

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 684**

51 Int. Cl.:

**D01F 1/04** (2006.01)

**D06P 1/00** (2006.01)

**D06N 7/00** (2006.01)

**D06P 3/24** (2006.01)

**D06P 3/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2005 E 10181758 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2281928**

54 Título: **Procedimiento de producción un artículo sobreteñido**

30 Prioridad:

**25.02.2004 US 786685**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.04.2013**

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)  
Zweigniederlassung St. Gallen,  
Kreuzackerstrasse 9  
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**RAO, SUNDAR M.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 399 684 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción un artículo sobreteñido

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere procedimientos para producir artículos sobreteñidos altamente uniformes preparados a partir de polímero, particularmente poliamida, fibras e hilos preparados con bajos niveles de pigmento de color incorporado. Las fibras y artículos muestran un elevado grado evidente de solidez del tinte frente a la luz en comparación con las fibras teñidas normales. De manera específica, el procedimiento de la invención en cuestión es aplicable a fibras e hilos fabricados a partir de poliamida apta para tinción normal y otros polímeros, y se puede producir casi cualquier matiz de color en un material textil que presenta una viveza mayor que la del color de base de los hilos y la fibra pigmentada inicial. La invención resulta de particular interés en el área de las alfombras.

**Antecedentes de la invención**

15 Las alfombras fabricadas a partir de hilos poliméricos, y en particular hilos de poliamida tales como nailon, constituyen elementos para la cubrición de suelos en aplicaciones residenciales y comerciales. Dichas alfombras son relativamente baratas y presentan una combinación deseable de calidades, tales como durabilidad, estética, confort, seguridad, calidez y suavidad. Además, dichas alfombras se encuentran disponibles en una amplia variedad de colores, patrones y texturas. Se prefieren los hilos poliméricos, en particular de poliamida, para la fabricación de alfombras debido a que se tiñen de forma fácil con ácido u otros tipos de tintes. Aunque la tinción es el procedimiento más común para obtener diferentes colores de alfombra, la solidez de color constituye cuestión a tener en cuenta. La luz ultravioleta degrada el aspecto de la alfombra teñida. Los tintes pre-metalizados pueden proporcionar productos teñidos y alfombras que presentan una mejor solidez frente a la luz, pero estos tintes son caros. De manera adicional, su estructura molecular de gran tamaño tiende a convertirlos en más sensibles a las pequeñas diferencias en el hilo, de manera que tienden a una tinción bastante menos uniforme que en el caso de los tintes ácidos moleculares de "caballo de batalla". Los tintes pre-metalizados también son bastante menos aceptables desde el punto de vista ambiental que los tintes no metálicos, de forma que pueden presentar problemas de eliminación de residuos.

20 Durante mucho tiempo los pigmentos coloreados se han incorporado a las fibras que comprenden poliamida y otros hilos poliméricos para crear alfombras coloreadas duraderas que mantienen su color a pesar del uso ya que, a diferencia de la mayoría de las fibras teñidas, el color es incorporado en toda la fibra.

30 Por ejemplo, tal y como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.108.684 y 5.830.572, ambas de Anton y col. ("Anton"), cuyas memorias descriptivas se incorporan por referencia de manera coherente en la presente divulgación, se añade el pigmento de  $\text{TiO}_2$  de color blanco en pequeñas cantidades sobre hilo de nailon como agente de deslustrado para el nailon. De manera adicional, se pueden añadir pigmentos coloreados al copolímero en masa fundida antes del hilado y estirado para mejorar la resistencia del hilo frente a la degradación y la decoloración frente a la luz ultravioleta. En la patente de Anton, las concentraciones de pigmento añadidas al copolímero en masa fundida varían de aproximadamente 5900 ppm a aproximadamente 8100 ppm. Anton divulga el modo en el que la mayoría de los pigmentos coloreados provocan dificultades durante la mezcla para dar lugar al copolímero y también durante las operaciones de hilado y estirado. En la patente de Anton, los materiales que confieren capacidad de tinción catiónica sobre el polímero, tales como sulfonatos aromáticos o sus sales de metales alcalinos, también son incorporados al hilo antes del hilado para dar lugar al polímero resistente a los tintes ácidos. Los hilos fabricados de acuerdo con la invención de Anton resultan apropiados como resinas de nailon pigmentadas resistentes a manchas.

45 La patente de Estados Unidos Nº. 5.562.871 de Hoyt y col. ("Hoyt"), cuya divulgación se incorpora por referencia en el presente documento de manera coherente con la presente divulgación, divulga la incorporación de pigmentos de color junto con grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  o sus sales que resisten los tintes aniónicos. Las fibras preparadas de acuerdo con la invención de Hoyt proporcionan fibras de poliamida resistentes a manchas. Hoyt divulga ejemplos que contienen aproximadamente 500 ppm de negro de carbono para proporcionar al hilo un color gris ligeramente pigmentado.

50 La patente de Estados Unidos Nº. 5.445.653 de Hixson y col. ("Hixson"), cuya divulgación se incorpora por referencia de manera coherente con la presente divulgación, divulga un procedimiento para teñir nailon, en particular nailon 66 y de tipo 6 apto para tinción catiónica y nailon de tipo 66 apto para tinción ligera, de manera que la fibra teñida resista la captación de tinte adicional. Los hilos fabricados de acuerdo con la invención de Hixson presentan un elevado grado de solidez frente al lavado y sangrado. Hixson hace notar que los hilos fabricados por medio de la incorporación de pigmento de color en el hilo dan lugar a la disponibilidad únicamente de unos pocos colores sólidos, limitando la creación de diseños.

