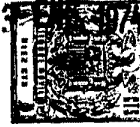


A 419429 760416 D O G P 1/76²



PATENTE DE INVENCION

Ref. 2955.

410429

Int. Cl.²: D 06 M

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES
AUXILIARES TEXTILES.-

Solicitante: CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main) - Fechenheim, República Federal Alemana.-

Las sales del ácido poliacrílico se emplean, por ejemplo, como medios auxiliares textiles (agentes aderezadores, agentes de apresto, agentes de aglutinación, agentes espesadores, agentes dispersantes) (Patente DRP 623.404).

5.

419429



Las sales del ácido poliacrílico se pueden obtener por hidrólisis alcalina de poliacrilonitrilo. (Patente DRP 580.351).

5. Sorprendentemente se ha descubierto que por hidrólisis alcalina de un copolímero del acrilonitrilo, que contenga restos ácido sulfónico, se forman unos productos que, como agentes auxiliares textiles, tienen ventajas, en la aplicación técnica, sobre las sales del ácido poliacrílico hasta ahora empleadas. Los copolímeros empleados como productos de partida pueden contener, por ejemplo, un 0,1 a 30 % en peso de restos ácido sulfónico.
10. La hidrólisis alcalina del copolímero del acrilonitrilo, que contiene restos ácido sulfónico, se efectúa convenientemente a temperatura elevada, por lo general a temperaturas de 70 a 150°C. Se da preferencia a la realización de la reacción bajo presión normal. Con temperaturas de reacción que se encuentren por encima del punto de ebullición del medio alcalino, acuoso, se deberá aplicar una sobrepresión correspondientemente alta. Para ajustar la reacción alcalina se le deberá agregar al medio de reacción acuoso una
15. sustancia de reacción alcalina. Para ello se pueden emplear hidróxidos alcalinos o sustancias que con agua formen soluciones de hidróxidos alcalinos. Normalmente se efectúa la hidrólisis en soluciones acuosas de hidróxido potásico, preferentemente en soluciones acuosas de hidróxido sódico. En
20. la hidrólisis alcalina de los copolímeros del acrilonitrilo, que contienen restos ácido sulfónico, se saponifican los grupos nitrilo existentes, prácticamente en su totalidad, a grupos carboxilo en forma de sales. El catión de las sales es idéntico al catión del alcali que se agregó al medio de reacción acuoso para ajustar la reacción alcalina. En la hidrólisis
- 25.
- 30.

419429



se forma amoniaco. Es ventajoso retirar los restos de amoniaco mediante soplado de aire o de vapor en la solución de reacción caliente.

5. Terminada la hidrólisis se ajusta la solución de reacción convenientemente a un pH de 9 a 6, preferentemente de 8,5 a 6,5, mediante adición de un ácido adecuado, por ejemplo, de un ácido mineral o carboxílico, tal como ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico, fórmico o acético.

10. Los copolímeros del acrilonitrilo conteniendo restos ácido sulfónico, adecuados como producto de partida, se forman por copolimerización de acrilonitrilo con ácidos sulfónicos insaturados, tales como, por ejemplo, ácido vinilalil-, metalil-, 2-aliloxietan-, 2-hidroxi-3-alil-oxipropan-, vinilbenceno- o viniloxibenceno- sulfónico. Tales copolímeros se describen, por ejemplo, en las siguientes patentes:
15. AP 2.601.256, Belg. P 566.000, AP 2.837.500, AP 2.837.501, Belg. P 562.290, AP 2.900.370, AP 2.913.438, EP 823.345, EP 837.041, Belg. P. 587.494.

20. (AP = patente americana, Belg. P. = patente belga, EP = patente británica).

25. Los copolímeros de acrilonitrilo con ácidos sulfónicos insaturados copolimerizados se emplean para la obtención de fibras de poliacrilonitrilo ya que, debido a los grupos funcionales contenidos en la molécula, garantizan un buen entintado de las fibras hiladas. Tales copolímeros del acrilonitrilo, empleados para la obtención de fibras de poliacrilonitrilo, pueden contener copolimerizado hasta un 20 % en peso de ácidos sulfónicos insaturados. Como productos de partida adecuados para el procedimiento de la presente
30. invención se pueden emplear por lo tanto, además de los co-



5. polímeros del acrilonitrilo destinado a la fabricación de fibras, también las fibras y preferentemente los residuos de fibras de poliacrilonitrilo. De esta manera se pueden obtener valiosos medios auxiliares textiles de los desechos y residuos que se obtienen en la fabricación de las fibras de poliacrilonitrilo.

10. Los medios auxiliares textiles obtenibles por el procedimiento de la presente invención son especialmente adecuados como agentes aderezadores y, debido al efecto inhibidor de la migración al secar materiales textiles teñidos, como medio auxiliar de la impregnación.

15. Medios auxiliares de la impregnación especialmente ventajosos se obtienen si, según el procedimiento de la presente invención, se hidroliza un copolímero del acrilonitrilo que contiene 1 a 20 % en peso de grupos ácido sulfónico y un valor K de 70 a 130.

20. Si el producto obtenido según el procedimiento de la presente invención se ha de emplear como agente aderezador, entonces se le agregan al hidrolizado convenientemente, además, otros agentes auxiliares en sí conocidos, tales como, por ejemplo, fécula de patata, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico. Agentes aderezadores especialmente ventajosos se obtienen si, según el procedimiento de la presente invención, se hidroliza un copolímero del acrilonitrilo que contiene un 0,1 a 5 % en peso de grupos ácido sulfónico y un valor K de 40 a 100.

25. Ejemplo 1

30. En un recipiente provisto de agitador de acero VA, de 5 litros de capacidad, se presentan 200 g. de residuos de fibras de Dolan[®] que se componen de un copolímero

419429

- 5 -



5. de un ácido sulfónico insaturado y poliacrilonitrilo. Con el dispositivo agitador parado se le agrega una solución de 160 g. de hidróxido sódico sólido en 700 cc de agua y esto de manera que los residuos de fibras queden totalmente cubiertos por la lejía sódica acuosa.
10. El recipiente de reacción se calienta desde el exterior de manera que en el transcurso de 30 - 40 minutos la lejía alcance una temperatura de 80 - 85°C. Bajo lento decoloramiento de los residuos de fibras, de amarillo a rojo oscuro intenso, se inicia la saponificación bajo disociación de amoníaco. Tan pronto como la estructura de la fibra se haya destruido, y la mezcla de reacción se haya vuelto vidriosamente transparente, se conecta el dispositivo agitador y bajo adición de 1200 cc de agua se sigue calentando hasta que se haya formado una solución clara homogénea. Continuando el calentamiento se sigue conduciendo vapor a través de la mezcla de reacción hasta que el vapor de agua saliente esté libre de amoníaco. Se vuelven a agregar 700 cc de agua de manera que se obtenga una solución
15. de buena agitabilidad y fluidez. Después de enfriar a temperatura ambiente se ajusta el pH de la solución a 6,6 mediante adición, gota a gota, de ácido sulfúrico concentrado. Se obtienen 2170 g. de una solución viscosa que, referido al polímero empleado, es de un 8,05 %. El valor K de la solución al 1,0 % asciende a 102,8. En forma análoga se pueden saponificar copolímeros de acrilonitrilo con ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilbenceno-
20. sulfónico.

Ejemplo 2

30. 100 g. de residuos de capullos de una fibra de

419429

- 6 -



5. poliacrilonitrilo modificada con ácido metalilsulfónico se suspendieron en una solución de 75 g. de hidróxido sódico sólido en 800 cc de agua y se pasó a un autoclave de acero VA. La saponificación se efectuó durante 4 horas a una temperatura de 125°C alcanzándose una presión de 3 atmósferas. La solución de polímero viscosa formada se pasó a un matraz y a 95°C se retiró el amoniaco soplando una corriente de aire. Después de diluir con 220 cc de agua hasta una consistencia de buena agitabilidad, se ajustó, a temperatura ambiente, mediante goteado de ácido acético, el pH de la mezcla de reacción a 7,1. Se obtuvieron 1015 g. de una solución viscosa que referido al polímero empleado era de un 9,8 %. El valor K de la solución al 1,0 % es de 102,6.
- 10.

15. Productos análogos se obtienen si en lugar de hidróxido sódico se emplea hidróxido potásico.

Ejemplo 3

20. Una mezcla de 85 g. de acrilonitrilo y 15 g. de ácido alilsulfónico se polimerizan según el procedimiento usual para la obtención de poliacrilonitrilo (patente americana 2.693.462) en agua a un pH de 2,0 y una temperatura de reacción de 55 a 60°C. El polímero de precipitación, obtenido como pasta acuosa, se mezcló a temperatura ambiente con 220 g. de lejía sódica acuosa al 35 % y después se saponificó según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 1335 g. de una solución de polímero claro que, referido al polímero empleado, es de un 7,5 %. El valor K de la solución al 1,0 % es de 96,1.
- 25.

Ejemplo 4

30. Un tejido de algodón se impregna en un Foulard con una recepción de flota de un 60 % con una flota de la

419429

- 7 -



siguiente composición:

30 g. de Pardo Indanthen[®] NG Colloisol[®]

10 g. de un copolímero de acrilonitrilo saponizado según el ejemplo 1.

5. 960 g. de agua 20°C

1000 g.

La preparación de la flota de foulardar se efectúa diluyendo el producto obtenido según el ejemplo 1 con

10.

10 a 20 veces su peso de agua a temperatura ambiente y adición del colorante Indanthen dispersado en agua. La flota

se ajusta entonces a 1000 g. La mercancía foulardada se seca en un bastidor tensor. Se obtiene una impregnación de máxima concordancia de la intensidad del color en la parte

superior e inferior del tejido. Un ensayo análogo con un homopolímero de acrilonitrilo saponificado dió diferencias claramente visibles de la intensidad de color entre el lado superior e inferior del tejido.

15.

Un tejido compuesto de un 50 % de poliéster y un 50 % de algodón en el hilado se impregna en un foulard con una recepción de flota de un 60 %, con la flota dada a continuación:

Ejemplo 5

20.

15 g. de Rojo Samaron[®] RL

15 g. de Rojo Indanthen FRC tipo 8059

25.

10 g. de un copolímero de acrilonitrilo saponizado según ejemplo 2.

960 g. de agua

1000 g.

30.

La flota se prepara como se ha descrito en el ejemplo 1 y el tejido se impregna en un foulard y se seca



5. en un bastidor tensor. Se obtiene una impregnación de muy buena concordancia de la intensidad de color en el lado superior e inferior del tejido. Un ensayo comparativo con un homopolímero de acrilonitrilo saponificado dió diferencias claramente visibles respecto a la intensidad de color en el lado superior e inferior del tejido.

Ejemplo 6

10. Un tejido compuesto de un 50 % de poliéster y un 50 % de algodón en el hilado se impregna mediante foulard con una recepción de flota de un 60 %, con la flota dada a continuación:

15. 15 g. de Azul Samaron FBL
15 g. de Azul Brillante Remazol [®] R
10 g. de un producto de saponización de un copolímero de acrilonitrilo y ácido alilsulfónico obtenido según el ejemplo 3.

960 g. de agua

1000 g.

20. Para la obtención de la flota de impregnación se mezcla el producto preparado según el ejemplo 3 con 10 a 20 veces su cantidad de agua y consecutivamente se agrega el colorante Samaron dispersado en agua y el colorante Remazol disuelto y se ajusta a 1000 g. Se obtiene una impregnación de gran igualdad del tejido. Al emplear un homopolímero de acrilonitrilo saponificado se apreciaron en un ensayo comparativo diferencias claramente visibles respecto a la intensidad del color en el lado superior y en el lado inferior.

