



1964

300841

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

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER TINTURAS UNIFORMES SOBRE MATERIAL FIBROSO DE ACRILONITRILLO POLIMERO O COPOLIMERO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para producir tinturas uniformes sobre material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero, al baño tintoreo utilizable para ello y asimismo, como artículo industrial, al material así teñido uniformemente.

5.

Para teñir uniformemente con colorantes básicos acrilonitrilo polímero o copolímero, se empleaba hasta ahora un baño tintoreo que, además de colorantes básicos, contenía un compuesto de nitrógeno orgánico terciario, monocuaternario o bis-cuaternario y provisto por lo menos de un radical alquílico su-

10.



300841

5. perior. Estas materias auxiliares empeoran por lo general la solidez a la luz de las tinturas obtenidas y "bloquean" las fibras, o sea que reducen, tan pronto como una parte de ellas ha prendido al material fibroso, la capacidad de absorción de las fibras tanto para más colorante básico como para más sustancia auxiliar. Este bloqueo de las fibras dificulta el reteñido y en particular el sobreteñido de un matiz ya originado. Dado que el efecto de bloqueo ocasionado por la materia auxiliar sobre la fibra de poliacrilonitrilo actúa con frecuencia de manera muy diferente según los diversos colorantes básicos, resulta la mayoría de las veces imposible obtener o repetir con mezclas de colorantes básicos un matiz que se desee. Por último, el bloqueo afecta también a la rapidez de fijación de los colorantes básicos de manera muy diferente, lo cual con facilidad conduce en la práctica a una coloración desigual. Como las materias auxiliares aplicadas son difíciles de eliminar, la mayoría de las veces no puede anularse ya el efecto de bloqueo.

20. Ahora se ha descubierto que puede teñirse material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero en matices uniformes y evitando los inconvenientes mencionados antes, si se tinte este material con un baño tintóreo ácido, de preferencia orgánicoácido, por ejemplo de ácido acético, que contiene el colorante básico y poliamina prevista de 3 o más (de preferencia de 3 a 5) átomos de nitrógeno básicos cuaternizados, de una cadena de éter poliglicólico y por lo menos de un sustituyente lipófilo, y si se acaba la tintura de manera conocida

25. Las poliaminas utilizables según este invento son en particular compuestos de polialquilen-poliamina cuyo componen-



300841

- te alquilénico constituye un radical 1,2-etilénico, pero también un radical 1,2- o 1,3-propilénico, o sea, por ejemplo, compuestos de dietilentriamina, triilentetramina, tetrietilpentamina o dipropilentriamina. En concepto de substituyentes lipófilos, estas poliaminas contienen un radical alquílico o alquenílico con 14 a 20, particularmente, átomos de carbono.
5. Ejemplos de tales radicales son el radical tetradecílico, el radical hexadecílico, el radical octadecílico o el radical eicosílico u oleílico. La cadena de éter poliglicólico de las poliaminas utilizables según este invento presenta preferentemente 10 a 50, y en particular 15 a 20, grupos alquilenoxi, en primer término grupos etilenoxi y, eventualmente, grupos sueltos propilenoxi o estirenox.
- 10.

- Estas poliaminas se obtienen por adición de las porciones deseadas de óxido de alquileno, y eventualmente también pequeñas cantidades de óxido de estireno, a la poliamina que presenta por lo menos un radical lipófilo y 3 o más átomos de nitrógeno. Los productos de adición así obtenidos se cuaternizan luego con el éster de un alcohol alifático o aralifático inferior con un ácido fuerte, por ejemplo con sulfato de dimetilo o dietilo, cloruro o bromuro de etilo, cloruro de bencilo, éster alquílico de ácido arilsulfónico, como éster metílico o etílico de ácido p-toluensulfónico, éster metílico o etílico de ácido cloro- o bromoacético o bien éster metílico o etílico de ácido cloro- o bromo-propiónico, formando el producto que se ha de utilizar para este invento. Excelente acción igualadora tiene por ejemplo la N-octadecildietilentriamina permetilada con sulfato de dimetilo, que presenta una cadena
- 15.
- 20.
- 25.



300841

de éter poliglicólico con 15 a 20 grupos etilenoxi.

Los colorantes básicos utilizables según el invento pertenecen ventajosamente a las clases de colorantes de fácil asequibilidad técnica. Se trata en este caso de tiazinas, oxazinas, difenilmetanos, trifenilmetanos, rodaminas, colorantes azoicos y colorantes antraquinónicos, y preferentemente de colorantes monoazoicos, metínicos y azametínicos, que contienen en particular grupos onio, debiendo mencionarse en primer término, como grupos onio, los grupos amonio.

- 5.
- 10.
- 15.
- En concepto de material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero entran en consideración las materias fibrosas cuya substancia formadora de la fibra consiste en un polímero sintético y de cadena larga, que contiene por lo menos 85% en peso de acrilonitrilo. Los grupos ácidos del copolímero que originan la afinidad para el colorante son en primer término el grupo carboxílico, el grupo carboxiamido o el grupo hidroxílico, así como también el grupo ácidosulfónico.

- 20.
- El material fibroso de poliacrilonitrilo puede teñirse según este invento en cualquier forma, por ejemplo como material suelto o en forma de peinado, hilo, bobinas en madeja o cruzadas o, preferentemente, tejidos. También se le puede teñir conforme a este invento en mezcla con otras fibras, por ejemplo con fibras de celulosa o de poliamida.

- 25.
- La tinción del material fibroso se efectúa por el procedimiento de extracción, en baños tintóreos breves y concentrados (proporción de líquido, 1:5), así como en baños tintóreos prolongados (proporción de líquido, 1:100), a temperaturas de 60 a 100: 0 preferentemente. Al final se enjuaga y se-



300841

ca el material de fibra listo.

5. Según la intensidad de colorido que se pretende, la dosificación en el baño tintórico de la poliamina conforme al invento es de 1 a 2% del peso de género. Para las tinturas vivas se necesita menos agente igualizador que para los tonos claros.

10. La reacción ácida del baño se ajusta preferentemente con ácido orgánico, en particular con ácido acético. Se añade al baño, por ejemplo, ácido acético al 80%, en cantidades de 2 a 10%, y en particular de 4 a 6 %, con relación al peso de género, para asegurar al baño valores de pH de 3,5 a 5 preferentemente.

15. Las tinturas obtenidas según este invento sobre acrilonitrilo polímero y copolímero son muy uniformes y sólidas a la luz. Se pueden reteñir y sobreteñir con facilidad.

20. El procedimiento de este invento para teñir material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero presenta, en comparación con procedimientos semejantes conocidos, las ventajas siguientes: no bloquea la fibra; presenta mejor rendimiento del colorante, especialmente en los tonos intensos; la sobredosificación de poliamina conforme al invento no actúa negativamente sobre el rendimiento del colorante; permite sobreteñir sin esfuerzo en tonos intensos las partes más claras; y no ejerce influencia negativa sobre las propiedades de solidez de las tinturas catiónicas.

25. Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En ellos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados. I.C. significa COLOUR INDEX, segunda edición, 1956, publicado por



300841

The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Inglaterra, y  
The American Association of Textile Chemists and Colorists,  
de Lowell, Massachusetts, Estados Unidos.

EJEMPLO 1

5.

En un baño (proporción de líquido, 1:50) que contiene 0,7% de amarillo básico 19 I.C., 0,8% de rojo básico 22 I.C. y 2% de azul básico 41 I.C., así como 5% de ácido acético (al 100%), 10% de sal de Glauber y 2% de un producto de adición, cuaternizado con sulfato de dimetilo, de 15 a 20 equivalentes de óxido de etileno a N-(octadecildietilentriamina (en relación al material de fibras), se introducen a 60° madejas de poli-acrilonitrilo, por ejemplo Orlon 42<sup>®</sup>. En el curso de 10 minutos se calienta el baño a 80° y luego se aumenta la temperatura del baño en 1/2 grado por minuto hasta el punto de ebullición. Seguidamente se deja el material en el baño durante 2 horas, a la mencionada temperatura, y luego se deja enfriar el baño hasta 60° en el curso de 30 minutos. A continuación se retira el material teñido y se le enjuaga con agua tibia y agua fría.

10.

15.

20.

Se obtienen madejas de poliacrilonitrilo teñidas muy uniformemente de gris y con buena solidez a la luz. Las tinturas son fáciles de sobreteñir.

25.

Si en este ejemplo se substituye el producto de adición, cuaternizado con sulfato de dimetilo, de 15 a 20 equivalentes de óxido de etileno a N-octadecildietilentriamina por cantidades correspondientes de las materias auxiliares indicadas en la tabla I y se procede en lo demás tal como se ha ex-



300841

puesto en el ejemplo, se obtienen tinturas de propiedades semejantes.

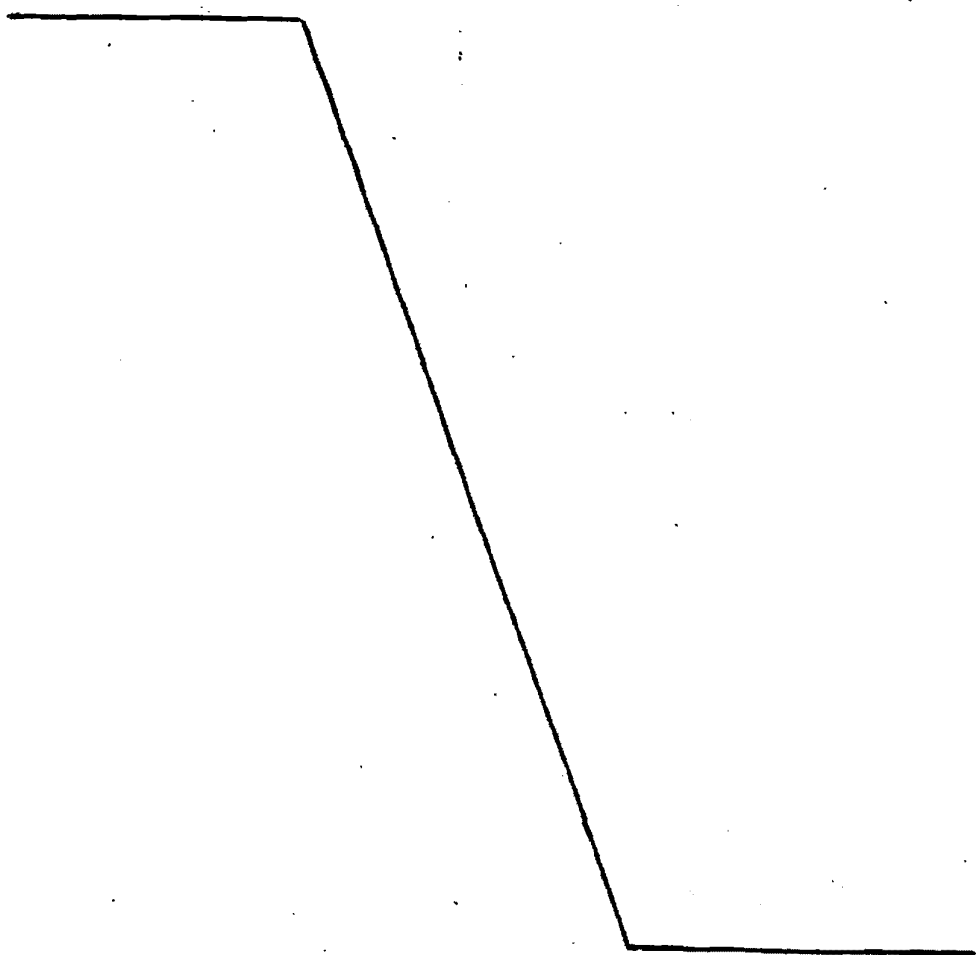
T A B L A I

Nº		Materia auxiliar; producto de adición de X moles de óxido de alquileo a 1 mol de poliamina, cuaternizado.		
X		Oxido de alquileo	Poliamina	Agente de cuaternización
2	15-20 1	óxido de etileno + óxido de propileno	N-octadecil-dietilen-triamina	sulfato de dimetilo
3	15-20	óxido de etileno	N-octadecil-dietilen-triamina	sulfato de dietilo
4	15-20	óxido de etileno	N-octadecil-dietilen-triamina	cloruro de bencilo
5	15-20	óxido de etileno	N-octadecil-dietilen-triamina	éster metílico de ácido toluensulfónico
6	20	óxido de etileno	N-octadecil-dietilen-triamina	sulfato de dimetilo
7	12	óxido de etileno	N-oleil-trietilentetramina	sulfato de dimetilo
8	15	óxido de etileno	N-hexadecil-tetraetilen-pentamina	sulfato de dimetilo
9	15-20	óxido de etileno	N-octadecil-dipropilen-triamina	sulfato de dimetilo
10	18-20 2	óxido de etileno + óxido de estireno	N-octadecil-dietilen-triamina	sulfato de dimetilo



300841

Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar del 3% en total de las mezclas de colorantes indicadas en el ejemplo 1, partes correspondientes de los colorantes señalados en la columna II de la tabla II, se obtienen tinturas en los matices indicados en la columna III y de propiedades semejantes.





T A B L A   I I

3 3 8 4 1

I Nº	II Colorantes	III Matiz sobre las fibras de polia- crilonitrilo
11	azul básico 49 I.C.	azul
12	rojo básico 26 I.C.	rojo
13	rojo básico 14 I.C.	rojo
14	rojo básico 27 I.C.	rojo
15	amarillo básico 13 I.C.	amarillo
16	verde básico I.C. (42.040)	verde
17	amarillo básico 22 I.C.	amarillo
18	amarillo claro Deorlin 4 RL (Ciba, de Basilea, Suiza)	amarillo
19	azul claro Deorlin BL (Ciba de Basilea, Suiza)	azul
20	azul básico 5 I.C. (42.140)	azul
21	azul básico 44 I.C.	azul
22	azul básico 1 I.C. (42.025)	azul



300841

I Nº	II Colorantes	III Matiz sobre las fibras de polia- cilonitrilo
23	azul básico 45 I.C.	azul
24	azul básico 46 I.C.	azul
25	azul básico 47 I.C.	azul
26	violado básico 19 I.C.	turdeos
27	amarillo básico 28 I.C.	amarillo
28	verde básico I.C.	aceitunado
29	anaranjado básico 21 I.C. (48.035)	anaranjado
30	anaranjado básico 22 I.C. (48.040)	anaranjado
31	anaranjado básico 27 I.C.	anaranjado
32	anaranjado básico 28 I.C.	anaranjado
33	rojo básico 13 I.C. (48.015)	rosado
34	violado básico 7 I.C. (48.020)	violado rojizo



300841

I Nº	II Colorantes	III Matiz sobre las fibras de polia- cilonitrilo
35	rojo básico 24 I.C.	rojo
36	rojo básico 23 I.C.	rojo
37	rojo básico 18 I.C.	rojo
38	rojo básico 25 I.C.	rojo
39	violado básico 20 I.C.	violado
40	violado básico 21 I.C.	violado
41	amarillo 12 I.C. (48.065)	amarillo
42	amarillo 20 I.C.	amarillo
43	amarillo 21 I.C.	amarillo
44	amarillo 29 I.C.	amarillo



---

I Nº	II Colorantes	III Matiz sobre las fibras de polia- crilonitrilo
45	anaranjado básico 30 I.C.	pardo
46	negro básico (Du Pont de Nemours, de Wilmington, Del. Estados Unidos)	negro
47	48.013 I.C.	rosado
48	azul básico 6 I.C. (51.175)	azul
49	amarillo básico 3 I.C.	amarillo
50	verde básico 4 I.C. (42.000)	verde
51	rojo básico 1 I.C. (45.169)	rojo
52	amarillo básico I.C. 19 ) azul básico 41 I.C. ) (1:1)	verde

---



300841

E J E M P L O 53

- 3 g de azul básico 41 I.C. se hacen pasta, a temperatura ambiente, con 5 g de ácido acético al 80% y se recubren con 250 cc de agua caliente. Se añade esta solución a una solución de 10 g de sal de Glauber y 2 g de un producto de adición, custernizado con sulfato de dimetilo, de 20 moles de óxido de etileno y 2 moles de óxido de estireno a N-octadecildietilentrizamina en 1250 cc de agua. Después de calentar a 60° el baño así preparado, se introduce en él un tejido de poliacrilonitrilo, por ejemplo DRALON<sup>®</sup>, se calienta el baño a 80° en el curso de 10 minutos y luego se aumenta la temperatura del baño en 1/2° por minuto hasta los 98°. A continuación se mantiene durante 2 horas esta temperatura y luego se deja enfriar el baño hasta 60° en el curso de 30 minutos. El género así teñido se enjuaga seguidamente varias veces con agua tibia y agua fría y después se trata con una solución acuosa que contiene 4 g/litro de un antiestático del tipo de un derivado catiónactivo de imidazol de ácido graso y se seca. Se obtiene un tejido teñido uniformemente de un azul vivo.
- 5.
- 10.
- 15.



300841

**N O T A**

Descrito el objeto de la presente Memoria Descriptiva, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la patente suiza n° 7284/63 del 11 de Junio de 1.963.

5. 1.- Procedimiento para obtener tinturas uniformes sobre material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero, caracterizado por teñirse este material con un baño tintóreo ácido que contiene por lo menos un colorante básico y poliamina que presenta 3 o más átomos de nitrógeno básicos cuaternizados,
10. una cadena de éter poliglicólico y por lo menos un sustituyente lipófilo y por acabarse la tintura de manera conocida.
15. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por el empleo de N-octadecil-dietilentriamina permetilada, que presenta una cadena de éter poliglicólico con 15 a 20 grupos etilenoxi.
20. 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se prepara un baño tintóreo para producir tinturas uniformes sobre material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero, que contiene por lo menos un colorante básico y poliamina que presenta 3 o más átomos de nitró-

= 15 =



300841

son básicos cuaternizados, una cadena de éter poliglicólico y por lo menos un substituyente lipófilo.

4.- Procedimiento para obtener tinturas uniformes sobre material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Junio de 1.964.

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.