55 La patente de Estados Unidos Nº. 5.066.308 de Yet y col. ("Yeh"), cuya divulgación se incorpora por referencia de manera coherente en la presente divulgación, divulga la adición de un pigmento de color a hilos para la preparación de materiales textiles con patrón tales como alfombras. Se incorpora el pigmento suficiente al nailon antes de la extrusión durante el procedimiento de hilado de la fibra en masa fundida de manera que es posible detectar visualmente el hilo pigmentado para proporcionar un buen identificador con el fin de distinguirlo de otros hilos

durante el procedimiento de fabricación de los materiales textiles con patrón.

Dichas fibras pigmentadas de color exhiben una coloración permanente que no es retirada por medio de lavado, son más resistentes a la degradación y a la decoloración bajo luz ultravioleta y exhiben una resistencia mejorada frente a sustancias químicas y vapores de óxido nítrico que en el caso de fibras teñidas. No obstante, el procedimiento de adición de los pigmentos a las fibras tiende a resultar más costoso que la tinción, especialmente en las elevadas concentraciones de pigmento necesarias para los colores vivos. Mientras que la fibra pigmentada ofrece ventajas de solidez de color, el número de colores requerido para satisfacer las preferencias del consumidor en el mercado es enorme y el coste de fabricación y el mantenimiento de los inventarios aumenta drásticamente a medida que aumenta el número de colores disponibles. Por tanto, las fibras pigmentadas de la técnica anterior no se adaptan bien para su uso en la producción eficaz de una amplia variedad de alfombras de colores sustancialmente uniformes.

Otro objetivo de la invención es el desarrollo de un nuevo procedimiento en el que se pueda sobre-teñir artículos e hilos basados en polímeros de coloración sustancialmente uniforme, tales como alfombras de poliamida (por ejemplo, nailon), de manera sencilla con tintes ácidos de "caballo de batalla", pero al mismo tiempo proporcionar un color mejorado y propiedades de solidez del tinte frente a la luz similares a las proporcionadas en los artículos fabricados con fibras pigmentadas.

### **Sumario de la invención**

La invención proporciona un procedimiento para producir artículos sobre-teñidos, tales como una alfombra, a partir de hilos fabricados a partir de fibras basadas en polímeros usando tintes ácidos de "caballo de batalla" al tiempo que se mejora el color y la solidez del tinte frente a la luz. El procedimiento de la presente invención viene definido por las reivindicaciones adjuntas. En el procedimiento, se añaden cantidades relativamente reducidas de pigmento de color total (de 10 a 1000 ppm) a un polímero o mezcla polimérica, para preparar las fibras pigmentadas de color usando procedimientos convencionales de extrusión, hilado y estirado conocidos actualmente. Los artículos se pueden fabricar a partir de hilos ligeramente pigmentados y posteriormente se pueden sobre-teñir. Por ejemplo, se puede fabricar un material textil de pelo insertado a partir de hilo ligeramente pigmentado, que posteriormente se puede usar para la fabricación de alfombras, que a continuación se pueden sobre-teñir hasta obtener un color sustancialmente uniforme.

Los artículos preparados a partir de hilos ligeramente pigmentados que se sobre-teñen son altamente uniformes y presentan un grado sorprendentemente elevado de solidez del tinte frente a la luz en comparación con los artículos sobre-teñidos normales que no presentan pigmento de color. Se incorporan los pigmentos de color seleccionados entre al menos dos de las tres familias de colores del sistema tri-cromático de color del tinte en las fibras pigmentadas de color. Preferentemente, las fibras pigmentadas de color y los hilos preparados a partir de las mismas presentan un puntuación  $L^*$  de 84 a 94. De manera opcional, se puede añadir pigmento negro a la fibra pigmentada para reducir más el valor de  $L^*$ .

La sobre-tinción de estos artículos ligeramente pigmentados se puede llevar a cabo para conseguir casi cualquier color de viveza mayor que la fibra pigmentada de base o el hilo, de acuerdo con la invención. El color de sobre-tinción no se encuentra limitado a los colores de pigmento o familias de color tri-cromáticas de las fibras, aumentando más la versatilidad de las fibras e hilos fabricados de acuerdo con la invención.

Este efecto de solidez frente a la luz mejorada se puede observar para las poliamidas tanto aniónicas como catiónicas y mezclas y copolímeros. También se piensa que se observan efectos similares para las otras fibras poliméricas, tales como las fabricadas a partir de poli(ácido láctico) y sus mezclas y copolímeros.

### **Descripción detallada de la invención**

El procedimiento de la invención presente comprende el hilado de fibras poliméricas pigmentadas de color, o filamentos, que presentan concentraciones de pigmento de color reducidas (10-1000 ppm), con respecto al peso del filamento, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 600, formando hilos ligeramente pigmentados sustancialmente homogéneos a partir de las fibras pigmentadas de color, y fabricando materiales textiles a partir de los hilos ligeramente pigmentados para su uso en artículos tales como alfombras. Las fibras ligeramente pigmentadas, y los hilos fabricados a partir de esas fibras, presentan una puntuación de  $L^*$  de 84 a 94, preferentemente de 84 a 90. Si la fibra también contiene  $TiO_2$  de pigmento que no contiene color, el valor de  $L^*$  podría ser tan elevado como 94.

