

AÑO 1.959

Expediente núm.



248973

248973°

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

la firma suiza J.R. GEIGY A.G. , de nacionalidad suiza domiciliado en BASILEA calle de núm.

por:

“ **PROCEDIMIENTO PARA EL ACLARADO OPTICO DE FIBRAS ARTIFICIALES ORGANICAS A BASE DE ACRILONITRILO**”

Nº 13743

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES



248973

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ACLARADO OPTICO DE FIBRAS ARTIFICIALES ORGANICAS A BASE DE ACRILONITRILLO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., con domicilio en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el aclarado óptico de fibras artificiales orgánicas a base de acrilonitrilo y, como producto industrial al material mejorado en su aspecto según el procedimiento.

5. Se ha encontrado que las fibras artificiales que consisten entera o preponderantemente en acrilonitrilo polímero o copolímero pueden ser intensamente mejoradas en su aspecto por un tratamiento acuoso con soluciones de sales de amidas de ácido 4-(4,5-arilo-1,2,3-triazolil-2)-estilben-sulfónico
10. básicas con ácidos. Los aclaradores utilizados según la inven-

248973



ción corresponden a la fórmula general I.



En esta fórmula significan

- A un radical arilo de la serie de los bencenos, naftalinas o acenaftenos que está enlazado en átomos de carbono aromáticos vecinos con los átomos de nitrógeno del anillo de triazol;
- B un radical de la serie bencénica;
- Z el radical de una base de nitrógeno orgánica, fuerte;
- D un substituyente negativo no productor de color, incluso el grupo $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{Z}$; y
- n un número entero bajo, no mayor que 4.

En esta fórmula los anillos aromáticos pueden estar ulteriormente substituídos de modo no ionógeno, bajo exclusión de la substitución productora de color. No deben estar presentes substituyentes que forman aniones, como el grupo carboxílico, de ácido sulfónico, o el hidroxilo en enlace arómático, tampoco como grupos amino que forman cationes y grupos amino orgánicamente substituídos. También deben estar ausentes grupos nitro o arilazo que producen color. En cambio pueden estar substituídos los anillos aromáticos por ejemplo por halógeno, grupos alkilo, alcoxi, alkilsulfónilo, arilsulfónilo, y el radical arilo A, asimismo por grupos acilamino. Excluída queda también la múltiple substitución productora de color del anillo bencénico B en posición orto y para con respecto al grupo vinileno con substituyentes más intensamente positivadores, particularmente, con grupos alcoxi. En cambio



24
248973

puede estar presente un grupo alcoxi único en cualquier posición del anillo bencénico B, o B puede contener también dos grupos alcoxi, en tanto que sólo uno de ellos no se encuentre en una de las posiciones críticas orto o para.

5. Entra en consideración como sustituyente negativo, en primera línea, el grupo Z-NH-SO₂, además por ejemplo grupos alkilo, aralkilo, arilsulfonilo, grupos de éster sulfónico, o terciarios de amida de ácido sulfónico, así como el grupo ciano. Si D no simboliza el grupo Z-NH-SO₂, entonces este
10. sustituyente puede estar enlazado, o en B, o preferentemente en A; con sustitución múltiple por el grupo Z-NH-SO₂ éste se encuentra, preferentemente, en D y B, en D y A, o en D, A y B. El grupo Z se deriva, preferentemente, de una fuerte base de nitrógeno alifática, o de bases de nitrógeno que contienen
15. o que forman anillos saturados. El átomo de nitrógeno básico está comunicado, preferentemente, mediante un radical orgánico saturado, particularmente mediante un grupo alquileo, con el nitrógeno sulfamídico. Pero Z puede estar derivado no solamente de bases de nitrógeno de anillo saturadas como la piperidina, piperazina, o morfolina, sino eventualmente asimismo
20. de bases de piridina. Z significa, preferentemente, un grupo aminoalkilo secundario, terciario, o cuaternario, por ejemplo un grupo mono- o dialkilamino-etilo o -propilo, con N-alkilsubstituyentes de 1 a 6 átomos de carbono; además un grupo
25. mono- o di-ciclohexilamino-etilo o -propilo; un grupo piperidino-N-etilo o -propilo, o un grupo morfolino-N-etilo o -propilo. Z puede significar también un grupo 2-dialkilamino-etoalkilo, un grupo 2-dialkilamino-1-ciclohexilo, o un grupo dialkilaminoalkil-aminoalkilo. También las bases de amonio, obtenibles a base de estos grupos por alquilación con ésteres de al-
- 30.

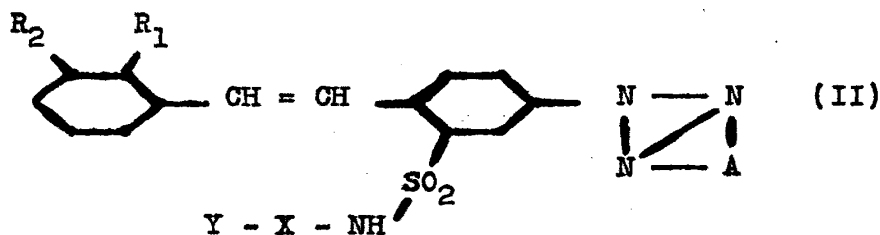
248973



coholes inferiores con fuertes ácidos inorgánicos u orgánicos, son substituyentes utilizables.

Un grupo preferido de los aclaradores utilizables según la invención corresponde a la fórmula general II en la que

5. a A corresponde la significación indicada en la fórmula I.



En esta fórmula significan, además,

R_1 y R_2 cada uno hidrógeno, o un grupo alcoxi de bajo peso molecular,

10. X un radical orgánico saturado, eventualmente cerrado en anillo, e

Y un grupo amino secundario, terciario, o cuaternario, alifáticamente substituído, con radicales alifáticos de a lo sumo 6 átomos de carbono, a cuyo efecto los radicales alifáticos con inclusión del átomo de nitrógeno básico y, eventualmente, también oxígeno, pueden formar asimismo heterociclos saturados.

20. De interés técnico debido a su fácil accesibilidad y a su fluorescencia especialmente favorable, son particularmente los compuestos de fórmula general II, en la cual el radical arilo A significa un radical de naftalina enlazado en posición 1 y 2, o un radical acenafteno enlazado en posición 4 y 5.

25. Las amidas de ácido 4-(4,5-arilo-1,2,3-triazolil-2)-estilben-sulfónico, utilizables según la invención, lo más sencillamente, son obtenidos, partiendo de los ácidos sulfónicos correspondientes, conocidos, por transformación del grupo de ácido sulfónico en el grupo de cloruro de ácido sulfónico



248973

24 AB

- con oxiclорuro de fósforo en disolventes orgánicos inertes como clorobenceno. El cloruro de ácido sulfónico obtenido es condensado con una fuerte base de nitrógeno alifática, que contiene, además de un grupo amino primario, aún un grupo amino ulterior, preferentemente secundario o terciario, a cuyo efecto se opera ventajosamente en presencia de base de nitrógeno en exceso y en un disolvente o diluente orgánico inerte.
5. Los productos de condensación se presentan como polvos de color débilmente amarillento hasta débilmente amarillo que se disuelven en disolventes orgánicos presentando intensa fluorescencia violeta azulada hasta azulavardosa.
- 10.

- Para el tratamiento de fibras de poliacrilonitrilo según la presente invención se utiliza las amidas de ácido 4-(4,5-arilo-1,2,3-triazolil-2)-estilben-sulfónico básicas como sales de ácidos inorgánicos u orgánicos. Como ácidos inorgánicos entran en consideración, ante todo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico; y como ácidos orgánicos ante todo, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido láctico, el ácido p-toluensulfónico o el ácido tetrahidronaftalín-sulfónico. Lo más sencillo es proceder de manera que se disuelve los compuestos de estilbiltriazol básicos en ácido acuoso intensamente diluido, introduciendo el material de poliacrilonitrilo a tratar que puede estar presente en forma de filamentos, hilo, o materiales textiles, en el baño ventajosamente precalentado, apurando el baño a ebullición y manteniéndolo brevemente a temperatura de ebullición.
- 15.
- 20.
- 25.

- El material de poliacrilonitrilo presenta después de exprimido, enjuagado y secado, en la luz natural un aspecto mucho más blanco que antes del tratamiento. Los tonos blancos son muy bien sólidos a la luz y también bien sólidos al lavado.
- 30.

248 973

24 A



- Para la producción de un efecto aclarador, marcadamente visible sobre las fibras de poliacrilonitrilo, sólo se necesitan reducidas cantidades de los compuestos de estilbeno utilizables según la invención. Ya basta con cantidades de 0,025 a 0,1%, referidas al peso de la fibra. Además es notable que estos estilbencompuestos son muy bien sólidos al cloro. Esta propiedad es muy valiosa, puesto que fibras de poliacrilonitrilo brutas, a menudo, son blanqueadas con productos que ceden cloro, a cuyo efecto el cloro en exceso sólo raras veces puede ser eliminado completamente del material.
- 5.
- 10.

- Si bien ya es conocido que se puede dotar las materias artificiales a base de acrilonitrilo polímero o copolímero, de un aspecto más blanco por incorporación de triazolilestilbensulfamidas, no obstante, según la utilización de estas materias artificiales una producción de tono blanco efectuada desde el principio eventualmente puede ser inútil, y según la modalidad de elaboración perjudicada, o incluso suprimida. El nuevo procedimiento permite el apresto de poliacrilonitrilo en cualquiera fase de la elaboración textil, significando por consiguiente un valioso enriquecimiento del arte.
- 15.
- 20.

- En los ejemplos siguientes que, no obstante, no limitan la invención de ninguna manera se aprecian detalles más de tenidos. En estos ejemplos, por partes son entendidas partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados Celsius. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el kilogramo al litro.
- 25.

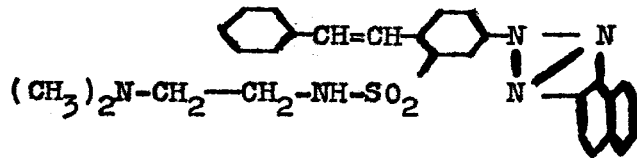
E J E M P L O 1.

- 20 partes de hilo a base de poliacrilonitrilo ("Orlon" tipo 42 de la firma DuPont, de Wilmington, Delaware, EE.UU) son introducidas a una temperatura de 50° en un baño que contiene
- 30.

248973 24 AB



0,005 partes del compuesto de fórmula



y 1 parte de ácido fórmico, en 600 partes de agua.

Se hace subir la temperatura dentro de 15 minutos a 97 - 100°, manteniendo el baño durante 30 minutos a esta temperatura. Entonces el hilo, primero, es lavado con agua tibia, seguidamente con agua fría y secado. El material así tratado presenta en la luz natural un bonito tono blanco.

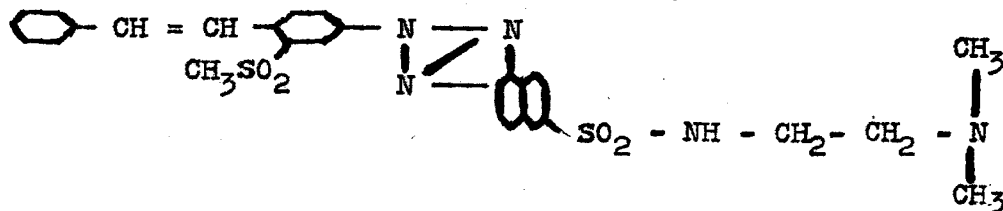
Un tono blanco considerablemente más intenso es obtenido, utilizando en el ejemplo anterior, en lugar de 0,005 partes, 0,02 partes del compuesto indicado.

El referido compuesto es obtenido por transposición de cloruro de ácido 2-(estilbil-4")-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2"-sulfónico con N,N-dimetil-etilendiamina en exceso en clorobenceno. Constituye un polvo amarillo claro de punto de fusión no corregido de 147-151°.

Efectos aclaradores similares son obtenidos, substituyendo en el ejemplo anterior el ácido fórmico por 2,4 partes de ácido clorhídrico concentrado, o 0,6 partes de ácido sulfúrico concentrado.

E J E M P L O 2.

20 partes de hilo a base de poliacrilonitrilo ("Orlon", tipo 42 de la firma DuPont de Wilmington, Delaware, EEUU) son introducidas a una temperatura de 50° en un baño que contiene 0,01 parte del compuesto



248 973 24



y 3 partes de ácido clorhídrico concentrado en 600 partes de agua. La temperatura es aumentada dentro de 15 minutos a 97-100° y el baño es mantenido durante 30 minutos a esta temperatura. Entonces, el hilo es lavado, primero con agua tibia, seguidamente con agua fría, y secado. El material así tratado presenta en la luz natural un bonito tono blanco.

5.

El compuesto utilizado de triazolilestilbeno es obtenido, a base del correspondiente ácido sulfónico conocido (Caso 943 B₄), por transformación con oxicloruro de fósforo en clorobenceno, en el correspondiente cloruro de ácido sulfónico, y transposición con N-dimetil-etilendiamina en clorobenceno, como polvo amarillento.

10.

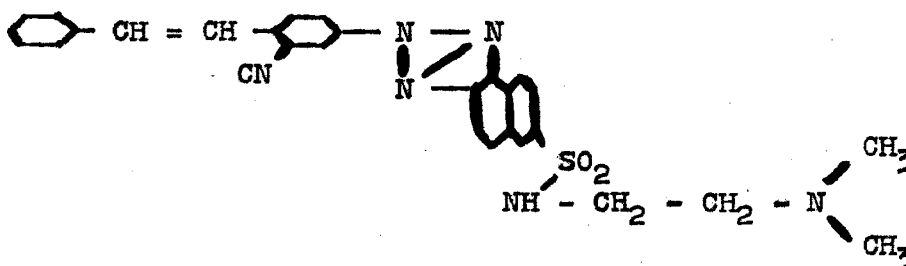
Se obtiene efectos aclaradores similares en condiciones idénticas con compuestos isómeros que contienen el grupo de dimetilamino-etilamida de ácido sulfónico en posición 5 ó 7 del anillo de naftalina.

15.

E J E M P L O 3.

20 partes de hilo de poliacrilonitrilo ("Orlon", tipo 42, de la firma DuPont, de Wilmington, Delaware, EEUU) son introducidas a una temperatura de aproximadamente 56° en un baño que contiene 0,01 parte del compuesto

20.



y 0,8 parte de ácido sulfúrico concentrado en 600 partes de agua. La temperatura es aumentada dentro de 15 minutos a 97-100° y el baño es mantenido a esta temperatura durante 30 minutos. El hilo entonces es lavado, primero, con agua tibia,

25.

248973

24



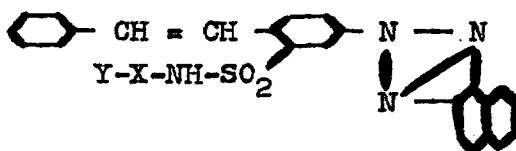
El referido compuesto es obtenido por transposición de cloruro de ácido 2-(estilbil-4^o)-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2^o-sulfónico con N,N-dietil-etilendiamina, como polvo amarillo claro del punto de fusión no corregido de 173-174°.

5.

Si en lugar de las substancias indicadas en estos ejemplos se utiliza cantidades aproximadamente iguales de los compuestos formulados en las tablas siguientes, procediendo por lo demás de la misma manera, entonces se obtiene efectos similares sobre fibras de poliacrilonitrilo.

10.

T A B L A I



X	Y	aspecto del polvo	punto de fusión no corregido
-(CH ₂) ₂ -	-NH-C ₂ H ₅	amarillo claro	235 - 237°
id.	-NH-C ₃ H ₇	amarillento	182 - 184°
id.	-NH-C ₄ H ₉	amarillo	187 - 189°
id.	-N(C ₄ H ₉) ₂	id.	123 - 125°
-(CH ₂) ₃ -	-NH-C ₂ H ₅	amarillento	149 - 151°
id.	-N(CH ₃) ₂	id.	140 - 143°
id.	-N(C ₂ H ₅) ₂	amarillo claro	108 - 110°
id.	-NH-	id.	180 - 183°
-(CH ₂) ₂ -		id.	196 - 197°
id.		id.	172 - 174°

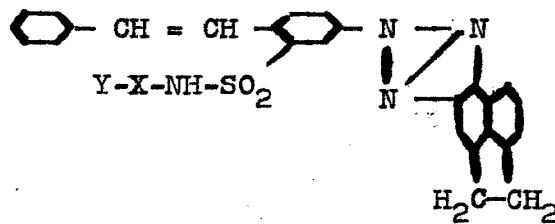
248973

24 AB



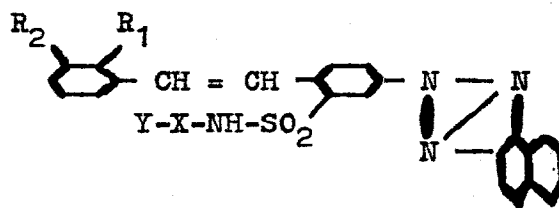
H	NH	amarillo claro	206 - 208°
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ \oplus	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	id. descomposición más allá de 300°
id.	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ \oplus CH_3	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	descomposición más allá de 300°

T A B L A II



X	Y	aspecto del polvo	punto de fusión no corregido
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	amarillo claro	189 - 191°
id.	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	amarillento	206 - 210°

T A B L A III

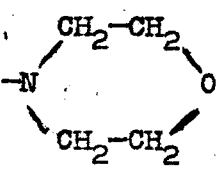


X	Y	R ₁	R ₂	aspecto del polvo	punto de fusión no corregido
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	amarillo claro	149-151°
id.	NH	id.	id.	amarillento	165-167°
id.		id.	id.	id.	190-193°

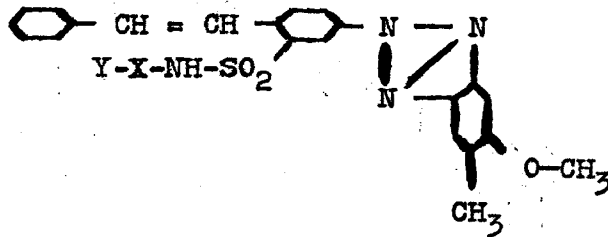


248973

24

$-(CH_2)_2-$ id.	$-N(CH_3)_2$ 	$-O-CH_3$ id.	$-O-CH_3$ id.	amarillo claro id.	162-164° 182-184°
---------------------	---	------------------	------------------	-----------------------	----------------------

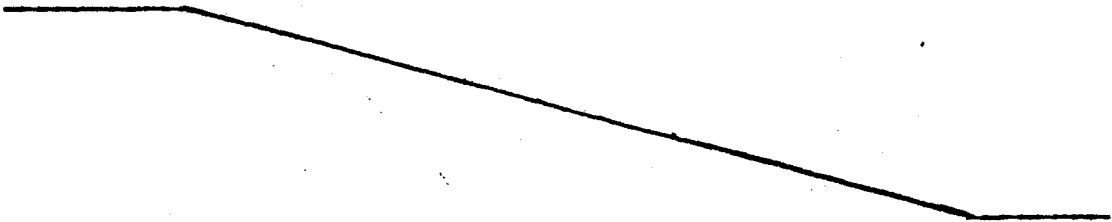
T A B L A IV



X	Y	aspecto del polvo	punto de fusión no corregido
$-(CH_2)_2-$ id.	$-N(CH_3)_2$ $-N(C_2H_5)_2$	amarillo claro id.	185 - 187° 192 - 195°

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



24A

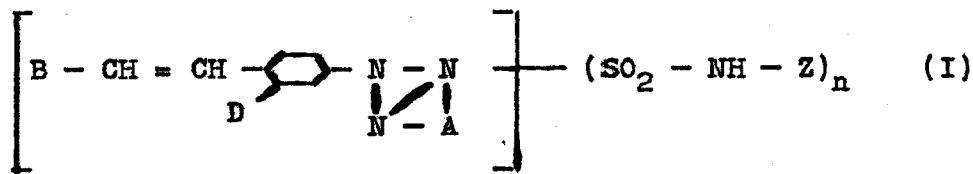


248 973

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 58 768, de 25 de Abril de 1958:

5. 1. Procedimiento para el aclarado óptica de fibras artificiales orgánicas a base de acrilonitrilo, polímero o copolímero, caracterizado porque son tratadas con soluciones acuosas que contienen sales de ácidos con amidas de ácido 4-(4,5-arilo-1,2,3-triazolil-2)-estilben-sulfónico de fórmula general



10. en la que significan

- A un radical arilo de la serie de los bencenos, naftalinas, o acenafténica que está enlazado en átomos de carbono aromáticos vecinos, con los átomos de nitrógeno del anillo de triazol,
15. B un radical de la serie bencénica,
 Z el radical de una fuerte base de nitrógeno orgánica,
 D un sustituyente negativo que no produce color, incluyendo el grupo $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{Z}$,
 n un pequeño número entero no mayor que 4,

20. y en la que los anillos aromáticos, con exclusión de grupos que generan color, pueden contener aún sustituyentes no ionógenos.

= 15 =

248973

24 AB



que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Abril de 1959

J.R. GEIGY A.G.

5.

p. a.

JANE BERN SIGALLA

19. 4.

TR:JG
M/sr.