

307938

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: SC.1033.



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de preparación de compuestos
fijadores de colorantes".

Solicitante: CRYLOR, entidad francesa, residente en 22, Avenue
Montaigne, Paris-8e, Francia.

Es sabido que algunas materias artificiales
que contienen agrupaciones nitrilos, de las que el
poliacrilonitrilo es un ejemplo típico, pueden trans-
formarse en hilos, películas, etc. que presentan ex-
celentes propiedades mecánicas, pero que ofrecen muy

5.



poca o ninguna afinidad para los colorantes ácidos, tales como los utilizados para la tintura de la lana.

5. Para paliar este inconveniente, se ha propuesto ya, por ejemplo, copolimerizar el nitrilo acrílico, con óxidos de vinilo y de amino-etilo; los copolímeros obtenidos son susceptibles de fijar los colorantes ácidos.

10. Se ha propuesto también, en lugar de copolimerizar en totalidad el acrilonitrilo con la cantidad deseada de óxido aminado, el preparar solamente una pequeña cantidad de copolímero de elevada titulación de nitrógeno aminado y el mezclar este copolímero con la cantidad deseada de poli(acrilonitrilo), para dar al conjunto la titulación deseada en nitrógeno aminado.

15. Se ha comprobado ya -y ello constituye el objeto de este invento, en cuya realización han intervenido MM. Maurice-Louis-Auguste Fluchaire y Jean-Auguste Phelisse, que disolviendo en un disolvente común, un polímero que contenga agrupaciones nitrilos y un homopolímero de un óxido de vinilo y de aminoetilo se obtienen después de evaporación del disolvente composiciones susceptibles de fijar, como la lana, los colorantes ácidos.

20. Proporcionan ejemplos típicos de polímeros y copolímeros que contiene agrupaciones nitrilos, en poli(acrilnitrilo), el cianuro de polivinilideno, los copolímeros del acrilonitrilo con la acrilamida, o los ésteres acrílicos, etc.

25. Por homopolímeros de los óxidos de vinilo y de aminoetilo, se entienden los polímeros básicos de los

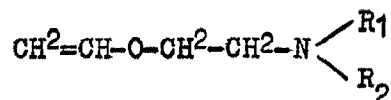
30.

307938

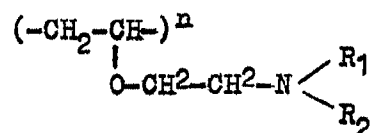
- 3 -



ésteres vinílicos aminados, de la fórmula



5. en la que R_1 y R_2 representan hidrógeno o radicales hidrocarburados alifáticos, saturados o insaturados idénticos o diferentes, o pueden constituir, con el átomo de nitrógeno, un núcleo heterocíclico; estos polímeros responden prácticamente a la fórmula



en la que R_1 y R_2 tienen la misma significación anterior y n es un número entero superior a la unidad.

10. Entre estos productos pueden utilizarse especialmente los polímeros de los ésteres vinílicos del dietilaminoetanol o del dimetilaminoetanol, o de la N.hidroietil-pirrolidina.

15. Estos polímeros pueden utilizarse en su estado natural o, si son poco solubles o insolubles en el disolvente del polímero "cianado", salificados por un ácido mineral u orgánico tal como el ácido perclórico, fluobórico, sulfúrico, fórmico, acético, etc.

20. Las porciones relativas de polímero cianado y de polímero de óxido de vinilo y de aminoetilo, pueden ser muy variables. Sin embargo, es generalmente



ventajoso emplear cantidades de polímero aminado que representen de 4 a 12% y, mas especialmente 6 a 10% en peso del polímero cianado. Para contenidos inferiores a 4% la afinidad tintórea de los productos obtenidos disminuye progresivamente, mientras que en general no existe interés alguno en utilizar más del 12% de polímero aminado

5.

La puesta en solución del polímero cianado y del polímero aminado, se realiza por los medios corrientes, en frío o en caliente; si el polímero cianado solo es soluble en caliente en el disolvente del polímero aminado, una técnica ventajosa consiste en ponerlo en suspensión en frío en la solución del polímero aminado, agitando, si es preciso, y en calentarlo luego hasta obtener un colodión limpio o un gel.

10.

15.

Por eliminación del disolvente, de acuerdo con las técnicas corrientes, pueden obtenerse hilos, películas, masas plásticas, etc.

Los productos así obtenidos son susceptibles de teñirse por los colorantes ácidos.

20.

En igualdad de contenido de nitrógeno aminado, presentan la misma afinidad tintorea que los copolímeros que constituyen el objeto de la solicitud francesa del 8 de noviembre de 1950 para "Nuevos Polímeros y sus Aplicaciones Industriales" a nombre de la misma Sociedad solicitante.

25.

30.

Contrariamente a lo que podía esperarse, la tinción que las composiciones obtenidas de acuerdo con este invento tiene una solidez para el lavado y para los agentes químicos en general, tan bueno como la de los copolímeros que constituyen el objeto



de la Solicitud citada.

Los Ejemplos siguientes se facilitan a título indicativo y no limitativo, para aclarar algunos de los modos de aplicación de este invento. Las partes se entienden en peso.

5.

EJEMPLO 1 - Se dispersan en frío, agitando, 92 partes de poliacrilonitrilo en una solución de 10

10.

partes de polímero de óxido de vinilo y de dimetilaminoetilo en 485 partes de dimetilformamida. Una vez obtenida, la suspensión se eleva a 100°C, con agitación; se obtiene un colodión a partir del cual pueden prepararse películas, hilos, etc. susceptibles de fijar los colorantes ácidos, como indica el ensayo siguiente.

15.

En un baño que, por litro, contiene 0,5 cc de ácido acético glacial y 0,5 g de cianol FFG, se introduce la muestra (película, hilo, etc) a teñir. En 15 minutos se eleva a 97-98° (baño maría en ebullición) y se mantiene a esta temperatura durante otros 15 minutos. A continuación se añade ácido sulfúrico al 5% en la proporción de 0,5 cc de ácido sulfúrico de 66°Be por litro de baño de tinción, y se mantiene todavía 30 minutos a 97-98°. Las muestras se lavan finalmente y se aclaran con agua hirviendo, hasta que no se colorea el agua de lavado.

25.

Cuando se ha fijado la tinción en los productos preparados de acuerdo con el modo de proceder antes descrito, se puede comprobar fácilmente que el color resiste los tratamientos enérgicos tales como:

30.

a - ebullición durante 5 minutos en el ácido sulfúrico normal.



- b - ebullición durante 5 minutos en el ácido clorhídrico N/2.
- c - ebullición durante 2 minutos en la sosa caústica N/2.
- 5. d - ebullición durante 5 minutos en el ácido acético al 5%.

En cada uno de estos ensayos la solución de tratamiento permanece incolora y limpia.

- EJEMPLO 2 - Este Ejemplo se destina a evidenciar que
- 10. el polímero aminado, aunque mezclado solamente al poliacrilonitrilo, lo está de un modo tan íntimo que incluso después de los tratamientos energéticos, la composición de acuerdo con este invento, fija la tintura con la misma intensidad que una muestra teñida directamente.
 - 15.

Se prepara un colodión de la misma composición centesimal que en Ejemplo 1 y de acuerdo con la misma técnica, pero en el que el polímero aminado es el polímero del éter vinílico del dietilaminoetanol.

- 20. Una película preparada partiendo de este colodión, se divide en tres muestras, la primera se trata con agua en ebullición; la segunda, con una solución de ácido sulfúrico N/2 durante 10 minutos, a 97-98°, y luego se tiñen como en el Ejemplo 1. La tercera muestra se tiñe directamente de acuerdo con la misma técnica. No se observa diferencia alguna de intensidad entre la coloración de las tres muestras.
- 25.

- Es sorprendente comprobar que la tinción obtenida en estos tres casos es tan sostenida como la que ofrecen después de teñirlos, los copolímeros de la
- 30.

307938

- 7 -



misma proporción de nitrógeno aminado que constituyan el objeto de la solicitud francesa del 28 de junio de 1951, para "Composiciones a base de Poliacrilonitrilo, aptas para fijar el teñido".

5. EJEMPLO 3 - Este Ejemplo está destinado a evidenciar la influencia de cantidades variables de distintos ácidos empleados al estado de sal del óxido de vinilo y de distilaminoatilo, en la coloración obtenida después de la tinción.

10. A una solución de polímeros de óxido aminado en la dimetilformamida, se añade la cantidad teóricamente necesaria del ácido elegido para salificar la totalidad del óxido aminado, y luego poliacrilonitrilo en cantidades crecientes, de tal modo que después del caldeo, se obtengan coloraciones con las proporciones siguientes de sal del óxido aminado, con respecto al poliacrilonitrilo.

Formiato (%): 13,5; 12,0; 10,8; 9,4; 8,1; 6,8; 5,4.

Perclorato (%): 16,9; 15,2; 13,5; 11,8; 10,1; 8,4; 6,7.

20. Después del teñido, de acuerdo con el modo de proceder descrito en el Ejemplo 1, se comprueba que para los contenidos de formiato superiores a 8,1%, se obtiene un azul marino cuya intensidad no aumenta de modo aparente para proporciones de sal superiores a 8,1%. Para los contenidos inferiores, la intensidad disminuye progresivamente dando todavía un azul celeste para el 5,4% de sal.

25. Con el perclorato, se obtiene un azul muy intenso, sin variación aparente, para contenidos de sal superiores a 10,1%.

30.



El tinte palidece progresivamente para contenidos inferiores, dando todavía un bonito azul celeste para el 6,7% de sal.

5. EJEMPLO 4 - Un colodión preparado como en el Ejemplo 3, pero utilizando el ácido fluobórico como agente de salificación proporcional, después de la tinción, para una proporción de sal que representa el 10% del poliacrilonitrilo, un azul muy intenso.

10. EJEMPLO 5 - A una solución de 3,5 partes de polímero de óxido de vinilo y de dietilaminoetilo en 240 partes de dimetilformamida, se agrega la cantidad teórica de ácido perclórico y 700 partes de un polímero en polvo de cianuro de vinilideno, y se eleva a 90°.

15. La composición obtenida después de la evaporación del disolvente es susceptible de fijar la tintura. Por tratamiento con 5% de cianol FFG, se obtiene una coloración azul celeste que no cambia de intensidad después del lavado con agua hirviendo, mientras que en ausencia de polímero aminado, el cianuro de polivinilideno, no fija la tinción.
- 20.

25. EJEMPLO 6 - A una solución de 5 partes de polímero de éter vinílico del dietilaminoetanol en 476 partes de dimetilformamida, se añaden 95 partes de copolímero de acrilonitrilo y de acrilato de metilo con el 10% de acrilato.

30. Se agita y calienta como se dijo en el Ejemplo 1. Los hilos, películas, etc obtenidos a partir del colodión después de evaporación del disolvente, se tñen según el modo de proceder descrito en el Ejemplo 1.

- 9 307938



Las muestras adoptan una coloración azul celeste que resiste perfectamente los ensayos de solidez descritos en el Ejemplo 1.

5. Si se aumenta el contenido de polímero aminado, hasta el 10% del peso poliacrilonitrilo, no se observa, después del teñido, diferencia aparente de intensidad del matiz obtenido.

10. EJEMPLO 7 - A una solución de 10 partes de polímero de éter vinílico del dietilaminoetanol en 476 partes de dimetilformamida, se añaden 90 partes de un copolímero de acrilonitrilo y de acrilamida con el 10% de ésta; se prosigue el tratamiento como se indica en el Ejemplo anterior, y las muestras teñidas de acuerdo con el procedimiento de trabajo y con el
15. baño indicado en ese Ejemplo, presentan un tinte azul celeste resistente a los lavados con agua hirviendo y a la acción de los distintos agentes ácidos.

20. Si se disminuye el contenido de polímero aminado hasta el 5% del peso del poliacrilonitrilo, la intensidad del matiz obtenido disminuye progresivamente.

EJEMPLO 8 - De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un colodión de la composición siguiente:

25. 30 partes de poliacrilonitrilo (viscosidad específica a 20% de la solución al 2%, en la dimetilformamida: 0,3);

15 partes de una solución al 20% en la dimetilformamida de un polímero de óxido de vinilo y de dietilaminoetilo;

30. 2 partes de ácido láctico;



53 partes de dimetilformamida.

Esta composición se hila de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Solicitud de Patente presentada en Francia el 21 de septiembre de 1950, para: "Procedimiento de filatura de poliacrilonitrilos".

5.

Los filamentos recogidos se estiran a 8 veces su longitud en agua en ebullición y se secan por paso sobre un tambor a 170°. Tienen una excelente afinidad para los colorantes ácidos. En especial pueden teñirse en azul intenso con el colorante descrito bajo el No. 828 en las Farbstofftabellen de Schultz.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS FIJADORES DE COLORANTES"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

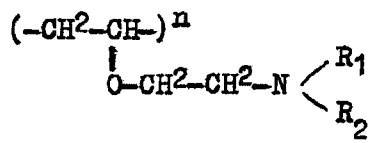
20.

1ª.- "Procedimiento de preparación de compuestos fijadores de colorantes", caracterizados por estas composiciones aptas para fijar los colorantes ácidos, constituidas por un polímero o copolímero que contiene agrupaciones nitrilos, tales como poliacrilonitrilo, sus copolímeros, cianuro de polivinilidano, etc, y un homopolímero de un óxido de vinilo y de aminoetil-

25.

30.

307938



5. en la que R₁ y R₂ representan hidrógeno o radicales hidrocarburados alifáticos, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, o pueden constituir con el átomo de nitrógeno, un núcleo heterocíclico, y n es un número entero superior a la unidad.

10. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque consiste en dispersar o disolver en un medio líquido convenientemente elegido, el polímero o copolímero que contiene agrupaciones nitrilos y un homopolímero de un óxido de vinilo y de aminoetilo; el homopolímero citado, se utiliza en forma de base libre o de sal, tal como perclorato, fluoborato, sulfato, formiato, acetato, etc, y en evaporar luego el medio líquido, adaptando la composición residual sólida, la forma de hilos, películas etc.

15.

3ª.- Procedimiento de preparación de compuestos fijadores de colorantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid
 CRILOR
 J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI

8 ENE. 1955