

347226

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 361-Sp.

347226

16 NOV. 1907



Memoria Descriptiva

sobre:

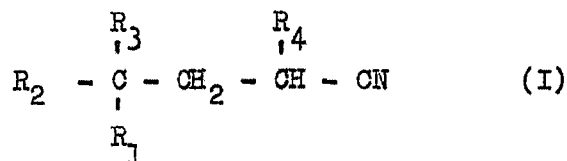
"Procedimiento para teñir y estampar materiales de
poliacrilonitrilo"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Constituye el objeto de la invención un
procedimiento para teñir y estampar materiales de
poliacrilonitrilo y de copolimerizados conteniendo
acrilonitrilo, con colorantes básicos en presencia
5. de compuestos que contienen grupos ciano; el pro-



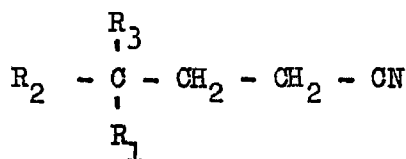
cedimiento está caracterizado porque como compuestos conteniendo grupos ciano, se aplican compuestos de fórmula general



5. en la que R_1 , R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, representan miembros elegidos del grupo consistente en hidrógeno, grupos de negativización, grupos alquilo, cicloalquilo y arilo y el resto $-CH_2-\underset{R_4}{\underset{|}{CH}}-CN$ significando R_4 un miembro del grupo consistente en hidrógeno, un grupo CH_3 y el resto
10. $-CH_2CH_2CN$, pudiendo dos de los restos R_1 , R_2 , R_3 estar unidos en un anillo de cicloalquilo, con la condición de que por lo menos uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 representa un grupo negativizante.

15. Bajo grupos negativizantes se entienden aquí particularmente el grupo formilo y los grupos alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo y nitro.

20. Los compuestos de fórmula (I) pueden ser obtenidos fácilmente. Así, por ejemplo, compuestos de fórmula general,





en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados arriba indicados, pueden ser obtenidos fácilmente, según "Organic Reactions", tomo 5, páginas 98-107, por reacción de compuestos C-H-activos con acrilonitrilo.

5. Como compuestos C-H-activos sean mencionados, a título de ejemplo, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, ciclohexanona, acetilacetona, éster de ácido acetacético, éster malónico, éster cianoacético,
10. dinitrilo malónico, cianuro de bencilo, nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano y 2-nitropropano.

- Los productos de cianoetilación de los compuestos C-H-activos, en el caso dado, pueden hacerse reaccionar ulteriormente; por ejemplo productos que
15. contienen grupos ésteres, pueden ser reesterificados o pueden ser transformados con mono y poliaminas en las correspondientes amidas.

- Por otra parte, es también posible someter una parte de los grupos ciano presentes en la
20. molécula a una reacción ulterior, pudiendo por ejemplo saponificarse los mismos como para formar grupos amido o carboxilo.

- Copolimerizados apropiados conteniendo acrilonitrilo, son por ejemplo tales con cloruro de vinilo,
25. cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, alcohol vinílico, ácidos acrílico y metacrílico, ésteres de ácidos acrílico y metacrílico, cloroacetato de alilo o sus compuestos básicos de vinilo, por ejemplo vinilimidazol,
30. vinilbenzimidazol, vinilpiridina, vinilpi-



5. rimidina o vinilmetilpiridina, siempre que la proporción de estos comonomeros no sea mayor de un 20% en peso. El procedimiento es aplicable también a fibras mixtas o hilados mixtos de poliacrilnitrilo o de copolimerizados conteniendo acrilnitrilo, y a otras fibras, tales como lana o poliamida.

10. Los materiales a teñir pueden estar constituidos por ejemplo por filamentos de extrusión, hilos, copos, peinados, hilados, tejidos, tejidos de punto o cintas.

