

CASE 1-9572

Int. Cl.: DOGL

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACION OPTICA CONTINUA DE MATERIAL SINTETICO DE FIBRA DE POLIAMIDA A PARTIR DE DISOLVENTES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento continuo para la aclaración óptica de materiales de fibra orgánicos de poliamida sintéticos a partir de disolventes orgánicos, así como al material de poliamida aclarado ópticamente por este procedimiento.

5.

En los últimos años se ha intentado en relación con el problema de las aguas residuales, reemplazar el agua total o parcialmente en las operaciones de acabado por disolventes orgánicos que puedan volver a ser regenerados.

10.

Se prefiere especialmente el porcloroetileno (tetra

- cloroetileno), porque es relativamente barato, incombustible y fácil de obtener, además de presentar otras ventajas técnicas como, por ejemplo, la posibilidad de la integración en el proceso (por ejemplo, la combinación de una depuración química con la aplicación del aclarador). Por otra parte, el gasto de energía al actuar en percloroetileno se reduce considerablemente; en teoría se necesitan para secar 1 kg de material textil que contenga 100% de agua 619 kcalorías; en cambio, si contiene 160% de percloroetileno (el percloroetileno es 1,6 veces más pesado que el agua) se necesitan solamente 114 kilocalorías, lo cual corresponde a una relación de 1:5,5 entre las cantidades de calor.
- 5.
- 10.

- Se ha procurado emplear estas ventajas también para la aplicación continua de aclaradores ópticos. Pero en la aclaración óptica de materiales sintéticos de fibra de poliamida se ha tropezado con problemas especiales.
- 15.

- Desde un punto de vista general, para la aclaración de los materiales de fibra de poliamida, son aptos los aclaradores ionógenos y los no ionógenos. Los productos no ionógenos proporcionan normalmente efectos con alto rango de solidez, pero por el momento están claramente retrasados en cuanto a blancura máxima y brillo respecto a los aclaradores ionógenos.
- 20.

- Por lo que atañe a la aplicación continua acuosa de aclaradores no ionógenos e ionógenos, ésta no constituye la mayoría de las veces ningún problema con los productos no ionógenos. Estos productos pueden revelarse sin dificultades mediante calor seco (termofijación). Los
- 25.

productos ionógenos, por el contrario no se pueden termofijar sin el empleo de auxiliares del revelado o sólo se termofijan insuficientemente.

5. Para la aplicación continua acuosa se usan normalmente como auxiliares del revelado los polietilenglicoles. Tampoco en la aplicación a partir de disolventes orgánicos apolares se han podido termofijar hasta ahora, o sólo se han termofijado insuficientemente, los aclaradores ionógenos. El empleo de polietilenglicoles como auxiliares del revelado no es posible, porque ni son solubles en el percloroetileno, ni pueden incluirse en la emulsión. Este es también el motivo de que esta fibra se aclare todavía hoy, en muchos sitios, discontinuamente.
- 10.

15. El uso continuo de aclaradores ópticos ionógenos para la poliamida está también limitado porque la capacidad de revelado de los aclaradores ópticos ionógenos sobre la poliamida está determinada por la estructura química y la procedencia de la fibra. Normalmente, el aclarador óptico ionógeno puede ser revelado por medio del calor seco sobre la poliamida-6 más fácilmente que sobre la poliamida-6,6; no obstante, raras veces es completa la capacidad de revelado.
- 20.

25. Para revelar estos aclaradores ópticos ionógenos y lograr así un grado más alto de blancura se conoce ya el tratar con vapor, antes del paso por el bastidor o después de él, el material aclarado.

El empleo de calor húmedo (vaporización con vapor de agua) para el revelado continuo de aclaraciones ópticas sobre poliamida no pueden sin embargo efectuarse en

la industria textil, por lo general, más que en la estampación, porque para ello se necesitan equipos especiales.

- Ahora se ha descubierto un procedimiento que
5. ofrece la posibilidad de aclarar continuamente los materiales de poliamida sintéticos con aclaradores ópticos iónicos a partir de disolventes orgánicos apolares (sobre todo percloroetileno), con excelentes grados de blancura; por ejemplo, en máquinas de limpieza continua con dispositivo de aplicación, en cuyo caso la limpieza previa del
10. material puede efectuarse eventualmente con una aplicación de aclarador como operación integrada. Las dos etapas del procedimiento, la limpieza a partir de disolventes y la aplicación del aclarador y el secado, pueden pues
15. realizarse así en un solo paso del procedimiento.

- Esta actuación en una sola etapa está posibilitada por las excelentes propiedades de humectación y penetración de los disolventes orgánicos apolares utilizados para el proceso de aplicación, de lo cual resultan grandes
20. velocidades de trabajo de las máquinas con calidad perfectamente igual del género aclarado ópticamente.

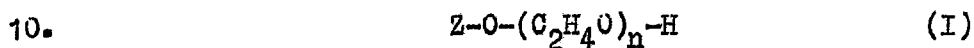
- Dado que el disolvente apolar (por ejemplo, el percloroetileno) no hincha la fibra y además presenta altos índices de extracción, se garantiza una seguridad de
25. proceso que no es posible empleando agua como agente de tratamiento.

El procedimiento de este invento consiste pues en:

- a) Limpiar químicamente el material de fibra,

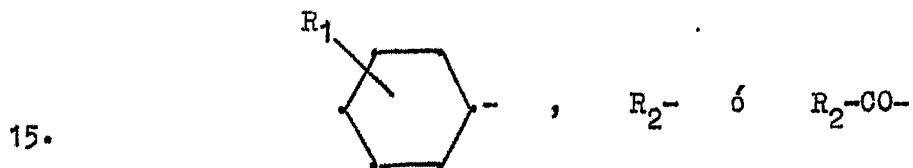
5. b) aplicar al material un aclarador óptico ionógeno, a lo menos, a partir de una solución, emulsión o dispersión en un disolvente orgánico apolar,
c) secar
y
d) termofijar,

empleando en el baño de aplicación a lo menos un auxiliar de revelado de la fórmula



en la que

Z significa un radical de la fórmula



R_1 significa uno o más radicales alquílicos o arílicos,

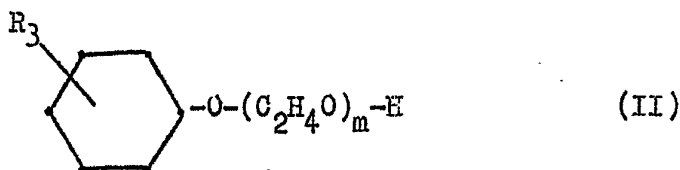
R_2 significa un radical alquílico

y

20. n significa un número por valor de 3 a 100, y preferentemente de 10 a 75.

Auxiliares del revelado muy ventajosos para utilizar según este invento son:

25. - los éteres alquifenolpoliglicólicos de la fórmula

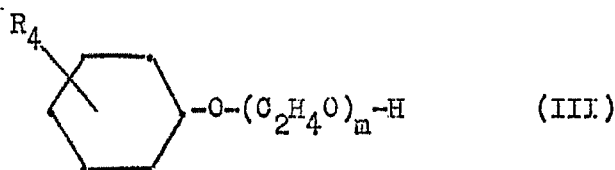


en la que

R_3 significa uno o más radicales alquílicos, especialmente con 3 a 20 átomos de carbono,

y

5. m significa un número por valor de 8 a 75;
- los éteres arilfenolpoliglicólicos de la fórmula



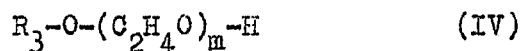
10.

en la que

R_4 significa un grupo fenílico, eventualmente sustituido,

y

15. m significa 8 a 75;
- los éteres poliglicólicos de alcohol graso de la fórmula

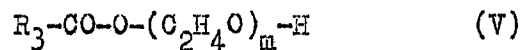


en la que

20. R_3 y m tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

y

- los ésteres poliglicólicos de ácido graso de la fórmula



25.

en la que

R_3 y m tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Los auxiliares del revelado se emplean en cantidades de 1 a 10 g/litro, y preferentemente de 3 a 6 g/li-

tro.

Es ventajoso emplear una parte de esta cantidad para la formulación del aclarador óptico ionógeno.

- Los aclaradores ópticos ionógenos utilizables según este invento pueden pertenecer a las clases químicas más diversas. Por aclaradores ópticos ionógenos se entienden, por ejemplo, aclaradores aniónicos como los productos de sustitución de ácidos sulfónicos y de ácidos carboxílicos o aclaradores catiónicos como las oxacianinas y productos de cuaternización. Se trata, por ejemplo, de derivados de los tipos siguientes de compuestos:
5. ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico
(de preferencia, derivados de bis-triacinilo y bis-v-triazolilo),
- 10.
15. 1,4-diestirilbenceno,
4,4'-diestirilbifenilo,
benzidina,
benzoxazoles,
benzimidazoles,
20. 1,3,4-oxadiazoles,
difenilimidazolona,
1,8-naftalimidias 4- ó 4,5-substituidas,
oumarina, 3-feniloumarina, etc.,
pirazolina, 1,3-difenilpirazolina, etc.,
25. benzofurano,
oxacianinas,
pireno y
4-estiril-4'-(1,2,3-pirazol-4-il-etenil)-bifenilo.

Los aclaradores ópticos ionógenos pueden además

emplearse no sólo en forma de sus sales inorgánicas, sino también en forma de sales orgánicas; por ejemplo, de aclaradores ópticos aniónicos, como las sales de amina, isotiuronio, etc., y de aclaradores ópticos catiónicos, como las sales de ácido graso.

5.

Las cantidades en que pueden añadirse al baño de aplicación los aclaradores ópticos pueden variar según la aclaración óptica que se desee; se han acreditado por lo general cantidades de unos 0,05 a 5 g por litro de baño.

10.

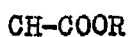
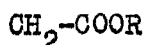
Por motivos de manejabilidad es ventajoso, sobre todo cuando los aclaradores ópticos se aplican a partir de una emulsión, incluirlos en forma de preparaciones de aclarador. Estas contienen pequeñas cantidades de tensiuros organosolubles, de disolventes orgánicos, de encabezadores y eventualmente también cantidades escasas de agua.

15.

Por otra parte, en muchos casos ha dado buen resultado como emulgente la adición de tensiuros ionógenos a los baños de tratamiento. A título de tensiuros ionógenos entran en cuenta particularmente los conocidos ésteres in-

20.

terfaciales de ácido sulfosuocínico de la fórmula



en la que

25.

R significa un radical alquílico con 3 a 16, y preferentemente 6, átomos de carbono

y

M significa un radical de metal alcalino o de amina,

lo mismo que sus mezclas. Estos tensiuros se incluyen en cantidad de 0,5 a 15 g, y preferentemente de 1,0 a 5 g, por litro del baño y pueden emplearse, eventualmente en combinación con adiciones de aductos de óxido de etileno

5. no iónogenos, para la estabilización de las emulsiones, en cuyo caso estas adiciones pueden importar como máximo el 30% respecto a los ésteres del ácido sulfosuocínico. En lugar de añadir los tensiuros inmediatamente a los baños de tratamiento, se los puede emplear también con ventaja para desleír los aclaradores ópticos y de esta manera añadirlos a los baños en forma de una pasta de aclarador y tensiuro.

10. En calidad de materiales sintéticos de poliamida entran en cuenta, por ejemplo, la poliamida-6, la poliamida-6,6 o la poliamida-6,10.

15. Este procedimiento es apto además para tejidos mixtos, como, por ejemplo, los de poliamida-algodón y los de poliamida-viscosa.

20. El procedimiento de este invento puede utilizarse para el acabado del material de poliamida en las más diversas formas, como, por ejemplo materiales textiles tejidos o de punto, fieltros y, sobre todo, bandas sin fin.

25. El tratamiento de este invento se efectúa limpiando químicamente en primer término el material de poliamida sintética, ya sea en un disolvente, ya sea en una emulsión, y eventualmente encogiéndolo, entendiéndose por disolventes los disolventes orgánicos apolares, o sea los que no son miscibles, o sólo muy limitadamente miscibles, con el agua, como los hidrocarburos (por ejemplo, bencina

- pesada) o los hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados (como el clorobenceno, el 1,1,1-tricloroetano, el 1,1,2-tricloro-2,2,1-trifluoroetano, el tetracloruro de carbono, el tri- o el tetra-cloroetileno o el dibromoetileno). Si a estos disolventes orgánicos hidrófobos se añaden cantidades pequeñas de agua (alrededor de 0,05 a 2 % en peso) con empleo de un emulgente (= reforzador de la detergencia) para las emulsiones de agua-en-percloro-etileno, se obtiene una emulsión que también puede utilizarse.
5. En ocasiones la operación de limpieza química puede efectuarse también a temperaturas elevadas, para facilitar el encogimiento del material de fibra. A este material así preparado previamente se aplica luego, preferentemente después de la aspiración del género, húmedo-en-húmedo, o sea sin secado intermedio, directamente el baño de tratamiento, que contiene a lo menos un aclarador óptico ionógeno y un producto de adición de polialquilen-glicol como auxiliar del revelado, a partir de una solución, emulsión o dispersión, por ejemplo mediante salpicadura o fulardeo, en cuyo caso este baño de tratamiento se compone de uno o varios de los disolventes orgánicos hidrófobos que se han mencionado antes, de preferencia percloroetileno.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Pero también es posible aplicar el baño de tratamiento al material textil de poliamida no en el método preferido de una sola etapa, húmedo-en-húmedo, sino seco-en-húmedo, o sea aplicando el baño al material de poliamida limpiado previamente, seco.

Si la aplicación del baño de tratamiento se rea-

- liza por fulardeo, el material de fibra se hace pasar por el baño continuamente, de preferencia a la temperatura del ambiente, y luego se exprime o se aspira hasta el contenido deseado de solución impregnante, de 30 a 150 % en peso aproximadamente respecto al peso en seco del género.
- 5.

- A continuación se descarga del material de fibra impregnado el disolvente orgánico (que se devuelve por condensación al circuito de disolvente de la máquina), por ejemplo con aire caliente de 40 a 120° C, y se termo-
10. fija el material mediante un tratamiento ulterior térmico, por ejemplo a temperaturas entre 150 y 190° C con tiempos de permanencia de 60 a 20 segundos. Para esto son aptos el calor por contacto, un tratamiento con corrientes alternas de alta frecuencia, la irradiación con infrarrojos o un tratamiento en corriente de aire caliente.
- 15.

- Por el procedimiento de este invento se obtiene sobre el material sintético de poliamida un excelente efecto de blancura. Las aclaraciones son además muy uniformes y presentan buenas propiedades de solidez, por
20. ejemplo solidez a la limpieza en seco y solidez al lavado.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento, sin implicar limitación de éste. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados y las partes significan partes en peso.

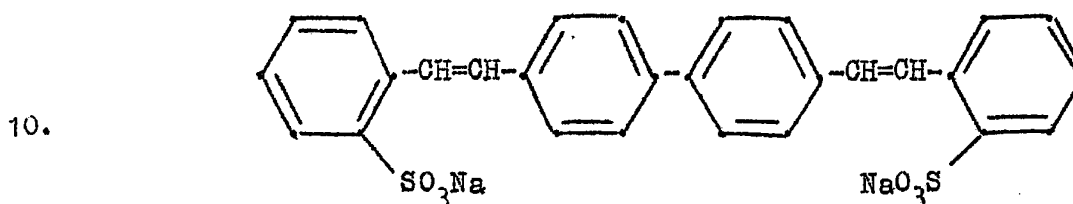
25.

EJEMPLO 1

Se divide en dos piezas igualmente grandes un material de tricot de poliamida 6,6 de 100 g y, en estado todavía húmedo de disolvente (percloroetileno; contenido, alrededor de 65 %), se fulardea cada pieza a la

temperatura del ambiente con un baño de fulardeo de la composición siguiente:

5. En un litro de percloroetileno se disuelven como emulgente 6 g de la sal sódica del sulfosuccinato de 2-di-(etilhexilo) y se emulsionan en esta solución con un emulsionador (por ejemplo, el Ultra-Turrax[®]), 10 cc de una solución de 1,0 g del aclarador óptico de la fórmula



en una mezcla de 60 partes en peso de etilenglicol, 20 partes en peso de polietilenglicol 300 y 20 partes en peso de agua.