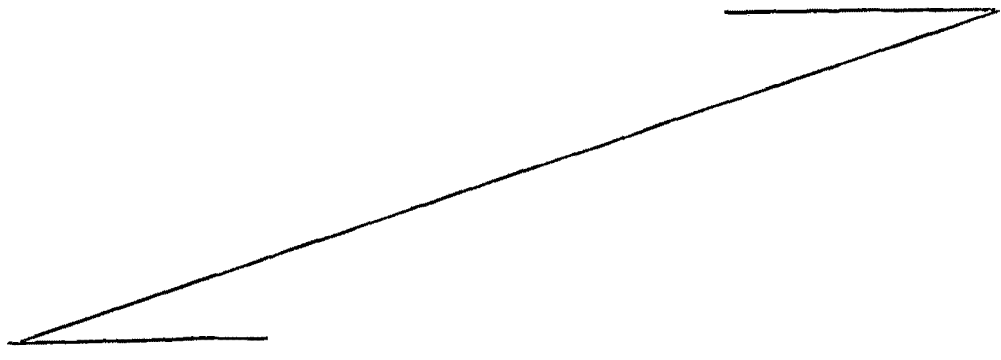
25. Ejemplo 7

30. Un copolímero de acrilonitrilo con un valor K de 68, que contiene copolimerizado un 0,2 % en peso de ácido

419429



- alilsulfónico, se hidroliza de forma análoga a las instrucciones indicadas en el ejemplo 1. Finalmente se ajusta el pH con ácido sulfúrico a 7,0 y la solución se diluye mediante adición de agua hasta que posea un contenido en materia sólida de un 25 % en peso. Este producto se empleó como agente aderezador según las indicaciones siguientes:
5. Hilos de algodón blanco crudo se tratan en una máquina aderezadora de 9 tambores de la Sociedad Sucker, Mönchengladbach con una flota de aderezo. Los hilos se sumerjen aquí una vez en la flota de aderezo calentada a 85 a 95°C y se exprimen dos veces entre parejas de cilindros exprimidores revestidos de Deico. La temperatura de los tambores calentados asciende a 130 - 135°C. Las demás condiciones del tratamiento tales como tensión de urdimbre, humedad residual de las urdimbres aderezadas, etc., corresponden a las condiciones usuales para el aderezo de hilos de algodón. Para distintas recetas de la flota de aderezo se determina la recepción de flota y el rendimiento útil en la tejeduría mediante determinación de las roturas de los hilos de urdimbre por 1.000 hilos de urdimbre y 100.000 hilos de trama. Se obtienen los siguientes resultados:
10. A. Al aderezar algodón Nm 34/1 blanco crudo con la posición de hilos 35/20-34/20.
- 15.
- 20.



419429

- 10 -



Nº	Flota de aderezo acuosa conteniendo:	Recepción de flota en %	Rotura de hilos de urdimbre por 1.000 kilos de urdimbre y 100.000 hilos de trama
5.	1 5 % de fécula de patata 10 % del producto indicado en la sección 1 de este ejemplo 0,2 % de Trefix® SV 100	128	2,96
	2 10,5 % de fécula de patata 0,42 % de Trefix SV 100	145	3,80
10.	3 5 % de fécula de patata 10 % de una solución al 25 % de un agente aderezador usual en el mercado (sal de un ácido poliacrílico sin grupos ácido sulfó- nico) 0,2 % de Trefix SV 100	135	3,15
15.	B. Al aderezar algodón Nm 60/1 blanco crudo con la posición de hilos 42/28-50/50		
Nº	Flota de aderezo acuosa conteniendo:	Recepción de flota	Rotura de hilos de urdimbre por 1.000 hilos de urdimbre y 100.000 hilos de trama
20.	1 8,5 % de fécula de patata 8,5 % del producto mencionado en la sección 1 de este ejemplo 0,33 % de Trefix SV 100	134	3,06
	5 12,75 % de fécula de patata 0,55 % de Trefix SV 100	150	4,23
25.	6 8,5 % de fécula de patata 8,5 % de una solución al 25 % de un agente aderezador usual en el mercado (Sal de un ácido poliacrílico sin grupos áci- do sulfónico) 0,33 % de Trefix SV 100	142	3,25
30.	Trefix SV 100 es un agente desdoblador de fécula usual en el mercado, con materias grasas incorporadas. Los porcentos indicados son % en peso.		



419429

5. De los valores indicados se desprende que la recepción de flota, al emplear un agente aderezador obtenido según el procedimiento de la presente invención es más reducida que en las flotas comparativas. Las flotas de aderezo 1 y 4 son menos viscosas que las flotas 2, 3 o bien 5 y 6. Contra menos viscosa sea la flota de aderezo mayor puede ser la velocidad de pasada de las urdimbres.

10. Las roturas de los hilos de urdimbre en la tejeduría son claramente menores en las flotas 1 y 4 que en las flotas 2, 3 o bien 5 y 6.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de Octubre de 1.972, bajo el número P 22 49 443.5; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
20. PROCÈDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES AUXILIARES TEXTILES; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de agentes auxiliares textiles, caracterizado porque comprende someter a hidrólisis alcalina copolímeros del acrilonitrilo que contienen restos ácido sulfónico.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrolizan copolímeros que contienen un

419429



0,1 a 30 % en peso de restos ácido sulfónico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrolizan los copolímeros que se emplean para la obtención de fibras de poliacrilonitrilo.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrolizan copolímeros que representen residuos y desechos que se obtienen en la obtención de fibras de poliacrilo.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la obtención de un agente auxiliar de impregnación se hidroliza un copolímero con un valor K de 70 a 130 y un 1 a 20 % en peso de restos ácido sulfónico.

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la obtención de un agente de aderezo se hidroliza un copolímero con un valor K de 40 a 100 y un 0,1 a 5 % en peso de restos ácido sulfónico.

7.- Procedimiento para la obtención de agentes auxiliares textiles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 ENE. 1974

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández