

383769

CASE 6969/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>809</u>
SUBCLASE <u>b</u>



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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR POLIAMIDAS O ACETILCELULOSA
EN ESTADO NO MOLDEADO", a favor de la firma suiza CIBA
SOCIETE ANONYME residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
teñir materias sintéticas a base de poliamidas, en forma no
moldeada. Se caracteriza por teñirse las poliamidas a
temperaturas altas y en medio débilmente ácido hasta fuer-
5. temente alcalino, en soluciones acuosas de alcoholes li-
mitadamente hidrosolubles, con colorantes de tina, en pre-
sencia de sulfoxilato de formaldehído y de un boranato, re-
velarse las tinturas por oxidación, enjuague, enjabonamien-
to o vaporización y a continuación moldearse las estructu-
10. ras teñidas.

38 37 69



Conocida es la tinción de las fibras de poliamida en la masa, antes de la hilatura, por adición de colorantes de tina en forma de pigmento. No obstante, este procedimiento presenta numerosas dificultades; en especial resulta costoso, en el aspecto de equipo, recubrir uniformemente los recortes de poliamida con el colorante pigmentario. Hay que calentarlos en la autoclave con agitación hasta que su superficie se vuelve ligeramente pegajosa y el polvo de pigmento queda adherido a ella. A pesar de ello, las tinturas no corresponden a todas las esperanzas; en particular, les falta la transparencia y el brillo de las tinturas auténticas en baño acuoso.

En consecuencia se ha propuesto ya teñir dichos recortes por el procedimiento de la tinción en tina, por reducción con ditionito sódico en solución acuosa de hidróxido sódico, antes de la elaboración en fibras ("Chemiefasern" 5-69, pág. 342). Sin embargo, este procedimiento es insatisfactorio en el aspecto técnico, pues a pesar de una gran inclusión de colorante resultan tinturas relativamente débiles, que además se broncean intensamente y se desprenden por el frote, de modo que es inevitable una imagen heterógena. Por otra parte, el gasto de productos químicos, a causa de las altas temperaturas y los tiempos prolongados de tinción que se necesitan, es muy elevado.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que ta-

383769



les recortes de poliamida pueden teñirse muy bien con tonos profundos, homogéneos y no bronceantes si se tiñe con los colorantes de tina en presencia de sulfoxilato de formaldehído y de un boranato, en soluciones acuosas de alcoholes limitadamente hidrosolubles y a temperatura elevada, es decir, cercana a su punto de ebullición.

El procedimiento ofrece un amplio repertorio de posibilidades, que permiten ajustarse a las propiedades individuales de los diversos colorantes de tina, para lograr los resultados óptimos.

Merced a la escasa superficie de los recortes en relación a su peso, es posible efectuar el procedimiento en la relación racional de baño de 1:2 a 2:1. Normalmente 1:1 es la más ventajosa, sobre todo cuando los recortes se introducen en el aparato puestos en una cesta de red de alambre. Todos los datos de concentración se refieren por lo tanto a esta relación.

Es ciertamente ventajoso, pero no estrictamente necesario, incluir los colorantes de tina en forma pre-reducida, por ejemplo en la forma estable llamada "leuco". También se puede partir de colorantes de tina normales finamente dispersos y efectuar la reducción en el baño tintóreo con ayuda del sulfoxilato de formaldehído, el cual, en las condiciones del procedimiento, y preferentemente en medio neutro, demuestra ser un agente reductor mucho me-

383769



24 -
jor que los reductores clásicos, como el dióxido de tiourea, el Rongal A^(R), un derivado del sulfoxilato de acetaldehído, e incluso que el ditionato sódico, llamado también hidrosulfito.

5. La presencia de un boranato que actúe de catalizador de la reducción es ventajosa especialmente cuando se emplean colorantes difíciles de reducir. En calidad de boranatos entran preferentemente en cuenta los boranatos alcalinos, como NaBH_4 y KBH_4 . Pero asimismo son utilizables los derivados cianicos (como, por ejemplo, NaBH_3CN y LiBH_3CN), las sales alcalinotérreas (como, por ejemplo, el boranato cálcico), lo mismo que las sales amínicas, los llamados aminoboranos, como NH_2BH_4 , el morfolinoborano o los borohidruros de compuestos amónicos cuaternarios. No obstante, con tiempos de tinción muy extensos, y sobre todo con colorantes hipersensibles a la reducción (como, por ejemplo, la indantrona), puede renunciarse a esta adición.
- 10.
- 15.

20. El sulfoxilato de formaldehído se diluye en concentración de 0,5 a 2 %, y preferentemente de 1 %. La inclusión del boranato se efectúa en concentración de 1 a 5 % respecto al agente reductor incluido. Los baños tintóreos manifiestan estabilidad muy buena y están exentos de la cutícula de oxidación, llamada "flor", en la superficie.

En calidad de componentes alcohólicos de las solu-

383769



- ciones acuosas de alcoholes limitadamente hidrosolubles entran particularmente en cuenta los alcoholes de punto de ebullición alto, sobre todo aquellos cuya solubilidad en agua a la temperatura normal se halla más o menos entre 0,5 y 10 %, como, por ejemplo, el butanol normal, el pentanol-(2), el hexanol-(1), el ciclohexanol, el beta-fenil-etanol y en particular el alcohol bencílico. Las concentraciones de los respectivos alcoholes en las soluciones acuosas se eligen de modo que no se rebasen las concentraciones de saturación en los baños tintóreos, para que queden fases homogéneas. Es ventajoso mantener las propias concentraciones de saturación.
- 5.
- 10.

- Según la solubilidad y el poder de extracción de los leucocolorantes de tina, se tiñe en medio débilmente ácido hasta neutro o se añaden álcalis, en cuyo caso resultan particularmente ventajosos la trietanolamina, los hidróxidos alcalinos o las mezclas de estos álcalis. Se los emplea en concentraciones de 1 a 10 %, y preferentemente de 2 a 5 %.
- 15.

- En calidad de colorantes de tina entran principalmente en cuenta, como es natural, los que se sabe que tienen buena solidez a la luz en las tinturas de poliamida y son resistentes al calor, como, por ejemplo, los derivados del índigo y del tioíndigo, las quinonas policíclicas (como la dibenzoantrona, la isodibenzoantrona, la acedian-
- 20.
- 25.

383769



- trona y en particular los antrimidocarbazoles), los carbazoles, las dihidroacinas y los colorantes de tina azoicos. Especialmente aptos son los colorantes de tina que contienen grupos libres de hidroxilo o amino. Se los incluye en concentraciones de 0,5 a 5 %, y preferentemente de 1 a 2 %.
- 5.

- En calidad de recortes de poliamida entran en cuenta, por ejemplo, los de poliamida 6,6, 6,10 y 6,11, lo mismo que los de poliamida 6, preferentemente en forma no desecada.
- 10.

Las temperaturas para la tinción dependen del disolvente y se hallan entre 80 y 180° C, es decir, siempre unos 6 a 10° C por debajo del punto de ebullición del disolvente respectivo.

- Los tiempos de tinción importan, según el material poliamídico y la profundidad del tinte, de 2 a 8 horas.
- 15.

- Para el mejor aprovechamiento del líquido tintóreo, puede teñirse en baño estacionario, en cuyo caso puede recuperarse del 80 al 85 % del baño por escurrimiento de los recortes.
- 20.

Después de la tinción es conveniente enjuagar los recortes y oxidarlos en solución acuosa de peróxido, a temperatura elevada. A continuación, para estabilizar

383769

383769



el matiz, se los enjabona en agua hirviente o se los somete por breve tiempo a una atmósfera de vapor saturado. Antes de hilarlos por el procedimiento de hilatura en fusión, se los debe secar perfectamente.

5. Las fibras de poliamida teñidas que resultan se distinguen por especial transparencia y brillo de sus matices.

El procedimiento de esta solubilidad es nuevo.

10. Constituye un procedimiento muy racional, que además presenta ventajas de carácter tintóreo. Así, por la presencia en el baño tintóreo de alcoholes limitadamente solubles en agua, se aumenta la solubilidad de los colorantes de tina en la tina. El rendimiento tintóreo es muy bueno, tanto que en muchos casos los baños tintóreos se agotan hasta resultar casi incoloros. Las fibras teñidas, una vez hiladas, muestran buenas propiedades de solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad, y las tinturas resultantes tienen notable intensidad aromática. Pero, sorprendentemente, estas ventajas sólo se presentan cuando se emplean como componentes de la solución alcoholes limitadamente solubles en agua. Los alcoholes de muy buena solubilidad en agua o los alcoholes ilimitadamente miscibles con el agua muestran, en el aspecto de dichas propiedades, efectos negativos. Asimismo, las tinturas en soluciones puramente acuosas o puramente alcohólicas dan peores resultados que las tinturas que se han obtenido
- 15.
- 20.
- 25.

383769



por el procedimiento de este invento.

Según el mismo principio novedoso y con resultado igualmente bueno pueden teñirse también por el procedimiento de extracción poliamidas moldeadas ya listas, en forma de hojas.

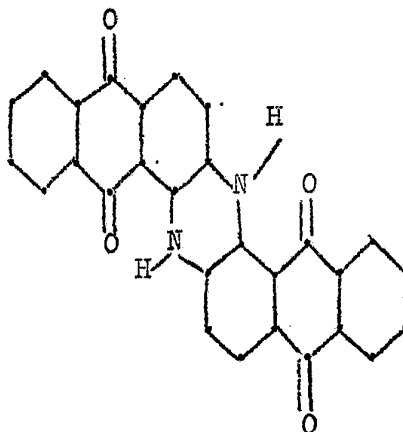
5.

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

10.

Ejemplo 1

Se suspenden 10 partes del colorante de la fórmula



15.

383769



- en 950 partes de agua y 1000 partes de lejía sódica 10-n. Después de añadir 20 partes de sulfoxilato sódico de formaldehído y 30 partes de alcohol bencílico, se introducen en la suspensión 1000 partes de granulado de poliamida 6 y se aumenta la temperatura hasta 90-95°, con agitación. Se mantiene durante dos horas dicha temperatura, se deja escurrir el baño tintóreo, se enjuaga con agua caliente y agua fría y se enjabona durante 30 minutos, a 90-95°, en una solución acuosa que contiene disperante.
5. Luego se enjuaga y se seca el granulado a 100° en la cámara de vacío y a continuación se hila en fusión para formar fibras. Estas quedan teñidas de un azul brillante y transparente y presentan excelentes propiedades de solidez a la humedad y buena solidez a la luz.
- 10.
15. Si en lugar del colorante indicado antes se emplea su derivado diclorado, se obtiene un azul más verde, de propiedades igualmente buenas.

Con el derivado dioxílico se obtiene un verdiazul, y con el derivado diamínico, un verde.

20.

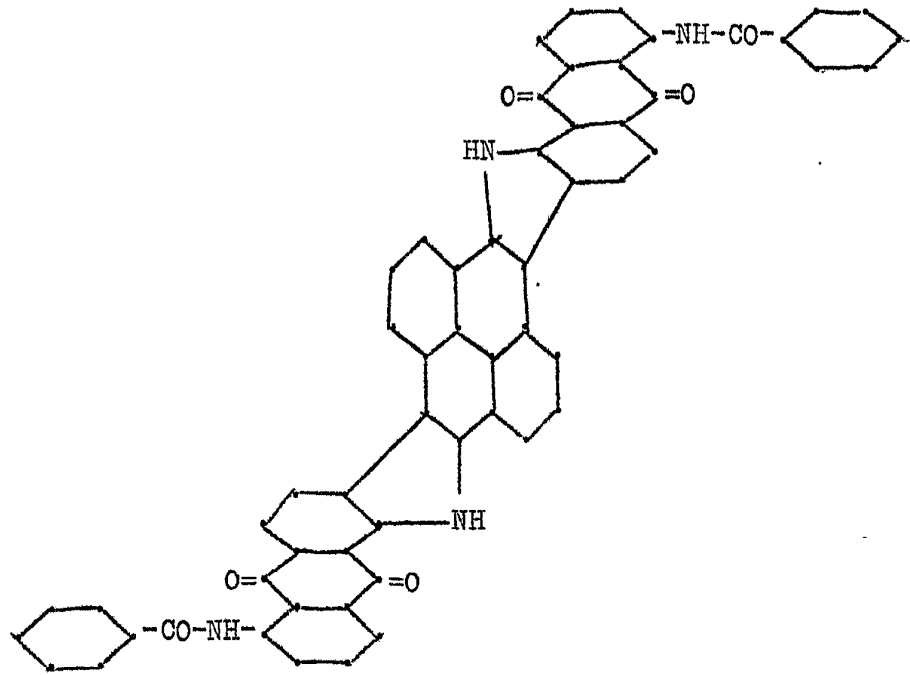
Ejemplo 2

Se suspenden 10 partes del colorante de la fórmula

383769



5.



10. en 950 partes de agua, 20 partes de lejía sódica 10-n y 30 partes de alcohol bencílico. Después de añadir 5 partes de sulfoxilato sódico de formaldehído y 5 partes de una solución al 5 % de borohidruro sódico en lejía alcalina, se agregan con agitación 1000 partes de granulado de poliamida 6 y se aumenta la temperatura hasta 90-95°. Se

15. mantiene por dos horas en agitación, se deja escurrir el baño y se finaliza con el tratamiento que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen fibras teñidas de un pardo amari-



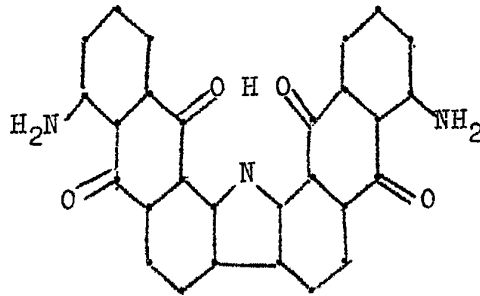
lento, de muy buenas propiedades de solidez.

Si en lugar del alcohol bencílico se emplean partes iguales de n-pentanol o ciclohexanol o la cantidad doble de n-butanol, se obtienen resultados igualmente buenos.

5.

Ejemplo 3

Se suspenden 10 partes del colorante de la fórmula



10.

en 950 partes de agua, 20 partes de lejía sódica 10-n en 20 partes de lejía sódica 10-n y 30 partes de alcohol bencílico. Después de añadir 5 partes de sulfoxilato sódico de formaldehído y 5 partes de una solución al 5 % de borohidruro sódico en lejía sódica 10-n, se agregan 1000 partes de poliamida 6,6 en forma de granulado. Se aumenta la temperatura hasta 95°, con agitación, y se la mantiene por 2 horas. A continuación se suelta el baño tintóreo, se enjuaga el granulado y se procede al tratamiento ulterior

15.

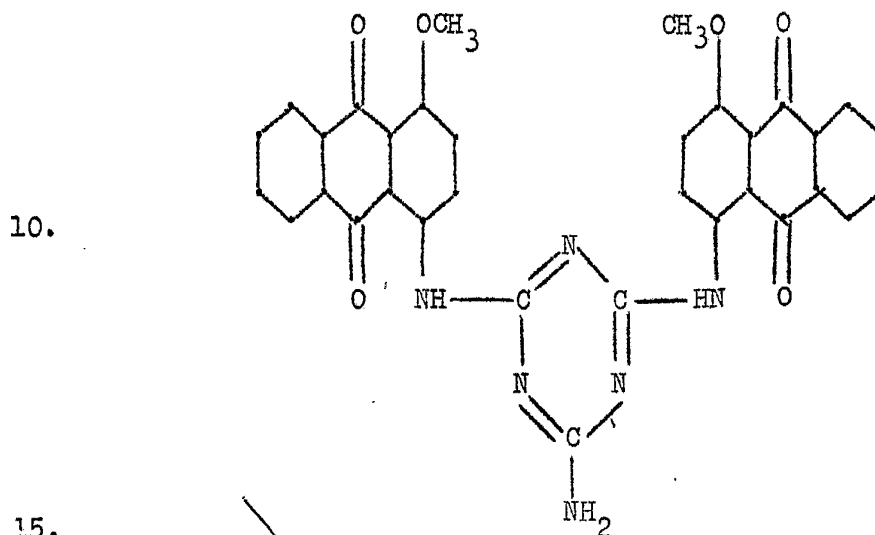


383769

de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtiene una tintura roja vigorosa, de buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad.

