

P.- 45.101

Case Nº F-1719 F

380770

SECCION NACIONAL
CLASIFICACION
D06
SUBCLASE P

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 1-25, Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku,
Osaka, Japón

por: "UN METODO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO TEXTIL ACRILICO,
MULTICOLOR" (Clase Internacional D06p)

7.7.70

- 1 -



380770

5 La presente invención se refiere a nuevos productos textiles acrílicos multicolores o de múltiples colores, y más en particular a productos textiles multicolores o de múltiples colores que tienen un nuevo efecto de coloración y un comportamiento estético muy notable, y que se preparan a partir de fibras sintéticas acrílicas (denominadas en lo sucesivo "fibras acrílicas básicas") que contienen grupos básicos, y fibras sintéticas acrílicas (denominadas en lo sucesivo "fibras acrílicas anfóteras") que contienen grupos básicos y grupos ácidos, están de definidas, bajo condiciones específicas que se explicarán más adelante, las cantidades de los grupos básicos -
10 contenidos en las dos clases de fibras antes mencionadas, y los respectivos valores cromáticos de las dos clases de fibras teñidas.
15

Antes de la presente invención se han propuesto diversos métodos para producir productos textiles multicolores. Por ejemplo, se conoce un método en el que dos clases de fibras, previamente teñidas en tonos de color
20 diferentes, son mezcladas e hiladas formando un hilo multicolor, y el hilo así producido es tejido, usado para hacer punto, u organizado de otra forma en producto textil multicolor. Otro método conocido comprende las etapas de mezclar una fibra teñida y una fibra sin teñir, hilar la
25 mezcla resultante formando un hilo, y subsiguientemente teñir la fibra no teñida, antes o después de la transformación (por tejido, punto, etc), con un tinte de color diferente que el empleado en relación con la fibra previamente teñida, produciendo así un producto textil multicolor. En aún otro método, se mezclan diferentes fibras -
30

380770



con diferentes propiedades de tinción, la mezcla es hilada formando un hilo, y el hilo, o los artículos manufacturados hechos con él, es teñido subsiguientemente, aprovechando las diferentes propiedades de tinción, para producir un producto textil multicolor.

En general, en la obtención de un producto textil multicolor, se considera que es proceso industrialmente ventajoso evitar lo más posible la repetición de etapas de tinción, que requieren largo tiempo de operación. Por tanto, entre los procedimientos conocidos, es ventajoso emplear el último procedimiento mencionado para producir productos textiles multicolores, es decir, un procedimiento de tinción multicolor con un baño y en un ciclo, en el que un conjunto de fibras o un artículo, consistentes en fibras diferentes en cuanto a aptitud para tinción, es teñido en diferentes colores en un baño único. Sin embargo, se ha considerado difícil aplicar tal procedimiento de tinción multicolor con un baño y un ciclo a fibras sintéticas acrílicas en las que se introducen grupos básicos y grupos ácidos. Es decir, es sabido que las fibras sintéticas acrílicas que contienen grupos básicos y grupos ácidos tienen buena actividad de tinción, con tintes ácidos o tintes básicos, y por tanto se ha considerado difícil teñir en diferentes colores, por un procedimiento con un baño y un ciclo, un conjunto de fibras hecho de tales fibras acrílicas anfóteras y fibras sintéticas acrílicas que contienen grupos básicos o grupos ácidos. Es decir, hasta ahora se ha considerado que, en el caso de que un conjunto de fibras hecho de fibras acrílicas anfóteras y fibras sintéticas acrílicas, que contiene grupos básicos, sea teñido con

380770



un tinte ácido en un baño y un ciclo, las fibras acrílicas anfóteras son teñidas bien con el tinte ácido, y las fibras acrílicas básicas también son teñidas bien con el tinte ácido, y no se desarrolla entre las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras teñidas ni efecto multicolor ni efecto de tono sobre tono.

Como resultado de investigaciones sobre la aplicación de fibras acrílicas anfóteras a un producto textil multicolor, que ha sido negado enteramente hasta ahora, según se ha descrito antes, se ha descubierto que se puede obtener un producto textil multicolor completamente nuevo usando fibras acrílicas anfóteras que contienen más grupos básicos de los equivalentes respecto a los grupos ácidos. Así, la presente invención se basa en el hallazgo de que tiñendo (competitivamente) con un tinte aniónico, en único baño, un conjunto de fibras de dos clases de fibras acrílicas, en el que se hace que coexistan fibras acrílicas básicas con anfóteras y se especifican las cantidades del radical básico contenidos en dichas dos clases de fibras, se puede comunicar a dicho conjunto de fibras un efecto de tono sobre tono o un efecto multicolor, y se puede conservar un efecto de coloración nuevo, y se puede obtener un producto textil multicolor que es muy notable en cuanto a comportamiento estético (eficacia estética) y tiene alto valor comercial.

Por tanto, un objeto principal de la presente invención es proporcionar un nuevo producto textil acrílico multicolor que contiene fibras acrílicas anfóteras.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un producto textil multicolor que consiste en un



conjunto de fibras, de fibras acrílicas anfóteras que contienen más del equivalente de grupos básicos a grupos ácidos, y que tiene un efecto de tono sobre tono o efecto multicolor, y es muy notable en cuanto al comportamiento estético, y tiene alto valor comercial.

Otro objeto de la invención es proporcionar un producto textil multicolor que tiene efecto de tono sobre tono o efecto multicolor, conserva un nuevo efecto de coloración, es muy notable en cuanto al comportamiento estético, y tiene alto valor comercial, teniendo competitivamente con un tinte aniónico un conjunto de fibras consistente en fibras acrílicas anfóteras que contienen más grupos básicos que el equivalente respecto a los grupos ácidos, y fibras acrílicas básicas.

Otros objetos de la presente invención serán evidentes por la siguiente explicación.

Los objetos de la presente invención antes mencionados se consiguen por multicoloración de un conjunto de fibras en el que están contenidas fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras, satisfaciendo la fórmula (I) indicada a continuación:

$$10 \leq (X - Y) \leq \frac{1}{2}Z \quad (I)$$

donde X e Y representan, respectivamente, los mili-equivalentes gramo de los grupos básicos y grupos ácidos contenidos en 1 kg de las fibras acrílicas anfóteras, y Z representa los mili-equivalentes gramo de los grupos básicos contenidos en 1 kg de la fibra acrílica básica. Para la multicoloración de tal conjunto de fibra, se aplica un -

380770⁷A



procedimiento para teñir competitivamente dicho conjunto de fibra con un tinte aniónico en un baño.

Particularmente, conservando una diferencia de relación de tono sobre tono satisfaga la siguiente fórmula (II):

$$0,1 \leq \frac{(K/S)B}{(K/S)A} \leq 0,4 \quad (II)$$

(donde (K/S)A y (K/S)B son, respectivamente, el valor cromático de reflexión de las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras teñidas, y el valor de color K/S de las fibras teñidas está representado por la fórmula (III):

$$K/S = (1 - H)^2 / 2R \quad (III)$$

donde R es la reflectancia medida con la máxima longitud de onda de absorción de las fibras teñidas) entre las fibras acrílicas básicas y las fibras acrílicas anfóteras contenidas en el conjunto de fibras teñido con el tinte aniónico, se puede preparar un producto textil multicolor que tiene excelente efecto multicolor distintivo de luz profundo adicional, y alto comportamiento estético.

Tal producto textil multicolor que tiene un efecto muy excelente y alto valor comercial puede ser obtenido comunicando un efecto multicolor o de tono sobre tono a dichas dos clases de fibras, por tinción simultánea (competitiva) en un baño, con uno o más tintes aniónicos, de las dos clases de fibras sintéticas acrílicas (fibras acrílicas básicas + fibras acrílicas anfóteras) que tienen una relación específica en cuanto a la cantidad de grupos básicos contenidos en las fibras.



Se considera que en caso de que las fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas básicas (las cantidades de grupos básicos en las fibras satisfacen la fórmula (I) antes mencionada) sean teñidas respectivamente -
5 con un tinte aniónico, los grupos básicos y grupos ácidos contenidos en dichas fibras acrílicas anfóteras están neutralizados iónicamente (bloqueados iónicamente) entre sí, de manera que la cantidad de grupos básicos que constituyen sustancialmente puntos de tinción para el tinte aniónico se reduce hasta ser $(X-Y)$, y, por tanto, una cantidad
10 grande del tinte aniónico es absorbida por las fibras acrílicas básicas, que contienen gran cantidad de grupos básicos, pero sólo una pequeña cantidad del tinte aniónico es absorbida por las fibras acrílicas anfóteras, en las que la cantidad de grupos básicos está reducida por el
15 bloqueo iónico antes mencionado, y, por tanto, la diferencia entre las cantidades de tinte aniónico absorbidas por las dos clases de fibras comunica un efecto multicolor o efecto de tono sobre tono.

20 Tal efecto multicolor o efecto de tono solo tiene lugar en la tinción competitiva de fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas básicas, en un baño único. Cuando las fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas básicas son teñidas respectivamente en baños separados, bajo
25 las mismas condiciones de tinción, incluso si las cantidades de grupo básico y grupo ácido $(X, Z$ e $Y)$ contenidas en dichas dos clases de fibras satisfacen la fórmula (I) y si las cantidades del grupo básico son iguales entre sí $(X = Z)$, se muestra al mismo grado de tinción después de la retirada del tinte del baño de tinción, y es difícil de conseguir el efecto multicolor o de tono sobre tono
30

16.7.70

380770



de la presente invención. Es decir, la reducción del grado de tinción de dichas fibras acrílicas anfóteras con el colorante aniónico, por el bloqueo iónico presente en las fibras acrílicas anfóteras, es más eficaz en la tinción competitiva en el baño de tinción en el que hay fibras acrílicas básicas presentes junto con dichas fibras acrílicas anfóteras.

Además, como se ha descrito antes, para comunicar un excelente efecto multicolor o efecto de tono sobre tono al producto textil multicolor resultante, es necesario usar fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas básicas que satisfagan la relación de la fórmula (I) antes mencionada. Si se usan fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas que tengan una relación entre cantidades de grupos básicos que no satisfagan dicha fórmula (I), es difícil conseguir el objeto de la presente invención.

Además, si se conserva la relación diferencial de color tal como en la anterior fórmula (II), entre fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas básicas teñidas con un tinte aniónico, se puede preparar un producto textil multicolor que es muy excelente en cuanto a comportamiento estético, y tiene alto valor comercial. Por otra parte, incluso si se mezclan dos clases de fibras teñidas que tengan una proporción de valor cromático de reflexión fuera del intervalo de la fórmula (II), no contribuyen en absoluto al efecto de tono sobre tono del producto textil multicolor.

Para determinar la proporción de valor cromático de reflexión de las dos clases antes mencionadas de fibras, definida por la fórmula (II), es necesario medir la reflec-

380770

11



tancia ($R\%$) requerida para calcular el valor cromático -
(K/S) de las respectivas fibras teñidas, definido por la
fórmula (III) (es decir, la fórmula de Kubelka-Munk). --
Siempre que las fibras respectivas sean teñidas con el -
5 mismo tinte aniónico, las máximas longitudes de onda de
absorción de las dos clases antes mencionadas de fibras
teñidas son las mismas. Por tanto, para determinar el va-
lor R es necesario medir la reflectancia de cada una de
las fibras acrílicas básicas teñidas en color oscuro, y
10 de las fibras acrílicas anfóteras teñidas en color claro,
usando dicha longitud de onda de absorción máxima.

El conjunto de fibras que forma el producto tex-
til multicolor de la presente invención puede contener a-
demás, como tercer componente, fibras que no tienen apti-
tud para tinción con tintes aniónicos, tales como, por e-
15 jemplo, fibras sintéticas acrílicas que solo tienen gru-
pos ácidos, fibras de poliéster, fibras celulósicas o fi-
bras de poliamida cuya aptitud para tinción con tintes a-
niónicos ha sido eliminada por un tratamiento especial.
20 Particularmente, El producto textil multicolor obtenido
teñiendo un conjunto de fibras que contiene tales terceras
fibras, con un tinte aniónico y además con un tinte que -
tenga aptitud para teñir las terceras fibras, tiene un e-
fecto de color diferente, efecto de tono sobre tono, y -
25 efecto multicolor de dos o más colores, es muy excelente
en cuanto a comportamiento estético, y tiene alto valor
comercial. Las respectivas cantidades de fibras acríli-
cas anfóteras, fibras acrílicas básicas y fibras a mezclar
como tercer componente pueden ser determinadas apropiada-
30 mente según el tono deseado para el producto textil multi-

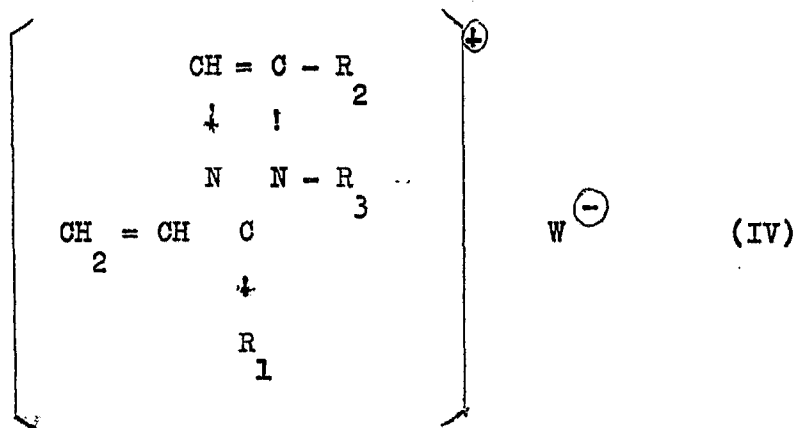
380770-7A



color final.

5 Las fibras acrílicas básicas, es decir, las fi-
bras acrílicas que tienen grupos básicos, a usar en la pre-
sente invención, son aquellas preparadas a partir de copo-
limeros acrílicos en los que se ha introducido al menos un
monómero insaturado básico que tenga un átomo de nitrógeno
básico, para hacer que la composición de polímero acrílico
resultante puede ser teñida con tintes aniónicos tales como
10 tintes ácidos, tintes ácidos premetalizados, tintes direc-
tos o tintes al cromo.

15 Son ejemplos de tales monómeros básicos insatu-
rados las vinilpiridinas o vinilpiridinas alcohol-sustitui-
das, tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-vinil-
-3-metilpiridina o 2-metil-5-vinilpiridina; compuestos que
tienen un núcleo heterocíclico nitrogenado y un grupo al-
quenilo en la cadena secundaria, o derivados de ellos, ta-
les como quinolina, imidazol, benzimidazol, imidazolina,
oxazol, benzoxazol, tiazol, pirimidina, pirazol, pirrol,
20 triazina, lactaza, pirrolidona, morfolina, u oxalidinona,
expuestos en las publicaciones de patente japonesa nº
91/1955 y 23811/1961; sales de N-vinilimidazolio represen-
tadas por la fórmula general:

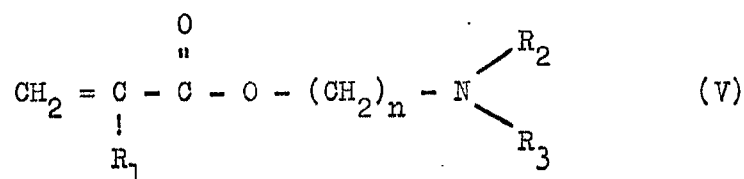


380770



donde cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ ó $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$, donde n es 1 ó 2, X es hidrógeno, $-\text{OH}$ u $-\text{OCOCH}_3$, R_3 es $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, hidrógeno o un grupo alcoholo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, y W es un anión, es decir, un resto de ácido inorgánico tal como $0,5(\text{SO}_4)$, $1/3(\text{PO}_4)$, NO_3 , etc, o un resto de ácido orgánico tal como CH_3COO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, CH_3OSO_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, etc; y compuestos monómeros insaturados de fórmula general:

10



15

donde R_1 es hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de R_2 y R_3 es un grupo metilo o etilo, y n es un entero de 2 a 4.

20

Así, las fibras básicas son producidas por un procedimiento de producción de fibra bien conocido, usando un homopolímero del monómero insaturado básico antes descrito, o un copolímero de dicho monómero insaturado básico con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero monoetilénicamente insaturado, neutro, como polímero formador de fibra o componente de un polímero formador de fibra. Para mantener las propiedades favorables de las fibras sintéticas acrílicas, es deseable hacer que el contenido de acrilonitrilo en el polímero o composición de polímero que forma la fibra sea mayor que el 80% en peso. Preferiblemente, el contenido del monómero insaturado básico no es mayor que el 15% en peso.

25

30

Además, para mejorar las propiedades de la fibra,

380770



5 pueden ser combinados, y contenidos en cantidad no mayor del 15% en peso, en el polímero formador de fibra, uno o más monómeros neutros monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ésteres metílicos, etílicos, propílicos y butílicos de ácido acrílico y metacrílico; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, tales como formiato de vinilo y acetato de vinilo; acrilamida y metacrilamida y sus derivados; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno; estireno y cianoestireno.

10 Si hay una gran cantidad de un monómero insaturado ácido, que contenga un grupo ácido tal como el grupo ácido sulfónico o grupo carboxilo, combinada o contenida en el polímero que forma la fibra acrílica básica antes mencionada, se reduce el efecto de la presente invención. Por tanto, no es deseable. Sin embargo, cuando se usa ácido persulfúrico, ácido sulfuroso o sus sales en el sistema iniciador de polimerización, en el caso de producir el polímero que forma la fibra acrílica básica antes mencionada, se introduciría en el terminal de dicho polímero una ligera cantidad de grupos ácidos, tales como grupos ácido sulfúrico o grupos ácido sulfónico, pero no tiene influencia adversa sobre el efecto de la presente invención.

25 Además, dado que un grupo ácido así contenido en el polímero consume estequiométricamente un átomo de nitrógeno básico o un grupo básico que iba a ser punto de tinte para un tinte aniónico, por bloqueo iónico, es necesario que la cantidad Z, en m.eq./kg (mili-equivalentes - gramo por kg de fibra) del grupo básico en las fibras acrí



licas básicas que satisfacen la anterior fórmula (I), tenga el valor de la cantidad del grupo básico, en m.eq./Kg., determinada por el monómero básico insaturado combinado y contenido en dichas fibras, menos la cantidad en m.eq./kg. del grupo ácido contenido en dichas fibras.

Las fibras acrílicas anfóteras, es decir, las fibras sintéticas acrílicas que contienen tanto grupos básicos como grupos ácidos, son fibras sintéticas acrílicas que se hace que contengan grupos básicos y grupos ácidos, introduciendo en el polímero que forman dichas fibras el monómero básico insaturado antes mencionado, que tiene un átomo de nitrógeno básico, y un monómero ácido insaturado tal como un monómero insaturado que contenga el grupo ácido sulfónico (por ejemplo ácido estirenosulfónico, ácido viniloxi-aromático-sulfónico, ácido aliloxi-aromático-sulfónico, ácido metaliloxi-aromático-sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido metalilsulfónico, o sus sales), o un monómero insaturado que contenga el grupo carboxilo (por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico, o sus sales). También se puede introducir un grupo ácido, tal como grupo ácido sulfúrico o grupo ácido sulfónico, en el terminal molecular, usando ácido persulfúrico, ácido sulfuroso o sus sales en el sistema iniciador de polimerización (por ejemplo el sistema catalítico redox de clorato-sulfito expuesto en la publicación de patente japonesa nº 4942/54, y sistemas catalíticos redox que comprenden un catalizador que libera oxígeno y compuesto sulfoxi reductor, expuestos en la publicación de patente japonesa nº 4942/54), en el procedimiento de la producción del polímero.

380770



5 Así, la fibra anfótera es producida por un procedimiento de producción de fibra bien conocido, a partir de una composición polímera obtenida mezclando al menos dos clases de polímeros elegidos del grupo que consta de homopolímeros del monómero básico insaturado antes mencionado; copolímeros de dicho monómero básico insaturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado; copolímeros de dicho monómero básico insaturado con el monómero ácido insaturado antes mencionado; copolímeros de dicho monómero básico insaturado y dicho monómero ácido insaturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado; homopolímeros de dicho monómero ácido insaturado; copolímeros de dicho monómero ácido insaturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado; homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado; y los homopolímeros y copolímeros antes descritos en los que se introduce en el terminal molecular un grupo ácido, tal como grupo ácido sulfúrico o grupo ácido sulfónico, usando ácido persulfúrico, ácido sulfuroso, o sus sales, en el iniciador de polimerización, en el procedimiento de la producción de los polímeros o copolímeros. En vez de tal mezcla polímera, desde luego es posible usar copolímero del monómero básico insaturado y monómero ácido insaturado con acrilonitrilo, o dicho copolímero en el que se introduce otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado.

30 Para mantener las propiedades favorables de las fibras sintéticas acrílicas, es deseable que el contenido

16.7.1970



de acrilonitrilo en el polímero o composición polímera -
que forma la fibra sea mayor que el 80% en peso. Además,
es preferible que el contenido de cada uno del monómero
básico insaturado y monómero ácido insaturado no sea ma-
5 yor del 15% en peso.

Además para mejorar las propiedades de las fi-
bras, según se requiera, tal monómero neutro monoetiléni-
camente insaturado, que se usa en la producción de las fi-
bras acrílicas básicas antes mencionadas, puede ser combi-
10 nado y estar contenido en cantidad no mayor del 15% en pe-
so del polímero formador de fibra.

Particularmente, el efecto de la presente inven-
ción se favorece más cuando está contenido en el polímero,
como grupo básico o grupo ácido, un grupo básico que mues-
15 tra fuerte basicidad, e introducido mediante un monómero
básico insaturado tal como la sal de N-vinilimidazolio an-
tes mencionada y un monómero insaturado representado por
la fórmula estructural (V), o un grupo ácido fuerte tal -
como el grupo ácido sulfónico o grupo ácido sulfúrico, in-
20 troducido mediante el monómero insaturado que contiene áci-
do sulfónico, o sistema catalítico, o sus sales, antes men-
cionados.

.. Cuando un conjunto de fibras que contiene las
fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras así
25 obtenidas, satisfaciendo la fórmula (I), es decir, tal -
producto de fibras en forma de material de fibras, cinta,
material peinado, mecha o hilo, o producto de punto o teji-
do obtenido por simple mezcla, por mezcla por rotación rá-
pida, mezcla por retorcido, mezcla por entretrejido o mez-
30 clas por textura de las fibras acrílicas básicas y fibras

380770



5 acrílicas anfóteras antes mencionadas, y, si se desea, fi-
bras que no tengan aptitud para tinción con tintas anió-
cos y mezcladas como tercer componente, es teñido (competi-
tivamente) en único baño, bajo condiciones de tinción bien
10 conocidas, usando un tinte aniónico o una mezcla de un tin-
te aniónico y un tinte que pueda teñir las fibras que cons-
tituyen el tercer componente, las fibras acrílicas básicas
y las fibras acrílicas anfóteras y las fibras que consti-
tuyen el tercer componente son teñidas, y así se comunica
15 a dicho conjunto de fibras un efecto de tono sobre tono o
efecto multicolor, si se desea, las fibras que constituyen
el tercer componente, mezcladas en algunos casos al conjun-
to de fibras, pueden ser teñidas en un baño separado,
en el momento antes o después de la tinción competitiva
de las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfó-
teras.

20 Cualquier tinte ácido, tinte ácido premetaliza-
do, tinte directo o tinte al cromo es útil como tinte anió-
nico a usar para teñir fibras acrílicas básicas y fibras
acrílicas anfóteras. También se puede usar un tinte misto
preparado mezclando uno o más de tales tintes. Particular-
mente, cuando la combinación de dos o más tintes aniónicos
que forman la mezcla de tinte es una combinación de tintes
25 con pobre compatibilidad, se obtendrá un producto textil
multicolor notable en cuanto a efecto multicolor (efecto
de cambio de matices).

30 Para efectuar la presente invención se puede em-
plear como tinte aniónico cualquier tinte bajo la denomi-
nación amarillo ácido C.I., rojo ácido C.I., azul ácido
C.I., marrón ácido C.I., naranja ácido C.I., violeta ácido

16.7.1970

380770



5 C.I., verde ácido C.I., negro ácido C.I., amarillo mordiente C.I., naranja mordiente C.I., rojo mordiente C.I., violeta mordiente C.I., azul mordiente C.I., verde mordiente C.I., marrón mordiente C.I., negro mordiente C.I., amarillo directo C.I., naranja directo C.I., rojo directo C.I., violeta directo C.I., azul directo C.I., verde directo C.I., marrón directo C.I., y negro directo C.I. Además, como tinte catiónico se puede emplear cualquier tinte bajo la denominación de azul básico C.I., naranja básico C.I., rojo básico C.I., marrón básico C.I., amarillo básico C.I., violeta básico C.I., y verde básico C.I.

15 Los C.I. usados antes y en los ejemplos que se presentarán más adelante son los del Colour Index (Índice de colores), 2ª ad., 1956, y suplemento 1963, publicado por The Society of Dyers and Colourists (Sociedad de tintoreros y coloristas), Bradford, Inglaterra, y The American Association of Textile Chemists and Colorists (Asociación americana de químicos textiles y coloristas), Lowell, Mass., EE.UU.

20 Como se ha explicado antes, una combinación de tintes de mala compatibilidad sería particularmente útil para comunicar excelente efecto de diferencia de color al conjunto de fibras teñido. Mas en particular, es una combinación de dos o más tintes aniónicos diferentes que son notablemente diferentes en cuanto a afinidad y velocidad de tinción. Más específicamente, en una combinación de tinte isocromático, cuya afinidad se considera que es relativamente baja, y tinte de batán, cuya afinidad es alta, el efecto multicolor antes mencionado es notable. Además, incluso en una combinación de diferentes tintes del tipo

7.7.70

380770



isocromático o en una combinación de diferentes tintes del tipo de batán, si hay diferencia de afinidad y velocidad de tinción entre los respectivos tintes, tal diferencia da una diferencia de color deseada. El efecto multicolor es hecho aparecer usando tal tinte mixto, consistente en una combinación de tintes de mala compatibilidad. Estos efectos pueden ser causados por las diferencias de cantidad de puntos de tinción para el tinte aniónico, y de la velocidad de tinción y afinidad con el tinte aciónico entre las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras que forman el conjunto de fibras. Es decir, se supone que el punto de tinción de la fibra acrílica anfótera está ocupado selectivamente, principalmente, por el tinte con mucha afinidad, y por tanto la cantidad de puntos de tinción en que puede ser absorbido el tinte de mala afinidad es tan pequeña que la cantidad de tinte de mala afinidad a absorber en dicha fibra es pequeña. Por otra parte, el punto de tinción en la fibra acrílica básica se combina también selectivamente con el tinte de alta afinidad, pero está en cantidad mucho mayor que la cantidad de puntos de tinción que pueden ser teñidos con un tinte de alta afinidad, y, por tanto, tras teñir dicha fibra con el tinte de alta afinidad, se absorbe sobre ella sustancialmente todo el tinte de mala afinidad. Por tanto, las fibras acrílicas anfóteras teñidas competitivamente con el tinte mixto antes mencionado son teñidas en un color próximo al del tinte de alta afinidad. Por otra parte, las fibras acrílicas básicas son teñidas en un color mixto entre el color del tinte de alta afinidad y el color del tinte de mala afinidad, o en un color controlado por el tinte de mala afinidad.

16.7.70

380770



La presente invención se ilustrará mediante ejemplos típicos, en los que los tantos por ciento y las partes son en peso, y b.p.f. significa tanto por ciento en peso de tinte basado en el peso en seco de la fibra.

5

Ejemplo 1

Se prepararon fibras por el procedimiento mencionado en la publicación de patente japonesa nº 4271/1951, a partir de diversos copolímeros de acrilonitrilo obtenidos copolimerizando acrilonitrilo, acetato de vinilo y metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (abreviado en lo sucesivo como MDA), para obtener fibras acrílicas básicas que contenían diversas cantidades de grupos básicos (Z), según se muestra en la table 1.

10

Por otra parte, diversas composiciones polímeras obtenidas mezclando, en diversas proporciones, un copolímero de acrilonitrilo consistente en acrilonitrilo, acrilato de metilo y alilsulfonato sódico, y un copolímero de acrilonitrilo consistente en acrilonitrilo, acetato de vinilo y MDA, fueron hiladas y se les dió forma de fibra, por el procedimiento mencionado en la antes mencionada publicación de patente japonesa nº 4271/1951, para obtener fibras acrílicas anfóteras con diversas diferencias (X - Y) entre la cantidad de grupos básicos y la cantidad de grupos ácidos, según se muestra en la tabla 1.

15

20

25

Las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras así obtenidas fueron combinadas de diversas formas y teñidas competitivamente, según se muestra en la tabla 1. Los efectos de tono sobre tono en los productos teñidos fueron evaluados por juicio visual, y los resultados se muestran en la tabla 1.

30

380770



Las condiciones de tinción fueron las siguientes.
 Se añadieron a un baño de tinción 1,5% b.p.f. de un tinte ácido azul ácido C.I. 126 y 2% b.p.f. de ácido acético, y la temperatura fué elevada a velocidad de 1°C/min, desde 70 a 100°C, y fué mantenida a aproximadamente 100°C durante 40 min, con una proporción de líquido de 1/150.

Como es evidente por la tabla 1, el producto obtenido según la presente invención era multicolor, y era muy notable en cuanto a efecto de tono sobre tono, y tuvo un comportamiento estético excelente.

Cuando se usó un monómero insaturado básico de cloruro de 1-vinil-3-(metil)-imidazolio o metosulfato de 2-metil-5-vinil-N-metilpiridinio, en vez del MDA contenido en las fibras acrílicas básicas y fibras acrílicas anfóteras antes usadas, también se obtuvo un producto que tenía el mismo efecto excelente de tono sobre tono.

Tabla 1

		Fibras acrílicas anfóteras				
	$\frac{(X - Y)}{Z}$ (m.eq./kg.)	7	20	30	40	80
Fibras acrílicas básicas	77	x	⊙	o	x	x
	102	x	o	⊙	o	x
	119	x	o	⊙	o	x
	157	x	o	⊙	o	x
	177	x	o	⊙	⊙	o



⊙ : el efecto de tono sobre tono fué muy bueno.

o : el efecto de tono sobre tono fué bueno.

x : el efecto de tono sobre tono fué malo.

Nota : los m.eq./kg representan los mili-equivalentes
5 gramo de grupos básicos o grupos ácidos contenidos en 1 kg de las fibras.

Ejemplo 2

Se prepararon hilos de fibras acrílicas básicas
A (que contenían 167 m.eq./kg de grupos básicos en las fi-
10 bras) obtenidas a partir de un copolímero de acrilonitrilo
consistente en acrilonitrilo, acrilato de metilo y MDA.

Por otra parte, se prepararon hilos de fibras acrí-
licas anfóteras B (la diferencia entre la cantidad de gru-
pos básicos y la cantidad de grupos ácidos contenidos en
15 la fibra fué 30 m.eq./kg) obtenidas con una mezcla de un
copolímero de acrilonitrilo consistente en acrilonitrilo,
acetato de vinilo y p-estirenosulfonato potásico, y un co-
polímero de acrilonitrilo consistente en acrilonitrilo, a-
cetato de vinilo y MDA.

20 Unos hilos doblados obtenidos por mezcla con re-
torcido de las dos clases de fibras A y B así obtenidas
fueron teñidos competitivamente, bajo las condiciones de
tinción mencionadas más adelante, usando diversos tintes
mixtos, como se muestra en la tabla 2.

25 Los hilos teñidos obtenidos fueron destorcidos,
y se evaluaron los respectivos valores de color teñido y
cambios de matiz de los hilos teñidos. Los resultados se
presentan en la tabla 2.

Condiciones de tinción:

30 Tintes ácidos: se mezclaron dos clases, y se usó

380770



1% b.p.f. de cada uno.

pH del baño de tinción: 4 (ajustado con ácido acético y acetato sódico).

5 Temperatura de tinción: la temperatura fué mantenida a 90°C durante 60 min, luego fué elevada hasta aproximadamente 100°C, a velocidad de 1°C/min, y luego fué mantenida a aproximadamente 100°C durante 15 min.

10 Como es evidente por los resultados indicados en la tabla 2, se reconoció un efecto multicolor cuando se usó una mezcla de tintes de diferente afinidad y velocidad de tinción. Es decir, en la combinación de un tinte del tipo isocromático, de poca afinidad, y un tinte del tipo de batán, de alta afinidad, el efecto multicolor (efecto de dos colores) del producto teñido fué particularmente notable. Además, incluso en la combinación de tintes del tipo de batán entre sí, cuando no había diferencia de afinidad ni velocidad de tinción entre ellos, también se reconoció un efecto multicolor (de dos colores). Además, en una combinación de tintes parecidos uno a otro en cuanto a afinidad, y de buena compatibilidad, como en los tintes mixtos I y II, se desarrolló un efecto de tono sobre tono.

15

20

380770



Tabla 2

Tintes mixtos	Clases de tintes ácidos	Tipo	Colores de fibra		Efectos
			Fibra A/fibra B		
I	Amarillo ácido	isocromá			
	C.I. 17	tico	verde oscuro/verde claro		Efecto de tono sobre tono
II	Azul ácido	C.I. 129 "			
	Amarillo ácido	C.I. 25 "	" / "	"	"
	Azul ácido	C.I. 129 "			
III	Amarillo ácido	C.I. 25 "	verde oscuro/azul		Efecto multicolor (efecto de 2 colores)
	Azul ácido	C.I. 90 de batán			
IV	Amarillo ácido	C.I. 17 isocromático	" / "		"
	Azul ácido	C.I. 90 de batán			
V	Amarillo ácido	C.I. 42 " "	verde amarillento/azul		"
	Azul ácido	C.I. 90 " "			
VI	Rojo ácido	C.I. 9 isocromático	naranja rojizo/amarillo		"
	Amarillo ácido	C.I. 42 de batán			
VII	Rojo ácido	C.I. 85 " "	" / "		"

Ejemplo 3

Se prepararon hilos respectivamente con las fibras A acrílicas básicas y fibras B acrílicas anfóteras usadas en el ejemplo 2, y fibras C acrílicas teñibles con tinte catiónico (hechas de un copolímero de acrilonitrilo consistente en acrilonitrilo, acrilato de metilo y alilsulfonato

30

380770



sódico, y que contenían 48 m.eq./kg. de grupo ácido). Luego se hizo una tela de punto con paso de 5 vueltas, por mezcla con entretejido de dichas tres clases de hilos.

La tela de punto así obtenida fué teñida competitivamente por las dos clases de procedimientos de tinción mencionadas a continuación, para investigar el efecto de la presente invención.

(I) Uso de tintes mixtos diferentes en cuanto a proporción de mezcla.

La tela de punto antes mencionada fué teñida competitivamente usando dos clases de tintes ácidos de amarillo ácido C.I. 17 y azul ácido C.I. 90, en diversas proporciones, como se muestra en la tabla 3.

Las condiciones de tinción fueron todas iguales (salvo las cantidades de tinte) en cada tinción. Así, el baño de tinción que contenía un tinte mixto que tenía una proporción de mezcla predeterminada fué ajustado a pH 3,0, con ácido acético y acetato sódico, fué mantenido a 90°C. durante 60 minutos, luego fué calentado hasta aproximadamente 100°C a velocidad de 1°C/min. y fué mantenido así durante 20 min., con una proporción de líquido de 1/100.

Los cambios de matiz de los diversos productos teñidos así obtenidos se muestran en la tabla 3.

Como es evidente por la tabla 3, las fibras A y B, teñibles con tintes ácidos, presentaron casi en todos los casos dos colores verde/azul. Las fibras C permanecieron blancas, al ser teñidas sólo con el tinte ácido. Por tanto, se obtuvo una tela de punto de dibujo de bandas claras, que tenía la diferencia de matiz antes mencionada.

Así, se halló que, independientemente de la relación de



mezcla de los tintes, se podía obtener un producto teñido en dos colores, que tenía sustancialmente cualesquier dos colores deseados.

Tabla 3

amarillo ácido C.I. 17 (% b.p.f.)
azul ácido C.I. 90 (% b.p.f.)

	$\frac{0,3}{0,3}$	$\frac{0,6}{0,3}$	$\frac{1,0}{0,3}$	$\frac{0,3}{0,6}$	$\frac{0,6}{0,6}$	$\frac{1,0}{0,6}$	$\frac{0,3}{1,0}$	$\frac{0,6}{1,0}$	$\frac{1,0}{1,0}$
Fibras									
Fibra A	Verde azulado	verde verde	verde azulado	verde azulado	verde verde	verde verde	verde verde	verde verde	verde amarillento
Fibra B	azul	azul	azul	azul	azul	azul	azul	azul	azul
Fibra C	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco

Nota : la cantidad total de tintes es la suma de la cantidad de tinte de la línea superior y la cantidad de tinte de la línea inferior

(II) Tinción multicolor con tintes ácidos y tintes catiónicos

Unas telas de punto, consistentes cada una en las tres clases de fibras antes mencionadas, fueron teñidas en un baño, respectivamente con las tres clases de tintes mixtos (a), (b) y (c) mencionadas a continuación.

Tinte mixto (a):

Tintes ácidos: amarillo ácido C.I. 17 0,6% b.p.f.
azul ácido C.I. 90 0,6% b.p.f.

25

Tinte catiónico: amarillo básico C.I. 11 0,6% b.p.f.

Tinte mixto (b) :

Tintes ácidos: amarillo ácido C.I. 17 0,6% b.p.f.
rojo ácido C.I. 85 0,6% b.p.f.

Tinte catiónico: azul básico C.I. 47 0,6% b.p.f.

30

380770



Tinte mixto (c):

Tinte ácido: rojo ácido C.I. 118	0,6% b.p.f.
Tinte catiónico : azul básico C.I. 47	0,6% b.p.f.

Condiciones comunes de tinción:

5	Acido acético	2% b.p.f.
	Levegal PAN (Bayer, Alemania)	1% b.p.f.
	Noigen ET-170 (Daiichi Seiyaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón)	0,5 g/litro
	Proporción de líquido	1/100

10 Programa de temperaturas de tinción:

Calentado de 70 a 90°C a velocidad de 1°C/min

Mantenido a 90°C durante 40 min

Calentado de 90 a aproximadamente 100°C a velocidad de
1°C/min

15 Mantenido a aproximadamente 100°C durante 15 min

Las tres clases de telas de punto teñidas con el tinte mixto (a) o (b) no solo tenían los respectivos colores de tinte ácido (es decir, claros efectos multicolores de azul/verde o amarillo/naranja, desarrollados por la combinación de amarillo/azul o amarillo/rojo), sino que también estaban claramente teñidos con el amarillo o azul del tinte catiónico para la fibra C. Por tanto, se obtuvieron productos teñidos de alto efecto multicolor - (efecto de tres colores) de tres colores, que tenían dibujos de bandas claras de azul/verde/amarillo en el caso en que se usó el tinte mixto (a), y de amarillo/naranja/azul en el caso en que se usó el tinte mixto (b).

25 Por otra parte, en las telas de punto teñidas con el tinte mixto (c), el rojo del tinte ácido fué distribuido de forma oscura y clara sobre las fibras A y B,

30



por lo que se desarrolló el efecto de tono sobre tono de rojo/rojo claro, y el azul del tinte catiónico fué claramente adsorbido sobre la fibra C. Así, fué un producto multicolor de muy buen comportamiento estético de azul/rojo/rojo claro. Además, las fibras B acrílicas anfóteras no fueron teñidas con el tinte catiónico, y por tanto contribuyeron muchísimo al notable efecto multicolor antes mencionado.

Ejemplo 4

Las fibras A acrílicas básicas ($Z = 167$ m.eq./kg) usadas en el ejemplo 2, y unas fibras D acrílicas anfóteras (que tenían valores (X-Y) según la tabla 4) consistentes en una mezcla de polímeros, del copolímero de acrilonitrilo que forma dichas fibras A y el copolímero de acrilonitrilo que forma las fibras C, teñibles con tinte catiónico, usadas en el ejemplo 3, fueron teñidas competitivamente en un baño, usando cada una de las tres clases de tintes ácidos mencionadas a continuación. Además, al mismo tiempo, se tiñeron competitivamente diversos productos textiles de punto, hechos de diversos hilos doblados de las dos clases de fibras, A y D, antes mencionadas, y se compararon los efectos multicolores de los productos.

Tintes usados:

tinte (I): Azul ácido C.I. 126. Cantidades usadas:
0,8 y 1,5% b.p.f.

Tinte (II): rojo ácido C.I. 118. Cantidades usadas:
0,8 y 1,5% b.p.f.

Tinte (III): azul ácido C.I. 90. Cantidad usada:
1,5% b.p.f.

380770



Condiciones comunes:

Acido acético 2% b.p.f.
Proporción de líquido 1/150

5 La temperatura fué elevada a velocidad de 0,5°C/min, desde 70 hasta aproximadamente 100°C, y fué mantenida a aproximadamente 100°C durante 40 min.

10 En las respectivas combinaciones de las fibras A y D, así teñidas competitivamente en estado de fibra cortada, las concentraciones de tinción (K/S) de las fibras A y D fueron determinadas por la fórmula de Kubelka-Munk, y además se determinó la proporción (proporción de valor cromático) de las fibras A respecto a D, de dicho valor K/S, para evaluar las fibras teñidas, en comparación con el efecto multicolor de los productos.

15 Aquí, el valor de color de tinción (K/S) de la tinción es un valor numérico determinado por la siguiente fórmula, midiendo la reflectancia espectral $R\%$ de dichas fibras teñidas, con la máxima longitud de onda de absorción del tinte adsorbido sobre las fibras, mediante un espectrofotómetro Record EPR-II, de Hitachi (manufacturado por Hitachi Ltd.):

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

25 Cuanto mayor sea el valor K/S, más oscuro es el color del producto teñido.

30 En la tabla 4, en la combinación de fibras D y A que muestra un efecto de tono sobre tono particularmente favorable, el valor numérico de la proporción de valor cromático de reflexión está subrayado, y en la combinación

380770



de fibras D y A que muestra un efecto de tono sobre tono muy favorable, el valor numérico de la proporción de valor cromático de reflexión está encerrado en un rectángulo.

5 Así, como es evidente por la tabla 4, en el caso en que fueron teñidas competitivamente en el mismo baño, las fibras A fueron teñidas en color oscuro, y las fibras D fueron teñidas en color de medio claro. Cuando la proporción de valor cromático de reflexión de tal tinción -
10 fué de 0,10 a 0,40, el efecto de contraste de los colores oscuros y claros fué particularmente favorable. También el tejido de punto hecho de hilo doblado consistente en dichas fibras A y D mostró el mismo efecto. Además, fué la combinación de las fibras D y A, que tienen una relación de valor de color de reflexión de 0,20 a 0,40, la -
15 que pudo comunicar mejor efecto de aspecto a dicho tejido de punto.

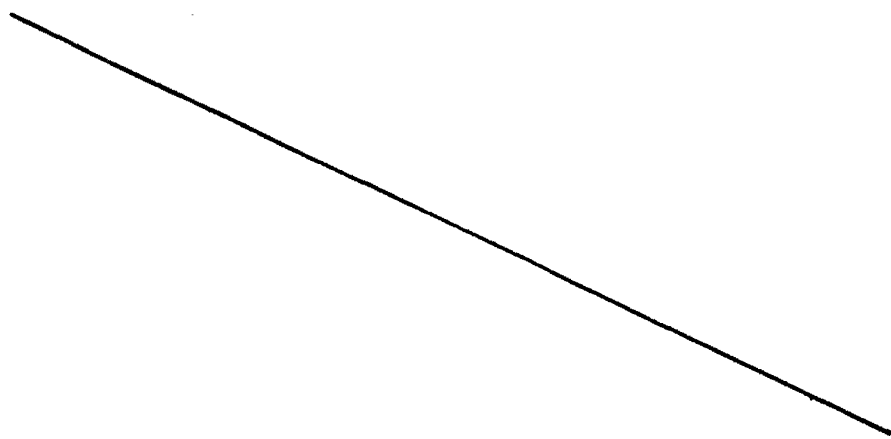
 Además, en la misma tinción competitiva usando el tinte (I), las fibras D que muestran el efecto de tono sobre tono más favorable, sobre las fibras A, son fibras acrílicas anfóteras en las que la diferencia (X-Y) entre grupos básicos y grupos ácidos es aproximadamente de 25 a 30 m.eq./kg. En el caso del tinte (II), la combinación con las fibras acrílicas anfóteras de (X-Y) aproximadamente
20 entre 20 y 30 m.eq./kg es muy favorable. Además, incluso en el caso del tinte (III), usando fibras acrílicas anfóteras de (X-Y) aproximadamente de 30 a 60 m.eq./kg, se -
25 puede comunicar un efecto de tono sobre tono muy favorable. Es decir, se considera que, en la combinación de fibras A
30 y D que da tal efecto más favorable de contraste entre co-

380770 -7



lores oscuros y claros, el valor (X-Y) de las fibras D es
diversamente diferente, según la clase de tinte, debido a
que la afinidad y velocidad de tinción del tinte para las
respectivas fibras son diferentes. Sin embargo, es evi-
5 dente que, cualquiera que sea el tinte usado, la combina-
ción de fibras D y A en la que la relación de valor de co-
lor de reflexión está comprendida entre 0,13 y 0,30 tiene
un efecto de tono sobre tono muy favorable.

Lo que es evidente por este ejemplo es que, aun-
10 que los valores (X-Y) de las fibras D a combinar con las
fibras A, y las propiedades de tinción (tal como la afini-
dad y la velocidad de tinción) del tinte a usar, sean di-
ferentes, si es una combinación de fibras acrílicas anfó-
teras y fibras acrílicas básicas en la que la proporción
15 de valor cromático de reflexión esté comprendida entre 0,10
y 0,40, se desarrolla un efecto favorable de contraste de to-
no sobre tono.



380770



Tabla 4

Relación del valor de color de reflexión
de fibras D/fibra A $\sqrt{(K/S)D/(K/S)A}$

Fibras D (X-Y)	Fibras A Z	Tinte (I)		Tinte (II)		Tinte (III)
		b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.
m.eq./kg	m.eq./kg	b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.	b.p.f.
5	10	0,8%	1,5%	0,8%	1,5%	1,5%
	15	0,030	0,032	0,065	0,070	0,025
	20	0,070	0,060	<u>0,105</u>	<u>0,110</u>	0,048
	25	0,095	<u>0,105</u>	<u>0,135</u>	<u>0,152</u>	0,073
10	30	<u>0,130</u>	<u>0,140</u>	<u>0,170</u>	<u>0,185</u>	0,095
	50	<u>0,170</u>	<u>0,180</u>	<u>0,210</u>	<u>0,225</u>	<u>0,125</u>
	60	<u>0,325</u>	<u>0,335</u>	<u>0,355</u>	<u>0,370</u>	<u>0,233</u>
	70	<u>0,385</u>	<u>0,395</u>	0,410	0,425	<u>0,280</u>
	80	0,440	0,455	0,450	0,470	<u>0,330</u>
15	100	!	0,515	-	0,500	<u>0,375</u>
		-	-	-	-	0,435

Nota: valor numérico : efecto de tono sobre tono muy bueno
subrayado : efecto de tono sobre tono bueno

20

Ejemplo 5

Se preparó una solución de hilado disolviendo un copolímero de acrilonitrilo, consistente en 87,0% de acrilonitrilo, 9,8% de acrilato de metilo y 3,2% de MDA, en una solución acuosa de tiocianato sódico al 50%, de manera que la concentración de polímero pudiera ser 10%.

25

La solución fué extruída dentro de un baño de coagulación de solución acuosa de tiocianato sódico al 10%, a 0°C, por una hilera de 50 orificios, con diámetro de orificio de 0,09 mm, para formar filamentos. Los filamentos fueron

30

lavados con agua, estirados luego en agua hirviendo, hasta

380770



10 veces su longitud original, y secados después a 105°C bajo humedad relativa del 60%, y luego fueron tratados - térmicamente a las diversas temperaturas (de 105 a 120°C) que se muestran en la tabla 5, para obtener fibras acrílicas básicas E (que contenían 160 m.eq./kg de grupo básico).

Por otra parte, se obtuvieron fibras acrílicas anfóteras F aplicando el procedimiento de producción de - fibras antes mencionado a unos polímeros mixtos obtenidos mezclando de formas diversas un copolímero de acrilonitrilo (que contiene 47 m.eq./kg de grupo ácido) consistente en 9,0% de acrilonitrilo, 8,7% de acrilato de metilo y - 0,3% de alilsulfonato sódico, y el copolímero de acrilonitrilo usado para obtener las fibras acrílicas básicas antes mencionadas, de manera que la diferencia (X-Y) entre el grupo básico y el grupo ácido contenido en las fibras finales pudiera tomar los valores mencionados en la tabla 5. La temperatura de tratamiento térmico de dichas fibras fué de 122 a 128°C.

Diversas combinaciones, diferentes en cuanto a la temperatura de tratamiento térmico, de las dos clases de fibras así obtenidas, fueron teñidas competitivamente en un baño, elevando la temperatura a 1°C/min entre 70 y aproximadamente 100°C, y manteniéndola a aproximadamente 100°C durante 40 min, bajo las condiciones de 1,5% b.p.f. de azul ácido C.I. 126. 2% b.p.f. de ácido acético, y proporción de líquido de 1/150.

El valor cromático de las respectivas fibras teñidas, en las respectivas combinaciones así obtenidas de las fibras E y F, fué medido por el procedimiento del ejemplo 4, para determinar la proporción de valor cromático de



reflexión de las fibras E y F, y se compararon sus efectos de tono sobre tono. Las relaciones de valor de color de reflexión se muestran en la tabla 5.

5 Como es evidente por la tabla 5, se desarrollaron algunas diferencias del valor de color de la fibra teñida, según la variación de temperatura de tratamiento -
 10 térmico en la etapa de producción de fibra, pero la combinación de fibras teñidas E y F con relación de valor de color de reflexión entre 0,1 y 0,4, mostró un excelente efecto de tono sobre tono.

Tabla 5

Fibras acrílicas anfóteras F

	Z, m.eq./kg	(X-Y)	Temperatura de tratamiento térmico, °C			
		m.eq./kg.	8	20	40	80
Fibras	156	105	0,030	<u>0,110</u>	<u>0,365</u>	0,710
20 acrílicas	156	110	0,035	<u>0,115</u>	<u>0,325</u>	0,555
cas	156	114	0,035	<u>0,105</u>	<u>0,305</u>	0,500
básicas	156	117	0,125	0,085	<u>0,235</u>	0,465
E	156	120	0,027	0,080	<u>0,225</u>	0,465

25 Nota : el valor numérico subrayado en la tabla 5 muestra que la combinación de fibras E y F relativa a él tenía un efecto favorable de tono sobre tono.

380770²⁷



5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, con fecha 16 de Junio de 1.969, bajo el número 47.783/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método para producir un producto textil acrílico multicolor, que comprende teñir, en un baño único con uno o más tintes aniónicos, un conjunto de fibras que comprende fibras acrílicas básicas que contienen grupos básicos y fibras acrílicas anfóteras que contienen grupos tanto ácidos como básicos, satisfaciendo las dos clases de fibras diferentes de la fórmula siguiente:

25
$$10 \leq (X - Y) \leq \frac{1}{2} Z.$$

30 en la que X e Y representan, respectivamente, los miliequivalentes gramo de los grupos ácidos y de los grupos básicos contenidos en un kg. de las fi-

20.9.72

JGA.



bras acrílicas anfóteras, y Z representa los mili-equivalentes gramo de los grupos básicos contenidos en un Kg. de las fibras acrílicas básicas.

5

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el tinte aniónico se elige del grupo que consiste en tintes ácidos, tintes premetalizados, tintes directos y tintes de cromo.

10

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que el baño único contiene tinte de batán y tinte isocromático.

15

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que el conjunto de fibras comprende, como tercer componente, fibras que no pueden teñirse con un tinte aniónico.

5.- Un método según la reivindicación 4, en el que la fibra que constituye el tercer componente es fibra de poliéster o fibras acrílicas que tienen sólo grupos ácidos.

20

6.- Un método según la reivindicación 5, en el que el baño único contiene un tinte catiónico además de un tinte aniónico.

25

7.- Un método según la reivindicación 1, en el que las fibras acrílicas básicas están hechas de un copolímero acrílico que comprende 80% en peso o más de acrilonitrilo, no más del 15% en peso de monómero(s) básico(s) no saturado (s) y, si se desea, no más del 15% en peso de un monómero(s) neutro(s) monoetilénicamente no saturado(s).

30

8.- Un método según la reivindicación 7, en el que el monómero básico se elige del grupo que

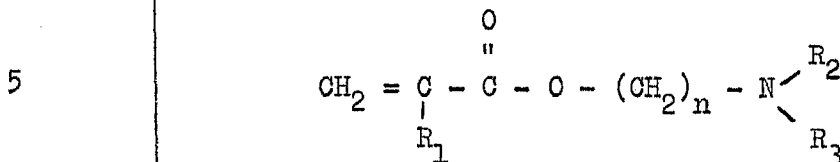
20.9.72

JGA.

38077078



consiste en sales de N-vinilimidazolio y monómeros no saturados representados por la fórmula general:



10 en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R_2 y R_3 representa cada uno, un grupo metilo o etilo y n representa un entero de 2 a 4.

15 9.- Un método según la reivindicación 1, en el que las fibras acrílicas anfóteras están formadas de una mezcla de un copolímero de acrilonitrilo, un monómero ácido no saturado y, si se desea, un monómero no saturado monoetilénicamente neutro
20 y un copolímero de acrilonitrilo, un monómero básico no saturado y, si se desea, un monómero no saturado monoetilénicamente, neutro, siendo el contenido de acrilonitrilo en dicho polímero mezclado no menor del 80% en peso y, siendo el contenido del monómero ácido, del monómero básico y del monómero neutro no mayor del 15% en peso.

25 10.- Un método según la reivindicación 9, en el que el monómero ácido se elige del grupo que consiste en ácido estiren-sulfónico, ácido viniloxi-aromático-sulfónico, ácido aliloxi-aromático, ácido metaliloxi-aromático-sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sus sales.

30 11.- Un método según la reivindicación 9, en el que el monómero básico se elige del grupo que

20.9.72

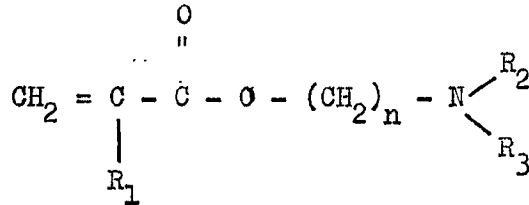
JGA.

380770



consiste en sales de N-vinil-imidazolío y un monó-
mero no saturado representado por la fórmula gene-
ral:

5



10

en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno o un
grupo metilo, R_2 y R_3 representan un grupo metilo
o etilo n representa un entero de 2 a 4.

15

12.- Un método según la reivindicación 1,
en el que el producto textil se obtiene por una sim-
ple mezcla por una mezcla por rotación rápida, por
una mezcla con retorcido, por una mezcla entretreji-
da o por una mezcla con textura de las dos clases
diferentes de fibras.

20

13.- Un método para producir un producto
textil acrílico multicolor.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especifi-
cado.

La presente Memoria consta de treinta y
siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Poder.

20.9.72

JGA.