



1964

300840

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL FIBROSO DE ACRILONITRILO POLÍMERO Y COPOLÍMERO", a favor de la firma J.R. GEIGY, A.G. residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para teñir, y en particular para teñir continuamente, material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero; a un baño de impregnación apto para este procedimiento; y asimismo, como artículo industrial, al material fibroso teñido con ayuda de dicho baño.

Se sabe que puede teñirse continuamente material fibroso de poliamida natural y sintética, por ejemplo lana o nylon, si se emplea un baño de impregnación que, además de colorantes ácidos para lana, contiene como transmisores de color



300840

- productos de condensación hidrosolubles de 1 equivalente de ácidos grasos con 8 a 4 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 1 a 3 equivalentes de di- y/o tri-alcanolamina. Estos productos de condensación se han descrito en la patente norteamericana número 2.089.212. Tales baños de impregnación presentan pH alcalino a neutro. No era de esperar que fueran utilizables como auxiliares tintóreos para teñir acrilonitrilo polímero y copolímero con colorantes básicos en medio débilmente ácido.
- 5.
10. En especial, no cabía esperar que actuando con tales agentes auxiliares en medio más fuertemente ácido pudiera lograrse una mejora de la afinidad de los colorantes básicos para las fibras de acrilonitrilo. Más bien se esperaba que en medio más fuertemente ácido se lograra menor disociación del colorante y por lo tanto mayor tendencia de éste a permanecer en el baño tintóreo, y al mismo tiempo una represión de la disociación de los grupos que, en las moléculas de las fibras, son afines a los colorantes y por lo tanto, a su vez, una disminución de la capacidad de las fibras para absorber el colorante. Hemos descubierto que se produce lo contrario y que al actuar en medio notablemente más ácido, o sea a pH de 3,5 a 4 y menos, se obtiene en las fibras de acrilonitrilo, y en particular en el filamento de poliacrilonitrilo, una absorción notablemente mejor de los colorantes básicos que actuando como
- 15.
20. hasta ahora en medio débilmente ácido, o sea a valores de pH de 5 a 7.
- 25.

Otra ventaja sorprendente del procedimiento de este invento radica en el hecho de que los productos obtenidos, en particular el filamento de poliacrilonitrilo, se dis-



300840

tinguen por un tacto notablemente más voluminoso y pleno, mientras que los productos preparados por los procedimientos conocidos tienen un tacto llano, de volumen insatisfactorio. Según la experiencia, un tacto voluminoso proporciona para los filamentos mejor capacidad de hilatura y mejores propiedades de curso al "romperse" el filamento, por ejemplo en la turbofibriladora. Además, el tacto voluminoso de los productos preparados según este invento es decisivo para su ulterior empleo en la preparación de hilos muy hinchados, que sirven sobre todo para hacer pullovers y artículos textiles similares. En la preparación de tales artículos el aspecto moteado y brillante de los filamentos preparados por los procedimientos conocidos resulta indeseable.

Ahora se ha descubierto que, contra todo lo esperado, se puede teñir, y en particular teñir de manera continua sorprendentemente bien el material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero si se impregna este material con una solución ácidoacuosa espesada, que contenga por lo menos un colorante básico y productos hidrosolubles de condensación de 1 equivalente de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 1 a 3 equivalentes de di- y/o trialcanolamina, así como eventualmente las sustancias auxiliares usuales en tintorería, a temperatura por debajo de la temperatura de fijación de estos colorantes, y se vaporiza según los métodos corrientes el género tratado.

Los productos de condensación de ácido graso y di- y/o tri-alcanolamina utilizados en el baño de impregnación de este invento pueden prepararse por el procedimiento descrito

300840



- en la patente norteamericana número 2.089.212, ya citada. Se obtienen mediante calentamiento de 1 equivalente de ácidos grasos provistos de 8 a 14 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 1 a 3 equivalentes de di- y/o tri-alcanolaminas, en particular dietanolamina o trietanolamina, desdoblándose más de 1 mol de agua. En concepto de ácidos grasos cabe considerar aquí en primer término las mezclas comerciales designadas como ácidos grasos de aceite de coco. Se componen predominantemente de ácido láurico y contienen además, en proporciones variables, los ácidos grasos de 8, 10 y 14 átomos de carbono. La dietanolamina preferida puede substituirse total o parcialmente por otras alcanolaminas inferiores, verbigracia por la trietanolamina, la di-2-propanolamina o la di-3-propanolamina. Sobre todo cuando se emplean trialcanolaminas y ácidos grasos provistos de 8 a 12 átomos de carbono, aparece ya a la proporción molar 1 : 1, con desdoblamiento de 1 mol de agua, una divisibilidad suficiente del producto de condensación en el baño tintóreo. En general, sin embargo, es ventajoso emplear un múltiplo de la cantidad estequiométrica, de preferencia el doble, en alcanolamina. Al mismo tiempo es favorable que por lo menos 1 mol de la alcanolamina utilizada contenga todavía hidrógeno ligado al nitrógeno, de modo que exista la posibilidad de formarse amida de ácido. La proporción cuantitativa de producto de condensación por litro de baño tintóreo es, por ejemplo, de 15 a 100 g, y de preferencia de 20 a 40 g.

El baño de impregnación debe la reacción ácida sobre todo a la presencia de ácidos grasos inferiores, y en par-



300840

particular del ácido acético, que se añade al baño de impregnación en cantidades de 30 a 300 g, y en particular de 40 a 60 g, por litro (al 100 %), para asegurar valores de pH del baño inferiores a 4,5 y de preferencia entre 2,5 y 4.

5. Los colorantes básicos utilizables según este invento pertenecen ventajosamente a las clases de colorantes de fácil asequibilidad técnica. Se trata sobre todo de tiazinas, oxacinas, difenilmetanos, trifenilmetanos, rodaminas, colorantes azoicos o colorantes antraquinónicos, y de preferencia metinas y azametinas, que contienen en particular grupos de onio, entrando particularmente en consideración como grupos de onio los grupos de amonio.

10. Como espesantes compatibles en el baño ácido, cabe mencionar a título de ejemplo los tipos de gomas disgregadas corrientes en la industria textil, por ejemplo la llamada "goma cristal", o los espesantes a base de celulosa, como la harina de pepitas de algarroba, el tragacanto, la goma británica, los polisacáridos, el galactomannano o los derivados de celulosa como la metilcelulosa o las sales solubles de la carboximetilcelulosa. Se prefieren los espesantes a base de
15. harina de pepitas de algarroba.
- 20.

- El baño de impregnación puede contener además las materias auxiliares usuales en tintorería, por ejemplo disolventes orgánicos, en particular éter monoetílico de etilenglicol o tiodietilenglicol, así como carbonato de etileno.
- 25.

En concepto de materiales fibrosos de acrilonitrilo polímero y copolímero entran en consideración particularmente los que están constituidos en parte predominante, prefe-



300840

rentemente del 80 al 100%, por dicho material.

La impregnación del material fibroso se realiza por ejemplo mediante estampación, revestimiento o rociado, pero de preferencia mediante fulardeo.

5. El baño de impregnación de este invento se prepara convenientemente haciendo una pasta del colorante básico y la cantidad de ácido acético empleada, de preferencia 60 a 80% de ácido acético, recubriéndola con agua caliente y tratándola con una mezcla que contiene los productos de condensación que se han definido, así como eventualmente otras materias auxiliares, corrientes en tintorería, y los espesantes.

10.

El material fibroso puede teñirse según este invento en cualquier forma, por ejemplo en forma de copos, hilo y tejidos, pero particularmente en forma de filamento (tow).

15.

El material fibroso de poliacrilonitrilo se impregna con ventaja a temperatura de 30 a 40° C y luego se exprime hasta el contenido deseado de líquido de impregnación, que es aproximadamente del 60 al 120 % del peso de fibra.

20.

La vaporización del material de fibra impregnado se efectúa por los métodos corrientes, para mayor ventaja con vapor saturado y neutro.

25.

De conveniencia, el género teñido y vaporizado se enjuaga, para mayor ventaja con agua fría o caliente, que puede contener los aditivos usuales en tintorería, por ejemplo ácido fórmico o ácido acético, o también sustancias que imparten antiestaticidad o agentes suavizadores.

Con el procedimiento de este invento se logran, particularmente en el tinte continuo de material fibroso a base de acrilonitrilo polímero y copolímero, tonalidades muy su-

300840



bidas, que se distinguen por excelente uniformidad de la tinte. Particularmente en el tinte continuo, preferido, con una mezcla de diversos colorantes básicos, no queda teñido selectivamente ningún punto de la fibra.

5. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. En ellos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados, las partes son, en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso, y las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico. I.C. significa COLOUR INDEX, segunda edición, 1956, publicado por The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Inglaterra, y The American Association of Textile Chemists and Colorists, de Lowell, Massachusetts, Estados Unidos.
- 10.

15. EJEMPLO 1

19,2 g de rojo básico 22 I.C., 6,2 g de amarillo básico 19 I.C. y 5,3 g de azul básico 41 I.C. se disuelven en frío en 80 cc de ácido acético al 60% y se recubren con 200 cc de agua caliente.

20. A esta solución se añaden 40 g del producto de condensación de ácidos grasos de aceite de coco con 2 equivalentes de dietanolamina (según el ejemplo 3 de la patente norteamericana 2,089.212) que se han disuelto previamente en 200 cc de agua, así como 100 cc de una solución al 2% de harina de pepitas de algarroba (por ejemplo, Meyprogum KN, de la Meyhall Chemical, de Kreuzlingen, Suiza), se completa con agua hasta 1 litro y se lleva a temperatura de 30 a 40° el baño de
- 25.

300840



impregnación preparado. El pH de este baño es de 3,5 a 4, aproximadamente.

5. Con este baño se impregna filamento (tow) de poli-acrilonitrilo, se exprimen las fibras hasta un contenido de líquido del 100% y se las vaporiza durante 20 minutos con vapor saturado, a 102° y con ligera sobrepresión.

10. Luego se enjuaga varias veces con agua caliente a 45° el género teñido y se le trata con una solución que contiene 4 g por litro de un antiestático y 2 g por litro de un agente suavizador.

Se obtienen fibras teñidas de rojo azulado intenso con extraordinaria uniformidad.

15. Si en lugar de los 40 g del producto de condensación indicado se emplean 30 g de un producto de condensación de 1 equivalente de una mezcla de ácidos léurico y mirístico (1 : 1) con 2 equivalentes de trietanolamina, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtiene filamento teñido con la misma intensidad.

20. Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar de los 30,7 g en total de la mezcla colorante indicada en este ejemplo, los colorantes o mezclas de colorantes indicados en la columna III de la tabla I que sigue, en las cantidades que se señalan en la columna II, se obtienen tinturas de propiedades igualmente buenas, en los matices que se exponen en la columna IV.

25.

300840



1964

TABLA 1

I	II	III	IV
Nº	g	Colorantes o mezclas de colorantes	Mátiz sobre las fibras de poli-acrilonitrilo
5.			
	2	20 Azul básico I.C. (Número 51.005)	azul
	3	20 Azul básico 42 I.C.	azul
	4	20 Azul básico 40 I.C.	azul
10.	5	20 Amárido básico 18 I.C.	amarillo
	6	20 Amárido básico 17 I.C.	amarillo
	7	Mezcla de:	
		15 amárido básico 17 I.C. y	
		20 azul básico 41 I.C.	verde
	8	Mezcla de:	
15.		27 azul básico 41 I.C.	
		3,5 amárido básico 19 I.C. y	azul marino
		3,0 rojo básico I.C. 22	
	9	10 azul básico 49 I.C.	azul
	10	10 rojo básico 26 I.C.	rojo
20.	11	10 rojo básico 14 I.C.	rojo
	12	10 rojo básico 27 I.C.	rojo
	13	10 amárido básico 13 I.C.	amarillo
	14	10 verde básico 1 I.C. (42.040)	verde
	15	10 amárido básico 22 I.C.	amarillo
25.	16	10 amárido claro Deorlin 4 RL (CIBA, Basilea, Suiza)	amárido
	17	10 azul claro Deorlin BL (CIBA, Basilea, Suiza)	azul



330840

continuación Tabla I

I	II	III	IV
Nº	g	Colorantes o mezclas de colorantes	Mátiz sobre las fibras de poli-acrilonitrilo
5.			
	18	azul básico 5 I.C. (42.140)	azul
	19	azul básico 44 I.C.	azul
	20	azul básico 1 I.C. (42.025)	azul
10.	21	azul básico 45 I.C.	azul
	22	azul básico 46 I.C.	azul
	23	azul básico 47 I.C.	azul
	24	violado básico 19 I.C.	burdeos
	25	amarillo básico 28 I.C.	amarillo
15.	26.	verde básico 6 I.C.	aceitunado
	27	anaranjado básico 21 I.C. (48.035)	anaranjado
	28	anaranjado básico 22 I.C. (48.040)	anaranjado
	29	anaranjado básico 27 I.C.	anaranjado
	30	anaranjado básico 28 I.C.	anaranjado
20.	31	rojo básico 13 I.C. (48.015)	rosado
	32	violado básico 7 I.C. (48.020)	violado rojizo
	33	rojo básico 24 I.C.	rojo
	34	rojo básico 23 I.C.	rojo
	35	rojo básico 18 I.C.	rojo
25.	36	rojo básico 25 I.C.	rojo
	37	violado básico 20 I.C.	violado
	38	violado básico 21 I.C.	violado
	39	amarillo básico 12 I.C. (48.065)	amarillo



300840

continuación tabla I

I	II	III	IV
Nº	g	Colorantes o mezclas de colorantes	Mátiz sobre las fibras de poli-acrilonitrilo
5.			
	40	10 amarillo básico 20 I.C.	amarillo
	41	10 amarillo básico 21 I.C.	amarillo
	42	10 amarillo básico 29 I.C.	amarillo
	43	10 anaranjado básico 30 I.C.	pardo
10.	44	10 negro básico L (Du Pont de Nemours, de Wilmington Del. USA)	negro
	45	10 48.013 I.C.	rosado
	46	10 azul básico 6 I.C. (51.175)	azul
	47	10 amarillo básico 3 I.C. (41.005)	amarillo
15.	48	10 verde básico 4 I.C. (42.000)	verde
	49	10 rojo básico 1 I.C. (45.160)	rojo

EJEMPLO 50

20. 15 g de amarillo básico 17 I.C. y 20 g de azul básico 41 I.C. se disuelven en frío en 150 cc de ácido acético al 80% y se recubren con 200 cc de agua caliente. A esta solución se añaden 30 g del producto de condensación de ácidos grasos de aceite de coco con 1,5 equivalentes de dietanolamina
25. (según el ejemplo 18 de la patente norteamericana nº 2.089.212) disueltos en 200 cc de agua caliente, así como 200 cc de una

330840



5. solución al 7,5 % de espesante de galactomannato (MEYPROGUM PA, de la Meyhall Chemical, de Kreuzlingen, Suiza), y se completa con agua hasta 1 litro. El pH de este baño es aproximadamente de 2,5 a 3. Con este baño se impregna filamento de poliacrilonitrilo a una temperatura de 40° aproximadamente, se exprimen las fibras hasta un contenido de líquido del 110% y se las vaporiza durante 15 minutos con vapor saturado, a 100-102°. Luego, en una alisadora, se enjuaga con agua caliente que contiene un antiestático del tipo de un derivado cationactivo de imidazolina de ácido graso (4 g/litro) el género teñido y se seca éste.

10. Se obtiene un filamento voluminoso, teñido de modo extraordinariamente uniforme en verde intenso.

15. E J E M P L O 51

20. 27 de azul básico 41 I.C. se disuelven en frío en 140 cc de ácido acético al 60% y se recubren con 250 cc de agua caliente. A esta solución se añade una solución de 25 g del producto de condensación de 1 mol de ácidos grasos de aceite de coco y 2 moles de trietanolamina (preparada según el ejemplo 12 de la patente norteamericana n° 2,089.212) en 150 cc de agua caliente, así como 300 cc de una solución caliente, al 4%, de espesante de galactomannano (MEYPROGUM PA, de la Meyhall Chemical, de Kreuzlingen, Suiza), y se completa la mezcla con agua hasta 1 litro. El pH de este baño es de 3 a 3,5 aproximadamente. Con este baño se impregna, a temperatura de unos 40°, un tejido de poliacrilonitrilo, se le exprime hasta un contenido de líquido del 90% aproximadamente y a continuación se le

300840



trata durante 25 minutos en el vaporizador, con vapor saturado, bajo ligera sobrepresión y a temperatura de unos 102°. Luego se enjuaga varias veces el género teñido, con una solución acuosa que contiene 4 g/litro de un antiestático del tipo de un derivado catiónactivo de imidazolina de ácido graso, y por último se seca.

Se obtiene un tejido teñido uniformemente de un azul subido.



300840

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 7283/63 del 11 de Junio 1963.

5. 1. Procedimiento para teñir material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero, que se caracteriza por impregnarse el material con una solución ácidoacuosa espesada, que contiene por lo menos un colorante básico y productos de condensación, solubles en agua, de 1 equivalente de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 1 a 3 equivalentes de dialcanolamina y/o trialcanolamina, así como eventualmente materias auxiliares usuales en tintorería, a temperaturas por debajo de la temperatura de fijación de estos colorantes, y por vaporizarse según los métodos ordinarios el género tratado.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse productos de condensación, solubles en agua, de 1 equivalente de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 2 equivalentes de dietanolamina.
- 20.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse productos de condensación, solu-



300840

bles en agua, de 1 equivalente de ácidos grasos de aceite de coco con 1 a 3 equivalentes de dialcanolamina y/o trialcanolamina.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por utilizarse un baño de impregnación espesado, apto para teñir material de fibra a base de acrilonitrilo polímero y copolímero mediante impregnación de éste a temperaturas por debajo de la temperatura de fijación de los colariantes básicos y vaporización, cuyo baño contiene, además de un colorante básico por lo menos, productos de condensación, solubles en agua, de 1 equivalente de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, o de mezclas de tales ácidos grasos, con 1 a 3 equivalentes de dialcanolamina y/o trialcanolamina, así como eventualmente materias auxiliares usuales en tintorería.
5. Procedimiento para teñir material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 10 de Junio de 1964

p.a.

JAIME ISERN

p. p.