

344775



PATENTE DE INVENCION

SC. 3060.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ARTICULOS DE
POLIMEROS A BASE DE ACRILONITRILO".

Solicitante: SOCIETE CRYLOR, entidad francesa,
residente en rue Jean-Goujon,
Paris VIIIe, Francia.

La presente invención se relaciona
con un procedimiento que permite tratar artículos
textiles de polímeros a base de acrilonitrilo, en
baños acuosos a alta temperatura. La invención se
5. relaciona igualmente con las composiciones utiliza

344775



bles para este tratamiento.

5. A continuación, se entenderá por "polímeros a base de acrilonitrilo", los homopolímeros de acrilonitrilo y los copolímeros, polímeros injertados o mezclas de polímeros, que contienen al menos un 80% en peso de grupos de acrilonitrilo y hasta un 20% en peso de uno o varios grupos etilénicos polimerizables.

10. Después de varios años, se acude, en la industria textil, al desarrollo de los procedimientos de teñido, en hilo o en pieza particularmente, en baños acuosos a temperaturas superiores a 100°C. Eso se explica por las numerosas ventajas que este tipo de procedimiento presenta respecto al teñido "al bullón", en particular, para los artículos de fibras sintéticas: disminución de la duración de teñido y del porcentaje de retardador, mejor igualación, posibilidad de obtener tonalidades oscuras en particular sobre fibras acrílicas, estabilización dimensional de las tramas y tejidos de punto al mismo tiempo que su teñido, por último mejora en el desarrugado.

15. Sin embargo, cuando se trata, en baños acuosos a más de 100°C, fibras sintéticas de polímeros a base de acrilonitrilo, se observa un amarilleo de la materia que se intensifica cuando la temperatura aumenta. Si este amarilleo no es muy enojoso para el teñido de estas fibras en tonalidades oscuras, hace prácticamente imposible la obtención de tonalidades al pastel satisfactorias.

20.

25.

30.

344775

6 SEP 1967

5. Para evitar el amarilleo de artículos en poliamidas en los baños acuosos a alta temperatura, se ha propuesto añadir tiourea en estos baños acuosos, pero tal procedimiento es insuficiente para proteger eficazmente las fibras a base de acrilonitrilo y permitir su teñido satisfactorio en tonalidades al pastel.
10. Igualmente es conocido estabilizar las fibras acrílicas contra el amarilleo, tratandolas con una solución acuosa que contenga sales de metales polivalentes y ácido etilendiamina-tetracético. Tal tratamiento atenúa el amarilleo pero sin embargo no permite la realización de tonalidades al pastel aceptables. La solicitante ha comprobado en efecto, que el tratamiento de un artículo textil de fibras acrílicas a 120°C en un baño acuoso constituido de agua permutada, provoca, 15. mismamente en presencia de ácido etilendiamina-tetracético, un amarilleo importante de las fibras. Un teñido ulterior de estas fibras en tonalidades al pastel da tonos privados de efectos naturales y poco vivaces.
20. Esto demuestra perfectamente que la utilización de un agente secuestrante es insuficiente para suprimir el amarilleo, y después para obtener tonalidades al pastel en baños acuosos de teñido a alta temperatura.
25. La presente invención se relaciona con una composición para el tratamiento de artículos textiles de polímeros a base de acrilonitrilo en un baño acuoso, a una temperatura por lo menos igual a 100°C, caracterizada porque dicha composición comprende esencialmente una mezcla de un agente secuestrante y de tiourea 30. o uno de sus derivados N-alcoholes.



344775

5 . La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de tratamiento de artículos de polímeros a base de acrilonitrilo en un baño acuoso a una temperatura por lo menos igual a 100°C, caracterizada porque el tratamiento se efectúa en presencia de una mezcla de un agente secuestrante y de tiourea o uno de sus derivados N-alcoholes.