Se pueden preparar artículos, tales como alfombras o prendas de ropa, a partir del hilo y posteriormente se pueden sobre-teñir, preferentemente usando tintes ácidos de "caballo de batalla", con el fin de formar un artículo deseado sustancialmente uniforme de un color más oscuro que la fibra pigmentada de color y el hilo.

Los artículos resultantes muestran una mejora significativa de la solidez frente a la luz, medida por medio de exposición a Xenón, en comparación con los artículos preparados por medio de tinción de un hilo de color blanco hasta obtener sustancialmente el mismo color. Se puede usar el procedimiento de la invención para producir un tejido sobre-teñido de casi cualquier color que se puede lograr en el sistema tri-cromático de color del tinte por medio

del uso de tintes, bien por medio de sobre-tinción del hilo fabricado a partir de la fibra pigmentada de color o mediante la preparación de un artículo usando un hilo ligeramente pigmentado de color más suave que el artículo final. El procedimiento de la invención resulta especialmente útil para preparar artículos de matices suaves de color, por ejemplo el color beis. Además, se pueden usar los hilos ligeramente pigmentados para producir materiales textiles para su uso en la fabricación de cualquier tipo de artículo en el que resulta deseable la solidez frente a la luz, incluyendo alfombras y prendas de ropa.

Cuando la fibra comprende nailon, el procedimiento de la presente invención se denomina "Nailon Teñido en Solución-Apto para Sobre-Teñido" u OSDN. Polímeros preferidos incluyen poliamidas en general, y nailon en particular, que incluyen nailon 6, nailon 66, nailon 4, 6, nailon 6, 12 y sus mezclas y copolímeros. Se anticipa que otras fibras poliméricas que comprenden poli(ácido láctico), y sus mezclas y copolímeros, también se beneficiarían de la presente invención a través de la incorporación del pigmento en la fibra y posteriormente por medio de sobre-tinción con tintes dispersos bien de un hilo preparado a partir de la fibra pigmentada de color o bien de un artículo fabricado con un hilo que comprende la fibra pigmentada de color.

La invención también se puede usar junto con fibras aptas para tinción catiónica en primer lugar mediante la incorporación de pigmentos de color en las fibras y posteriormente mediante sobre-tinción con tintes catiónicos ("cat"). Normalmente, los tintes cat resultan pobres en cuanto a solidez y la invención convierte la fibra en más resistente a la decoloración si se usan tintes cat. También permite la tinción de fibras catiónicas con tintes ácidos, pre-met, reactivos o de tina incluyendo tinción a bajo pH, cuando resulte necesaria, y mejora las propiedades de solidez de la fibra teñida.

Un pigmento de color se define como un pigmento seleccionado entre una de las tres familias del sistema tri-cromático de color del tinte (azules, amarillos, rojos) que se puede añadir a la fibra polimérica en una cantidad eficaz para reducir el valor  $L^*$  de la fibra con respecto a la fibra pigmentada que no contiene color. Los pigmentos de color preferidos son estables frente a la luz (solidez de color). Como apreciarán los expertos familiarizados con la técnica, el sistema tri-cromático de color es ampliamente llevado a la práctica en la industria de la tinción de fibras. En la presente invención, los pigmentos de color pertenecen al presente sistema de color de azules, rojos y amarillos.

Los pigmentos de color apropiados incluyen, pero sin limitarse a, los siguientes pigmentos de color, como se pueden encontrar en las familias del sistema tri-cromático de tinte:

Rojos: Pigmento Rojo 60, Pigmento Rojo 63, Pigmento Rojo 80, Pigmento Rojo 66, Pigmento Rojo 67, Pigmento Rojo 81, Pigmento Rojo 68, Pigmento Rojo 73, Pigmento Rojo 83.

Amarillos: Pigmento Amarillo 65, Pigmento Amarillo 82, Pigmento Amarillo 85, Pigmento Amarillo 87.

Azules: Pigmento Azul 61, Pigmento Azul 69, Pigmento Azul 74, Pigmento Azul 78.

De forma común, se añade  $TiO_2$  en las formas de anatasa o rutilo, un pigmento de color blanco, a hilos de poliamida como deslustrante.  $TiO_2$  aumenta  $L^*$  (una medida de la claridad u oscuridad medida con un espectrofotómetro) o de la blancura de la fibra.  $TiO_2$  tiende a presentar un efecto negativo sobre la resistencia frente a luz UV y, por tanto, debería minimizarse. Si  $TiO_2$  se encuentra presente en la fibra, y se pretende teñir la fibra, ésta debería prepararse con pigmentos de color incorporados, en una cantidad suficiente para solucionar los efectos negativos sobre la solidez de la fibra sobre-teñida frente a la luz debida a  $TiO_2$ . Los expertos en la técnica serán capaces de determinar la carga apropiada de pigmento de color para solucionar cualquier efecto negativo que  $TiO_2$  pueda presentar sobre la solidez frente a la luz, usando procedimientos de ensayo conocidos y usados actualmente para medir la solidez frente a la luz, por ejemplo por medio de la medición de delta E con un espectrofotómetro tras la exposición de los substratos con arco de Xenón. La carga de pigmento de color total de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm, y preferentemente de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 600 ppm, no incluye la carga de  $TiO_2$ .

Las fibras pigmentadas preparadas de este modo presentan una puntuación de  $L^*$  de 94 a 84 (preferentemente de 90 a 84) de manera que se puede llevar a cabo la sobre-tinción para conseguir, de forma práctica, cualquier color usando tintes ácidos estándar en el sistema tri-cromático de color del tinte (tintes amarillos, rojos y azules). La sobre-tinción puede dar como resultado que el valor  $L^*$  se reduzca simplemente 1 unidad con respecto al de las fibras pigmentadas de color antes de la sobre-tinción. El color de la fibra varía desde próximo a blanco hasta gris, dependiendo del nivel de pigmento de color usado. No obstante, el intervalo de color preferido es blanco crudo hasta beis amarillo o rojo-beis, de manera que la sobre-tinción se puede llevar a cabo para lograr de forma práctica cualquier color usando la misma fibra pigmentada de base.

Se han observado resultados preferidos cuando los pigmentos de color están seleccionados entre al menos dos de las familias del sistema tri-cromático de color del tinte, de manera que la carga total de pigmento de color es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 ppm. De manera opcional, se puede añadir pigmento negro para reducir el valor  $L^*$ . Los pigmentos negros apropiados incluyen, pero sin limitarse a, Pigmento Negro 64 y Pigmento Negro 72. La inclusión de pigmento negro se lleva a la práctica además de los pigmentos de color seleccionados entre al menos dos familias de color del sistema tricromático de color del tinte, y la cantidad de carga de pigmento

negro debería considerarse como parte de la carga total de pigmento negro.

Se ha encontrado que cantidades relativamente pequeñas de determinados pigmentos de color en la fibra polimérica, y en el hilo fabricado a partir de esa fibra, mejoran sustancialmente las propiedades de solidez del tinte frente a la luz de los artículos sobre-teñidos fabricados a partir de esos hilos, estabilizando de manera eficaz el color del tinte. Por ejemplo, normalmente para alfombras comerciales, se usan pigmentos de 2000 a 10000 ppm en hilos pigmentados. En la invención, la incorporación de una cantidad mucho menor de pigmento de color en la fibra, tan reducida como 55 ppm de pigmento total con color más la carga de pigmento negro, ha proporcionado una mejora significativa de la solidez frente a la luz, medida por medio de delta E en un espectrofotómetro tras exposición de los substratos sobre-teñidos a un material textil/alfombra sobre-teñida, teñida con ácido usando fibra no pigmentada.

De manera práctica, es posible teñir artículos con cualquier color por medio de la sobre-tinción, independientemente del color de la fibra pigmentada subyacente. Los hilos preparados a partir de las fibras pigmentadas de color se incorporan en los artículos y posteriormente se puede sobre-teñir el artículo hasta un color sustancialmente uniforme. De este modo, se puede reducir el inventario de materias primas debido a que se puede preparar, de manera práctica, cualquier artículo sustancialmente uniforme usando un hilo común preparado a partir de la fibra pigmentada, en el cual el hilo no ha sido sobre-teñido antes de la incorporación al artículo.

El procedimiento de la invención también proporciona una reducción menor de los costes de tinción con el fin de obtener determinados colores en los artículos, de manera que se obtienen más fácilmente uniformidad y viveza del color.

Los pigmentos se pueden incorporar a la fibra de varias formas que incluyen: adición de concentrado de lote maestro en la garganta del dispositivo de extrusión, homogeneización de mezclas de polímero/concentrado y extrusión, inyección de pigmentos/concentrados de color en masa fundida dispersados en un vehículo líquido en el dispositivo de extrusión o en la línea de transferencia del polímero en masa fundida. Se deberían usar dispositivos de mezcla apropiados como se conoce en la técnica para garantizar la uniformidad de coloración.

Se puede fabricar la fibra ligeramente pigmentada y el hilo de acuerdo con procedimientos convencionales de fusión, hilado y estirado conocidos actualmente, y usando el equipamiento comúnmente empleado en la actualidad o posteriormente desarrollado en la producción de poliamida, poli(ácido láctico) y fibra e hilo. Debido a la reducida carga de los pigmentos, el procedimiento de hilado no presenta dificultad adicional con respecto al hilado de la fibra no pigmentada. Las cargas de pigmento de color divulgadas no exhiben efectos negativos sobre las operaciones de mezcla, hilado y estirado, como se ha observado a niveles elevados de carga de pigmento.

Los tintes que se pueden usar junto con la invención para sobre-teñir los hilos pigmentados incluyen tintes ácidos, tintes pre-metalizados, tintes dispersos, tintes de tina, tintes cat y tintes reactivos. Los procedimientos de tinte pueden emplear una amplia variedad de pH durante la tinción incluyendo la tinción a bajo pH. También se puede llevar a cabo el procedimiento de la invención y proporcionar un efecto beneficioso para los tintes pre-metalizados, que son de naturaleza esencialmente ácida.

Se describe la invención con más detalle junto con los siguientes ejemplos no limitantes.

**Ejemplo 1**

Serie de ensayos MR-07-03 (TiO<sub>2</sub> de 0,1%, tintes ácidos)

Se sometieron a hilado hilos de 1106 dTex (995 denier), en polímero de Nailon 66, mediante la adición de 0,1% de TiO<sub>2</sub> en forma de concentrado de lote maestro en la garganta de alimentación de un dispositivo de extrusión de doble husillo. El procedimiento de hilado fue un procedimiento estándar BCF acoplado (artículo MR-07-03-01). Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales en la garganta del dispositivo de extrusión, además 0,1% de TiO<sub>2</sub> como en el control. La Tabla 1 muestra las concentraciones de pigmento de color en la fibra de ensayo (MR-07-03-07A):

TABLA 1

Pigmento de color	ppm en la Fibra
R rojo 63	45
Amarillo 65	112
Negro 72	4
TOTAL	161

Se midió el valor de L\* del devanado de la carda del hilo fabricado a partir de la fibra de ensayo y éste resultó ser de 88,5 usando un espectrofotómetro.

5 Se fabricaron con los hilos calcetines tricotados con 2 capas. Se termo-fijaron los calcetines tricotados en un procedimiento de termo-fijación de Superba™ a 129 °C (265 °F). Se tiñó el calcetín tricotado de control con un color beis usando tintes ácidos (Amarillo CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) en baños de tinte AHIBA™. El calcetín tricotado con hilo de ensayo también se sometió a tinción hasta aproximadamente el mismo color, usando los mismos tintes, pero se ajustó la cantidad de tinte de manera que el color del calcetín de hilo de ensayo se ajustara sustancialmente al color del calcetín tricotado con hilo de control teñido. El ajuste de color se obtuvo midiendo los colores usando un espectrofotómetro y minimizando el valor de delta E a menos de 1,0.

10 Posteriormente se cortaron los calcetines tricotados en piezas más pequeñas y se expusieron a un intemperímetro de arco de Xenon ATLAS™. Se sacaron trascurridas 60, 80 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 2 siguiente proporciona el cambio de color entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta en términos de delta E:

TABLA 2

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 07 - 03 -07A (invención)	delta E MR-07-03-01A (control)
0	0,0	0,0
60	0,79	1,19
80	1,05	1,59
200	1,92	4,42

El calcetín tricotado de hilo de ensayo mantuvo mejor su color teñido (o delta E fue mucho menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con el calcetín tricotado de hilo de control.

15 **Ejemplo 2**

Serie de ensayos MR-09-03 (TiO<sub>2</sub> de 0,3%, tintes ácidos y tinte pre-metalizados)

20 Se sometieron a hilado hilos de 1106 dTex (995 denier) en polímero de Nailon 66 mediante la adición de 0,3% de TiO<sub>2</sub> en forma de concentrado de lote maestro en la garganta de alimentación de un dispositivo de extrusión de doble husillo. El procedimiento de hilado fue un procedimiento estándar BCF acoplado (artículo MR-09-03-01). Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales en la garganta del dispositivo de extrusión, además de 0,3% de TiO<sub>2</sub> como en el control. La Tabla 3 muestra las concentraciones de pigmento de color en la fibra de ensayo (MR-09-03-03):

TABLA 3

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	45
Amarillo 65	112
Azul 69	45
TOTAL	202

25 Se midió el valor de L\* del devanado de la carda del hilo fabricado a partir de la fibra de ensayo y éste resultó ser de 89,60 usando un espectrofotómetro.

30 Se fabricaron con los hilos calcetines tricotados con 2 capas. Se termo-fijaron los calcetines tricotados en un procedimiento de termo-fijación de Superba™ a 129 °C (265 °F). Se tiñó el calcetín tricotado de control con un color beis usando tintes ácidos (Amarillo CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) en baños de tinte AHIBA™ (MR-09-03-01A). El calcetín tricotado con hilo de ensayo también se sometió a tinción hasta aproximadamente el mismo color, usando los mismos tintes, pero se ajustó la cantidad de tinte de manera que el color del calcetín de hilo de ensayo se ajustara sustancialmente al color del calcetín tricotado con hilo de control teñido (MR-09-03-03A). El ajuste de color se obtuvo midiendo los colores usando un espectrofotómetro y minimizando el valor de delta E a menos de 1,0.

35 Posteriormente se cortaron los calcetines tricotados en piezas más pequeñas y se expusieron a un intemperímetro de arco de Xenón ATLAS™. Se sacaron trascurridas 40, 60, 80 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 4 siguiente proporciona los resultados de delta E entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta:

TABLA 4

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 09 - 03 -03A (invención)	delta E MR-09-03-01A (control)
0	0,0	0,0
40	0,90	1,47
60	1,82	1,73
80	2,23	2,66
200	3,10	4,70

El calcetín tricotado de hilo de ensayo mantuvo mejor su color teñido (o delta E fue mucho menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con el calcetín tricotado de hilo de control.

