínico.

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para la tinción, así mismo, aquellos complejos 1:2-crómicos que contienen un colorante monoazoico o disazoico desprovisto de grupos sulfónicos y un colorante o,o'-dihidroxi monoazoico de la serie bencenazonaftalinsulfónica.

25.

6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de poliamidas lineales



sintéticas se eligen, preferentemente, la polihexametilen-
adipamida y un polímero de la épsilon-caprolactama.

7. Procedimiento para teñir en la masa una po-
liamida lineal sintética.

5. Según se describe y reivindica en la presente
memoria que consta de 15 hojas foliadas y escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 2 de Abril 1970

JAIIME NIETO

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO