

380771

REGISTRACION

DE PATENTES Y MARCAS

DO6

P



22

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 FABRICAR UN PRODUCTO TEXTIL ACRILI
CO MULTICOLOR"

(Clase Internacional DOLF)

380771

22



Esta invención se refiere a un nuevo producto textil acrílico multicolor que tiene un efecto de tono a tono de los colores, y más particularmente a un producto multicolor que tiene un nuevo efecto de tono a tono y un comportamiento estético muy notable y es de elevado valor comercial, empleando fibras acrílicas sintéticas (denominadas más adelante "fibras acrílicas ácidas") que contienen grupos ácidos, y fibras acrílicas sintéticas (denominadas más adelante "fibras acrílicas anfóteras") que contienen grupos ácidos y grupos básicos, y especificando las proporciones de los grupos ácidos contenidos en las dos clases de fibras antes citadas, y el valor cromático respectivo de las dos clases de las fibras teñidas, como se explica más adelante en la Memoria.

Antes de la presente invención, se han propuesto varios métodos para la producción de productos textiles multicolores. Se conoce un método, por ejemplo, en el que dos clases de fibras teñidas previamente en diferentes tonos de color se mezclan e hilan formando un filamento multicolor, y el filamento así producido es tejido, tricotado, o transformado de otra manera en un producto textil multicolor. Otro método conocido comprende las operaciones de mezclar una fibra teñida y una fibra no teñida, transformar por hilado la mezcla resultante en un filamento, y después teñir la fibra no teñida, antes o después de la fabricación (tejido, tricotado, etc), con un tinte de diferente color al empleado en relación con la fibra teñida previamente, produciendo así un material



textil multicolor. En otro método más, se mezclan fibras diferentes con distintas propiedades de tinción, la mezcla se hila formando un filamento, y el filamento o el artículo fabricado hecho a partir del mismo es teñido después, aprovechando las diferentes propiedades de tinción para obtener un producto textil multicolor.

En general, en la obtención de un producto textil multicolor, se considera que es un procedimiento industrialmente ventajoso evitar en cuanto sea posible la repetición de operaciones de teñido que requieren un largo tiempo de trabajo. Por tanto, entre los procedimientos conocidos anteriores, es ventajoso emplear el procedimiento citado últimamente para obtener productos textiles multicolores, es decir, un procedimiento de tinción en varios colores, de un sólo ciclo y en un sólo baño, en el que un conjunto de fibras, o un artículo que consta de fibras de diferente capacidad de tinción, es teñido en colores diferentes en un único baño. Sin embargo, se ha considerado difícil aplicar este procedimiento de tinción en varios colores en un sólo ciclo y en un sólo baño a fibras acrílicas sintéticas en las que se introducen grupos básicos y grupos ácidos. Es decir, es sabido que las fibras acrílicas sintéticas que contienen grupos básicos y grupos ácidos tienen una buena capacidad de teñido, bien con un tinte ácido o con un tinte básico, y por tanto se ha considerado difícil teñir en diferentes colores, por un procedimiento de un sólo ciclo y un sólo baño, un conjunto de fibras hecho de estas fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas sintéticas que contienen grupos básicos y grupos ácidos. Es decir, hasta ahora se ha conside

380771

22



5 rado que, en el caso de un conjunto de fibras compuesto de fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas sintéticas que contienen grupos ácidos sea teñido con un tinte básico en un baño y en un sólo ciclo, las fibras acrílicas anfóteras antes citadas son bien teñidas con el tinte básico, y las fibras acrílicas ácidas también son bien teñidas con el tinte básico, y por tanto no aparece ninguna diferencia de color entre las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras teñidas.

10 Como resultado de arduas investigaciones sobre la aplicación de fibras acrílicas anfóteras a un producto textil multicolor, que hasta ahora ha sido enteramente desestimado como se ha indicado anteriormente, se ha comprobado que, tiñendo con un tinte catiónico en un sólo baño un conjunto de fibras que comprende fibras acrílicas anfóteras que contienen más grupos ácidos que el equivalente a los grupos básicos, y fibras acrílicas ácidas en las que las proporciones de los grupos ácidos contenidos en las dos clases citadas de fibras se especifican como se explica más adelante, puede darse un excelente efecto de tono a tono a dicho conjunto de fibras, puede conservarse un nuevo efecto de coloración, y puede obtenerse un producto textil multicolor con muy notable comportamiento estético y de elevado valor comercial.

25 Por lo tanto, un objeto principal de la presente invención es proporcionar un producto textil acrílico multicolor que contiene fibras acrílicas anfóteras y que tiene un nuevo efecto de tono a tono de los colores.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar un producto textil multicolor, que consta de un conjunto

380771

22 JUN 1968



contenido en 1 kg. de las fibras acrílicas ácidas).

Para multicolorrear este conjunto de fibras, se aplica un procedimiento para teñir simultáneamente dicho conjunto de fibras con un tinte catiónico.

5

Particularmente, manteniendo la relación de la diferencia de sombra a luz profunda de dos fibras teñidas que satisfaga la fórmula (II) siguiente:

$$0'1 \leq \frac{(K/S)''}{(K/S)'} \leq 0'5 \quad \text{(II)}$$

10

ó preferiblemente

$$0'2 \leq \frac{(K/S)''}{(K/S)'} \leq 0'4$$

15

(en las que $(K/S)'$ y $(K/S)''$ son, respectivamente, valores de reflexión de los colores de las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras teñidas, y el valor cromático (K/S) de las fibras teñidas está representado por la fórmula general (III),

20

$$K/S = (1 - R)^2/2R \quad \text{(III)}$$

25

en la que R es un coeficiente de reflexión medido con la longitud de onda de máxima absorción de las fibras teñidas), entre las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras contenidas en el conjunto de fibras teñidas con el tinte catiónico, se puede fabricar un producto textil multicolor que tiene además un excelente efecto de tono a tono y un alto rendimiento estético.

30

Este producto textil multicolor que tiene un magnífico efecto y es de alto valor comercial, puede obtenerse dando un efecto de tono a tono, o de contraste de to



nalidades, a las dos clases citadas de fibras, teniendo simultáneamente en el baño, con un tinte catiónico o un tinte mixto preparando mezclando al menos dos clases de tintes catiónicos, las dos clases de fibras acrílicas sintéticas (fibras acrílicas ácidas + fibras acrílicas anfóteras) que tienen una relación específica en las proporciones de los grupos ácidos contenidos en las fibras.

Se considera que, en el caso de que las fibras acrílicas anfóteras y las fibras acrílicas ácidas (las proporciones de los grupos ácidos en las fibras satisfacen la fórmula (I) indicada anteriormente) sean teñidas simultáneamente con un tinte catiónico, los grupos básicos y los grupos ácidos contenidos en dichas fibras acrílicas anfóteras se bloquean iónicamente entre sí, de modo que la proporción de los grupos ácidos, que constituyen sustancialmente puntos de tinción para el tinte catiónico, se reduce hasta ser como (A-B), y por tanto es adsorbida una gran cantidad del tinte catiónico por las fibras acrílicas ácidas que contienen una gran cantidad del grupo ácido, pero sólo una pequeña cantidad del tinte catiónico es adsorbido por las fibras acrílicas anfóteras, en las que la proporción de los grupos ácidos es reducida por el bloqueo iónico antes citado, y por lo tanto la diferencia entre las proporciones de la adsorción del tinte catiónico por estas dos clases de fibras da un efecto de tono a tono, o contraste de tonalidad.

Este efecto de tono a tono, o contraste, tiene lugar sólo en el teñido simultáneo de fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas ácidas en un mismo y único baño. Cuando las fibras acrílicas anfóteras y las fibras



5 acrílicas ácidas se tiñen respectivamente en baños separados bajo las mismas condiciones de tinción, aunque las proporciones de los grupos básicos y los grupos ácidos (A, B y C) contenidos en las dos clases citadas de fibras satisfagan la fórmula (I), y aunque las proporciones de los grupos ácidos sean iguales entre sí ($A = C$), se observa el mismo consumo de tinte, y es difícil causar el efecto de tono a tono de la presente invención, Es decir, la reducción del consumo de tinte de dichas fibras acrílicas anfóteras con el tinte catiónico por el bloqueo de iones presente en las fibras acrílicas anfóteras es más efectivo con el teñido simultáneo en el baño de tinción en el que hay presentes fibras acrílicas ácidas juntamente con dichas fibras acrílicas anfóteras.

15 Además, como se ha descrito anteriormente, para dar un efecto excelente de contraste de tono al producto textil multicolor resultante, es necesario utilizar fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas ácidas que satisfagan la relación de la fórmula (I) antes indicada. Si se emplean fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas ácidas con una relación de las proporciones de los grupos ácidos que no satisface dicha fórmula (I), es difícil conseguir el objeto de la presente invención.

25 Además, si se conserva esta relación diferencial de tono a tono de los colores indicada en la anterior fórmula II entre las fibras acrílicas anfóteras y las fibras acrílicas ácidas teñidas con un tinte catiónico, puede hacerse un producto textil multicolor de excelente rendimiento estético y de alto valor comercial. Por el contrario, incluso si se mezclan dos clases de fibras



teñidas que tienen una relación del valor de reflexión de los colores, la relación K/S, fuera del intervalo de la fórmula general (II), no contribuyen en absoluto al efecto de contraste de tono a tono del producto textil multicolor.

Para determinar la relación K/S del valor de reflexión de los colores de las dos clases de fibras antes citadas, definida por la fórmula (II), es necesario medir el grado de reflectancia o coeficiente de reflexión (R%) requerido para calcular el valor de reflexión de los colores (K/S) de las respectivas fibras, definido por la fórmula (III) (esto es, la fórmula Kubelka-Munk). Siempre que las fibras respectivas sean teñidas con el mismo tinte catiónico, las longitudes de onda de máxima absorción de las dos clases de fibras teñidas antes citadas son las mismas. Por tanto, para determinar el valor R es necesario medir el grado de reflectancia de las fibras acrílicas ácidas teñidas en un color intenso y de las fibras acrílicas anfóteras teñidas en color claro, empleando dichas longitudes de onda de máxima absorción.

El conjunto de fibras que forma el producto textil multicolor de la presente invención puede contener además, como tercer componente, fibras que no son teñibles con tintes catiónicos, tales como, por ejemplo, lana, fibras acrílicas sintéticas que sólo tienen grupos básicos, fibras de poliéster, fibras de poliamidas, fibras celulósicas o fibras acrílicas sintéticas que contienen más grupos básicos que el equivalente a los grupos ácidos. Particularmente el producto textil multicolor obtenido tiene un conjunto de fibras que contiene estas terceras fi-

380771 22.1



bras con un tinte catiónico y además con un tinte (por ej.
un tinte ácido premetalizado, un tinte directo, un tinte
al cromo, etc.) que tiene capacidad de tinción sobre las
terceras fibras, tiene un efecto de diferente color, un
5 efecto de contraste de tono y un efecto multicolor de dos
o más colores, tiene un excelente rendimiento estético y
es de alto valor comercial.

Las proporciones respectivas de las fibras
acrílicas anfóteras, las fibras acrílicas ácidas y las fi
10 bras que han de mezclarse cuando se desean como tercer
componente, pueden ser determinadas adecuadamente según
el tono deseado en el producto textil multicolor final.

Las fibras acrílicas ácidas, es decir, las
fibras acrílicas sintéticas que contienen grupos ácidos
15 a utilizar en esta invención, son fibras a las que la ca-
pacidad de tinción con tintes catiónicos se les dá intro-
duciendo en el polímero que forma dichas fibras un monóme-
ro ácido no saturado. Son ejemplos de estos monómeros
los monómeros no saturados que contienen un grupo de áci-
20 do sulfónico, tales como el ácido estirenosulfónico, áci-
do viniloxi-aromático-sulfónico, ácido aliloxi-aromático-
sulfónico, ácido metaliloxi-aromático-sulfónico, ácido
vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido metalilsulfó-
nico- o su sal; los monómeros no saturados que contienen
25 grupos carboxílicos, tales como el ácido acrílico, ácido
metacrílico o ácido itacónico, o su sal.

Así, pueden producirse fibras acrílicas áci
das, por un procedimiento muy conocido de producción de
fibras, utilizando un homopolímero del monómero ácido no
30 saturado antes descrito, o un copolímero de dicho monóme-



ro ácido no saturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente insaturado, como polímero formador de fibra, o componente de un polímero formador de fibras.

5 Además, también es posible producir fibras acrílicas ácidas a partir de un polímero o copolímero de acrilonitrilo que tiene un grupo sulfónico terminal, o grupo sulfato u otro grupo ácido, introducido por medio del empleo de ácido persulfúrico, ácido sulfuroso, o sal del mismo, en un sistema iniciador de polimerización (tal como el sistema catalizador redox de clorato-sulfito, que se expone en la Patente Japonesa Nº 3841/53, y el sistema catalizador redox que comprende un catalizador que libera oxígeno y un compuesto sulfoxilado reductor, expuesto en 10 la Patente Japonesa Nº 4942/54) en el curso de la polimerización o copolimerización.

 Para mantener las favorables propiedades de las fibras acrílicas sintéticas, es deseable hacer que el contenido de acrilonitrilo en el polímero o composición 20 polimérica que forma la fibra sea de más de 80% en peso. Preferiblemente, el contenido del monómero ácido no saturado no es superior al 15% en peso.

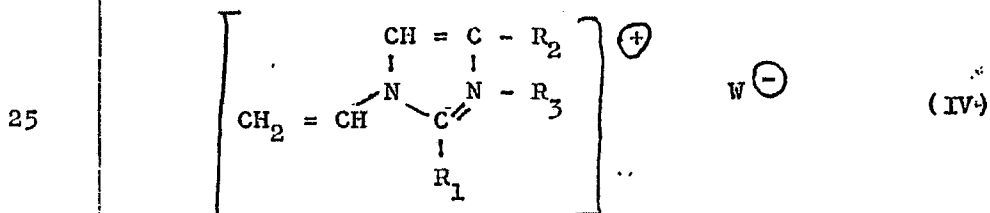
 Además, con el fin de mejorar las propiedades de la fibra, pueden combinarse, y estar contenidos en 25 una proporción no mayor del 15% en peso en el polímero formador de la fibra, uno o más monómeros neutros monoetilénicamente no saturados, por ejemplo los ésteres de metilo, etilo, propilo y butilo del ácido acrílico y del ácido metacrílico; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos, tales como el formiato de vinilo y el acetato de vinilo; 30

380771²² J

acrilamida y metacrilamida y sus derivados; halogenuros de vinilo, tales como el cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno; estireno y cianoestireno.

Las fibras acrílicas anfóteras, esto es, las fibras acrílicas sintéticas que contienen tanto grupos básicos como grupos ácidos, se forman a partir de un polímero acrílico que contiene grupos básicos y grupos ácidos, preparado introduciendo en él monómero básico no saturado y monómero ácido no saturado.

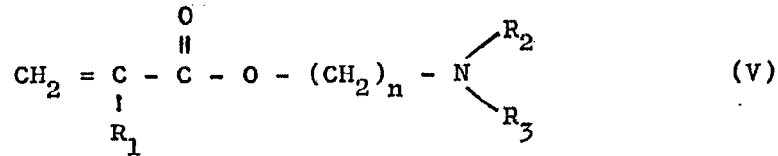
Son ejemplos de estos monómeros básicos no saturados los que tienen un átomo básico de nitrógeno, y más particularmente la vinil-piridina o vinil-piridina sustituida por alcoholo, tal como las 2-vinil-piridina, 3-vinil-piridina, 2-vinil-3-metil-piridina, ó 2-metil-5-vinil-piridina; los compuestos que tienen un núcleo heterocíclico nitrogenado y un grupo de alqueno, o derivados de los mismos, en la cadena lateral, tales como la quinoleína, imidazol, bencimidazol, imidazolina, oxazol, benzoxazol, tiazol, pirimidina, pirazol, pirrol, triazina, lactama, pirrolidona, morfolina u oxalidinona, expuestos en las Patentes Japonesas Nos. 91/1955 y 23811/1961; las sales de N-vinylimidazolio representadas por la fórmula general



en la que cada 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, $-\text{OH}$ ó $-\text{OCOCH}_3$, 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 de alcoholo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono



no, y W es un anión, por ej. un radical de ácido inorgánico tal como $1/2(\text{SO}_4)$, $1/3(\text{PO}_4)$, NO_3 , etc, o un radical 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 monoméricos no saturados de la fórmula general



en la que R_1 es hidrógeno o un grupo de metilo, R_2 y R_3 son, cada uno, un grupo metilo o etilo, y n es un número entero de 2 a 4.

Los ejemplos de monómeros ácidos no saturados son los mismos indicados anteriormente con respecto a las fibras acrílicas ácidas. También en este caso es posible introducir grupos ácidos, tales como grupos de ácido sulfúrico o grupos de ácido sulfónico, en el terminal molecular, empleando ácido persulfúrico, ácido sulfuroso, o su sal, en el sistema iniciador de polimerización en el transcurso de la producción del polímero.

Así pues, las fibras acrílicas anfóteras pueden formarse por un procedimiento muy conocido de producción de fibras, a partir de una composición polimérica obtenida mezclando al menos dos clases de polímeros seleccionados del grupo que consta de homopolímeros del monómero básico antes citado; copolímeros de dicho monómero básico no saturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente no saturado; copolímeros de dicho monómero básico no saturado con el monómero ácido no saturado antes citado; copolímeros de dicho monómero básico no saturado y dicho monómero ácido no saturado con

380771 22.10



5 acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente no saturado; homopolímeros de dicho monómero ácido no saturado; copolímeros de dicho monómero ácido no saturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente no saturado; homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente no saturado; y el homopolímero o copolímero antes descrito en el que se introduce un grupo ácido tal como un grupo de ácido sulfúrico o grupo de ácido sulfónico en el terminal molecular, empleando ácido persulfúrico, ácido sulfuroso, o sus sales, en el iniciador de polimerización en la operación de producción del polímero. Naturalmente, en lugar de esta mezcla de polímeros se puede emplear un único copolímero de monómero básico no saturado y monómero ácido no saturado con acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero neutro monoetilénicamente no saturado.

15
20 Para mantener las favorables propiedades de las fibras acrílicas sintéticas, es deseable hacer que el contenido de acrilonitrilo en el polímero o composición polimérica que forma las fibras sea de más de 80% en peso. Preferiblemente, el contenido del monómero ácido y el monómero básico no ha de ser superior al 15% en peso. Además, para mejorar las propiedades de las fibras, tal como se requiera, este monómero neutro monoetilénicamente no saturado utilizado en la producción de las fibras acrílicas ácidas antes citadas, puede combinarse y estar contenido en una proporción no superior al 15% en peso en el polímero que forma la fibra.

30 Particularmente cuando están contenidos un



grupo básico que muestra una fuerte basicidad y es introducido a partir de un monómero básico no saturado tal como la sal de N-vinil imidazolio antes citada, o un monómero no saturado representado por la fórmula (V), y un grupo ácido fuerte tal como el grupo de ácido sulfónico o de ácido sulfúrico introducido a partir del monómero no saturado que contiene ácido sulfónico antes citado, o el sistema catalizador, o sus sales, el efecto de la presente invención se favorece aún más.

10 Cuando un conjunto de fibras que contiene las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras así obtenidas que satisfacen la fórmula general (I), es decir, este producto de fibra en forma de estado bruto, mecha, cinta peinada, paño o hilo, o producto tricotado o
15 tejido, obtenido mezclando, hilando, torciendo, tricotando o tejiendo las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras antes citadas y, en algún caso, fibras que no son teñibles con tintes catiónicos y están añadidas y mezcladas como tercer componente, es teñido (simultáneamente) en un baño, bajo condiciones muy conocidas de tinción, empleando un tinte catiónico o una mezcla de un tinte catiónico y un tinte que puede teñir las fibras del tercer componente (por ej. un tinte ácido, un tinte ácido premetalizado, un tinte directo, un tinte al cromo, etc),
20 las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras, y también las fibras del tercer componente, son teñidas, y de este modo se da un excelente efecto de tono a tono, o contraste de tonos, a dicho conjunto de fibras. Las fibras mezcladas como tercer componente en el conjunto de fibras pueden teñirse, si se desea, en un baño sepa
25
30

380771 22



rado, en el momento de teñir simultáneamente las fibras acrílicas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras, o antes o después de este teñido.

En la realización de la presente invención, puede emplearse como tinte catiónico cualquier tinte denominado Azul Básico C.I., Anaranjado Básico C.I., Rojo Básico C.I., Pardo Básico C.I., Amarillo Básico C.I., Violeta Básico C.I. y Verde Básico C.I. Asimismo, y como tinte aniónico, puede emplearse cualquier tinte con la denominación Amarillo Acido C.I., Rojo Acido C.I., Azul Acido C.I., Pardo Acido C.I., Anaranjado Acido C.I., Violeta Acido C.I., Verde Acido C.I., Negro Acido C.I., Amarillo Mordiente C.I., Anaranjado Mordiente C.I., Rojo Mordiente C.I., Violeta Mordiente C.I., Azul Mordiente C.I., Verde Mordiente C.I., Pardo Mordiente C.I., Negro Mordiente C.I., Amarillo directo C.I., Anaranjado directo C.I., Rojo directo C.I., Violeta directo C.I., Azul directo C.I., Verde directo C.I., Pardo directo C.I. y Negro directo C.I.

A continuación se ilustran ejemplos típicos de la presente invención. En los ejemplos, los tantos por ciento y partes son en peso; o.w.f. significa un tanto por ciento en peso de tinte con respecto al peso en seco de la fibra, y C.I. significa el Índice de Colores, 2ª edición, 1956, y Suplemento, 1963, publicado por The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Inglaterra, y la American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Massachusetts, Estados Unidos.

EJEMPLO I

Se copolimerizaron mezclas de monómeros de



5 varias composiciones monoméricas de acrilonitrilo y acrilato de metilo, con y sin adición de alilsulfonato de sodio, por un procedimiento en que se empleó un sistema catalizador de clorato de sodio-bisulfito de sodio tal como se expone en la Patente Japonesa Nº 10542/1964. Después se fabricaron fibras por el procedimiento citado en la Patente Japonesa Nº 4271/1951, a partir de los varios copolímeros de acrilonitrilo antes obtenidos, para obtener fibras acrílicas ácidas, F a I, que contenían las varias
10 proporciones de grupos ácidos (C) que se muestran en la Tabla 1.

15 Por otro lado, varias composiciones poliméricas obtenidas mezclando en varias relaciones un copolímero de acrilonitrilo que constaba de acrilonitrilo, acrilato de metilo y alilsulfonato de sodio, y un copolímero de acrilonitrilo que constaba de acrilonitrilo, acetato de vinilo y metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, fueron hiladas y transformadas en fibras por el procedimiento ex puesto en la Patente Japonesa, antes citada, Nº 4271/1951,
20 para obtener fibras acrílicas anfóteras, J a R, de varias diferencias (A-B) entre la proporción del grupo ácido y la proporción de grupo básico, como se muestra en la Tabla 1.

25 Varios conjuntos de fibras (en forma de estado bruto) hechos combinando de modo variado las fibras acrílicas ácidas y fibras acrílicas anfóteras así obtenidas, fueron teñidos (competitiva o simultáneamente) al mismo tiempo en un baño, calentándolos en el mismo a una velocidad de 0'5°C/min desde 70°C a 90°C, manteniéndolos
30 después a 90°C durante 20 minutos, calentándolos después

380771

22 JU



a una velocidad de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta aproximadamente 100°C ,
y manteniéndolos después a aproximadamente 100°C durante
30 minutos, en las condiciones de 1% o.w.f. de Rojo Básico
5 22 C.I., 1% o.w.f. de Levegal PAN (producto de la Far-
benfabriken Bayer A.G., Alemania) como retardador, 2% o.w.f.
de ácido acético, y una relación de líquido de 1/100.
Además, varios materiales textiles tricotados, preparados
empleando varios filamentos o hilos retorcidos obtenidos
por diferentes combinaciones de las fibras acrílicas áci-
10 das y las fibras acrílicas anfóteras antes citadas, fueron
teñidos competitiva o simultáneamente, y se compararon los
efectos multicolores de los productos.

Así pues, con respecto a las fibras acríli-
cas ácidas y las fibras acrílicas anfóteras teñidas simul-
15 táneamente de este modo en estado bruto, se determinó el
valor de reflexión del color (K/S) de las fibras respecti-
vas por medio de la fórmula de Kubelka-Munk. Se determi-
naron también las proporciones (proporción del valor de
reflexión del color) del valor de reflexión del color de-
20 terminado de las fibras acrílicas ácidas con respecto a
las fibras acrílicas anfóteras. Se evaluaron los efectos
de tono a tono de las fibras teñidas, y se compararon los
efectos de contraste de multicoloreado de los productos.

Se midieron las reflectancias espectrales,
25 o coeficientes de reflexión, $R\%$, de las fibras teñidas,
en las longitudes de onda de máxima absorción de los tin-
tes extraídos sobre las fibras respectivas (en el caso
del Rojo Básico C.I. 22 se adoptó la longitud de onda de
540 milimicras como la de máxima absorbancia), con un es-
30 pectrofotómetro registrador Hitachi EPR-II (fabricado por



Hitachi Manufactory), y el valor de reflexión del color (K/S) del teñido era de un valor numérico representado por la siguiente fórmula:

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

5

Cuanto mayor es el valor de K/S, más profunda es la sombra aparente del teñido.

10

En la Tabla 1, en la combinación de fibras acrílicas ácidas y fibras acrílicas anfóteras que muestra un efecto de tono a tono particularmente favorable, se subraya el valor numérico de su valor de reflexión del color (K/S), y, en la combinación de fibras acrílicas ácidas y fibras acrílicas anfóteras que muestra un efecto de tono a tono muy favorable, el valor numérico de su relación del valor de reflexión del color está encerrado en un rectángulo.

15

20

Así, como se deduce de la Tabla 1, cuando se tiñen competitivamente en el mismo baño, las fibras acrílicas ácidas se tiñeron profundamente, pero las fibras acrílicas anfóteras fueron teñidas con media sombra o con sombra ligera. Este teñido de una relación de valores de reflexión de color de 0'10 a 0'50 era particularmente favorable en el efecto de contraste de tono a tono, y unos hilos o filamentos tricotados de dos telas que constaban de dichas fibras acrílicas ácidas y fibras acrílicas anfóteras mostraban el mismo efecto. Además, era la combinación de fibras acrílicas anfóteras y fibras acrílicas ácidas que tenía una relación de valores de la reflexión de color de 0'20 a 0'40 la que pudo dar un mejor aspecto al producto tricotado.

25

30

380771



T A B L A 1

FIBRAS ACRILICAS ACIDAS						
Nombre de la fibra		F	G	H	I	
Composición por límérica que forma la fibra		AN:MA	AN:MA	AN:MA :AS	AN:MA :AS	
Nombre de la fibra (A-B)	⊙ / C ⊙	22	36	52	79	
J	2	0,03	<0,02	-	-	
K	3	0,11	<0,03	<0,02	<0,02	
L	5,5	0,24	0,15	0,12	0,10	
Fibras M	7	0,40	0,24	0,17	0,13	
acrilifibras N	9	0,59	0,39	0,25	0,19	
O	11	0,78	0,52	0,34	0,23	
P	13	-	0,60	0,42	0,27	
fóteras Q	16	-	-	0,58	0,33	
R	23	-	-	0,88	0,54	

⊙ : A, B y C representan miliequivalentes-gramo (meq/kg) de los grupos ácidos o grupos básicos contenidos en 1 kg. de las fibras AN, MA y AS indican, respectivamente, acrilonitrilo, acrilato de metilo y ailsulfonato de sodio.

EJEMPLO 2

Una mezcla de monómeros que constaba de acrilonitrilo, acetato de vinilo y p-estirenosulfonato de potasio fué copolimerizada de la manera usual, empleando un



sistema catalizador de persulfato de potasio-bisulfito de sodio, para obtener un copolímero de acrilonitrilo que tenía grupos de ácido sulfónico como grupo ácido. El copolímero así obtenido fué hilado y transformado, por un procedimiento muy conocido para obtener fibras acrílicas ácidas S que contenían 40 meq./kg. de grupos ácidos.

Por otro lado, el procedimiento de polimerización antes citado se repitió empleando metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DAM), cloruro de 1-vinil-3-(metilimidazolío (VIMCI) y metosulfato de 2-metil-5-vinil-N-metil-piridinio (MVP-QS) como monómeros básicos no saturados, en lugar del p-estirenosulfonato de potasio antes citado, para obtener tres clases de copolímeros de acrilonitrilo que contenían los respectivos monómeros básicos no saturados. Después, tres clases de composiciones poliméricas hechas mezclando respectivamente tres clases de los copolímeros así obtenidos con el copolímero de acrilonitrilo que formaba las fibras acrílicas ácidas antes citadas, se hilaron y transformaron, por un procedimiento muy conocido, para obtener tres clases de fibras acrílicas anfóteras T (que contenía DAM en el polímero formador de la fibra), U (que contenía VIMCI en el polímero formador de la fibra) y V (que contenía MVP-QS en el polímero formador de la fibra), en cada una de las cuales la diferencia (A-B) entre el grupo ácido y el grupo básico era de 9 meq./kg.

Se tomaron conjuntos de fibras (en bruto y en forma de textiles tricotados hechos de hilos (de dos telas) hechos combinando como se indica en la Tabla 2 las fibras acrílicas ácidas así obtenidas y tres clases de fi

380771 220



5 bras acrílicas anfóteras, se tiñeron en un baño, con va-
rias cantidades de distintos tintes catiónicos, como se
indican en la Tabla 2. Excepto los tintes y sus propor-
ciones, las condiciones de tinción eran 1% o.w.f. de Leve
gal PAN y 2% o.w.f. de ácido acético, la relación de lí-
quido era de 1/100 y la temperatura se elevó a 0,5°C/min
entre 70°C y 90°C, se mantuvo a 90°C durante 20 minutos,
se elevó a 0,5°C/min entre 90°C y aproximadamente 100°C,
y se mantuvo a aproximadamente 100°C durante 30 minutos
10 en el baño.

Se midieron los valores de reflexión de los
colores de las respectivas fibras teñidas en las combina-
ciones así teñidas, según el método del Ejemplo 1, y se
evaluaron los efectos de tono a tono, o contraste, de las
15 respectivas combinaciones, con las proporciones de los va-
lores de reflexión de los colores mostradas en la Tabla 2,
y se compararon con los efectos de contraste de tono de
los materiales textiles tricotados hechos con los hilos
de dos telas preparados con dichas fibras combinadas. Como
20 se deduce de la Tabla 2, todas las combinaciones de las fi-
bras empleadas en este ejemplo satisfacen la fórmula (I)
antes indicada, y, por tanto, independientemente de las
clases y proporciones de los tintes y de las clases de los
polímeros formadores de las fibras, se hicieron productos
25 multicolores que mostraban un favorable efecto de tono a
tono, o contraste de tono, eran de excelente rendimiento
estético y tenían un alto valor comercial. La combinación
en forma de estado bruto que tenía un efecto favorable de
tono a tono mostraba una favorable coincidencia con el
30 efecto de tono a tono de un tricotado de hilos de dos telas

380771

22



hecho con dicha combinación.

T A B L A 2

Tinte	% o.w.f	Fibras acrílicas ácidas		Fibras acrílicas anfóteras
		S/T	S/U	S/V
Azul Básico C.I. 45	0,5	0,28	0,29	0,27
	1,0	0,27	0,30	0,30
	1,5	0,30	0,30	0,30
	2,0	0,31	0,32	0,33
Rojo Básico C.I. 22	1,0	0,31	0,33	0,32
	1,5	0,30	-	-
Azul Básico C.I. 44	1,0	0,29	0,30	0,29
Anaranjado Básico C.I. 22	1,0	0,24	-	-
Azul Básico C.I. 47	1,0	0,26	0,28	0,27
	1,5	0,29	0,30	0,29

EJEMPLO 3

Se fabricaron hilos o filamentos respectivos de las fibras acrílicas H (que contenían 48 meq./kg de los grupos ácidos) y las fibras acrílicas anfóteras N (proporción de grupos ácidos - proporción de grupos básicos (A-B) = 9 meq./kg) utilizadas en el Ejemplo 1, fibras acrílicas sintéticas W que contenían grupos básicos (con 160 meq./kg. de grupos básicos) que constaban de un copolímero de tres componentes de acrilonitrilo, acetato de vinilo y metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, y fibras acrílicas sintéticas X (proporción de grupos básicos - proporción de grupos ácidos = 30 meq./kg.) que contenían más grupos



Se obtuvieron productos multicolores que
tenían un efecto de contraste de tono y un efecto de multicoloración, con un excelente rendimiento estético y alto valor comercial. Cuando se aplicó, por ejemplo, el procedimiento en las condiciones (I) de tinción, las dos clases de hilos que constaban de las fibras H y N que formaban los textiles tricotados (A) y (B) se tiñeron, respectivamente, en azul netamente intenso y azul claro, pero, por el contrario, los hilos que constaban de las fibras W ó W y X permanecieron en blanco sin teñir. Por tanto, los productos de tricotado eran multicolores con un contraste muy alto de blanco, azul claro y azul intenso. Asimismo, al aplicar el procedimiento en las condiciones (II) de tinción al textil de tricotado (A), se obtuvo un producto multicolor de muy alto contraste entre azul intenso y claro, y rojo. Se supone que la aparición de esta neta diferencia de colores se debe al hecho, no sólo de que la parte de fibra H que contiene sólo grupos ácidos no es teñida ni tintada con el tinte ácido, sino que tampoco lo es la parte de la fibra N que es de fibras acrílicas anfóteras, y también al hecho de que los grupos básicos de las fibras acrílicas anfóteras que muestran capacidad de tenido con tintes ácidos son perfectamente bloqueados iónicamente por los grupos ácidos, y por tanto sólo el grupo ácido en exceso (A-B) puede constituir puntos de tinción para el tinte catiónico.

Cuando se aplicaron las condiciones (II) de tinción antes citadas al textil (B) de tricotado, el textil se transformó en un producto multicolor teñido netamente en las cuatro clases de colores, azul claro e intenso y rojo claro e intenso. Así pues, según la invención,

380771²²J



se hace posible teñir en cuatro colores a un tiempo por medio de un procedimiento de teñido en un sólo baño y de un sólo ciclo, y por tanto acortar la operación de teñido.

5 Además, cuando se aplicaron las condiciones de tinción (III) al material textil (A) de tricotado, el amarillo del tinte disperso se distribuyó a todas las fibras, y por tanto se dió un producto teñido hecho amaril-
10 lleando el textil tricotado teñido en las condiciones (I) de tinción. Es decir, las fibras N fueron teñidas de verde amarillento por el color mixto del tinte catiónico azul claro y el tinte amarillo disperso, las fibras H fueron teñidas en verde, y las fibras W fueron teñidas en amarillo con sólo el tinte disperso, formando un dibujo en rayas netas que constaba de colores amarillo, verde amaril-
15 llo y verde, y así se obtuvo un producto multicolor excelente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Japón, el 16 de Junio de 1969, bajo el número 47490/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
20 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-



vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un método para fabricar un producto textil acrílico multicolor, que comprende teñir, en un único baño y con un tinte catiónico un conjunto de fibras que comprende fibras acrílicas ácidas que contienen grupos ácidos y fibras acrílicas anfóteras que contienen tanto grupos ácidos como grupos básicos, satisfaciendo los dos tipos diferentes de fibras la siguiente fórmula:

10

$$3 \leq (A-B) = 1/3 C \dots\dots\dots \text{cuando } C < 3,0$$

$$5 \leq (A-B) = 1/4 C \dots\dots\dots \text{cuando } C \geq 3,0$$

15

en la que A y B representan respectivamente los miliequivalentes-gramo de los grupos ácidos y de los grupos básicos contenidos en 1 Kg. de las fibras acrílicas anfóteras y C representa los miliequivalentes-gramo de los grupos ácidos contenidos en un 1 kg. de las fibras acrílicas ácidas.

20

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el conjunto de fibras comprende además fibras, en calidad de un tercer componente, que no son capaces de ser teñidas por un tinte catiónico.

25

3.- Un método según la reivindicación 2, en el que la tercera fibra componente es seleccionada de grupo consistente en lana, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras celulósicas, fibras acrílicas que sólo tienen grupos básicos, y fibras acrílicas que tienen grupos básicos en una cantidad mayor que la equivalente con respecto a la cantidad de grupos ácidos.

30

[Handwritten signature]

380771 27



4.- Un método según la reivindicación 1, en el que el baño de teñido comprende además un tinte aniónico o tinte disperso además del tinte catiónico.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que las fibras acrílicas ácidas están preparadas a partir de un copolímero activo acrílico que comprende el 80% en peso o más de acrilonitrilo, no más del 15% en peso de monómero(s) ácido(s) no saturado(s) y, si se desea, no más del 15% en peso de monómero(s) neutro(s) mono-etilénicamente insaturado(s).

6.- Un método según la reivindicación 1, en el que las fibras acrílicas ácidas están hechas de un polímero o un copolímero de acrilonitrilo que tiene grupos ácidos introducidos por un iniciador de polimerización que se usa en la preparación de tales polímero o copolímero.

7.- Un método según la reivindicación 5, en el que el monómero ácido no saturado es seleccionado del grupo que consiste en ácido estirenosulfónico, ácido viniloxi-aromático-sulfónico, ácido aliloxi-aromático-sulfónico, ácido metaliloxi-aromático-sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sus sales.

8.- Un método según la reivindicación 1, en el que las fibras acrílicas anfóteras se hacen de una mezcla de un copolímero de acrilonitrilo, un monómero ácido no saturado y, si se desea, un monómero neutro monoetilénicamente insaturado y un copolímero de acrilonitrilo, un monómero básico no saturado y, si se desea, un monómero neutro monoetilénicamente insaturado



27 SEP 1972

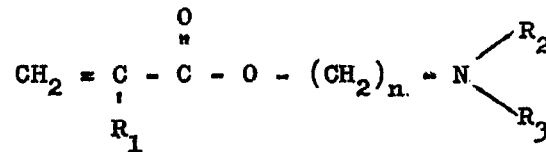
siendo el contenido de acrilonitrilo en dicha mezcla de polímero no menor del 80% en peso y siendo el contenido de cada uno de los monómeros ácido, monómero básico y monómero neutro no mayor del 15 % en peso.

5 9.- Un método según la reivindicación 8, en el que el monómero ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido estirenosulfónico, ácido viniloxi-aromático-sulfónico, ácido aliloxi-aromático-sulfónico, ácido metaliloxi-aromático-sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico.

10

10.- Un método según la reivindicación 8, en el que el monómero básico se selecciona del grupo que consiste en sales N-vinil-imidazolio y monómeros no saturados representados por la fórmula general:

15



20 en la que R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de R₂ y R₃ representa un grupo metilo o etilo y n representa un entero de 2 a 4.

11.- Un método según la reivindicación 1, en el que el producto textil se obtiene mezclando, hilando, torciendo, tricotando o tejiendo los dos tipos diferentes de fibras.

25

12.- "UN METODO PARA FABRICAR UN PRODUCTO TEXTIL ACRILICO MULTICOLOR".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

30

h.f.

3807747

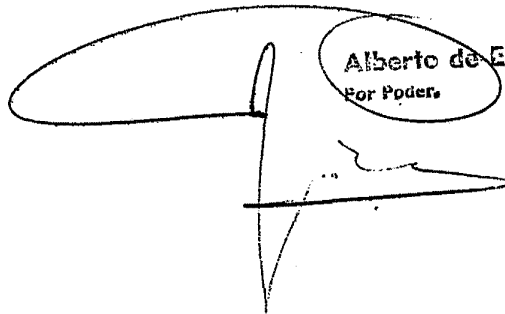


Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 SET. 1972

Madrid,

P.A.


Alberto de Eizaburu
Por Poder.

20-9-72

LFG/.

- 30 -

12/