- 5 Se requiere menos tinte sobre la fibra ligeramente pigmentada para los calcetines con hilos de ensayo con el fin de llevar a cabo el ajuste al mismo color final teñido, medido por medio de las cantidades de tinte usado para preparar colores beis comparables en los calcetines tricotados con hilo de control y de ensayo, como puede verse en la Tabla 5:

TABLA 5

Tinte	Cantidad de tinte (peso) MR-09-03-03A (invención)	Cantidad de tinte (peso) MR-09-03-01A (control)
CGRL	0,010063%	0,010063%
Rojo 2B	0,00025%	0,00136%
BAR	0,00025%	0,00198%

- 10 Se repitieron los experimentos con tintes pre-metalizados, tanto con los calcetines tricotados con hilo de control (MR-09-03-01B) como con hilo de ensayo (MR-09-03-03B) teñidos hasta sustancialmente el mismo color beis con tintes pre-metalizados tras la termo-fijación en un procedimiento de Superba™ a 129° C (265 °F). La Tabla 6 siguiente muestra los resultados de delta E tras la exposición a xenón entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta:

TABLA 6

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 09 - 03 -03B (invención)	delta E MR-09-03-01B (control)
0	0,0	0,0
40	1,20	0,86
60	1,74	1,46
80	1,57	2,09
200	1,85	3,62

- 15 La invención proporciona un beneficio extra incluso cuando se usan tintes pre-metalizados, que resultan bien conocidos y se usan de manera rutinaria por sus mejoras ligeras de solidez frente a la luz en la industria de la tinción. Esto resulta evidente tras horas de exposición ampliadas.

### Ejemplo 3

- 20 Serie de ensayos MR-08-03 (0,3% de TiO<sub>2</sub>, tintes ácidos, intervalo continuo de alfombra aterciopelada teñida de color beis). Se sometieron a hilado hilos de 1106 dTex (995 denier) de Nailon 66 con 0,3% de TiO<sub>2</sub> por medio de un procedimiento estándar BCF acoplado (artículo MR-08-03-01). Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales en la garganta del dispositivo de extrusión. La Tabla 7 muestra las concentraciones de pigmento de color en la fibra de ensayo (MR-08-03-22):

TABLA 7

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	22
Amarillo 65	22
Azul 74	11
TOTAL	55

Además de los pigmentos de color anteriores, la presente fibra de ensayo también contenía 0,3% de TiO<sub>2</sub>, el mismo que el artículo de control MR-08-03-01. Se midió el valor de L\* del enrollamiento del soporte preparado a partir de la presente fibra de ensayo y resultó que fue de 93,19 usando un espectrofotómetro.

5 Se retorcieron los hilos en forma de cable en 1,8 torsiones por centímetro (4,5 torsiones por pulgada), se termofijaron con un Superba™ a 129° C (265° F), y posteriormente se insertaron en alfombras aterciopeladas de calibre 1/8, altura de terciopelo de 1,6 cm (5/8") y peso de 0,91 kg (32 onzas). Se sometieron las alfombras a tinción de forma continua con tintes ácidos (CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) hasta obtener un color beis similar. Posteriormente se cortaron piezas de alfombra en trozos más pequeños y se expusieron a un intemperímetro de arco de xenón ATLAS™. Se sacaron trascurridas 40, 60, 80, 120, 160 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 8 siguiente presenta los resultados de delta E entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta.

TABLA 8

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 08 - 03 -22 (invención)	delta E MR-08-03-01 (control)
0	0,0	0,0
40	1,02	1,75
60	1,77	2,25
80	2,26	2,83
120	3,46	4,53
160	4,99	6,47
200	6,18	6,70

Los resultados muestran que la alfombra de ensayo mantuvo mejor su color teñido (o delta E fue menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con la alfombra de control.

15 **Ejemplo 4**

Serie de ensayos MR-10-03 (sin TiO<sub>2</sub>, o brillantes, tintes ácidos, intervalo continuo de alfombra aterciopelada teñida hasta un color nominal beis, con pigmento negro)

20 Se sometieron a hilado hilos brillantes de 1339 dTex (1205 denier) (0% de TiO<sub>2</sub>) en Nailon 66 por medio de un procedimiento estándar de BCF acoplado (artículo MR-10-03-01). Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento adicionales a la garganta del dispositivo de extrusión. La Tabla 9 muestra las concentraciones de pigmento en la fibra de ensayo (MR-10-03-13).

TABLA 9

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	20
Amarillo 65	374
Azul 74	76
Azul 72	24
TOTAL	494

Se midió el valor de L\* del enrollamiento del soporte preparado a partir de la presente fibra de ensayo y resultó que fue de 84,26 usando un espectrofotómetro.

25 Se retorcieron los hilos en forma de cable en 1,8 torsiones por centímetro (4,5 torsiones por pulgada), se termofijaron con un Superba™ a 129° C (265° F), y posteriormente se insertaron en alfombras aterciopeladas de calibre 1/8, altura de terciopelo de 1,6 cm (5/8"), y peso de 0,91 kg (32 onzas). Se sometieron las alfombras fabricadas a partir de hilos de MR-10-03-13 y MR-10-03-01 a tinción de forma continua con tintes ácidos (CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) hasta obtener un color beis similar y se lavaron las alfombras y se secaron. Posteriormente se cortaron piezas de alfombra en trozos más pequeños y se expusieron a un intemperímetro de arco de xenón ATLAS™. Se sacaron trascurridas 40, 60, 80 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 10 siguiente presenta los resultados de delta E entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta.

35



TABLA 10

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 10 - 03 -13 (invención)	delta E MR-10-03-01 (control)
0	0,0	0,0
40	1,33	2,23
60	1,67	3,38
80	1,45	5,60
200	2,37	12,38

Los resultados muestran que la alfombra de ensayo MR-10-03-13 mantuvo mejor su color teñido (o delta de E fue mucho menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con la alfombra de control MR-10-03-01.

**Ejemplo 5**

- 5 Serie de ensayos MR-10-03 (sin TiO<sub>2</sub>, o brillantes, tintes ácidos, intervalo continuo de alfombra aterciopelada teñida hasta un color nominal gris acero medio)

Se sometieron a hilado hilos brillantes de 1339 dTex (1205 denier) (TiO<sub>2</sub> de 0%) en Nailon 66 por medio de un procedimiento estándar de BCF acoplado (artículo MR-10-03-01).

- 10 Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales a la garganta del dispositivo de extrusión. La Tabla 11 muestra las concentraciones de pigmento de color en la fibra de ensayo (MR-10-03-18).

TABLA 11

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	12
Amarillo 65	374
Azul 74	76
TOTAL	462

Se midió el valor de L\* del enrollamiento del soporte preparado a partir del presente hilo de de ensayo y resultó que fue de 87,07 usando un espectrofotómetro.

- 15 Se retorcieron los hilos en forma de cable en 1,8 torsiones por centímetro (4,5 torsiones por pulgada), se termofijaron con un Superba™ a 129° C (265 °F), y posteriormente se insertaron en alfombras aterciopeladas de calibre 1/8, altura de terciopelo de 1,6 cm (5/8") y peso de 0,91 kg (32 onzas). Se sometieron las alfombras fabricadas a partir de hilos de MR-10-03-18 y MR-10-03-01 a tinción de forma continua con tintes ácidos (CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) hasta obtener un color gris acero similar y se lavaron las alfombras y se secaron. Posteriormente se cortaron piezas de alfombra en trozos más pequeños y se expusieron a un intemperímetro de arco de xenón ATLAS™. Se sacaron trascurridas 60, 80 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 12 siguiente presenta los resultados de delta E entre la muestra no expuesta y la muestra expuesta.
- 20

TABLA 12

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 10 - 03 -18 (invención)	delta E MR-10-03-01 (control)
0	0,0	0,0
60	3,71	3,77
80	4,36	4,85
200	9,05	11,93

- 25 Los resultados muestran que la alfombra de ensayo MR-10-03-18 mantuvo mejor su color teñido (o delta de E fue mucho menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con la alfombra de control MR-10-03-01.

**Ejemplo 6**

- 30 Serie de ensayos MR-10-03 (sin TiO<sub>2</sub>, o brillantes, tintes ácidos, intervalo continuo de alfombra aterciopelada teñida hasta un color nominal beis). Se sometieron a hilado hilos brillantes de 339 dTex (1205 denier) (TiO<sub>2</sub> de 0%) en

Nailon 66 por medio de un procedimiento estándar de BCF acoplado (artículo MR-10-03-01).

Se prepararon hilos de ensayo por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales a la garganta del dispositivo de extrusión. La Tabla 13 muestra las concentraciones de pigmento de color en la fibra de ensayo (MR-10-03-18).

5

TABLA 13

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	12
Amarillo 65	374
Azul 74	76
TOTAL	462

Se midió el valor de L\* del devanado de la carda del hilo fabricado a partir de la presente fibra de de ensayo y resultó que fue de 87,07 usando un espectrofotómetro.

10

Se preparó otro hilo de ensayo (MR-10-03-01) por medio del mismo procedimiento, exceptuando que se añadieron concentrados de pigmento de color adicionales a la garganta del dispositivo de extrusión para preparar el color final de fibra próximo a los colores teñidos de los artículos MR-10-03-01 y MR-10-03-18. El presente artículo (MR-10-03-11) no se teñió. La Tabla 14 presenta las concentraciones de pigmento en la fibra de ensayo (MR-10-03-11):

TABLA 14

Pigmento de color	ppm en la Fibra
Rojo 63	40
Amarillo 65	500
Azul 74	76
Negro 72	24
TOTAL	640

Se midió el valor de L\* del devanado de la carda del presente hilo de de ensayo y resultó que fue de 84,14 usando un espectrofotómetro.

15

Se retorcieron los hilos en forma de cable en 1,8 torsiones por centímetro (4,5 torsiones por pulgada (2,54 cm)), se termo-fijaron con un Superba™ a 129° C (265° F), y posteriormente se insertaron en alfombras aterciopeladas de calibre 1/8, altura de terciopelo de 1,6 cm (5/8") y peso de 0,91 kg (32 onzas). Se sometieron las alfombras fabricadas a partir de hilos de MR-10-03-18 y MR-10-03-01 a tinción de forma continua con tintes ácidos (CGRL, Rojo 2B y Azul BAR) hasta obtener un color beis similar y se lavaron las alfombras y se secaron. La alfombra preparada a partir de MR-10-03-11 no se secó ni se trató en modo alguno. Posteriormente se cortaron piezas de alfombra en trozos más pequeños y se expusieron a un intemperímetro de arco de xenón ATLAS™. Se sacaron trascurridas 40, 60, 80 y 200 horas de exposición y se midieron los valores de L, a, b y delta E usando un espectrofotómetro manual MINOLTA™. La Tabla 15 siguiente presenta los resultados de delta E:

20

TABLA 15

Tiempo de exposición a xenón (horas)	delta E MR - 10 - 03 -18 (invención)	delta E MR - 10 - 03 -01 (Control)	delta E MR-10-03-11 (sin tinte)
0	0,0	0,0	0,0
40	2,15	2,23	0,40
60	2,77	3,38	0,77
80	3,45	5,60	1,32
200	5,74	12,38	1,52

25

Los resultados muestran que la alfombra de ensayo MR-10-03-18 mantuvo mejor su color teñido (o delta E fue mucho menor) con el tiempo tras la exposición a xenón en comparación con la alfombra de control MR-10-03-01. La alfombra MR-10-03-11 fabricada únicamente con pigmentos pero no teñida mostró el mejor comportamiento.

Se han presentado los ejemplos anteriores únicamente con fines ilustrativos y descriptivos y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención en modo alguno. El alcance de la invención viene determinado por las reivindicaciones adjuntas.

30

**Realizaciones Ejemplares**

1. Un procedimiento para producir un artículo sobre-teñido, que comprende:

5 hilado por extrusión de una mezcla de polímeros y pigmentos de color para formar una fibra pigmentada, comprendiendo los pigmentos de color al menos dos pigmentos seleccionados entre al menos dos de las familias de color del sistema tricromático de color del tinte, comprendiendo el sistema tricromático de color del tinte los tintes azul, amarillo y rojo, de manera que la fibra pigmentada comprende un valor de L\* de aproximadamente 70 a aproximadamente 91;

preparar un hilo ligeramente pigmentado que comprende la fibra pigmentada;

preparar un artículo que comprende el hilo ligeramente pigmentado; y

10 sobre-teñir el artículo

en el que el hilo pigmentado que comprende los artículos es sustancialmente homogéneo.

2. El procedimiento de la realización, en el que la mezcla de polímero y pigmentos de color además comprende un pigmento negro opcional.

15 3. El procedimiento de la realización 2, en el que los pigmentos de color comprenden una combinación de al menos dos de Pigmento Rojo 60, Pigmento Rojo 63, Pigmento Rojo 80, Pigmento Rojo 66, Pigmento Rojo 67, Pigmento Rojo 81, Pigmento Rojo 68, Pigmento Rojo 73, Pigmento Rojo 83, Pigmento Amarillo 65, Pigmento Amarillo 82, Pigmento Amarillo 85, Pigmento Amarillo 87, Pigmento Azul 61, Pigmento Azul 69, Pigmento Azul 74 y Pigmento Azul 78.

20 4. El procedimiento de la realización 3, en el que el pigmento de color comprende dos o más de Pigmento Rojo 63, Pigmento Azul 74, Pigmento Azul 69 y Pigmento Amarillo 65, y los pigmentos negros comprenden al menos uno de Pigmento Negro 72 o Pigmento Negro 64.

5. El procedimiento de la realización 4, en el que la carga total del pigmento de color más el pigmento negro opcional es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 en peso de la fibra pigmentada.

25 6. El procedimiento de la realización 2, en el que el polímero comprende un poli(ácido láctico) y mezclas y copolímeros del mismo, o poliamida y sus mezclas y sus copolímeros.

7. El procedimiento de la realización 6, en el que la poliamida comprende nailon 6, nailon 66, nailon 4, 6 o nailon 6, 12.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir un artículo sobre-teñido que comprende:
  - 5 hilar por extrusión una mezcla de polímero y pigmentos de color para formar una fibra pigmentada, comprendiendo los pigmentos de color al menos dos pigmentos seleccionados entre al menos dos de las familias de color del sistema tri-cromático de color del tinte, comprendiendo el sistema tri-cromático de color del tinte tintes azul, amarillo y rojo, de manera que la fibra pigmentada comprenda un valor de L\* de 84 a 94;
  - preparar un hilo pigmentado que comprende la fibra pigmentada;
  - 10 preparar un artículo que comprende el hilo pigmentado, y
  - sobre-teñir el artículo, en el que el hilo pigmentado comprendido en el artículo es sustancialmente homogéneo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los pigmentos de color comprenden una combinación de al menos dos de Pigmento Rojo 60, Pigmento Rojo 63, Pigmento Rojo 80, Pigmento Rojo 66, Pigmento Rojo 67, 15 Pigmento Rojo 81, Pigmento Rojo 68, Pigmento Rojo 73, Pigmento Rojo 83, Pigmento Amarillo 65, Pigmento Amarillo 82, Pigmento Amarillo 85, Pigmento Amarillo 87, Pigmento Azul 61, Pigmento Azul 69, Pigmento Azul 74 y Pigmento Azul 78.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el pigmento de color comprende dos o más de Pigmento Rojo 20 63, Pigmento Azul 74, Pigmento Azul 69 y Pigmento Amarillo 65.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad total de carga del pigmento de color es de 10 a 1000 ppm en peso de la fibra pigmentada.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende poli(ácido láctico) y mezclas y copolímeros del mismo o poliamida y sus mezclas y copolímeros.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la poliamida comprende nailon 6, nailon 66, nailon 4,6 o nailon 6,12.