5. Si se emplea el derivado dibenzoílico del colorante citado antes, se obtiene un anaranjado dorado.

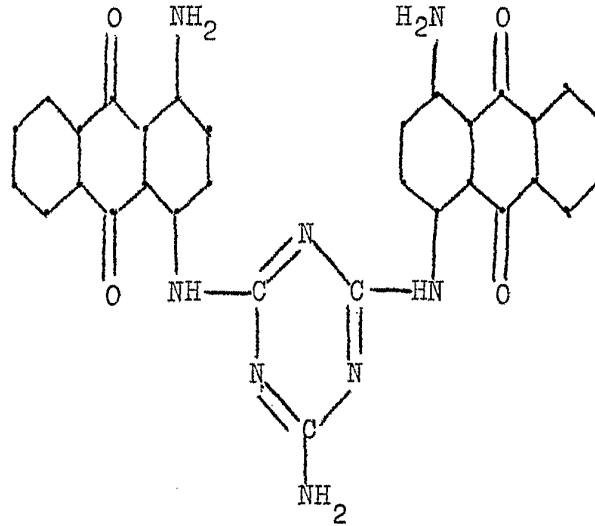
Si en lugar de los antrimidocarbazoles indicados antes se emplean los colorantes de las fórmulas



383769



5.

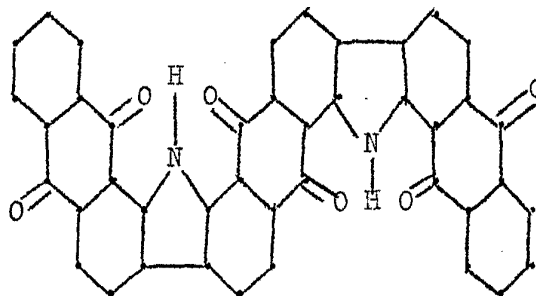


10. y se procede igual en lo demás, se obtienen tinturas de color rojo o respectivamente burdeos, de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 4

Se suspenden 10 partes del colorante de la fórmula

15.



383769



5. en 950 partes de agua, 20 partes de lejía sódica 10-n y 30 partes de alcohol bencílico. Después de añadir 5 partes de sulfoxilato sódico de formaldehído y 5 partes de una solución al 5 % de borohidruro sódico en lejía sódica 10-n, se agregan 1000 partes de granulado de poliamida 6. Se aumenta la temperatura hasta 95°, con agitación, y se la mantiene por 4 horas. Luego se procede al tratamiento ulterior que se ha descrito en el Ejemplo 1.

10. Se obtiene una tintura de color amarillo rojizo, de muy buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad.

15. Si en lugar del colorante indicado antes se emplean partes iguales de dicloroisoviolantrona y se procede en lo demás tal como se ha descrito, se obtiene un morado vigoroso y brillante.

Ejemplo 5

20. Se introducen 10 partes de tricloroisodibenzoantrona en 30 partes de n-butanol y 500 partes de agua. Después de añadir 25 partes de trietanolamina, 25 partes de lejía sódica 10-n, 5 partes de sulfoxilato de formaldehído, 2,5 partes de borohidruro sódico y 1000 partes de recortes de poliamida 6, se calienta hasta 95° y se mantiene esta temperatura por 6 horas. Luego se procede a la elaboración final de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, con

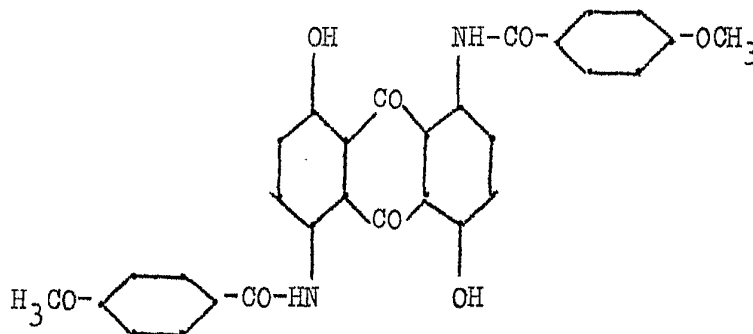
1383769



lo que resulta una tintura de color morado brillante.

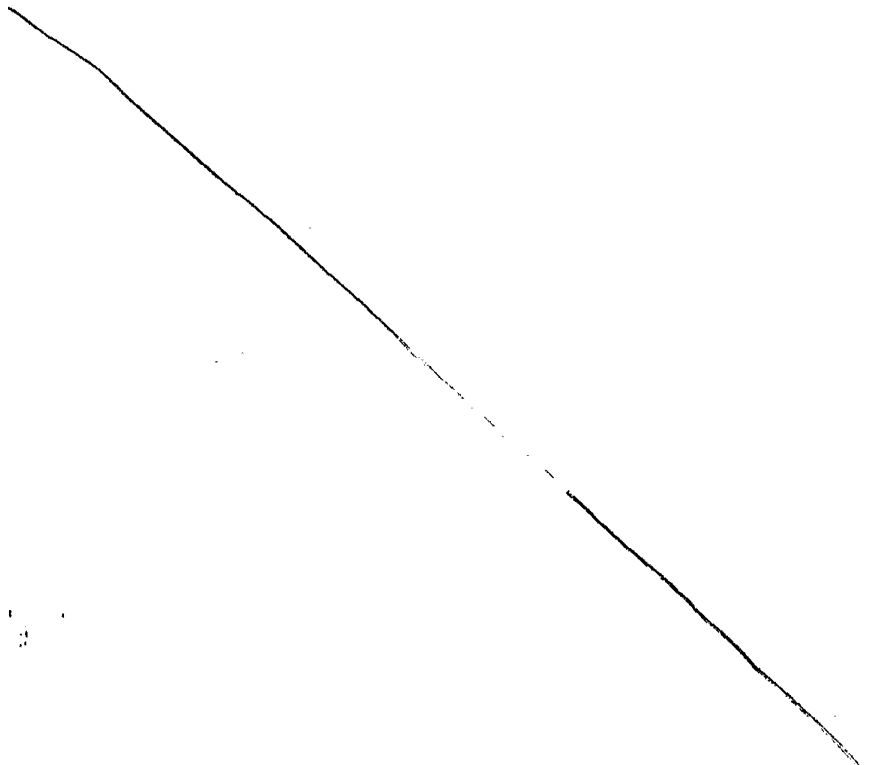
Si en lugar del colorante indicado antes se emplea la 2,2'-dimetoxidibenzoantrona o un colorante de la fórmula

5.



10.

y se procede tal como se ha expuesto, se obtienen tinturas igualmente buenas.

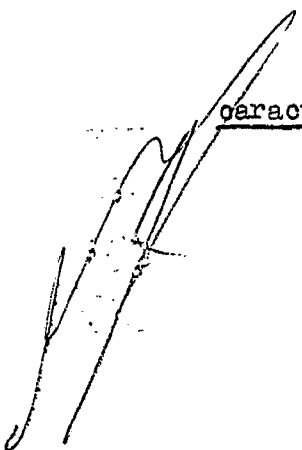


383769



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad patentes suizas núms. 14.236/69, del 19.9.69 y del 12.8.70.

5. 1. Procedimiento para teñir poliamidas o acetilcelulosa en estado no moldeado, caracterizado por teñirse el material a temperatura elevada y en medio débilmente ácido hasta fuertemente alcalino, en soluciones acuosas de alcoholes limitadamente solubles en agua, con colorantes de tina y en presencia de sulfoxilato de formaldehído y de un boranato, revelarse las tinturas por oxidación, enjuague, enjabonamiento o vaporización y a continuación moldearse las estructuras teñidas.
- 10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por teñirse las poliamidas en forma de recortes y a continuación hilárselas por el procedimiento de hilatura en fusión, convirtiéndolas en fibras.
- 15.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por teñirse las poliamidas en forma de hojas.
- 



383769

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en forma prerreducida los colorantes de tina.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de alcohol limitadamente soluble en agua, el alcohol bencílico.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por teñirse materias sintéticas de acetilcelulosa, en forma de hojas o junto con materias sintéticas de poliamidas.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el alcohol limitadamente soluble en agua se halla en la concentración de saturación.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse, en calidad de boranatos, boranatos sódicos o potásicos.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados por emplearse, en concepto de colorantes de tina, colorantes de tina que contienen grupos libres de hidroxilo o de amino.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes de tina, antrimidocarbazoles.

383769



11. Procedimiento para teñir poliamidas o acetilcelulosa en estado no moldeado.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Septiembre de 1.970

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Encomendado: ICMA - SANZ MARRERO