

320542



Case 2097+

320542

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 ACRILONITRILIO, POLIMERO Y COPOLIMERO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En la solicitud de Patente Suiza nº 7282/63 se reivindica un procedimiento para teñir, especialmente en tintura continua, acrilonitrilo polímero y copolímero con colorantes básicos, que se caracteriza porque el material fibroso se impregna con una solución acuosa ácida, eventualmente espesada, de colorante básico que contiene sales solubles de ácidos monocarboxílicos saturados, alifáticos que muestran de 8 a 14 átomos de carbono y que pueden contener éteres poliglicólicos de alcoholes grasos con 8 a 14 átomos de carbono y 4 a 12 átomos de oxígeno del éter.
- 5.
 - 10.



320542

y/o alcanolamidas de ácidos grasos que muestran de 8 a 14 átomos de carbono, a temperaturas situadas por debajo de la temperatura de subida del colorante y se vaporiza el género tratado.

5. En la elaboración ulterior de este objeto se encontró que, en el baño de impregnación, regulando el valor del pH de 2,5 a 4,5, reconocido como esencial, mediante un ácido orgánico carboxílico fuerte, soluble en agua, se puede prescindir como componente de este baño, de sales solubles de ácidos grasos saturados, cuando dicho baño de impregnación contiene, en proporción del 1 al 10%, en especial del 2 al 5%, calculado sobre el peso total, de la preparación, de hidrófila a acuosoluble de éteres poliglicólicos que muestran radicales de hidrocarburos alifáticos, tensioactivos, desde hidrófilos hasta acuosolubles, con por lo menos, 8 átomos de carbono, en total.
- 10.
- 15.

- Con arreglo a ello, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir, especialmente en tintura continua. material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero, que está caracterizado porque el material se impregna, a temperaturas inferiores a la de subida del colorante, con una solución acuosa, eventualmente espesada, de un colorante básico que contiene, en proporciones del 1 al 10% y, con preferencia, del 2 al 5% en peso, la preparación
- 20.
25. de hidrófila a acuosoluble de éteres poliglicólicos de com-



320542

- puestos orgánicos hidroxílicos, carboxílicos, amínicos o amídicos o de sus mezclas, que muestra radicales de hidrocarburos alifáticos, tensioactivos, a lo menos, con 8 átomos de carbono, en total, y por lo menos, 4 grupos etéreos y ajustada a un valor de pH de 4,5 a lo sumo, por medio de un ácido carboxílico orgánico, fuerte, soluble en agua y que puede contener otros agentes auxiliares, especialmente alcanolamidas y ésteres alcanolaminoalquílicos de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, y porque el género tratado se somete a la acción del calor húmedo, según los métodos usuales.

- El acrilonitrilo, polímero y copolímero, teñible según la invención, contiene por lo menos, 80% de acrilonitrilo; se puede utilizar en forma de fibras en las más diversas fases de la elaboración textil, por ejemplo, mecha peinada, hilada, tejido, género de punto o bien género en pieza como pana.

- La preparación del colorante, según la invención, contiene como colorante básico, las sales y sales dobles haluro metálicas, por ejemplo, la sal doble de cloruro de cinc de los conocidos colorantes catiónicos, de modo especial los colorantes metínicos o bien azometínicos, que contienen el anillo indolínico, pirazólico, imidazólico, triazólico, tetrazólico, oxidiazólico, tiodiazólico, oxazólico, tiazólico, piridínico, pirimidínico y pirazínico. Los heterociclos citados, eventualmente, pueden ser sustituidos y/o condensados con anillos aromáticos. Además, entran también en consi-



320542

deración colorantes catiónicos de las series del difenilmetano, del trifenilmetano, de la oxacina y de la tiazina, así como, finalmente, sales de tintura de la serie arilazoica y de la serie antraquinónica, con grupos onio externos.

5. Como éteres poliglicólicos, tensioactivos, desde hidrófilos a acuosolubles, la preparación del colorante contiene éteres poliglicólicos, especialmente productos de condensación de óxido de etileno, los cuales pueden contener también, incorporados, epóxidos sustituidos aislados, como óxido de estírol y óxido de propileno,
- 10.
- a) de alcoholes grasos, con preferencia, saturados, estos, alcoholes y alcanoles con 8 a 20 átomos de carbono;
- 15.
- b) de alquifenoles con uno o varios sustituyentes alquílicos que muestran en total, por lo menos, 8 átomos de carbono;
 - d) de aminas primarias o secundarias mono o polibásicas, alifáticas y cicloalifáticas, que muestran por lo
- 20.
- menos, un radical alquilo o alquénilo superior de 8 átomos de carbono, por lo menos o de las alcanolaminas que muestran radicales alquílicos y aralquílicos lipófilos, y
- 25.
- e) de alcanolamidas, aminoalquilamidas y aminoalquilésteres alifáticos superiores, especialmente ácidos car-



320542

boxílicos saturados y ácidos alquilariloxicarboxílicos alcoholados superiores,

o bien, mezclas de dos o más productos de condensación de los citados desde a) hasta e).

5. En estos éteres poliglicólicos, el número de los grupos alquilenoxi debe asegurar propiedades hidrofílicas y ser lo suficientemente elevado para que los compuestos sean, por lo menos, fácilmente dispersables en agua, con preferencia, solubles en ella. Según la clase y composición del constituyente lipofilo de estos compuestos, el número de los grupos alquilenoxi puede llegar a 4 y con preferencia, de 8 hasta cerca de 100. Frecuentemente, conviene utilizar mezclas de estas sustancias, con bajos hasta elevados contenidos en grupos etilenoxi, con lo cual, los éteres poliglicólicos de elevada solubilidad en agua, actúan como dispersantes para los éteres poliglicólicos inferiores.
- 10.
- 15.

- En el procedimiento según la invención se muestran especialmente valiosos los éteres poliglicólicos que muestran nitrógeno básico, de diaminas y poliaminas alifáticas, especialmente, de alto grado de alcoholación o de acilación, como los éteres poliglicólicos de las N-monoalquil- o N-monoalquil-mono- o bien di-, o bien tri- o bien tetra-alquilen inferior di- o bien tri- o bien tetra-pentaminas con, por lo menos, 16 átomos de carbono en el radical alquílico o alquénílico, y con, a lo menos, 15 y con preferencia, más
- 20.
- 25.



320542

- de 25 hasta unos 100 radicales etilenoxi de los que algunos pueden ser C-metilados y/o C-fenilsustituidos. Los compuestos de esta clase especialmente favorables son productos de adición de 15 hasta 20 moles de óxido de etileno a una N-
5. monoalquil-dietilen-triamina, cuyo radical alquílico muestra por lo menos 16 átomos de carbono, por ejemplo, a la estearyl-dietilen-triamina o bien productos de adición de 1 a 3 moles de óxido de estírol o bien óxido de propileno y por lo menos, 50 moles de óxido de etileno o una N-monoalquil-dietilen-triamina, cuyo radical alquílico muestra de 16 hasta
10. 18 átomos de carbono.

- Otros grupos importantes de éteres poliglicólicos, según la definición, con los de alcanoles, alquenoles y alquilfenoles, que contienen radicales de hidrocarburos hidróforos con, por lo menos, 8 átomos de carbono, en total, y
15. por lo menos 5 radicales etilenoxi, compuestos especialmente favorables de tal clase son los productos de adición de 4 hasta 20 moles de óxido de etileno a un alcanol con 8 a 18 átomos de carbono como el hexadecanol o a una mezcla de
20. alcoholes grasos conocida bajo el concepto colectivo de "alcohol graso del aceite de coco", o bien a un alquilfenol, que contiene radicales alquílicos con, por lo menos, 8 átomos de carbono en total, por ejemplo, el octilfenol o nonilfenol o al di-terci-butilfenol.

25. Como ejemplo de otros éteres de poliglicol, se-



320542

gún la definición, se citan las mono o poliaminas acilaminoalquílicas que contienen radicales de hidrocarburos hidrófobos con, por lo menos, 8 átomos de carbono y por lo menos 10 radicales etilenoxi, con preferencia más de 25, de los que algunos pueden ser C-alquil- o C-aril-sustituídos. Ejemplo de tales compuestos de etileno a las lauroil, miristoil, oleoil-, palmitoil-, o estearoilaminoetilenamina, -etilendismina o -dietilentriemina.

La parte cuantitativa de compuestos hidrofílicos tensioactivos, según la definición, por litro de baño de tinctura, alcanza, por ejemplo, de 05 hasta 100 g, con preferencia de 20 a 40 g.

Las alcanolemidas y ésteres alcanolaminoalquílicos que, según la invención, se utilizan como otros agentes auxiliares en el baño de tinctura, derivan de un ácido graso con 8 hasta 14 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caprílico, pelargónico, caprílico, láurico, o mirístico y, especialmente de la mezcla de ácidos comprendidos en el concepto global de "ácidos grasos del aceite de coco" y de monohidroxiálquilaminas, por ejemplo de beta-hidroxi-etilamina, gamma-hidroxi-propilamina, o beta, gamma-dihidroxi-propilamina, de las bis-omega-hidroxiálquil)-aminas, como bis(beta-hidroxi-etil)-amina o bis(gamma-hidroxi-propil)-amina, o bis(alfa-metil-beta-hidroxi-etil)-amina, o N-alquil-N-(omega-hidroxiálquil)-aminas, como N-metil-, o N-etil-M-(beta-hidroxi-etil)- o N-metil- o N-etil-(gamma-hidroxi-propil)-amina.

320542



Se prefieren las bis-(omega-hidroxiálquil)-aminas, ante todo, aquellas cuyo radical hidroxiálquílico contiene 2 ó 3 átomos de carbono, como las bis-(beta-hidroxiétil)-aminas o las bis-(gamma-hidroxiétil)-amidas de los ácidos grasos del aceite de coco.

5. La reacción ácida del baño de impregnación es debida, ante todo, a la presencia de ácidos carboxílicos orgánicos inferiores, especialmente ácido acético, pero también ácido fórmico o ácido tartárico, que se añaden al baño de impregnación en dosis de 30 a 300 g, y en especial de 40 a 60 g por litro (100%), para garantizar un valor del pH del baño por debajo de 4,5, con preferencia entre 2,5 y 4. Estos elevados contenidos en ácido del baño de impregnación, se indican como esenciales para el proceso según la invención.

10. Como espesante compatible con el baño ácido, se han de citar las clases de gomas transformadas usuales en la industria textil, por ejemplo, las llamadas "gomas Cristal" o bien espesante a base de celulosa, como harina de semillas de algarrobo, coma adragante, Britisgum, polisacáridos o derivados celulósicos como metilcelulosa o sales solubles de la carboximetilcelulosa. Se prefieren espesantes de harina de semillas de algarrobo, como también galactomannanos.

15. El baño de impregnación puede contener otros productos auxiliares de uso corriente en tintorería, como por ejemplo, disolventes orgánicos, en especial monometiléter de



320542

etilenglicol o bien tiodietilenglicol, como también, carbonato de etileno y carbonato de propileno.

La impregnación del material fibroso se efectúa por ejemplo, por estampado, por aplicación de capas o por

5. rociado; sin embargo, se prefiere la impregnación por fulardeado.

Para preparar de modo conveniente el baño de impregnación según el invento, se empasta el colorante básico con la dosis necesaria de ácido, especialmente ácido acético, con preferencia ácido acético del 60 al 80% y sobre ello se vierte agua caliente, añadiendo luego el espesante, y finalmente, el éter de poliglicol, según la definición, así como los demás productos auxiliares que se acostumbra a emplear en tintorería.

10. El material fibroso puede ser teñido, según la invención en cualquier forma deseada, por ejemplo, en rama, en hilados o tejidos pero especialmente hilados de fibra continua o mecha peinada.

15. La fibra de poliacrilnitrilo se impregna, con ventaja, a 30 cc a 40°C., después de lo cual se escurre hasta el contenido deseado de baño de impregnación, entre 60 y 140% del peso de la fibra.

20. El vaporizado del material fibroso se efectúa por los sistemas corrientes, con preferencia empleando vapor neutro, ligeramente recalentado.
- 25.



320542

El género teñido y vaporizado se enjuaga de modo conveniente, con preferencia en agua fría o caliente que puede contener las adiciones usuales en la tintura, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético y también sustancias que confieren propiedades antiestáticas o bien agentes suavizantes.

5.

Con el procedimiento según la invención se obtienen, especialmente en tintura continua de material fibroso de acrilonitrilo, polímero y copolímero, tonos de color muy intenso sin velo agrisado, que se distinguen por una extrema regularidad de la tintura. Especialmente en la tintura, ventajosamente continua, con una mezcla de diversos colorantes básicos, no aparecen en la fibra partes teñidas de distintos colores. Además, el baño de impregnación, según el invento, es de preparación fácil, estable, esto es, de conservación prácticamente ilimitada y como que ni las sales ni los ácidos influyen en su estabilidad, es perfectamente apropiado para la tintura continua.

10.

15.

Sobre todo es sorprendente el hecho de que, por ejemplo, los éteres de poliglicol que se obtienen por condensación con óxido de etileno de compuestos del tipo (e) antes citado y que, como es sabido, se emplean como retardadores en el proceso de tintura por agotamiento para poliamidas, como la lana, actúan ahora como auxiliares en la tintura continua de las fibras de acrilonitrilo, ya que contribuyen a obtener una rápida fijación del colorante sobre la fibra,

20.

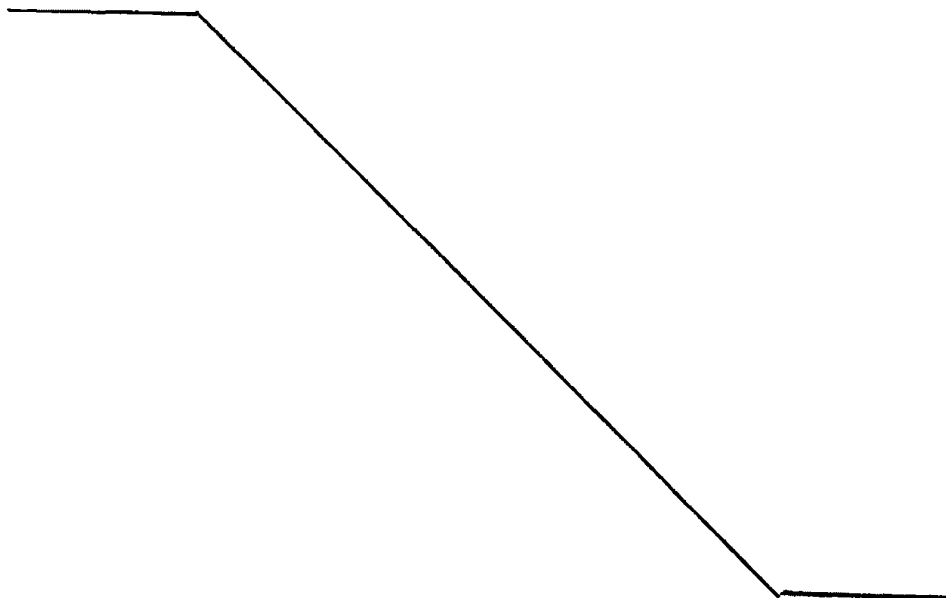
25.



320542

con un rendimiento óptimo y un corto vaporizado, especialmente con vapor ligeramente recalentado.

- Los ejemplos siguientes, sirven para dar una idea de la invención. En ellos, las temperaturas vienen dadas en grados centígrados. Las partes, mientras no se indique lo contrario, son partes en peso. Las partes en peso se refieren a la parte en volumen como el gramo al cm^3 . C.I. significa COLOUR INDEX, 2ª edición 1956, editado por The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Inglaterra y The American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., USA, así como los apéndices publicados hasta ahora.
- 5.
- 10.

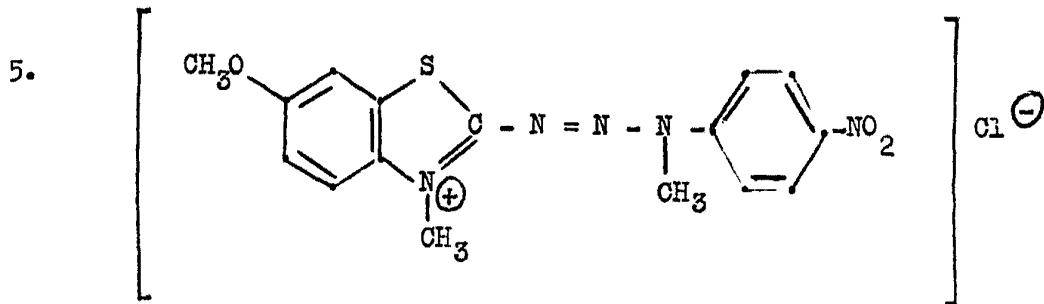




320542

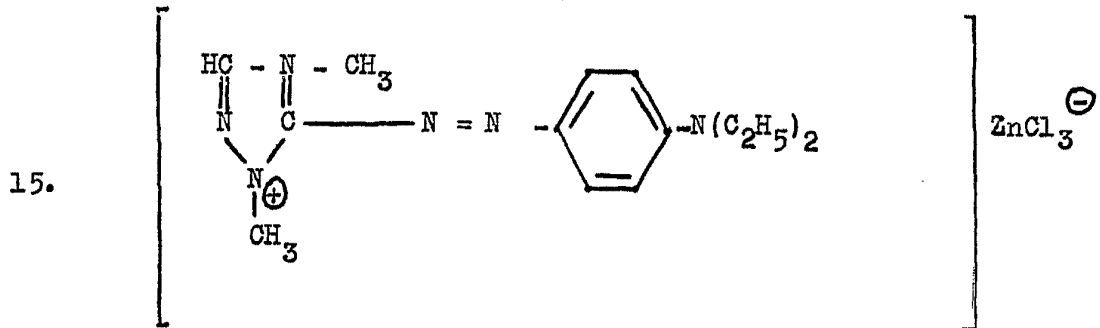
EJEMPLO 1

Una mezcla de: 10 g del colorante de la fórmula I



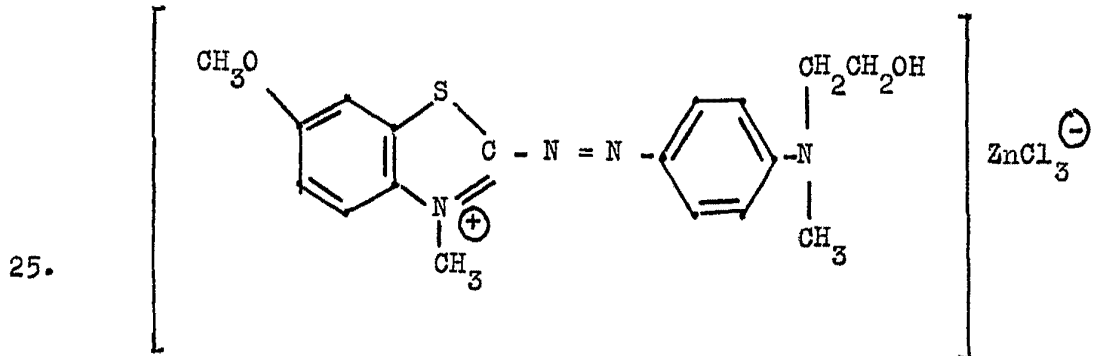
10.

5 g del colorante de la fórmula 2



y 8 g del colorante de la fórmula 3,

20.





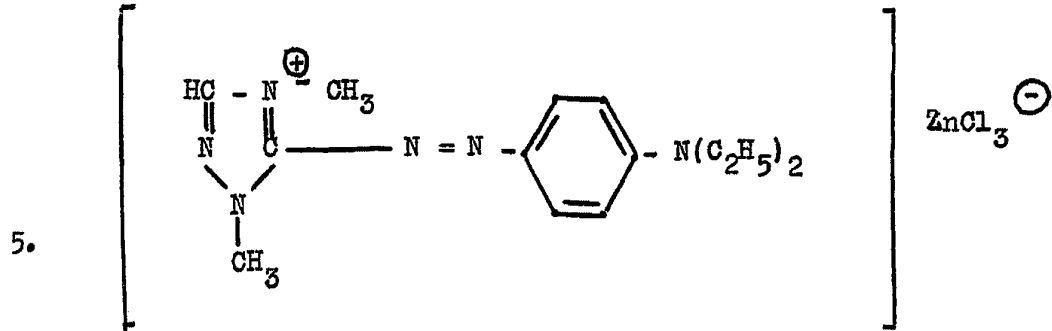
320542

- se empastan en frío, con 60 cc de ácido acético al 80% y se disuelven en 600 cc de agua caliente. A esta mezcla se añaden, agitando, 4 g de Mey progum KN (de la Meyhall Chemical., Kreuzlingen, Suiza), empastados con 20 cc de etanol y mezclados con agua fría. Luego se adicionan 30 g de éter poliglicólico de esterearildietilentríamina, conteniendo aproximadamente 17 grupos etilenoxi, se llena con agua hasta 1000 cc y el baño de impregnación, ya listo, se lleva a 30 - 40°. El valor del pH de este baño está entre 3 y 4.
- 5.
10. Con este baño se impregnan los hilados de fibra continua de poliacrilnitrilo, se escurren las fibras a un contenido de baño del 100% y se vaporiza 20 minutos con vapor ligeramente recalentado a 102-104°, bajo ligera sobrepresión. Después, el género teñido se enjuaga varias veces con agua calentada a 45° y, acto seguido, se trata con una solución acuosa que contiene 4 g por litro de un antiestático y 2 g por litro de un suavizante y se seca.
- 15.
- Se obtienen fibras teñidas de un intenso color pardo-rojizo con una igualación excelente.
- 20.

EJEMPLO 2

20 g del colorante de fórmula 4

320542



10. se empastan en frío con 60 cc de ácido acético al 80% y se disuelven en 600 cc de agua. A esta solución se añade, agitando, 10 g de SOLVITOSE OFA (W.A. Scholten, Foxhol/Holanda), que se empastan con 20 cc de etanol y se disuelven en agua fría. Luego se añadan 30 g de éter poliglicólico de nonilfenol conteniendo 15 grupos etilenoxi, se lleva todo a 1000 cc con agua y se calienta el baño de impregnación, ya preparado, hasta 30-40°. El vapor del pH de este baño es de 3-4.
- 15.

Con este baño se trata mecha peinada de poliacrilonitrilo, como se ha indicado en el ejemplo 1.

Se obtienen las fibras teñidas de un color rojo muy igualado.

20. Análogos resultados se obtienen en el empleo de las cantidades correspondientes de ácido fórmico o de ácido tartárico, en lugar del ácido acético.

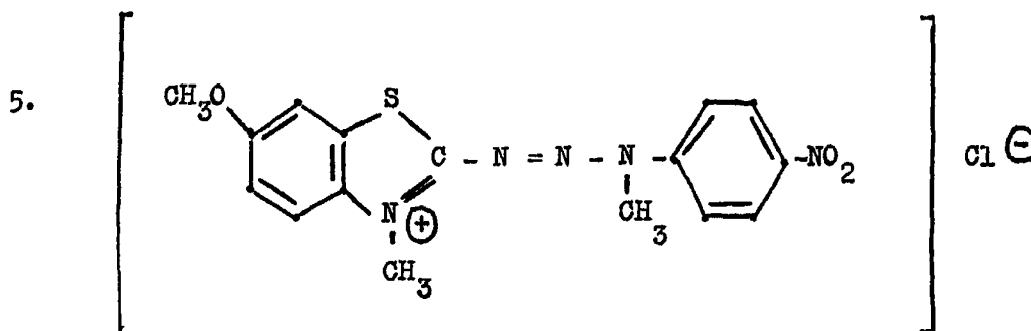
25. Si en vez del citado éter poliglicólico de nonilfenol se emplea el éter poliglicólico de octodecanol con tres hasta cinco grupos etilenoxi, se obtienen, con el mismo modo de operar indicado, fibras teñidas, también, en rojo.



320542

EJEMPLO 3

20 g del colorante de la fórmula 5



10.

se empastan en 150 cc de ácido acético al 80%, en frío y se disuelven en 600 cc de agua caliente. A esta solución se añaden, agitando, 4 g de MEYPROGUM KN, que se empastan en 20 cc de etanol y se mezclan con agua fría. A esta mezcla se añaden

15.

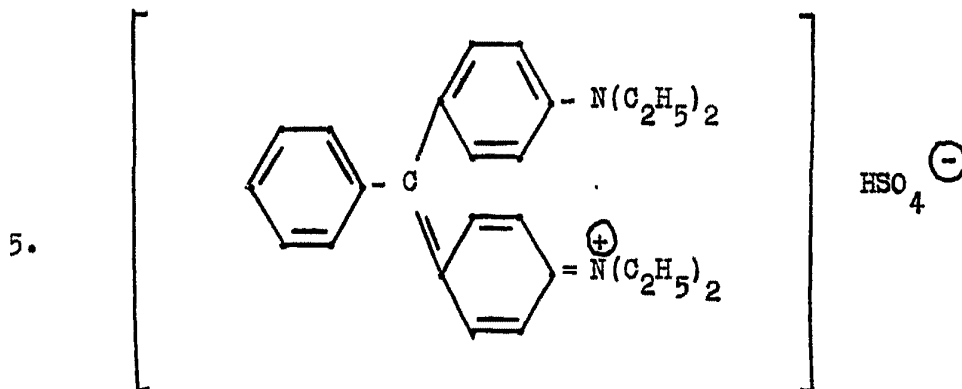
30 g de un producto de adición de 2 moles de óxido de estireno y unos 50 ó 60 moles de óxido de etileno, a la estearildietilentriamina y se continúa procediendo como se ha indicado en el Ejemplo 1, utilizando pana de poliacrilonitrilo en lugar de hilado de fibra continua.

20.

Se obtiene una pana teñida uniformemente de amarillo.

Si en lugar del colorante citado se emplea el colorante de la fórmula 6

320542



10. y se procede como en el ejemplo dado, se obtiene una pana de color verde bien igualado.

15. Si en vez del producto de adición citado se utilizan iguales cantidades de una mezcla de 1 parte en peso de dicho producto de adición y 1 parte en peso de la di-beta-hidroxietilamida del ácido graso del aceite de coco o bien de 1 parte del citado producto de adición y una parte del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno al éster beta-amino etílico del ácido graso del aceite de coco, se obtienen entonces, con el mismo método operatorio indicado, resultados análogos.

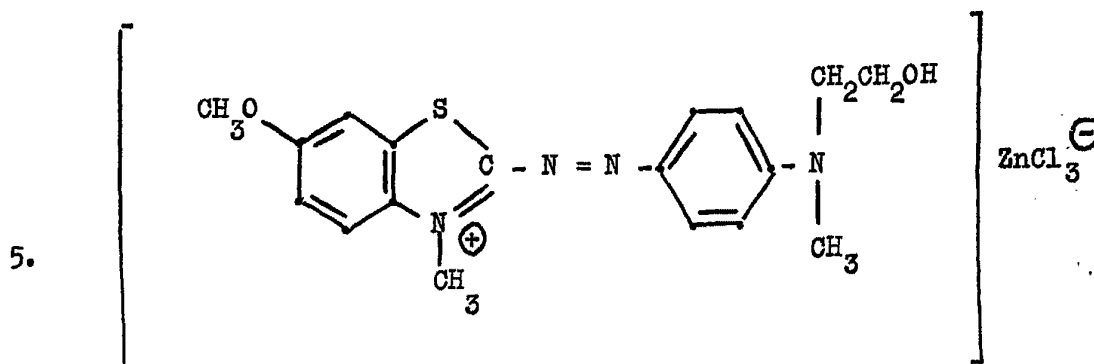
20.

EJEMPLO 4

20 g de colorante de la fórmula 7



320542



10. se empastan en frío con 100 cc de ácido acético a 80% y se disuelven en 600 cc de agua caliente. A esta solución se le añade, agitando, 10 g de SOLVITOSE OFA (W.A. Scholten, Foxhol/Holanda), empastada con etanol y mezclada con agua fría. Sobre todo esto se añaden 15 g de éster poliglicólico de estearildietilentriamina, conteniendo unos 17 grupos etilenoxi
15. y 15 g de N,N-bis-(beta-hidroxietil)-amida del ácido graso de coco se lleva a 1000 cc con agua y se calienta a 30-40° el baño de impregnación preparado. El valor del pH de este baño, es, aproximadamente de 3 a 4.

20. Con este baño se impregna mecha peinada de poliacrilonitrilo y el material impregnado se trata como se indica en el ejemplo 1.

Se obtiene una mecha peinada, teñida de un color azul perfectamente igualado.

25. Con el mismo método de trabajo, se utiliza como aportador de colorante, en lugar de los 30 g de la mezcla



320542

indicada en el ejemplo, iguales cantidades de los productos reseñados en la tabla siguiente, se obtiene tinturas con propiedades análogas.

5.

T A B L A I

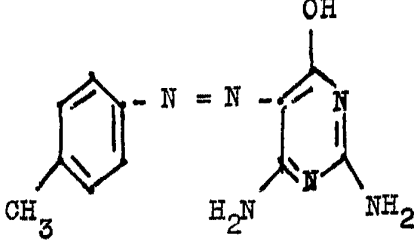
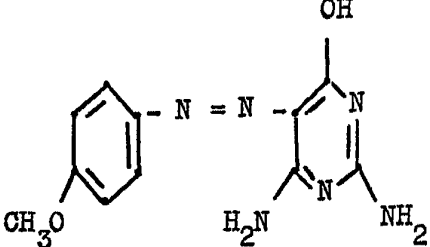
Nº	Apertador de colorante o mezclas de los mismos.
10.	5 Eter pentaglicólico de dodecilalcohol
	6 Eter hexaglicólico de decilalcohol
	7 Eter hexaglicólico de tetradecilalcohol
	8 Eter decaglicólico de dodecilalcohol
15.	9 Eter heptaglicólico de tetradecilalcohol
	10 Eter pentaglicólico del ácido graso del aceite de coco
	11 1 parte del éter pentaglicólico del alcohol graso del aceite de coco
	1 parte de la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-amida del ácido graso del aceite de coco.
20.	12 1 parte de éter decaglicólico de tetradecilalcohol
	1 parte de N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-amida del ácido láctico o del ácido mirístico,
	13 1 parte de éter pentaglicólico de dodecilalcohol
25.	1 parte de N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-amida del ácido graso del aceite de coco.

320542



Si en lugar del colorante consignado en el ejemplo se emplea uno de los indicados en la tabla siguiente y, por lo demás, se procede como en dicho ejemplo, se obtiene también, un género teñido, perfectamente igualado, con los matices indicados en la columna III de la tabla.

T A B L A II

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
1	 <chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2nc(N)c(O)n2</chem>	amarillo
2	 <chem>COc1ccc(cc1)/N=N/c2nc(N)c(O)n2</chem>	"



320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
3		Cl [⊖] amarillo
4		Cl [⊖] "
5		Cl [⊖] amarillo rojizo

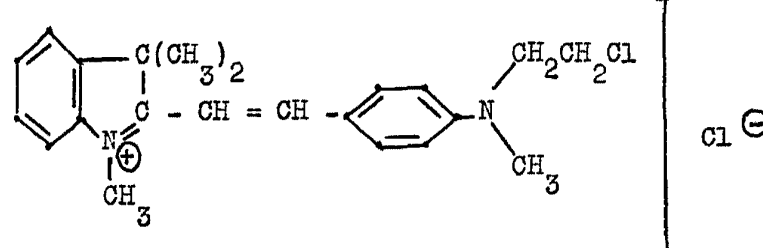
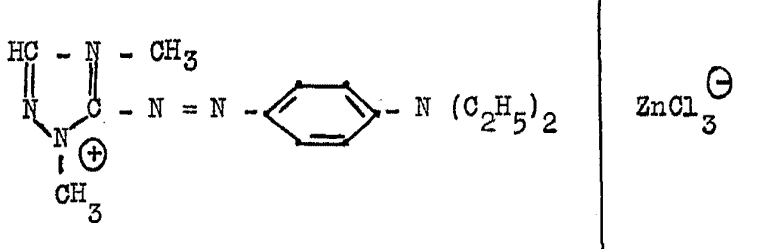
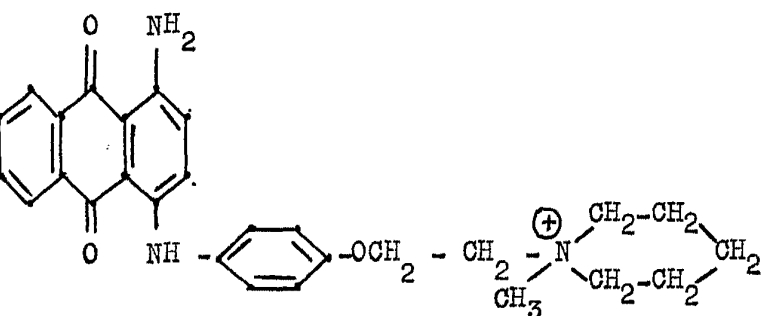


320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
9		<p>anaranjado</p> <p>Cl^-</p>
10		<p>violeta</p> <p>CH_3SO_4^-</p>
11		<p>rojo</p> <p>Cl^-</p>

320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
12		rojo
13		rojo azulado
14		azul

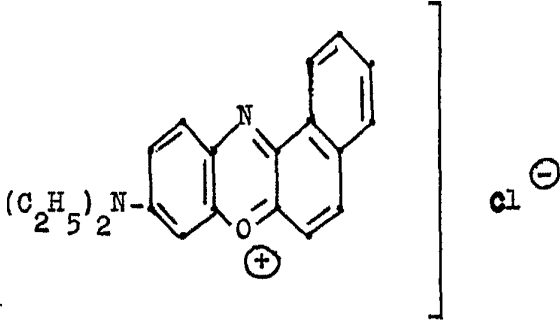
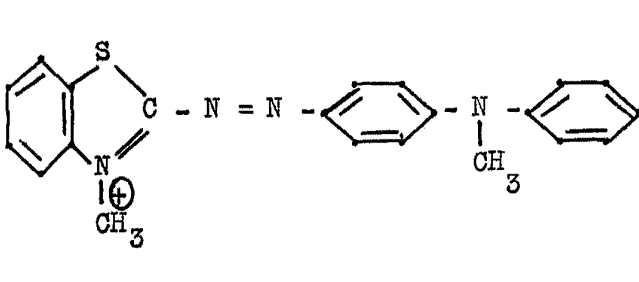
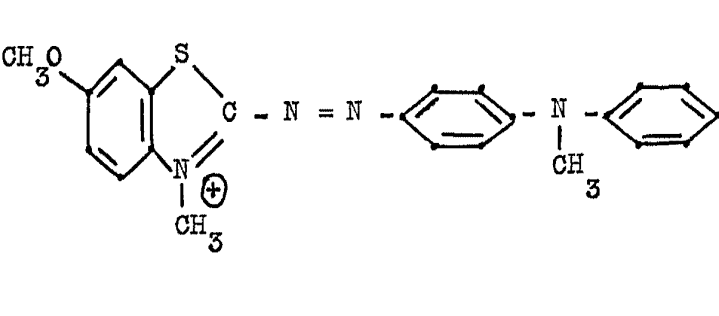
320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
15	<p><chem>CN(C)c1ccc2c(c1)nc(C)cc2C=Cc3ccc(N(CC)CC)cc3.[Cl-]</chem></p>	rojo violeta
16	<p><chem>CCN(CC)c1ccc2c(c1)c(=O)nc3c2c(OCC)cc(N(CC)CC)c3.[Cl-]</chem></p>	azul verdoso
17	<p><chem>CCN(CC)c1ccc(C)cc1C(=C2=CC=C(Cl)C=C2)C3=CC=C(N(CC)CC)C=C3.[Cl-]</chem></p>	"

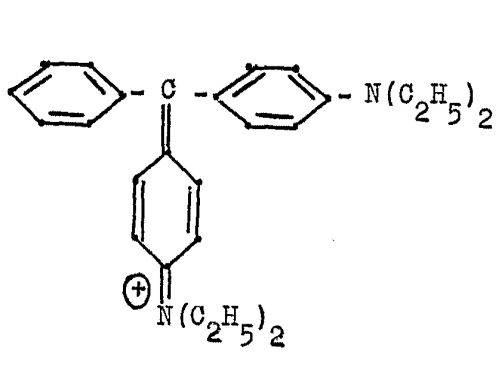
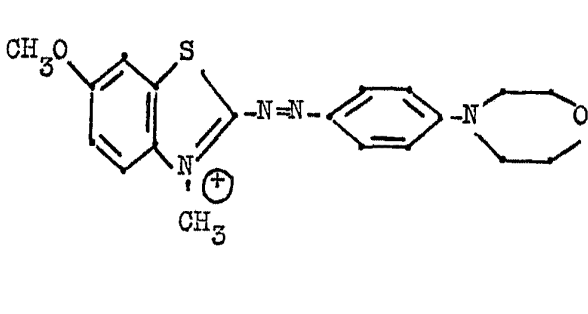
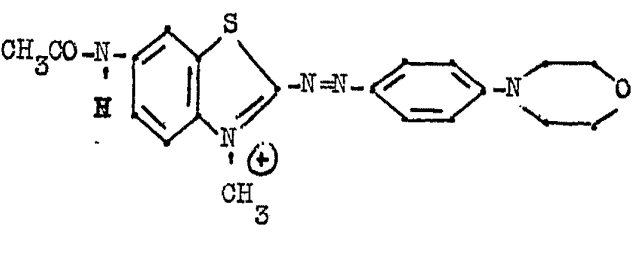


320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
18	 <p><chem>CCN(CC)c1ccc2c(c1)nc3ccccc3o2.[Cl-]</chem></p>	azul verdoso
19	 <p><chem>CN1C(=N2C=CN=C2S1)N=[N+]([O-])c3ccc(cc3)N(C)C4=CC=CC=C4.[AlCl3-]</chem></p>	azul rojizo
20	 <p><chem>COC1=CC=C(C=C1)N2C(=N3C=CN=C3S2)N=[N+]([O-])c4ccc(cc4)N(C)C5=CC=CC=C5.[AlCl3-]</chem></p>	azul

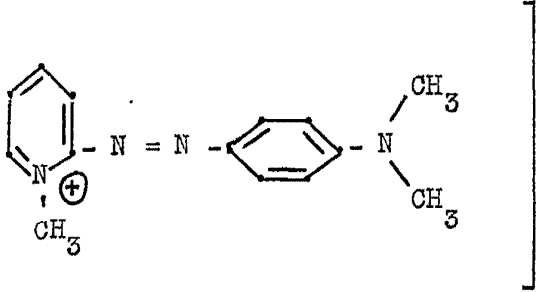
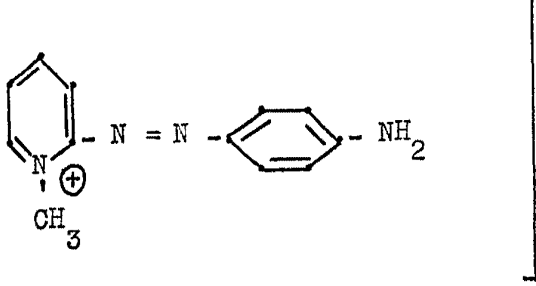
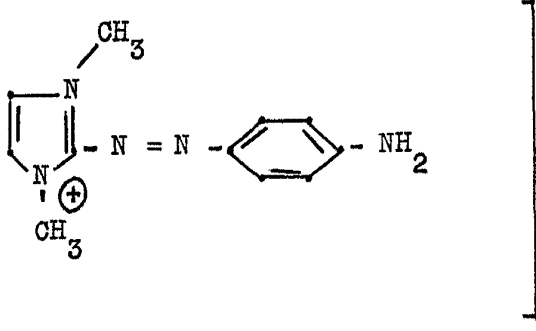
320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
21	 HSO_4^-	verde
22	 ZnCl_3^-	azul
23	 ZnCl_3^-	"

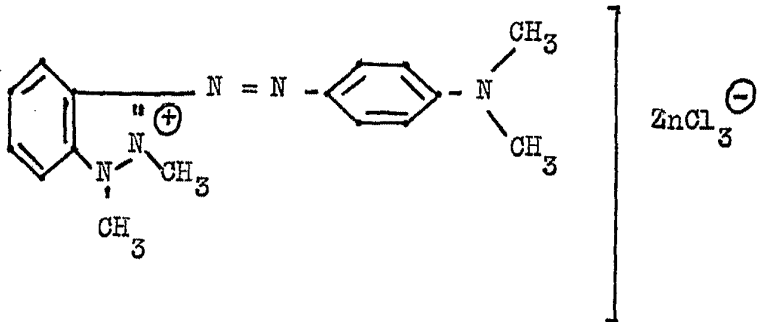
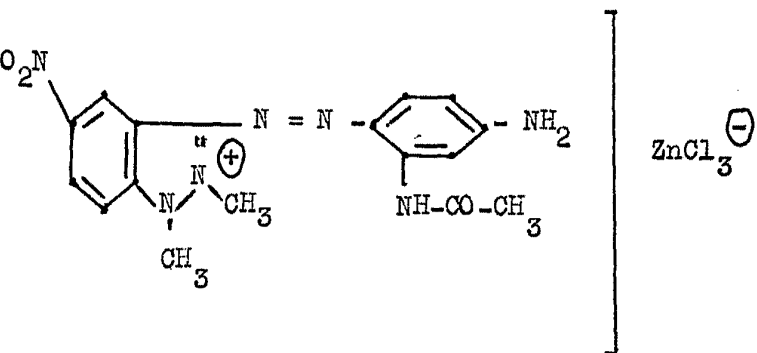
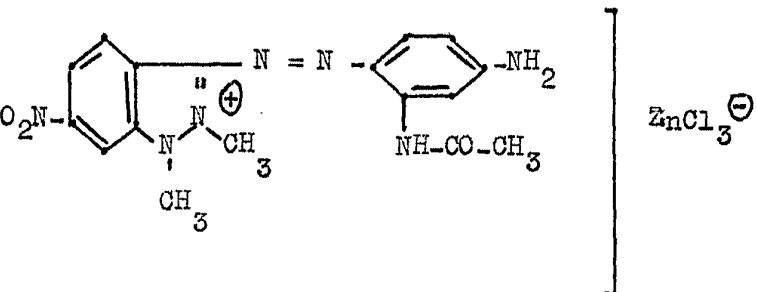
320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
24	 <p>Chemical structure of a dye: 4-(dimethylamino)azobenzene with a 2-methylpyridinium ring attached to the azo group.</p>	violeta
25	 <p>Chemical structure of a dye: 4-aminodiazobenzene with a 2-methylpyridinium ring attached to the azo group.</p>	rojo
26	 <p>Chemical structure of a dye: 4-aminodiazobenzene with a 1-methyl-2-imidazopyridinium ring attached to the azo group.</p>	anaranjado

320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
27		rubí
28		rojo azulado
29		"

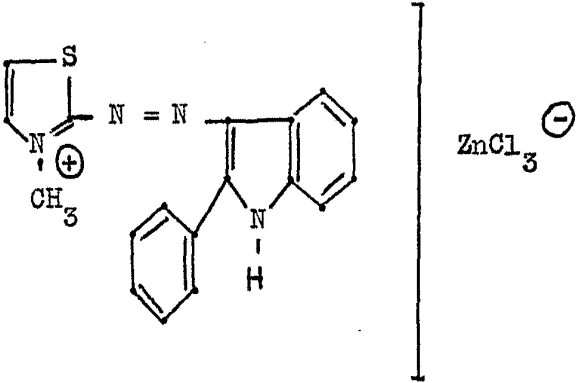
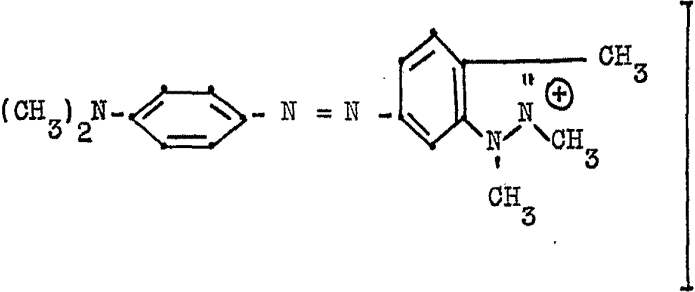
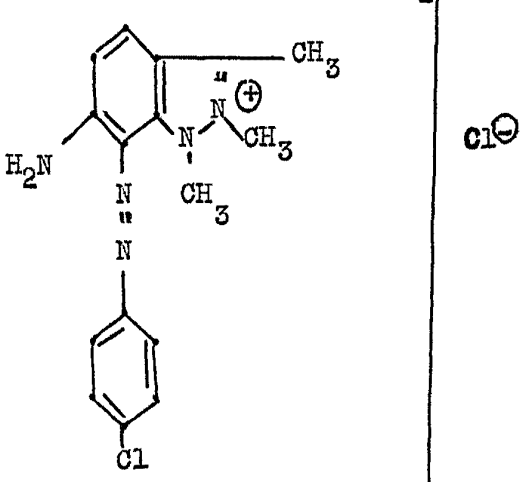
320542



Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
30	<p><chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=[N+]([O-])c2ccc(cc2)N(C)C</chem></p>	ZnCl ₃ [⊖] verde
31	<p><chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=[N-]([O-])c2ccc(cc2)N(C)C</chem></p>	ZnCl ₃ [⊖] azul
32	<p><chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=[N+]([O-])c2ccc(cc2)N(C)C</chem></p>	ZnCl ₃ [⊖] azul

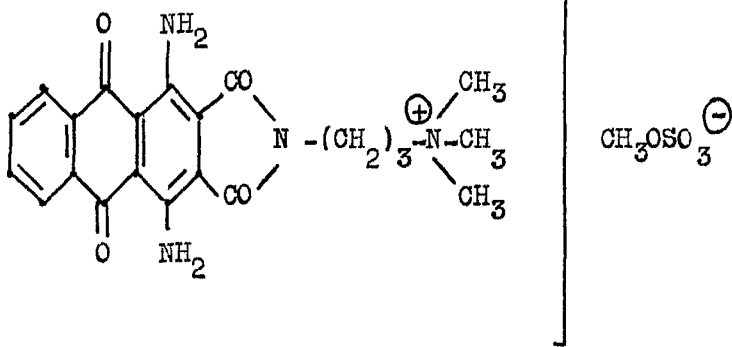
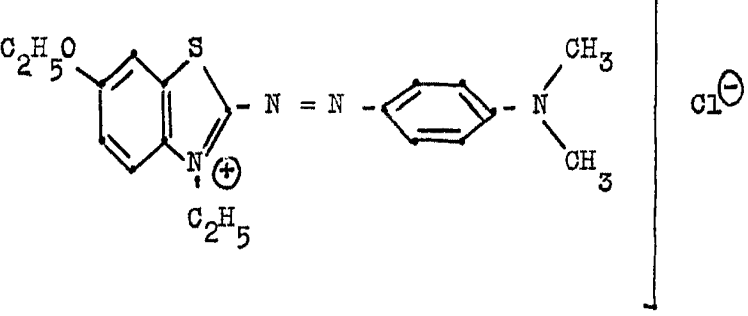
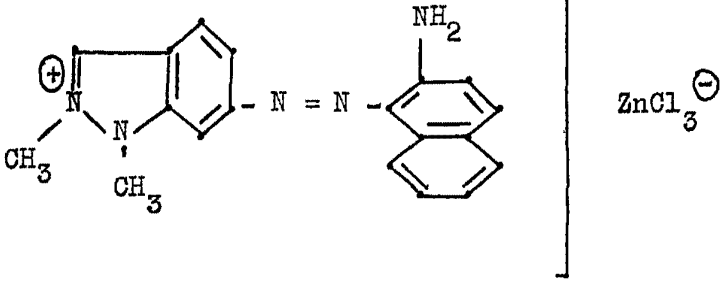


320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
33	 <p><chem>CN1C=CN=C1S=N=Nc2c[nH]c3ccccc23.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Zn+2]</chem></p>	rojo
34	 <p><chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N(C)=[N+]C(C)C.[Cl-]</chem></p>	anaranjado
35	 <p><chem>CN(C)=[N+]C(C)c1cc(N)c(N=Nc2ccc(Cl)cc2)cc1.[Cl-]</chem></p>	"



320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
36		azul
37		azul
38		escarlata



320542

Nº	Colorante	Tono de color sobre fibras de poliacrilonitrilo
39	<p><chem>CC1=CN(C(=O)N)S1=N=Nc2ccc(cc2)N(C)C</chem></p>	$ZnCl_3^-$ azul
40	<p><chem>CC1=CN(C)S1=C(C)C(=O)OCc2ccc(cc2)N(C)CO</chem></p>	Cl^- violeta
41	<p><chem>CC1=CC(=O)C(=O)C2=CC(=C(C=C2)NC)S1CCN(C)C</chem></p>	Cl^- azul



N O T A

320542

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 15964/64 del 19 de Diciembre de 1964.

5. 1. Procedimiento para teñir material fibroso de acrilonitrilo, polímero y copolímero, caracterizado porque el material se impregna con una solución acuosa, ácida, de colorantes básicos, eventualmente espesada, que contiene porcentajes del 1 al 10% de la preparación de radicales de hidrocarburos alifáticos tensioactivos, desde hidrófilos hasta acuososolubles, de éteres poliglicólicos de compuestos hidroxílicos, carboxílicos, amínicos o amídicos o mezclas de ellos, que presentan en total, por lo menos, 8 átomos de carbono y, por lo menos, 4 grupos etéricos y ajustada a un valor de pH de 4,5, a lo sumo, por medio de un ácido carboxílico orgánico, fuerte, soluble en agua y que puede contener otras substancias auxiliares, especialmente alcanolamidas y ésteres alcanolaminoalquílicos de ácidos grasos con 8 a 14 átomos de carbono, a temperaturas inferiores a las de subida de los colorantes y el género tratado se somete a la acción del calor húmedo, siguiendo los procedimientos usuales.
- 10.
- 15.
- 20.
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como éteres poliglicólicos tensioactivos, desde hidrófilos hasta acuosolubles, se emplean éteres poli-

320542



glicólicos, que presentan un nitrógeno básico, de diaminas y poliaminas alifáticas de alto grado de alcoholación o de acilación.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean como ésteres poliglicólicos tensioactivos, desde hidrófilos hasta acuosolubles, los éteres poliglicólicos de N-monoalquil- o N-monoalquenil-mono- o bien di- o bien tri- o bien tetra-alquilenos inferior-di- o bien tri- e bien tetra-pentamina con 16 átomos de carbono, por lo menos, en el radical alquílico o alquenílico y, por lo menos, con 15 y, ventajosamente, más de 25 hasta unos 100 radicales de óxido de etileno, de los que pueden separarse los C-metilados y/o C-fenilsustituídos.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como ésteres poliglicólicos tensioactivos desde hidrófilos hasta acuosolubles, se emplea un producto de adición de 15 a 20 moles de óxido de etileno a una N-monoalquil-dietilen-triamina, cuyo radical alquílico tiene, por lo menos, 16 átomos de carbono, de los que pueden ser separados los C-metilados y/o C-fenilsustituídos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos desde hidrófilos hasta acuosolubles, se emplean éteres poliglicólicos de alcanoles, alquenoles y alquilfenoles que contienen radicales de hidrocarburos hidrófobos, poseyendo en total, un mínimo de 8 átomos de carbono y un mínimo de 5 radicales oxietilénicos.

320542



6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea como ácido orgánico, ácido acético, ácido fórmico o ácido tartárico.

5. 7. Procedimiento para teñir material fibroso de acrilonitrilo, polímero y copolímero.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 9 Diciembre 1965

D. a. **JAIME ISERN**
P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA