

29831

Case 1-7918

INVENTOR:	S/OBER/C09B

CONFIDENTIAL

18 FEB. 1978

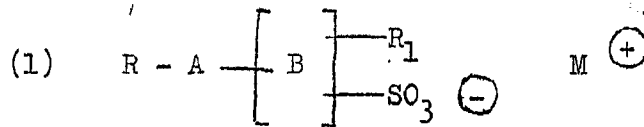
PATENTE
DE
INVENCIÓN

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL TEXTIL DE FIBRA DE POLIACRILONITRILLO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para teñir material textil fibroso de poliacrilonitrilo con colorantes básicos en preparaciones tintóreas acuosas. El procedimiento se caracteriza por emplearse como coadyuvantes tintóreos compuestos aniónactivos de la fórmula

5.



10.

en la que

R significa un radical alquílico o alquénico

con 7 a 21 átomos de carbono;

A significa el grupo -CO-O- o -O-CO-;

B significa un radical aromático mononuclear o binuclear;

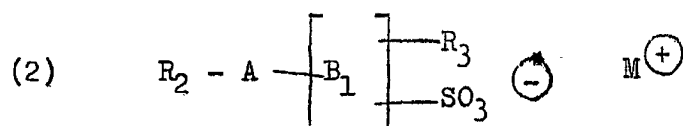
5. R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxílico, un radical alquílico, alcoílico, cicloalquílico, arílico o aralquílico o un átomo de halógeno; y

M^{\oplus} significa un catión orgánico o inorgánico.

10. B puede ser, por ejemplo, un radical bencénico, naftalínico o difenílico. R_1 es, por ejemplo, un radical metílico, etílico, propílico, amílico, decílico, metoxílico, etoxílico o también hidroxibutílico, hidroxiamílico o hidroxidocíclico; un radical ciclopentílico o ciclohexílico o un radical fenílico o bencílico; y además también un átomo de cloro, de bromo o de yodo.
- 15.

De preferencia, estos compuestos anionactivos corresponden a la fórmula

20.



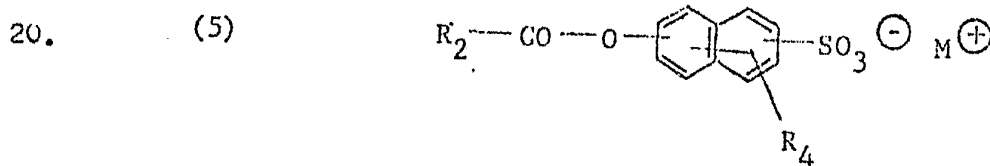
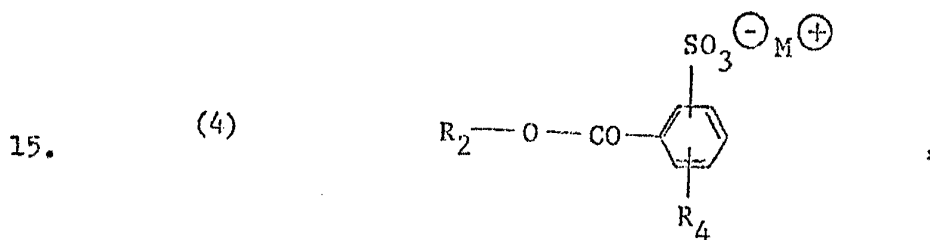
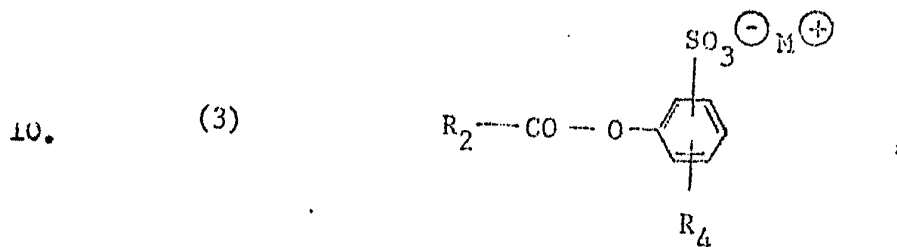
en la que

25. R_2 significa un radical alquílico o alquénico con 11 a 18 átomos de carbono;
- A significa el grupo -CO-O- o -O-CO-;
- B_1 significa un radical bencénico, naftalínico o difenílico;
- R_3 significa un átomo de hidrógeno, un radical

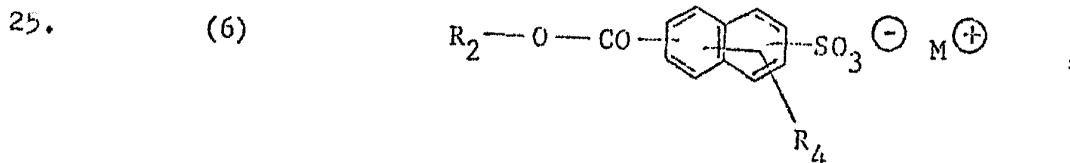
alquílico o alcoxilíco con 1 a 10 átomos de carbono, un radical cicloalquílico pentagonal o hexagonal, un radical bencílico o fenílico o un átomo de halógeno; y

5. M^{\oplus} significa un catión inorgánico u orgánico.

Compuestos anionactivos particularmente apropiados son los que corresponden a las fórmulas



y



donde

R_2 y M^{\oplus} tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

5. R_4 es un átomo de hidrógeno, un radical alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono (de preferencia, un radical metílico o metoxílico) o un átomo de cloro o de bromo.

10. Los radicales R y R_2 son radicales alquílicos y alquilénicos, que pueden ser lineales o ramificados y estar substituidos o insubstituidos. En calidad de substituyentes son aptos, por ejemplo, los átomos de halógeno o los radicales alquílicos de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono. Radicales R y R_2 especialmente aptos los constituyen los radicales hidrocarbúricos de
15. los respectivos ácidos grasos u alcoholes grasos saturados o insaturados, como, por ejemplo, los radicales del ácido caprílico, del ácido caprínico, del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido aráquico, del ácido behénico, del ácido decénico, del ácido dodecénico, del ácido tetradecénico, del ácido hexidecénico o del ácido oleico; y además pueden emplearse también radicales de ácidos grasos poliinsaturados, como los del ácido linólico o del ácido linolénico.

20. M^{\oplus} constituye un catión orgánico o, de preferencia, inorgánico. En calidad de cationes inorgánicas se prefieren los del grupo de los metales alcalinos; por ejemplo, el catión de litio, pero en particular el de so-

dio y el de potasio, además del ión de amonio. En calidad de cationes orgánicos se emplean derivados (que contengan, por ejemplo, a lo menos un átomo de nitrógeno protonizado) de aminas orgánicas, de las que entran en cuenta las monoaminas y poliaminas primarias, secundarias y terciarias, eventualmente con substitución ulterior.

5.

Cabe señalar las modo-, di- y tri-alcanoilaminas (por ejemplo, la etanolamina).

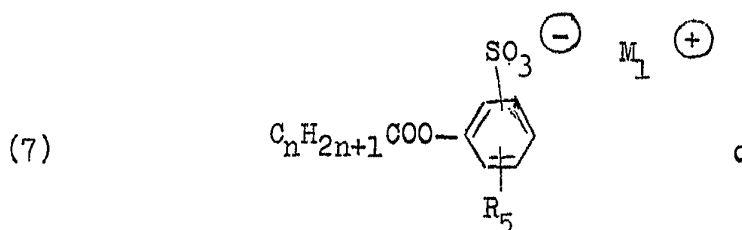
10.

De preferencia, estos compuestos anionactivos contienen a lo sumo dos radicales aromáticos mononucleares, que pueden aparecer en la molécula independientemente uno de otro o también constituir, en forma condensada, un radical binuclear único. Si, por ejemplo, B y B₁ son radicales bencénicos, entonces R₁ y R₃ pueden ser radicales fenílicos o aralquílicos con 10 átomos de carbono a lo sumo; pero si son radicales naftalínicos, entonces R₁ y R₃ no deberían ser de preferencia radicales aromáticos.

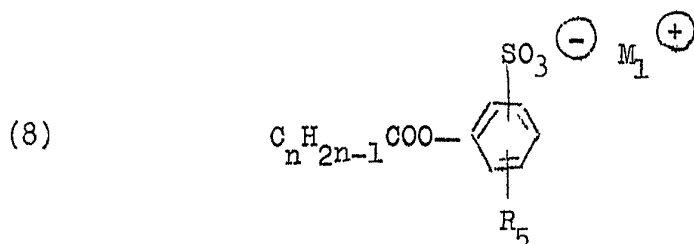
15.

Tienen particular interés los compuestos de las fórmulas

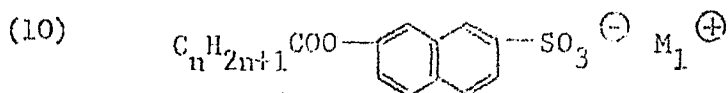
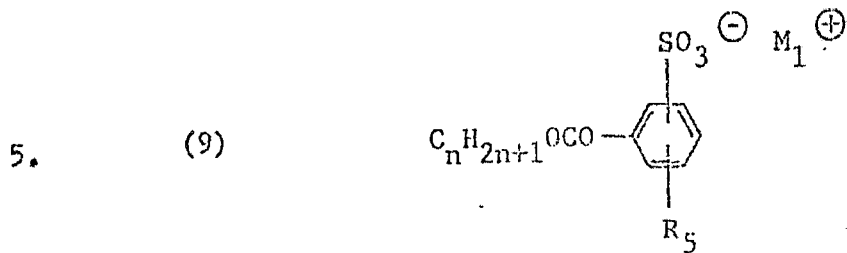
20.



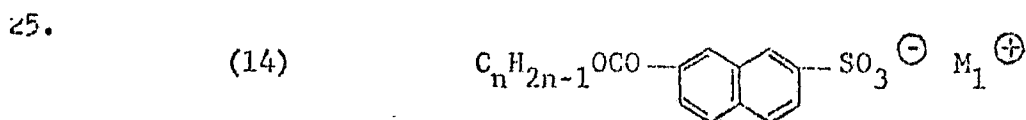
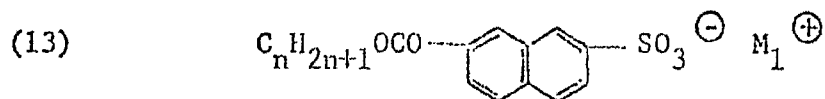
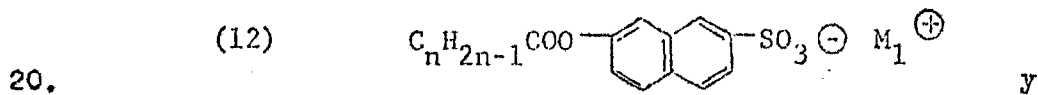
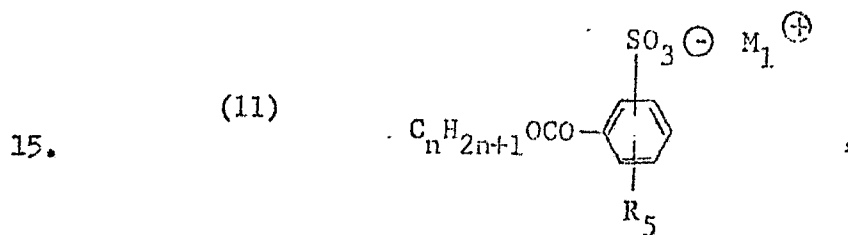
25.



También son apropiados los compuestos de las fórmulas



10. lo mismo que los de las fórmulas



5. En las fórmulas (7) a (14), R_5 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico o metoxílico, M_1^+ significa sodio, potasio o bien mono-, di- o tri-etanolamina protonizada y n significa un número por valor de 11 a 18.

10. En los compuestos de las fórmulas (7) a (9) y (11), el grupo $SO_3^-M_1^+$ se halla por lo general en posición beta respecto al grupo $-COO-$ o $-OCO-$ y R_5 es preferentemente un átomo de hidrógeno. Asimismo es posible una substitución en posición orto o meta.

15. La preparación de los compuestos anionactivos empleados para este invento es conocida y se realiza, por ejemplo, mediante reacción de derivados de ácido graso con compuestos respectivos fenólicos o nafténicos o bien mediante reacción de alcoholes grasos con benceno o derivados naftalínicos que contengan grupos carboxílicos o bien substituyentes convertibles en grupos carboxílicos.

20. La proporción cuantitativa de coadyuvantes anionactivos en las preparaciones tintóreas importa, por ejemplo, de 0,1 a 5% (y preferentemente de 1 a 3%) respecto al material fibroso que se ha de teñir.

25. Se tiñe en baños que presentan índices de pH alrededor de 3 a 6, y preferentemente de 3,5 a 5. Los índices de pH se ajustan con ácidos minerales o, de preferencia, con ácidos orgánicos bajos, como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido oxálico o el ácido tartárico. Es ventajoso además teñir en baños amortiguados, o sea emplear mezclas de ácidos con sales co-

rrespondientes

- En calidad de colorantes básicos, la preparación tintórea según este invento contiene de preferencia las sales y los haluros de metal que son usuales;
5. por ejemplo, las sales dobles de cloruro de zinc de los colorantes catiónicos conocidos, en particular de los colorantes metínicos o azometínicos, que contienen el anillo de indolinio, pirazolio, imidazolio, triazolio, tetrazolio, oxdazolio, tiodiazolio, oxazolío, tiazolio, piridinio, pirimidinio o piracino. Dichos heterociclos pueden estar substituídos y/o condensados con anillos aromáticos. Por otra parte, también entran en cuenta los colorantes catiónicos de las series difenilmetánica, trifenilmetánica, oxacínica y triacínica, lo
10. mismo que, por último, las sales colorantes de las series arilazoica y antraquinónica con grupo externo de onio.
- 15.

- Igualmente pueden emplearse mezclas de colorantes. La cantidad de colorante importa alrededor de
20. 0,5 a 5% respecto al material de fibra que se ha de teñir.

- Las preparaciones tintóreas pueden contener otros coadyuvantes más que son usuales en la tintorería, como, por ejemplo, compuestos tensioactivos no iónicos, en particular productos de adición de óxido de etileno
25. y alcoholes, fenoles y aminas, o bien disolventes orgánicos (en particular, tiodietilenglicol o éter monoetílico de etilenglicol) y también carbonato de etileno.

El procedimiento tintóreo de este invento puede aplicarse a todos los materiales textiles acríli-

- cos o modacrílicos, es decir, a todos los materiales textiles cuyas fibras están constituidas por homopolímeros o polímeros mixtos en los que domina el acrilonitrilo. Polímeros mixtos son, por ejemplo, los de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, polímeros mixtos de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo:
- 5.
10. El material fibroso que se ha de teñir según este invento puede hallarse en cualquier forma; por ejemplo, en forma de copos, de cable trenzado, de peinado, de hilo, de tejido o de género de punto. La tinción del material textil se efectúa por procedimientos conocidos
15. (de preferencia, por el procedimiento de extracción), en aparatos tintóreos o recipientes tintóreos apropiados para ello y tanto a la presión normal como en recipientes cerrados, bajo presión.
20. La preparación tintórea conforme a este invento se prepara convenientemente suspendiendo el colorante básico con la cantidad de ácido o la solución de sal tampón que se haya de emplear, recubriendo con agua caliente y tratando luego con los coadyuvantes anionactivos y eventualmente con otros coadyuvantes usuales en tintorería.
25. Las preparaciones manifiestan buena estabilidad.
- Se introduce el material textil en este baño, que puede presentar una temperatura de 50 a 100°C, y luego, eventualmente, se aumenta la temperatura del baño, para teñir en el intervalo de temperatura de 80 a 105°C, y

preferentemente al punto de ebullición del baño.

Las proporciones del baño son aproximadamente de 1:10 a 1:50, y preferentemente de 1:20 a 1:40. A continuación, el material teñido se lava y se seca como de ordinario.

5.

Por el procedimiento de este invento para teñir material textil de poliacrilonitrilo con empleo de coadyuvantes aniónicos se logran tinturas de excelente igualdad y buenas propiedades de solidez. En particular, cuando se tiñe con una mezcla de colorantes básicos diversos, no se obtiene ningún lugar de la fibra teñido selectivamente, es decir, los coadyuvantes anionactivos muestran buena acción de retardo o igualización, sin que aparezcan efectos de bloqueo; por otra parte, durante el

10.

proceso tintóreo no se produce ningún corrimiento del matiz. De otra parte, se observa buen agotamiento de los baños. Por el procedimiento tintóreo de este invento y con empleo de las preparaciones tintóreas conformes al invento puede teñirse con igualdad y solidez en matices claros y oscuros, independientemente de la rapidez de substantivación de los colorantes o de las propiedades de los extractos, como, por ejemplo, su composición química.

15.

20.

25.

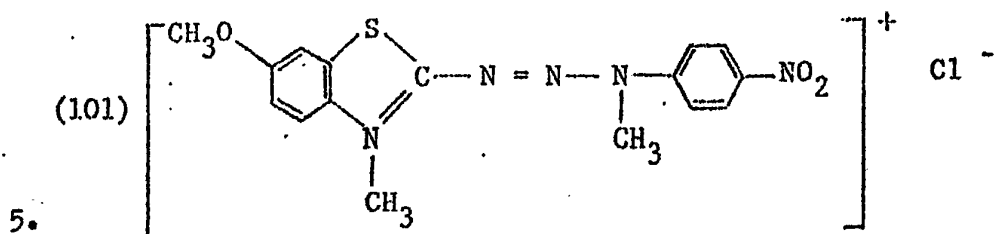
Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el objeto del invento, pero sin limitarlo a ellos. Mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

Ejemplo 1

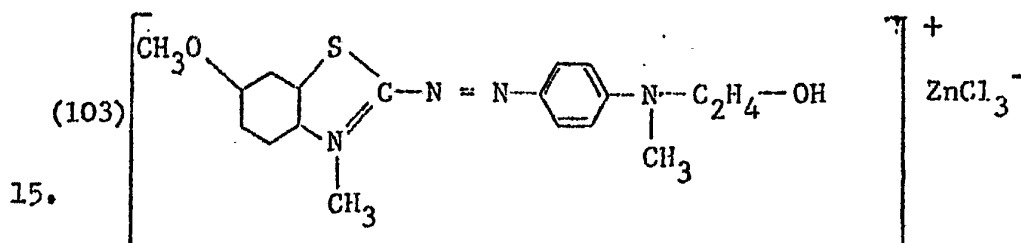
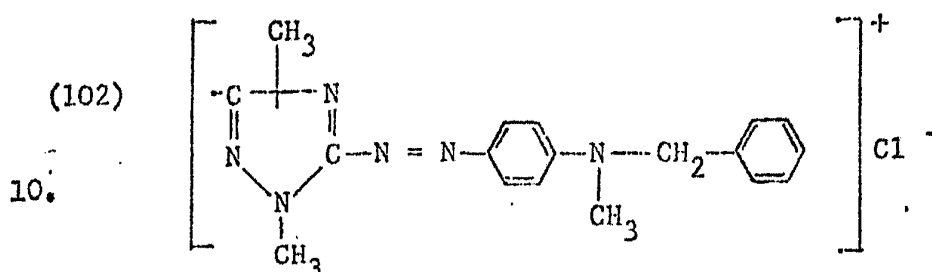
En 1 litro de baño tintóreo que contiene, en forma disuelta, 0,125 g de una mezcla de colorantes cons-

titulada por

25 partes del colorante de la fórmula

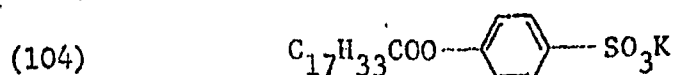


10 partes del colorante de la fórmula



3,2 g de ácido acético glacial, 10 cc de lejía acuosa de sosa cáustica al 10% y 0,2 g del coadyuvante de la fórmula

20.



se introducen, a 60°C, 25 g de un tejido de poliacrilonitrilo. Se aumenta la temperatura del baño tintóreo

hasta el punto de ebullición y se tñe durante una hora a esta temperatura. El material así teñido se enjuaga luego con agua tibia y agua fria y se seca. En estas condiciones se obtiene una tintura grisazul uniforme. Durante la tñción no se observa ningún corrimiento de los matices.

5.

El coadyuvante anionactivo mencionado se prepara, por ejemplo, de la manera siguiente:

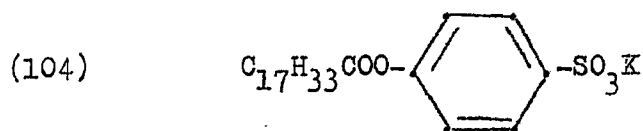
Se mantienen durante 20 horas a temperatura de 145 a 150°C y en agitación

10. 53 g de sal potásica del ácido 4-fenolsulfónico y
79 g de cloruro de ácido oleico en
20 cc de xileno.

La mezcla reaccional, enfriada hasta unos 110°C, se diluye con 500 cc de ligroína y se filtra en caliente.

15. A continuación se destila en vacío el disolvente, se agita una vez más el residuo con 300 cc de acetato de etilo: alcohol (1:1) y se filtra. El residuo del filtro se lava con éter de petróleo y se seca en vacío. Se obtienen 49,6 g del producto, soluble en agua, de la fórmula




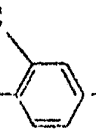
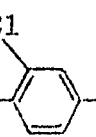
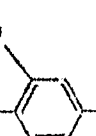
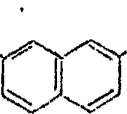
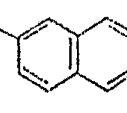

20.

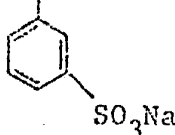
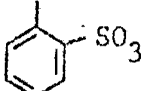
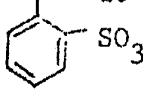
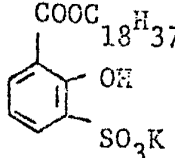
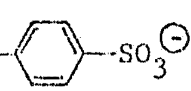
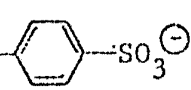
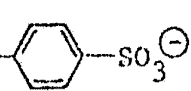


Los coadyuvantes que se reseñan en la tabla I que sigue se obtuvieron de manera semejante.

25. En lugar del coadyuvante aniónico pueden también utilizarse, con resultado igualmente bueno, los de la tabla I que sigue, en las cantidades que en ella se indican.

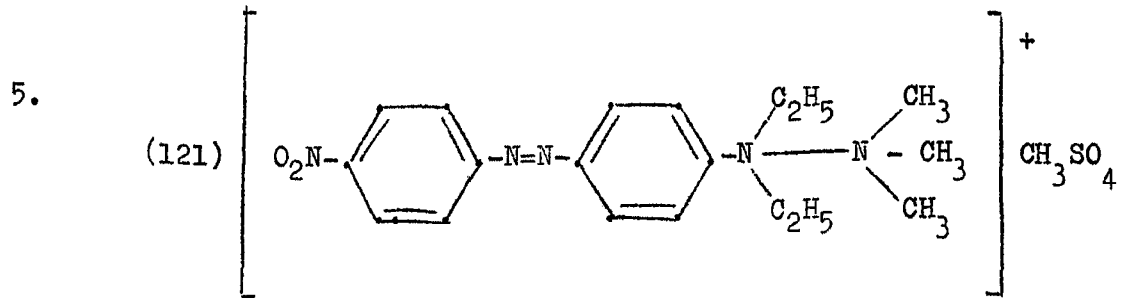
Tabla 1

	Coadyuvante	g/litro de baño
5.	(105) $C_{11}H_{23}COO-$  $-SO_3K$	0,75
	(106) $C_{17}H_{35}COO-$  $-SO_3K$	0,5
10.	(107) $R-COO-$  $-SO_3K$ R = radical de ácido graso de aceite de coco	0,75
	(108) $C_{17}H_{33}COO-$  $-SO_3K$	0,25
15.	(109) $C_{17}H_{33}COO-$  $-SO_3K$	0,25
20.	(110) $C_{17}H_{33}COO-$  $-SO_3K$	0,25
	(111) $C_{11}H_{23}COO-$  $-SO_3Na$	0,75
25.	(112) $C_{17}H_{33}COO-$  $-SO_3Na$	0,25
	(113) $C_{12}H_{25}COO-$  $-SO_3Na$	0,25

	Coadyuvante	g/litro de baño
5.	(114) $C_{18}H_{37}OOC$  SO_3Na	0,25
	(115) $COOC_{18}H_{37}$  SO_3K	0,5
10.	(116) $COOC_{16}H_{33}$  SO_3K	0,5
15.	(117) $COOC_{18}H_{37}$  OH SO_3K	0,32
20.	(118) $C_{17}H_{33}COO-$  SO_3^- $\begin{matrix} H \\ \\ H^+ \\ \\ H \end{matrix} - CH_2CH_2OH$	0,25
25.	(119) $C_{17}H_{33}COO-$  SO_3^- $\begin{matrix} H \\ \\ H^+ \\ \\ H \end{matrix} - CH_2CH_2OH$ CH_2CH_2OH	0,25
	(120) $C_{17}H_{33}COO-$  SO_3^- $\begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ \\ H^+ \\ \\ H \end{matrix} - CH_2CH_2OH$ CH_2CH_2OH	0,25

Ejemplo 2

En un litro de baño tintóreo que contiene 0,325 g del colorante de la fórmula



10. 3,2 g de ácido acético glacial, 10 cc de lejía acuosa de sosa cáustica al 10% y 0,5 g del coadyuvante de la fórmula (105) se introducen 25 g de un tejido de poliacrilonitrilo, a 60°C.

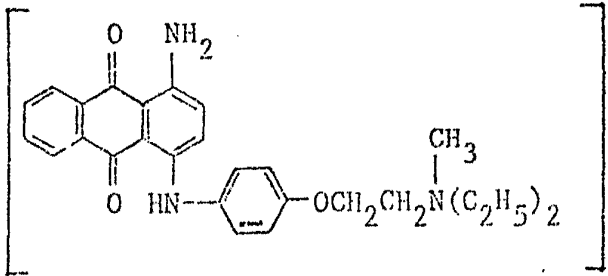
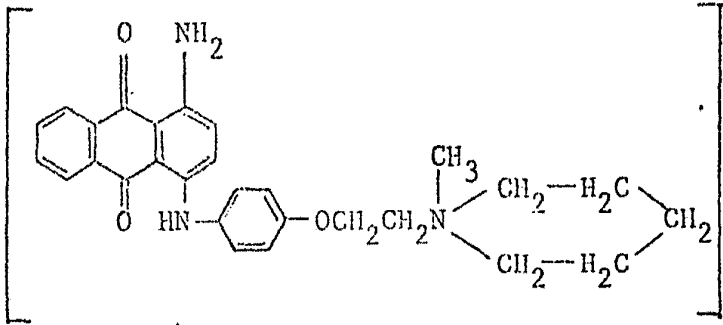
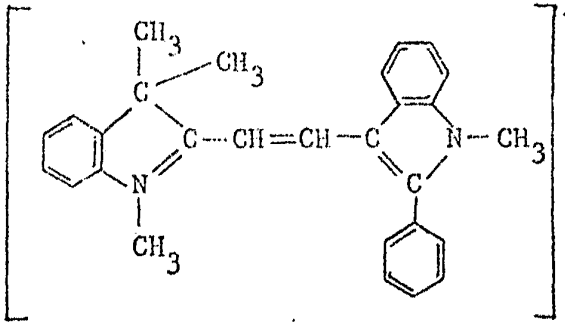
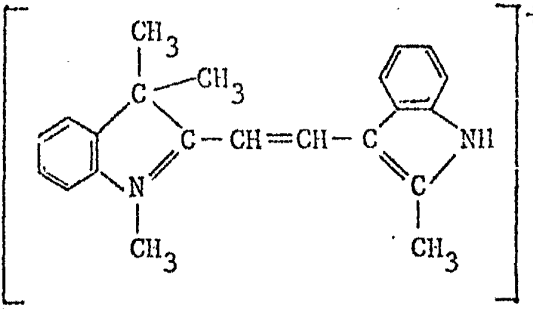
15. Se aumenta la temperatura del baño tintóreo hasta el punto de ebullición y se mantiene el baño a esta temperatura por una hora. El material teñido se enjuaga de la manera ordinaria con agua tibia y se seca. Se obtiene una tintura roja uniforme.

20. Pueden conseguirse tinturas igualmente buenas sobre fibras de poliacrilonitrilo si, observando las condiciones que se han descrito, se emplean 0,325 g de los colorantes siguientes:

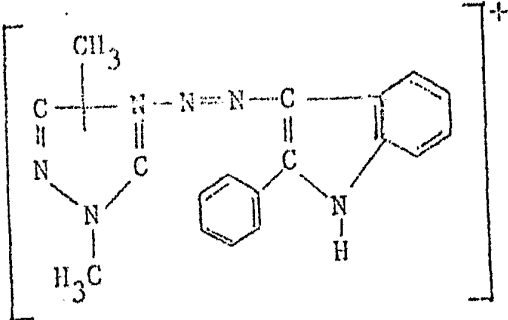
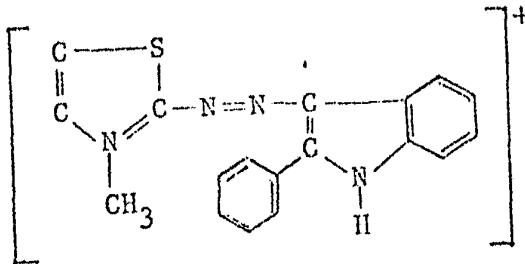
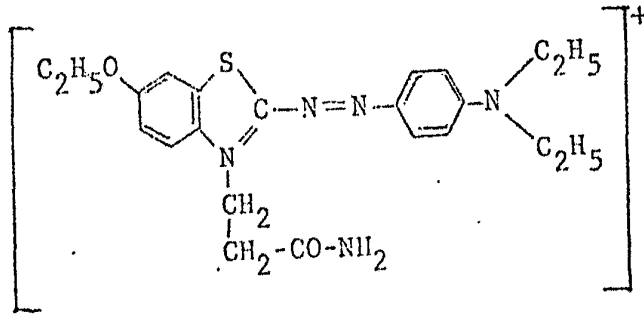
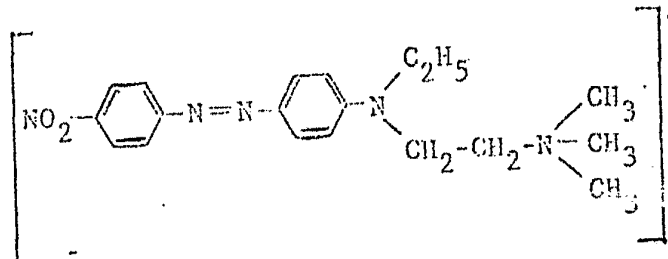


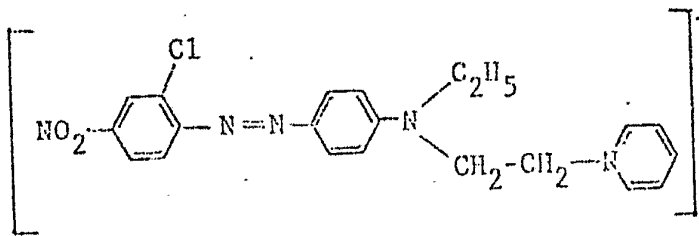
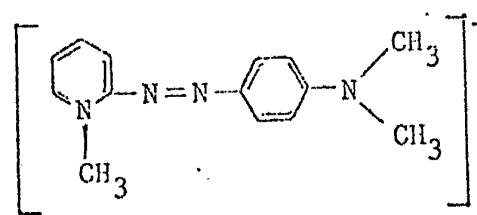
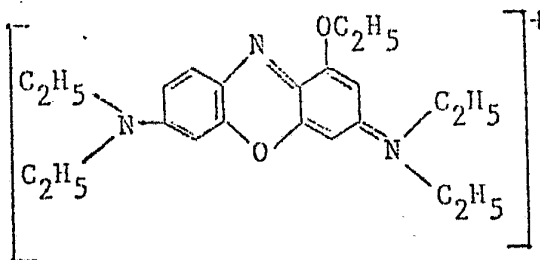
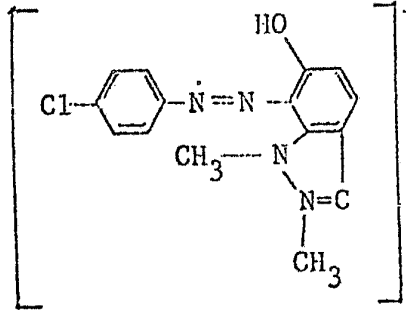
Tabla II

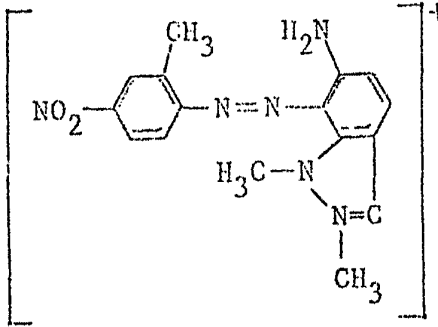
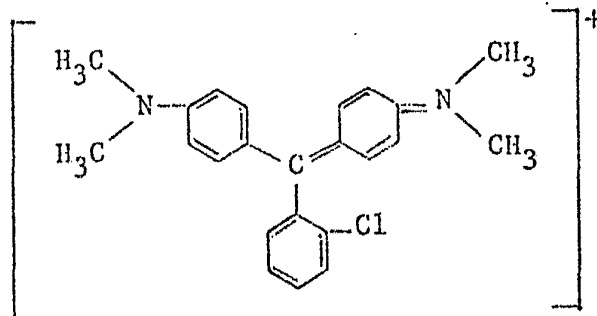
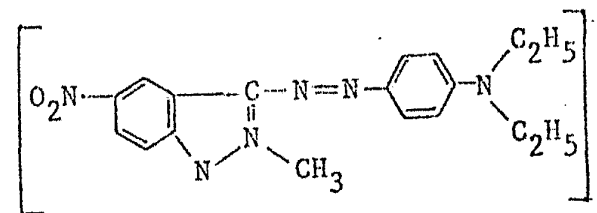
	Colorante	Matiz sobre fibras de poli-acriloni-trilo
5.	<p>122</p> <p>$\left[\text{quinoline ring with } \text{NH}_2 \text{ at } 4, \text{NH-C}_6\text{H}_5 \text{ at } 2, \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2 \text{ at } 8 \right]^+$</p> <p>$\text{Cl}^-$</p>	azul
10.	<p>123</p> <p>$\left[\text{quinoline ring with } \text{N(CH}_3)_2 \text{ at } 2, \text{CH(CH}_3)_2 \text{ at } 3, \text{CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \text{ at } 8 \right]^+$</p> <p>$\text{Cl}^-$</p>	rojo
15.	<p>124</p> <p>$\left[\text{quinoline ring with } \text{N(CH}_3)_2 \text{ at } 2, \text{CH(CH}_3)_2 \text{ at } 3, \text{CH=CH-NH-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \text{ at } 8 \right]^+$</p> <p>$\text{Cl}^-$</p>	amari- llo
20	<p>125</p> <p>$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-OC-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \right]^+$</p> <p>$\text{Cl}^-$</p>	id.

	Colorante	Matiz sobre fibras de poliacrilo- nitrilo
5.	<p>126</p>  <p>SO_4CH_3^-</p>	azul
10.	<p>127</p>  <p>SO_4CH_3</p>	id.
15.	<p>128</p>  <p>Cl^-</p>	anaran- jado
20.	<p>129</p>  <p>Cl^-</p>	id.

	Colorante	Matiz sobre fibras de poliacrilo- nitrilo
5. 130		rojo
10. 131		id.
15. 132		violado
20. 133		Cl- id.

	Colorante	Matiz sobre fibras de poliacrilonitrilo
5. 134		amarillo rojizo
16. 135		rojo
15. 26. 136		azul
25. 137		rojo

	Colorante	Matiz sobre fibra de poliacrilonitrilo
5.	<p>138</p> 	rojo
10.	<p>139</p> 	violado
15.	<p>140</p> 	azul
25.	<p>141</p> 	amari- llo

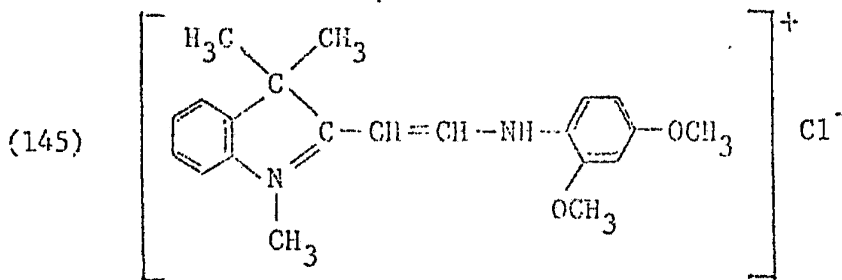
Colorante		Matiz sobre fibras de poliacrilonitrilo
5.	<p>143</p>  <p>ZnCl_3^-</p>	azul
10.	<p>144</p>  <p>Cl^-</p>	anaranjado
15.	<p>142</p>  <p>ZnCl_3^-</p>	azul

Ejemplo 3

En un litro de baño tintóreo que contiene 0,25 g de una mezcla de colorantes constituida por:

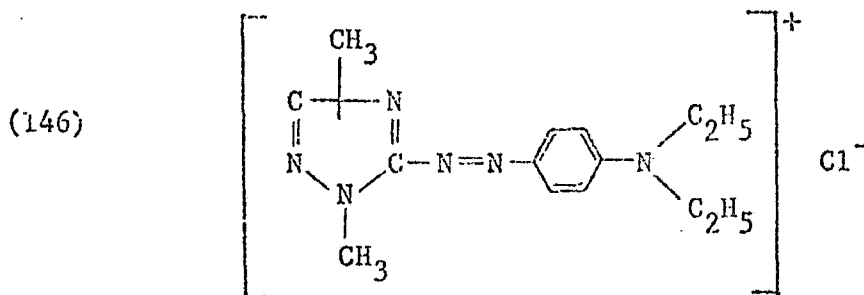
44 partes del colorante de la fórmula

5.



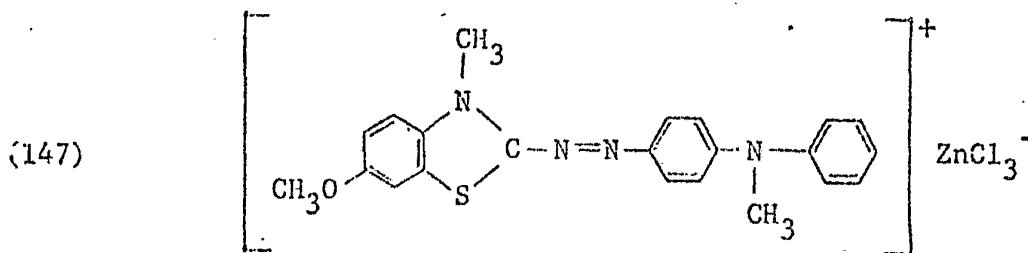
10.

12 partes del colorante de la fórmula



15.

44 partes del colorante de la fórmula



20.

0,2 g de ácido acético glacial y 0,5 g del coadyuvante de la fórmula (104) se introducen, a 98°C, 25 g de un tejido



de poliacrilonitrilo modificado (que contiene grupos carboxílicos). Se tñe a dicha temperatura durante una hora y luego se enjuaga y seca la tintura de la manera ordinaria. Se obtiene así una tintura gris igual, perfecta en la estructuración del matiz.

5.

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 18720/71 del 21-12-71 y 16040/72 del 3-11-72.

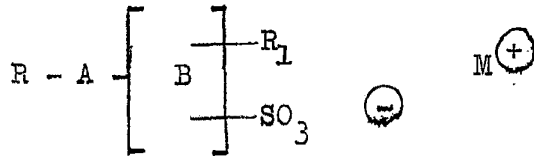
10.

1. Procedimiento para teñir material textil de fibra de poliacrilonitrilo, con colorantes básicos en composiciones tintóreas, acuosas ácidas por el sistema de extracción, caracterizado porque el material textil se trata en caliente, preferentemente a 50°C-100°C, con un baño de tinción en proporción material: baño entre 1:10 y 1:50, de preferencia entre 1:20 y 1:40, elevando eventualmente, durante la tinción, la temperatura del baño al intervalo de 80°C a 105°C, preferentemente a su punto de ebullición; cuyo baño tintóreo se forma previamente suspendiendo un colorante básico con la cantidad de ácido ó solución tamponada a utilizar para lograr un
20. pH de 3 a 6, preferentemente de 3 a 5, recubriendo con agua caliente y tratando luego con coadyuvantes anionactivos, en forma tal que el citado baño comprendo una dosis del colorante entre 0,5 y 5%, respecto al peso de fibra a teñir y 0,1 a 5% en peso, de preferencia 1 a 3% en peso
- 25.



20 Dic. 1975

respecto al citado material fibroso, del coadyuvante anio-
nactivo, que responde a la fórmula general



5.

on la que

R significa un radical alquílico o alquénico
con 7 a 21 átomos de carbono,

A significa el grupo -CO-O- o -O-CO-;

B significa un radical aromático mononuclear o
binuclear;

10.

R₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo
hidroxílico, un radical alquílico, alco-
xílico, cicloalquílico, arílico o aralquí-
lico o un átomo de halógeno; y

15.

M⁺ significa un catión inorgánico u orgánico.

2. Procedimiento para teñir material textil de
fibra de poliacrilonitrilo.

20.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 Diciembre 1975

p.a.

JAVIER SEBASTIÁN

p. p.

Firmado: JOSE L. MCH