10. Igualmente es conocido estabilizar polímeros de acrilonitrilo, en solución en un disolvente orgánico de hilado, contra el amarilleo a temperaturas a lo sumo iguales a 100°C por incorporación de una mezcla de ácido etilendiamina tetracético (EDTA) con un gran número de reductores. Sin embargo, cuando se aplica tales mezclas a artículos textiles de polímeros a base de acrilonitrilo, en baños acuosos a temperaturas superiores a 100°C, se comprueba que el debilitamiento del amarilleo es del mismo orden que el obtenido con el ácido EDTA solo. Ahora bien, este efecto es insuficiente para permitir el teñido en tonalidades al pastel, a temperaturas superiores a 15. 100°C, de artículos textiles tales como los descritos anteriormente. No se puede pues pensar en resolver este delicado problema del teñido utilizando un reductor particular, tal como la tiourea, en combinación con un agente secuestrante.

20. La composición y el procedimiento según la invención son particularmente ventajosas cuando se quieren tratar artículos de polímeros a base de acrilonitrilo que contengan grupos aniónicos, fijados en los polímeros por copolimerización o por cualquier 25. 30.

344775



6 SEP 1954

otro medio.

5. Por "agente secuestrante", se entiende un compuesto que da complejos solubles en el agua en presencia de iones metálicos y de agentes de precipitación (de la enciclopedia de tecnología química Kirk-Othmer 1954, Vol 12, p-164). Como agentes secuestrantes utilizables para la realización de la presente invención, se pueden citar compuestos minerales tales como los polifosfatos y polimetafosfatos solubles en
10. agua y, de preferencia, compuestos orgánicos, principalmente todos los compuestos nitrogenados que tengan uno o varios grupos ácidos unidos a un átomo de nitrógeno y que pueden ser substituidos. Tales compuestos son, por ejemplo, el ácido β -hidroxietil etilendiamina-tetracético, el ácido ciclohexilendiamina-tetracético,
15. y de preferencia el ácido nitrilo-triacético, el ácido etilendiamina-tetracético y el ácido dietilentriamina-pentacético así como las sales solubles en agua, en particular las sales de metales alcalinos, de estos
20. ácidos.

El segundo producto de la composición según la invención es la tiourea o uno de sus derivados N-alcoholes, tal como, por ejemplo, la N-monometil-tiourea.

25. La composición comprende de preferencia:
- de 30 a 70% en peso de agente secuestrante
 - de 70 a 30% en peso de tiourea o uno de sus derivados N-alcoholes.
30. Esta composición se añade en el baño acuo-

344775



so antes del tratamiento y en cantidad tal, que el agente secuestrante esté presente en razón de 0,1 a 15%, y la tiourea en razón de 0,2 a 10% en peso respecto a la materia a tratar.

5. El baño de tratamiento puede eventualmente contener además uno o más colorantes que tengan afinidad para con el polímero que constituye el artículo a teñir. Estos colorantes pueden ser básicos o catiónicos, para los polímeros a base de acrilonitrilo
10. que tengan características ácidas, ácidos para las fibras acrílicas modificadas que tengan características básicas, o al menos plastosolubles. El baño de tratamiento puede igualmente contener, a lo sumo adyuvantes según la invención y colorantes, adyuvantes usuales tales como los dispersantes, agentes de igualación
15. con el carácter iónico o no iónico.

20. Cuando todos los ingredientes están presentes en el baño, el tratamiento, y eventualmente el tejido, se efectúan bien a 100°C durante un tiempo que puede durar varias horas, bien a temperaturas que pueden llegar en la práctica hasta los 140°C durante un tiempo mucho más corto, siendo la duración del tratamiento función de varios factores, en particular de la naturaleza de la materia a tratar, y, en el caso
25. del tejido, de la del o de los colorantes utilizados.

- Después del tratamiento según la invención, se puede eventualmente tratar térmicamente los artículos textiles, bien por calor seco, o bien por calor húmedo sin que el tinte, mismamente claro, se altere
30. La materia textil a tratar puede presentar-

344775



se bajo formas variadas, por ejemplo bobinas de hilos, borra, cabo, madejas, artículos tejidos o tricotados.

5. La composición y el procedimiento según la invención permiten tratar entonces los artículos de polímeros a base de acrilonitrilo, en los baños acuosos a temperatura por lo menos igual a 100°C sin provocar el amarilleo de los artículos tratados.

10. La composición y el procedimiento según la invención encuentran una aplicación particularmente ventajosa para el teñido en tonalidades al pastel de artículos textiles de fibras de polímeros a base de acrilonitrilo. En este caso, se obtienen coloraciones claras muy vivaces, que convienen perfectamente para ciertos artículos de géneros de punto.

15. Los ejemplos que siguen se dan a título indicativo pero no limitativo para ilustrar la invención. Salvo indicación contraria, todas las cantidades y proporciones dadas anteriormente son expresadas en peso. Por último C.I significa "Índice de color" segunda edición 1956 (y suplementos) publicado por la "Society of Dyers and Colourists" y la "American Association of Textile Chemists and Colourists".

25. - EJEMPLO 1 -

30. Una muestra de tejido en hileras de fibras, de copolímero de acrilonitrilo (94%) y de metacrilato de metilo (6%) es desensimada durante 20 mn a 60°C en un baño acuoso que contenga 3ml/l de un alcohol graso oxietilado y 0,3 g/l de fosfato

344775



trisódico, después se la trata durante 3 horas, en un baño de agua permutada a 120°C, la proporción baño/materia es de 50/l. Se comprueba un amarilleo importante de la materia.

5. Una muestra análoga a la primera y desensimada de la misma manera, se trata en las mismas condiciones, conteniendo el baño a 120°C además de ella 1,3 g/litro de sal sódica del ácido dietilentriaminapentacético. La muestra es un poco menos amarilla que la muestra precedente. Se obtiene un resultado análogo si, en lugar del ácido dietilentriaminapentacético, se utiliza 1 parte de tiourea.
- 10.

15. Si, por el contrario, se refiere la experiencia con simultaneamente 1,3 partes de ácido dietilentriamina-pentacético y 1 parte de tiourea, se obtiene un tejido tan blanco como después desensimado solo.

- EJEMPLO 2 :

20. Se tiñen, durante 3 horas a 120°C, dos muestras previamente desensimadas de un tejido fabricado del hilo constituido de un polímero que contenga 93% de acrilonitrilo, 6% de metacrilato de metilo y 1% de viniloxibenzosulfonato potásico.

25. La primera muestra se tiñe, con una proporción baño/materia igual a 50/l, en un baño que contenga:

- 1 ml/l de ácido acético
 - 1 ml/l de un agente no iónico producido por la condensación de óxido de etileno sobre un alcohol graso.
- 30.



344775

- 4%, respecto a la materia a teñir, de cloruro de trialconilestearilamónico.

- 0,02%, respecto a la materia a teñir, de Azul Astrazon B (C. I. 42140):

5. Se obtiene una tonalidad gris en lugar del azul claro descado.

La segunda muestra se tñe en las mismas condiciones, conteniendo el baño a lo sumo:

- 1 g/l de tiourea

10. - 1,3 g/l de dietilentriamina-pentacetato sódico.

Se obtiene una tonalidad azul clara muy vivaz.

15. Se obtienen asimismo resultados satisfactorios si se reemplaza el dietilentriamina-pentacetato sódico por las sales correspondientes del ácido etilendiamina-tetracético, del ácido nitrilotriacético o por un polifosfato alcalino.

- N O T A -

20. 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 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 6 de Febrero de 1967, bajo el número PV. 93.865, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-

25.

30.

344775



rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ARTICULOS DE POLIMEROS A BASE DE ACRILONITRILLO", caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para tratar artículos de polímeros a base de acrilonitrilo, en un baño acuoso a una temperatura por lo menos igual a 100°C, caracterizado porque a dicho baño acuoso se añade de un 30 a un 70% en peso de un agente secuestrante, de un 70 a un 30 % en peso, de tiourea o uno de sus derivados N-alcoholes.

10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente secuestrante es el ácido etilendiamina-tetracético o una de sus sales alcalinas.

15.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente secuestrante es el ácido dietilentriamina-pentacético o una de sus sales alcalinas.

20.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente secuestrante es el ácido nitrilotriacético o una de sus sales alcalinas.

25.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente secuestrante es un polifosfato alcalino.

-

30.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño contiene igualmente por lo menos un colorante que presenta afinidad

344775



6 SEP 1967

por el polímero.

7ª.- "Procedimiento para tratar artículos de polímeros a base de acrilonitrilo"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara. 6 SEP 1967

MADRID.
SOCIEDAD CRYLOR.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Fernando E. Fernández Ruiz