15. Como colorantes básicos que pueden ser empleados en el procedimiento según la invención, entran en consideración colorantes de las más diversas clases de compuestos, por ejemplo colorantes de difenilmetano, de trifenilmetano y de rodamina, colorantes azóicos y de antraquinona que contienen grupos de onio; además, colorantes de triazina, oxacina, metina y azometina.

20. La relación cuantitativa entre los colorantes básicos y los compuestos de fórmula (I) a aplicar según la invención, puede ser determinada fácilmente mediante ensayos previos. Por lo general, comprobaron ser eficaces las cantidades de aproximadamente un 20% hasta un 200%, calculado sobre el peso de los colorantes básicos aplicados en cada caso.

30. Los compuestos de fórmula (I), antes de su aplicación, pueden ser disueltos o, en el caso dado, dispersados por adición de compuestos superficialmente activos, preferiblemente no ionógenos. Como agentes dispersantes no ionógenos entran en considera-



6 NOV. 1961

-5-

- ción principalmente poliglicoléteres, por ejemplo los productos de reacción de 6 a 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de un alcohol graso, de una amina grasa, de un ácido graso, de una amida de ácido graso o de un alquilfenol que posee un resto hidrocarburo alifático con 8 a 18 átomos de carbono. La relación en peso entre los poliglicoléteres superficialmente activos, por una parte, y los compuestos conteniendo grupos ciano de aplicación según el invento, por otra parte, es preferiblemente de 0,5:1 hasta de 1,5:1.
- 5.
- 10.

El citado compuesto (I), en éste, puede ser aplicado solo o en combinación con sustancias auxiliares usuales, tales como amidas de ácidos carboxílicos y/o compuestos superficialmente activos.

15.

El valor pH del baño convenientemente está entre 2,5 y 6,5. Además, es recomendable agregar al baño de impregnación un agente espesativo, por ejemplo harina eterificada de semillas de algarroba o goma británica.

20.

La impregnación de los materiales de poli-acrilnitrilo puede ser efectuada en el Foulard, por pulverización, por revestimiento o por estampación, y el tratamiento térmico posterior puede ser realizado mediante un tratamiento con vapor durante 10 a 30 minutos a 100°C o con vapor saturado neutro a 125-130°C durante 2 a 3 minutos o por calentamiento a temperaturas de 180-200°C durante 20 a 90 segundos.

25.

30.

En la aplicación de los citados compuestos



- conteniendo grupos ciano en baños de teñir, soluciones de impregnación o pastas para estampados, los colorantes básicos muestran una capacidad de revestimiento considerablemente mejorada. Además,
5. con la aplicación concomitante de los compuestos de fórmula (I) arriba mencionados, los colorantes básicos dan matices más lucientes, así como intensidades de color sustancialmente aumentadas de los teñidos y de los estampados obtenidos sobre materiales
10. de poliacrilonitrilo, respectivamente copolimerizados de acrilonitrilo, con el resultado de que puede renunciarse a la teñidura bajo presión aumentada generalmente necesaria para lograr suficientes intensidades de color, respectivamente al posterior tratamiento con vapor de los tejidos estampados bajo presión aumentada o que estas operaciones pueden abreviarse considerablemente. Estas mejoras adquieren importancia particularmente en el caso de hilos largos de los citados materiales que, en comparación con
15. las correspondientes fibras cortas, pueden ser teñidos con mucha mayor dificultad. Los teñidos y los estampados así producidos, en combinación con una producción sustancialmente más sencilla y más cuidadosa para los materiales tratados, tienen iguales propiedades de resistencia que los teñidos y los estampados obtenidos en la forma usual sin la aplicación concomitante de los compuestos conteniendo grupos ciano de fórmula (I).
- 20.
- 25.
- 30.

Los compuestos de fórmula (I) conducen a rendimientos superiores de los colorantes que los



compuestos que ya fueron aplicados para el mismo fin y que contienen los grupos ciano ligados al nitrógeno por intermedio de grupos de alquileo, por ejemplo la N,N-bis-(β -cianoetil)-formamida. Además, los compuestos que se derivan del ácido acetoacético, se distinguen por una capacidad igualadora.

5.

Una forma de ejecución del procedimiento según la invención consiste en que en los procesos de teñir y de estampar, además de los compuestos conteniendo grupos ciano de fórmula (I), se aplican todavía compuestos de fósforo de fórmula

10.



en la que X, Y y Z independientemente uno de otro representan miembros del grupo consistente en radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, aroxi, aralcoxi, y en estos radicales sustituidos eventualmente por un miembro del grupo consistente en halógeno y los grupos ciano y amino, pudiendo dos de los sustituyentes X, Y y Z con el átomo de fósforo un anillo de 5 hasta 6 miembros.

15.

20.

Como compuestos de la precitada fórmula sean mencionados, a título de ejemplo: óxidos de fosfinas, tales como óxido de tributilfosfina y óxido de dietilfenilo; además, fosfolinas, tales como 1-oxo-1-etil-3-metil-fosfolina-3, 1-oxo-1-metoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-etoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-estearoxi-

25.



- fosfolina-3, 1-oxo-1-(β -cloropropoxi)-fosfolina-3 y 1-oxo-1-metoxi-3-cloro-fosfolina-3; además, ésteres de ácido fosfónico, tales como éster dimetílico de ácido metanofosfónico, éster dimetílico de ácido benzofosfónico, éster dimetílico o dibutílico de ácido β -cianocetanofosfónico; finalmente, ésteres de ácido fosfórico, tales como fosfato de trietililo, fosfato de tributilo y fosfato de difeniloctilo.
- 5.
10. Las relaciones cuantitativas óptimas entre los colorantes básicos, por una parte, y los citados compuestos (I) y (II), por otra parte, pueden ser determinadas fácilmente por ensayos previos; por lo general, se aplican los compuestos (I) y (II) en una cantidad total de un 20% hasta de un 200%, calculado sobre el peso de los colorantes básicos.
- 15.
- Las relaciones cuantitativas óptimas entre los compuestos (I) y (II) pueden variar dentro de límites amplios y pueden ser determinadas fácilmente mediante ensayos previos; por lo general, se ha comprobado ser eficaz una relación cuantitativa de 0,2-1,5:1.
- 20.4
- La aplicación adicional de los compuestos de fósforo de fórmula (II) tiene por efecto aquél de que los compuestos conteniendo grupos ciano de fórmula (I) se distribuyen, respectivamente se disuelven más rápida y uniformemente en el baño de teñir. Además, llegan a ser aumentados todavía los rendimientos de los colorantes.
- 25.
30. Las partes indicadas en los siguientes ejem-



plos son partes por peso. Los números de los colorantes se refieren a las indicaciones en "Colour Index", Tomo 3, 2ª edición.

Ejemplo 1 -

5. Un peinado largo de poliacrilnitrilo es impregnado con un baño acuoso de 50 partes del colorante N° 51005, 25 partes del producto de reacción del éster etílico del ácido α, α -dicianoetil-acetoacético con etanolamina y 120 partes de un agente espesativo comercial hecho en base a harina de semillas de algarroba con un contenido de sólidos de un 5%, y con 805 partes de agua. Subsiguientemente, el peinado es exprimido hasta un aumento de peso de un 90% y durante 20 minutos es tratado con vapor saturado a una temperatura de 102°C. En-
10. tonces se enjuaga con agua y se seca. El peinado queda teñido de color azul intenso.

15. El producto de reacción de etanolamina arriba mencionado fué obtenido por calentamiento durante 3 horas de 500 partes de éster etílico de
20. ácido α, α -dicianoetil-acetoacético y de 200 partes de etanolamina a 120°C y por subsiguientemente eliminación de los componentes volátiles a 130°C/0,5 Torr.

25. Ejemplo 2 -

- Se trabaja según las indicaciones del Ejemplo 1, pero se emplea un baño que, en lugar del colorante ahí mencionado, contiene 30 partes del colorante N° 48 013 y, en lugar del producto de reacción ahí indicado, contiene 15 partes del
30.



5. producto de reacción de 1 mol de nitroetano con 2 moles de acrilonitrilo, dispersado con 5 partes del producto de la acción de 20 moles de óxido de etileno sobre 1 parte de alcohol oleílico. Se obtiene una teñidura de color violeta intenso.

Ejemplo 3 -

10. Un tejido de poliacrilonitrilo es impregnado sobre el Foulard con un baño acuoso que se preparó de 30 partes del colorante N° 48020, 15 partes del producto de reacción del éster etílico de ácido acetoacético y de acrilonitrilo en la relación molar de 1:2, 120 partes del agente espesativo aplicado en el Ejemplo 1, así como de 835 partes de agua.
15. Después de exprimirse el tejido hasta un aumento de peso en húmedo a un 100%, se lo trata durante 20 minutos con vapor saturado neutro a 103°C; entonces se enjuaga con agua y se seca.

Ejemplo 4 -

20. Se prepara un baño que contiene 50 partes del colorante N° 48040, 25 partes de un producto de condensación de éster etílico de ácido α, α -dicianoetil-acetoacético y de etilendiamina, 120 partes del agente espesativo aplicado en el Ejemplo 1, 10 partes del producto de la acción de 10 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de nonilfenol, y 795 partes de agua. Este baño sirve para la impregnación de una cinta E de poliacrilonitrilo (etapa acrílica).
25. El aumento del peso en húmedo asciende a un 90%. La cinta se hace pasar por un aparato de tratamiento con vapor de operación continuada, regulándose
- 30.



la velocidad en forma tal que se somete el material durante 15 minutos a una atmósfera de vapor saturado a una temperatura de 103°C. Subsiguiente se lava y se seca. Así, la cinta queda teñida de color anaranjado luciente.

5.

El citado producto de condensación se preparó de la siguiente manera: 500 partes del éster etílico del ácido α, α -dicianoetil-acetoacético y 70 partes de etilendiamina fueron calentadas durante 3 horas a 120-150°C. Subsiguientemente fueron eliminados los componentes volátiles por destilación al vacío a 130°C/0,5 Torr.

10.

Ejemplo 5 -

Un peinado largo de poliacrilnitrilo es impregnado con un baño acuoso de 50 partes del colorante N° 51005, 10 partes del producto de reacción del éster etílico del ácido α, α -dicianoetil-acetoacético con etanolamino, descrito en el Ejemplo 1, 10 partes de éster dimetílico de ácido β -cianoetanofosfónico, 10 partes del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, 120 partes del agente espesativo aplicado en el Ejemplo 1 y 200 partes de agua. Subsiguientemente se exprime el peinado hasta un aumento de peso de un 90% y se lo trata durante 10 minutos con vapor saturado a una temperatura de 102°C. A continuación, se enjuaga con agua y se seca. Se obtiene una teñidura de color azul intenso uniforme.

15.

20.

25.

30.

El éster dimetílico del ácido β -cianoetanofosfónico fué preparado de la siguiente manera:



1967

-12-

- Una mezcla de 1245 partes de fosfito de dimetilo y 600 partes de acrilonitrilo recientemente destilado fué mezclada paulatinamente bajo agitación con una solución de metilato de sodio en metanol que se preparó de 8,6 partes de sodio y de 100 partes de metanol. Subsiguientemente se calentó la mezcla de reacción durante unos 30 minutos a 60-70°C. Entonces se purificó el éster dimetílico de ácido β -cianoetanofosfónico por destilación fraccionada. (P.e.₁₀ : 160°C).

10. Ejemplo 6 -

- Un tejido de poliacrilonitrilo es impregnado en el Foulard con un baño que se preparó de 30 partes del colorante N^o 48020, 10 partes de 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3, 10 partes del producto de reacción de 1 mol de 2-nitropropano con 1 mol acrilonitrilo, 10 partes del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, 120 partes del agente espesativo aplicado en el Ejemplo 1 y 820 partes de agua.

20. Después de la impregnación se exprime el tejido hasta un aumento de peso en húmedo de un 100% y se trata el mismo durante 10 minutos con vapor saturado neutro de 103°C; subsiguientemente se enjuaga con agua y seca. Se obtiene una teñidura de color intenso rojo tirante al azul.

25. El compuesto de fósforo aplicado, a saber la 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3 se preparó de la siguiente manera:

30. 117,7 partes de 1-oxo-1-cloro-fosfolina-3,



- obtenida por la acción de pentacloruro de fósforo sobre 1-oxo-1-(α -metil- β -cloroetoxi)-fosfolina-3 según las indicaciones en Journal of the General Chemistry de la USSR en traducción al inglés. Tomo 33, página 775 (1963), fueron agregadas paulatinamente a 400 partes de n-butanol, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción por enfriamiento a 0° hasta -5°C. Una vez terminada la reacción, se mezcló la mezcla de reacción a 0°C con una suspensión de 76 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua y subsiguientemente se la extrajo con cloruro de metileno. Entonces se eliminó por evaporación el cloruro de metileno conjuntamente con el butanol en exceso y se purificó la 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3 por destilación fraccionada (P.e.₁ : 84°C).
- 5.
- 10.
- 15.

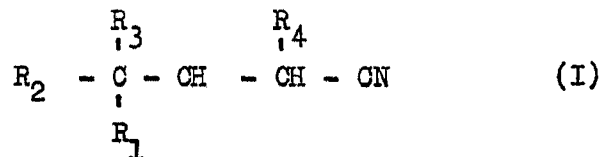
N O T A

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Alemania números F 50 691 IVc/8m de 16 de noviembre de 1966, F 51 694 IVc/8m de 2 de marzo de 1967 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- 20.
- 25.
- 30.



"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIALES DE POLIACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para teñir y estampar materiales de poliacrilonitrilo, y de copolimerizados conteniendo acrilonitrilo con colorantes básicos en presencia de compuestos conteniendo grupos ciano, caracterizado porque los citados materiales se someten a la acción de un baño acuoso, débilmente ácido, que contiene un compuesto de fórmula general
- 10.

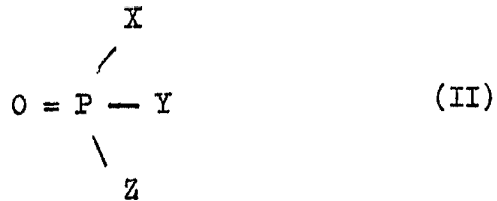


15. en la que R_1 , R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, representan miembros elegidos del grupo consistente en hidrógeno, grupos de negativización, grupos alquilo, cicloalquilo y arilo y el resto $-CH_2-\underset{|}{CH}-CN$, significando R_4 un miembro del grupo
20. $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -CH_2-\underset{|}{CH}-CN \end{array}$ consistente en hidrógeno, un grupo CH_3 y el resto $-CH_2-\underset{|}{CH}-CN$, pudiendo dos de los restos R_1 , R_2 , R_3 estar unidos en un anillo de cicloalquilo, con la condición de que por lo menos uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 representa un grupo negativizante.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, al baño acuoso, débilmente ácido, que contiene el compuesto de fórmula general I, se añaden compuestos de fósforo de

16 NOV 1967

fórmula general,



en la que X, Y y Z independientemente uno de otro representan miembros del grupo consistente en radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, aroxi, aralcoxi, y en estos radicales sustituidos eventualmente por un miembro del grupo consistente en halógeno y los grupos ciano y amino, pudiendo dos de los sustituyentes X, Y y Z formar con el átomo de fósforo un anillo de 5 hasta 6 miembros.

10.

3ª - Procedimiento para teñir y estampar materiales de poliacrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

16 NOV. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
 p. p. Firmado: F. Hernández Rula