15. Se divide este baño en dos partes iguales. Al baño n^o 1 no se añade ningún otro aditivo, mientras en el baño n^o 2 se disuelven todavía 3 g de un producto de condensación de 4-nonilfenilo con 35 moles de óxido de etileno. Con estos dos baños se fulardean las piezas de poliamida con un efecto de expresión de 120% y luego se las seca a 100^o durante 2 minutos. A continuación se someten ambas piezas a una termofijación a 180^o, con aire caliente durante 30 segundos.

25. El resultado de este ensayo es que la pieza de poliamida n^o 1 presenta solamente un grado de blancura flaco, no desarrollado, mientras la pieza n^o 2 está bien revelada y tiene excelente grado de blancura.

Caracterización del grado de blancura:

	Indice de fluorescencia *	Grado de blancura Ciba-Geigy **
Pieza 1	148	138
Pieza 2	220	174
Género bruto	-	61

5.

* Medido con el fluorímetro Harrison Modelo EE-100 B (fabricante: Engineering Equipment Co., de Boynton Beach, Florida, Estados Unidos)

10.

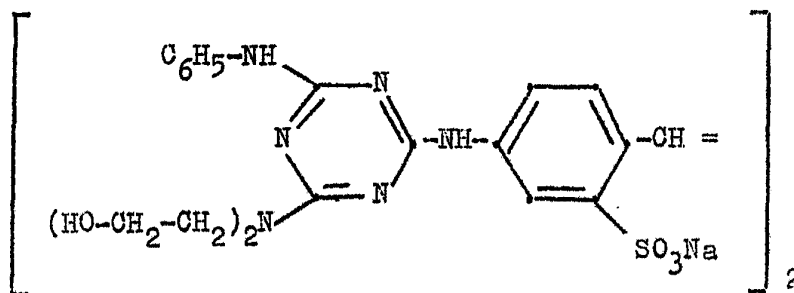
** Determinado cromatográficamente (véase Ciba-Geigy-Rundschau 1973/1, páginas 10 a 25).

EJEMPLO 2

Se procede como en el Ejemplo 1, pero se prepara el baño de fulardeo emulsionando en él 1,0 g del aclarador óptico de la fórmula

15.

20.



que se ha disuelto en 12 cc de agua.

25.

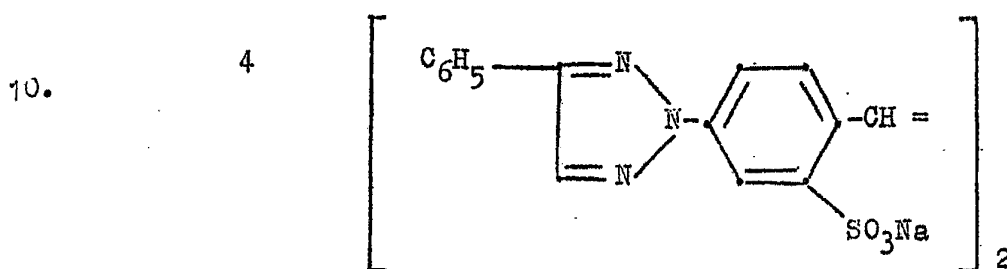
También en este ensayo resulta por la aclaración con el baño 2 un blanco muy bueno, mientras la pieza tratada con el baño 1 está sin revelar.

EJEMPLOS 3 a 5

Si en lugar del aclarador óptico según los Ejemplos 1 ó 2 se emplean cantidades iguales de uno de los aclaradores de las fórmulas

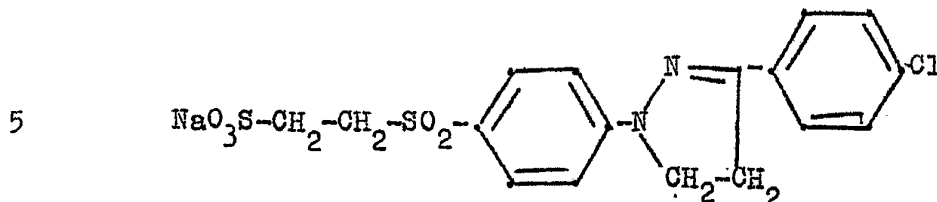
Ej. nº

Aclarador óptico



15.

o respectivamente la sal potásica correspondiente, o bien



20.

y si se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 1 (pieza nº 2), se obtienen igualmente sobre el material de poliamida aclaraciones excelentes, totalmente reveladas.

EJEMPLOS 6 a 11

25.

Si se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 1 pero se reemplaza el producto de adición de óxido de etileno (4-nonilfenol . 35 moles de óxido de etileno) por uno de los productos de condensación de óxido de etileno siguientes:

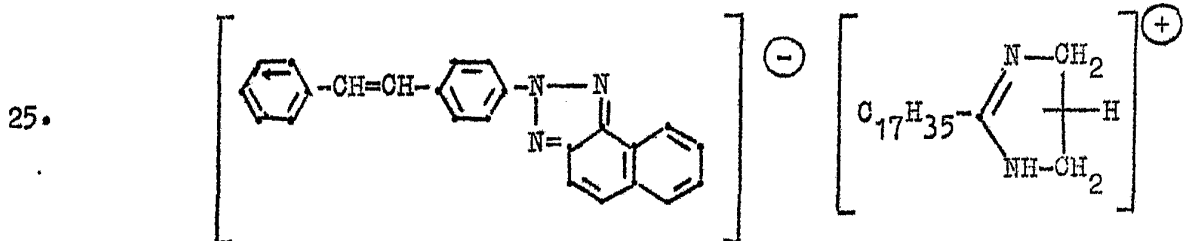
6) 4-nonilfenol . 23 moles de óxido de etileno

- 7) alcohol estearílico • 5 moles de óxido de etileno
 8) alcohol estearílico • 15 moles de óxido de etileno
 9) alcohol estearílico • 35 moles de óxido de etileno
 10) ácido esteárico • 10 moles de óxido de etileno
 5. 11) o-fenilfenol • 30 moles de óxido de etileno,
 se obtienen los grados de blancura siguientes:

Ejemplo nº	Índice de fluorescencia	Escala de blancura Ciba-Geigy
6	225	185
7	235	190
8	230	185
9	225	190
10	215	175
11	215	180
15. sin adición	-	138
género bruto	-	61

EJEMPLO 12

20. 10 g de un género de punto de poliamida 6, seco, que se ha limpiado antes químicamente, se fulardean con un baño obtenido por disolución de 1,5 g/litro del aclarador óptico de la fórmula



y 5 g/litro del producto de condensación de 4-nonilfenol con 35 moles de óxido de etileno. El efecto de expresión

es de 160%. Luego se le seca a 100° durante 2 minutos en la estufa de circulación de aire y a continuación se le termofija a 185° durante 30 segundos.

5. Se obtiene una aclaración óptica de buen grado de blancura y buen brillo.

EJEMPLO 13

10. 10 g del aclarador óptico de la fórmula expuesta en el Ejemplo 1 se disuelven con agitación y ligero calentamiento (50°) en una mezcla de la composición siguiente:

20 g de 4-nonilfenol • 35 moles de óxido de etileno,
10 g de polietilenglicol 400,
30 g de sulfosuccinato de 2-di-(etilhexilo)

y

15. 10 g de urea,
disuelta en 20 cc de agua.

La formulación así obtenida se emulsiona sin mas aditivos en el percloroetileno.

20. Para el uso, se emulsionan por ejemplo 15 g de la formulación de aclarador obtenida antes en 1 litro de percloroetileno. Con este baño se fulardea un género de punto poliamídico de nilón-6, con un efecto de expresión de 140%, y se le seca a 120° durante 1 minuto. Luego se revela el aclarador por termofijación con aire caliente
25. a 180° durante 30 segundos. Se obtiene una aclaración óptica de alto grado de blancura.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11948/74 del 3 de septiembre de 1974.

5.

1.- Procedimiento para la aclaración óptica continua de material sintético de fibra de poliamida a partir de disolventes orgánicos, caracterizado por comprender la sucesión de etapas siguientes:

10.

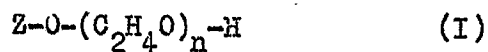
- a) limpiarse químicamente el material de fibra,
- b) tratarse el material con un aclarador óptico ionógeno, a lo menos, a partir de una solución, emulsión o dispersión en un disolvente orgánico apolar,

15.

- c) secarse
- y
- d) termofijarse,

comportando en el baño de tratamiento a lo menos un auxiliar de revelado de la fórmula

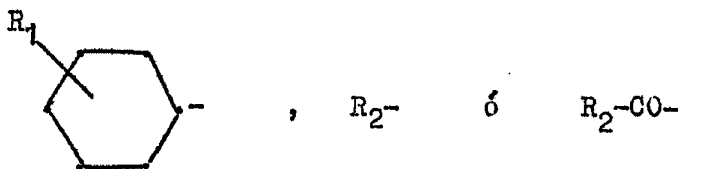
20.



en la que

Z significa un radical de la fórmula

25.



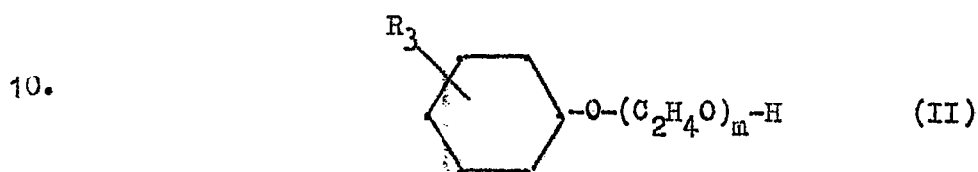
R₁ significa uno o más radicales alquílicos o arílicos,

R_2 significa un radical alquílico

y

n significa un número por valor de 3 a 100, y preferentemente de 10 a 75.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse como auxiliar del revelado en el baño de tratamiento, compuestos de la fórmula I, con la estructura



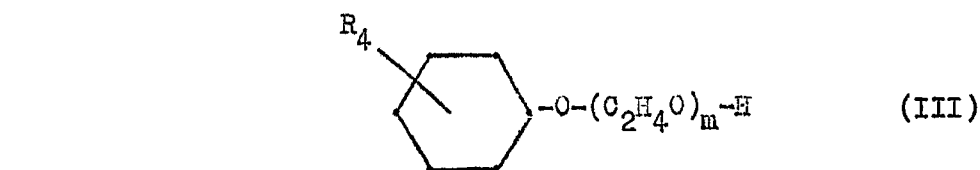
en la que

15. R_3 significa uno o varios radicales alquílicos con 3 a 20 átomos de carbono

y

m significa un número por valor de 8 a 75.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también como auxiliar del revelado en el baño de tratamiento, compuestos de la fórmula I, con la estructura



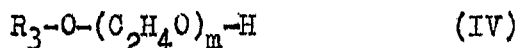
en la que

R_4 significa un grupo fenílico, eventualmente sustituido,

y

m significa 8 a 75.

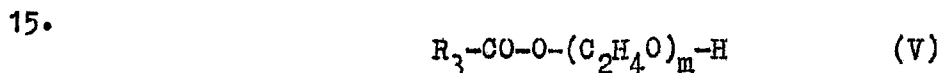
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse asimismo como auxiliar del revelado en el baño de tratamiento, compuestos de la fórmula I, con la estructura



en la que

10. R_3 y m tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse del mismo modo como auxiliar del revelado en el baño de tratamiento, compuestos de la fórmula I, con la estructura



en la que

- R_3 y m tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener el baño de tratamiento una concentración de 1 a 10 g/litro, y preferentemente de 3 a 6 g/litro, de un compuesto de la fórmula I.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que después de la limpieza química, sin secamiento intermedio, somete el material al baño de tratamiento que comprende el mismo disolvente orgánico.

- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse en calidad de disolven

te apolar hidrocarburos alifáticos halogenados (en particular, percloroetileno), solos o con agua, como emulsión.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por limpiarse químicamente en una sola etapa el material de fibra de poliamida a partir de percloroetileno y someterse el material al baño de tratamiento.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por utilizarse el auxiliar del revelado y el aclarador óptico en forma de emulsión.

15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el baño de tratamiento para su realización, contiene el disolvente orgánico apolar, el aclarador óptico ionógeno y a lo menos un producto de adición de polialquilenglicol de la fórmula I.

12.- Procedimiento para la aclaración óptica continua de material sintético de fibra de poliamida, a partir de disolventes orgánicos.

20. 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 2 de septiembre de 1975

p. a.

JAIMÉ ISEBÍN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA