

331765



PATENTE DE INVENCION

=====  
Le A 9681-Sp  
=====

## Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES DE  
POLIACRILONITRILO".

. = . = . = . = . = . = .

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

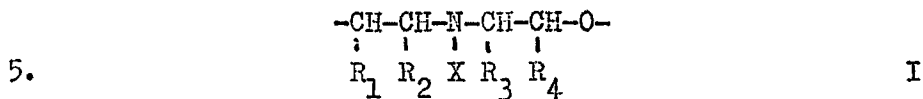
. = . = . = . = . = . = .

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el teñido de materiales de polia-  
crílonitrilo con colorantes catiónicos en presencia  
de compuestos de amonio cuaternario; el procedimien-  
to se caracteriza porque como compuestos de amonio

52

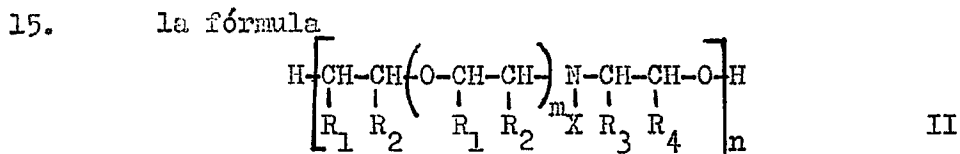


cuaternario se emplean los productos de cuaternización de aquellos compuestos que contienen por lo menos dos veces la agrupación.

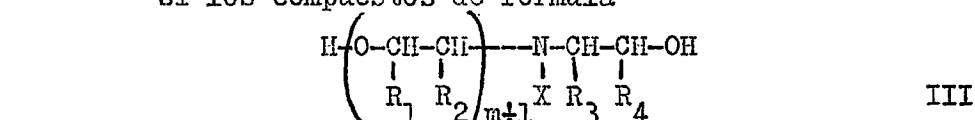


5. en la cual X significa un resto de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un resto de cicloalquilo, el resto de bencilo o un resto de arilo, mientras  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , independientes entre sí, significan hidrógeno,
10. un resto de alquilo con 1-4 átomos de carbono o el resto de fenilo.

Como compuestos que contienen por lo menos dos veces la agrupación I, entran por ejemplo en consideración los poliéteres poliamínicos que corresponden a la fórmula



15. en la cual X así como  $R_1$  hasta  $R_4$  tiene el significado arriba indicado, mientras m representa el número 0 ó 1 y n el número de 2 hasta 50 y que se obtienen si los compuestos de fórmula

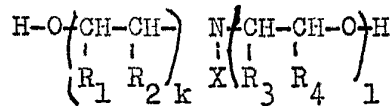


20. en la cual X, así como  $R_1$  hasta  $R_4$  tienen los significados arriba indicados, se calientan en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico o ácidos fosfóricos a 150 - 250°, convenientemente en un disolvente, tal como decalina o diisopropilbenceno. Compuestos de fórmula III son por ejemplo:
- 25.
- 30.



- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-butilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-isobutilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-dodecilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-estearilamina
- 5. N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-ciclohexilamina,
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-anilina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-3-metil-anilina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-4-dodecil-anilina,
- N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-4-cloroanilina
- 10. N,N-di- $\beta$ -hidroxietyl-bencilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-butilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-isobutilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-ciclohexilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-dodecilamina
- 15. N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil estearilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-anilina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxipropil-bencilamina
- N,N-di- $\beta$ -hidroxibutil-ciclohexilamina
- N- $\beta$ -hidroxietyl-N- $\beta$ -hidroxipropil-ciclohexilamina
- 20. N- $\beta$ -hidroxietyl-N- $\beta$ -hidroxibutil-ciclohexilamina
- 2'(N- $\beta$ -hidroxietyl-butilamin)-2-hidroxi-dietiléter
- 2'(N- $\beta$ -hidroxietyl-ciclohexilamin)-2-hidroxi-dietiléter y
- 2'(N- $\beta$ -hidroxietyl-anilin)-2-hidroxi-dietiléter.

25. Además sean mencionados como compuestos que contienen por lo menos dos veces la agrupación I, los poliésteres y los poliuretanos que se obtienen si los ácidos dicarboxílicos o los diisocianatos se hacen reaccionar sobre los compuestos de fórmula III, sobre el poliéter poliamínico de fórmula II o sobre los compuestos que corresponden a la fórmula



IV

5. en la cual X así como R<sub>1</sub> hasta R<sub>3</sub> tienen el significado arriba indicado, mientras k y l, independientes entre sí, significan un número de 2 hasta 10, y que se obtienen por reacción de los compuestos de fórmula III con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico o óxido estirólico.

10. De los compuestos que contienen por lo menos dos veces la agrupación I se pueden obtener entonces los productos de cuaternización a emplear mediante reacción con los agentes de cuaternización usuales, tales como sulfato dimetílico, sulfato dietílico, yoduro metílico, yoduro etílico, bromuro dodecílico, bromuro estearílico, cloruro bencílico y bencenosulfonato de bencilo. La cantidad del agente de cuaternización puede variar entre amplios márgenes. No es necesario cuaternizar todos los átomos de nitrógeno; es suficiente efectuar la cuaternización de manera que el producto

15. de cuaternización sea soluble en el baño de teñido.

20.

Las cantidades convenientes en productos de cuaternización a emplear según la presente invención se pueden determinar fácilmente mediante ensayos previos; por lo general han demostrado ser suficientes

25. cantidades de 0,1 hasta 1% referido al peso del material a teñir.

Los colorantes catiónicos que se emplean en el procedimiento según la presente invención puede pertenecer a los grupos más distintos. Colorantes adecuados son por ejemplo los colorantes difenilmetánicos,

30.



los colorantes triifenilmetánicos, los colorantes rodamínicos y los colorantes azoicos o antraquinónicos que contienen radicales onio, además los colorantes tiacínicos, oxacínicos, metínicos y azometínicos (Véase sobre este particular por ejemplo. American Dyestuff Reporter, 1954, página 432 y 433).

El teñido de los materiales de poliacrílonitrilo se puede realizar en la forma usual introduciendo el material a teñir en una flota acuosa calentada a 50-60°C que contiene el colorante catiónico, el producto de cuaternización a emplear según la presente invención, los aditivos en sales, tales como sulfato y acetato sódicos, así como ácidos, tales como el ácido acético o fórmico, aumentando a continuación la temperatura del baño de teñido en el transcurso de unos 30 minutos a aproximado 100°C y manteniendo a continuación el baño de teñido a esta temperatura hasta que esté agotado. Pero también se puede agregar ulteriormente el colorante básicoco a la flota de teñido, por ejemplo cuando la temperatura del baño ya haya subido a unos 60°C. Además se puede tratar previamente el material a teñir también a una temperatura de 40-100°C con una flota que contenga las sales y los ácidos usuales así como un producto de cuaternización, según la presente invención, pero aún ningún colorante, agregar entonces el colorante y efectuar el teñido a 100°C. Finalmente también es posible introducir el material a teñir directamente en el baño de teñido calentado a aproximadamente 100°C que contiene un producto de cuaternización según la presente invención. Con ayuda del



procedimiento según la presente invención se logran teñir los materiales compuestos de poliacrílonitrilo de las más distintas clases, por ejemplos cables, de hilado, hilos, copos, lana peinada, hilados, tejidos o tricotados en una tonalidades oscuras excelentemente igualadas.

5. Bajo materiales de poliacrílonitrilo se han de entender en el presente caso también aquellos materiales para cuya obtención además del nitrilo se han empleado también otros compuestos vinílicos, tales como cloruro vinílico, acetato vinílico, cloruro vinilidénico, cianuro vinilidénico y acrilato de alquilo, siempre que la proporción de estos otros compuestos no sea superior al 20% referido al peso de los materiales.

10. En comparación con los agentes auxiliares de la tintorería del tipo de los compuestos de amónico cuaternario, que contienen un mayor esto de alquilo así como el resto bencílico, se destacan los productos de cuaternización a emplear según la presente invención por su sorprendente eficacia más fuerte. Es digno de observar además que no disminuyen la capacidad de aceptación del material a teñir para los colorantes catiónicos.

15. EJEMPLO 1

20. Fibras de poliacrílonitrilo se introducen, en una proporción de flota 1:25, en un baño acuoso que por litro contiene 0,4 g del colorante Colour Index, 2ª ed. Nº 51 005, 0,4 g de acetato sódico, 1 g de ácido acético al 60% así como 0,2 g de la solución acuosa descrita a continuación de uno de los productos de cuaternización a emplear según la presente invención. El baño se calienta bajo agitación del material a teñir en el plazo de 45

30.



minutos de 20°C a 100°C y después se mantiene durante unos 90 minutos a esta temperatura hasta agotarse el baño. Se obtiene un teñido azul claro de excelente igualdad.

5. La solución acuosa del producto de cuaternización empleado se había preparado de la manera siguiente: 1 kg de N,N-di-β-hidroxi-etil-ciclohexilamina, 10 g de ácido polifosfórico y 350 ml de decalina se calentaron durante 25 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, separándose el agua formada mediante restilación azeotrópica. A continuación se separó por destilación la decalina a 12 Torr y el residuo se calentó, para retirar totalmente las partes volátiles, aún bajo una presión de 0,7 Torr a 270°C. De los 790 g así obtenidos de un poliéter poliamínico viscoso, del peso molecular 5000 se mezclaron entonces 100 g para su cuaternización en 100 ml de agua a 60-65°C en el transcurso de 20 minutos con 38 g de sulfato dimetílico. Se formó una solución clara y viscosa.

20. EJEMPLO 2

- Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que el baño de teñido en el cual se introducen las fibras, ya desde un principio muestra una temperatura de 100°C; la duración del teñido es igualmente de unos 90 minutos. El teñido así obtenido se destaca por una igualdad excelente.

EJEMPLO 3

- Se procede como se ha descrito en el ejemplo 2, pero con la diferencia que el colorante en el baño, en el cual se introduce el material a teñir, no está pre-



- sente desde un principio sino que se agrega en forma de una solución acuosa 10 minutos después de haberse introducido el material a teñir en el baño. En lugar del colorante empleado en el ejemplo 1 se puede utilizar también los colorantes siguientes:
5. Colorante según Colour Index, 2ª ed. Nº 42 000, El colorante del ejemplo 48 de la patente alemana 1 011 396.
- El colorante del 1º apartado del ejemplo 4 de la patente alemana 1 044 310 y
10. El colorante del 2º apartado del ejemplo 1 de la patente alemana 1 150 652.
- En lugar de la solución acuosa empleada en el ejemplo 1 de un producto de cuaternización a emplear según la presente invención se puede utilizar con igual éxito también una de las soluciones a) hasta g) descritas a continuación:
15. Solución a) 1 kg de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-butilamina, 5 g de ácido polifosfórico y 500 ml de diisopropílbenceno se calientan durante 40 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, separándose el agua que se forma mediante destilación azeotrópica. A continuación se separan por destilación las partes volátiles y finalmente a una presión de 0,4 Torr y una
20. temperatura de 275°C. De los 720 g así obtenidos de un poliéter poliamínico de peso molecular 3000 se mezcla entonces 72 g para su cuaternización en 72 ml de agua, en el
25. plazo de una hora a 50-55°C, con 64 g de sulfato dimetílico. Se formó una solución visco-
- 30.

30 SEP



sa clara.

5. Solución b) 160 g del poliéter poliamínico que se había obtenido según las instrucciones del último párrafo del ejemplo 1 se disolvieron en 500 ml de dimetilformamida y para su cuaternización se mezclaron a 80°C con 250 g de benceno sulfonato de bencilo. A continuación se calentó la solución durante 10 minutos a 105°C, después se mantuvo aún durante 30 minutos a 80° y seguidamente se enfrió a temperatura ambiente.
- 10.
15. Solución c) 950 g de N,N-di-β-hidroxi-etil-ciclohexilamina, 5 g de ácido polifosfórico y 1000 ml de diisopropilbenceno se calentaron bajo refrigeración al reflujo hasta hervir hasta que por destilación azeotrópica se habían separado 45 ml de agua. La mezcla de reacción se mezcló entonces con 370 g de ácido adípico y 500 ml de xileno y bajo refrigeración al reflujo se calentó hasta hervir hasta que no se separó mas agua. A continuación se separaron las partes volátiles por destilación, finalmente a una presión de 0,25 Torr y una temperatura de 280°C. De los 1 040 g del poliéster así obtenido del peso molecular 4 100 se mezclaron entonces 460 g para su cuaternización en 1000 ml de agua en el transcurso de 30 minutos a 50°C con 240 g de sulfato dimetílico y a continuación se agitó aún durante 1 hora a 50°C. Se formó una solución viscosa clara.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Solución d) 50 g de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-anilina, 100 g de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-ciclohexilamina, 2 g de ácido polifosfórico y 100 ml de decalina se calentaron durante 20 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, separándose el agua que se forma mediante destilación azeotrópica. A continuación se separaron las partes volátiles mediante destilación, finalmente a una presión de 0,2 Torr y a una temperatura del baño de 280°C. De los 110 g del poliéter poliamínico viscoso obtenido, del peso molecular 3600, se mezclaron 26 g para su cuaternización en 40 ml de agua en el transcurso de 10 minutos a 50°C con 11,4 g de sulfato dimetílico y después se agitó aún durante una hora a 50°. Se formó una solución clara.

20. Solución e) 30 g de un poliéster preparado de 6 partes en peso de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-ciclohexilamina y 5 partes en peso de ácido adípico, de peso molecular 2 800 se mezclaron para su cuaternización en 50 ml de agua a 50°C en el transcurso de 10 minutos con 12 g de sulfato dimetílico. A continuación se agregaron aún 5 ml de ácido acético glacial. Se formó una solución clara marrón claro.

30. Solución f) 36 g de un poliuretano preparado de 100 partes en peso de N,N- $\beta$ -hidroxietil-ciclohexilamina y 86 partes de diisocianato hexametilénico, de peso molecular 2900 se mezclaron para su cuaternización en 50 g de dimetilformamida a 60°C en



el transcurso de 10 minutos con 13 g de sulfato dimetílico, y después se enfrió. Se formó una solución clara.

- Solución g)
5. 190 g de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-ciclohexilamina, 90 g de N,N-di- $\beta$ -hidroxietil-anilina, 3 g de ácido fosfórico concentrado y 200 ml de diisopropilbenceno se calentaron durante 4 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, separándose 18 ml de agua por destilación azeotrópica. Después se mezcló la
10. mezcla de reacción con 65 g de ácido adípico y 100 ml de xileno y se calentó durante 15 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, separándose 36 ml de agua mediante
15. destilación azeotrópica. A continuación se retiró el diisopropilbenceno mediante destilación y el residuo se calentó a 12 Torr durante 30 minutos a 200°C. De los 235 g del poliéster viscoso así obtenido de peso molecular 2700 se mezclaron 200 g en 435 ml de
20. agua en el transcurso de 20 minutos a 50°C con 80 g de sulfato dimetílico. Se formó una solución clara.

- N O T A -

25. 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. También se
30. hace constar que el invento corresponde a una solicitud

30 SEP



de patente presentada en Alemania con el número F 47.319 IVc/8m de 30 de septiembre de 1965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

5. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR MATERIALES DE POLIACRILONITRILLO", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- "Procedimiento para teñir materiales de poliacrilonitrilo", en el cual los materiales a teñir se introducen en una flota acuosa calentada a unos 50-60°C, que contiene un colorante catiónico y un compuesto de amonio cuaternario, después de lo cual el baño de teñido se calienta lentamente a unos 100°C y después se mantiene a esta temperatura hasta estar agotado, caracterizado porque  
15. como compuestos de amonio cuaternario se emplean los productos de cuaternización de aquellos productos que contienen por lo menos dos veces la agrupación.



25. en la cual X significa un radical alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un resto de cicloalquilo, el resto de bencilo o un resto de arilo, mientras R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> independientes entre sí, significan hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono ó el resto de fenilo.

2.- "Procedimiento para teñir materiales de poliacrilonitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

30. Esta memoria consta de trece hojas, escritas a

30



·máquina por una sola cara.

Madrid,

30 SEP 1900

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmador F. Hernández Ruiz