

3.ª COPIA

423290

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 745-Sp.
Int. Cl.: D06C, G01N // C09B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA CARACTERIZACION DE CUERPOS
CONFIGURADOS MEDIANTE AGENTES DE MARCACION.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El invento se refiere a la marcación de cuerpos configurados mediante polímeros especiales y a la identificación de los cuerpos configurados y marcados mediante una reacción de coloración.

5 Es conocido que, para marcar cuerpos configura-

dos, en éstos se incorporan compuestos orgánicos de bajo peso molecular o inorgánicos raros. En cuanto a los procedimientos conocidos, es desventajoso el hecho de que los medios de marcación pueden ser eliminados durante el uso.

5

Para la marcación de artículos textiles, además, uno puede valerse de fibras especiales que pueden reconocerse por un perfil especialmente configurado. En esto es desventajoso que el artículo a caracterizar puede ser hecho tan solo de determinadas fibras o mezclas de fibras. Estos análisis, además, requieren mucho tiempo y, por consiguiente, son costosos. Además, el factor de inseguridad es relativamente grande.

10

Por éstas razones, existe la necesidad de un procedimiento sencillo y seguro para la identificación de cuerpos configurados.

15

Por esto, el problema a solucionar por la invención es aquel de encontrar un procedimiento seguro, sencillo en su aplicación y sensible en la verificación para la marcación de cuerpos configurados, el cual, además, ofrece la posibilidad de un gran variabilidad.

20

El problema es solucionado de tal manera que como agentes de marcación se emplean compuestos de elevado peso molecular que contienen agrupaciones que, después de su desdoblamiento de la molécula de polímero, forman compuestos de bajo peso molecular transformables en colorantes. El monómero que sirva para la marcación, tiene la fórmula básica

25

30

P-F

(I)

En esta fórmula I, P significa una agrupación reactiva que, mediante cualquier reacción formadora de polímeros, puede ser transformada en homo- o copolímeros. La producción de los polímeros puede proceder mediante reacciones de poliadición, reacciones de policondensación, pero preferiblemente mediante reacciones de polimerización, tales como aquellas a que se someten compuestos olefínicos de ligaduras dobles, F representa una agrupación que, después de su desdoblamiento del polímero, forma un compuesto de bajo peso molecular transformable en colorantes.

De preferencia, éste compuesto de bajo peso molecular es transformado según procedimientos conocidos en un colorante característico, por ejemplo de la serie de los colorantes de antraquinona, de trifenilmetano, de cianina, de los colorantes de fluorescencia o preferiblemente de los colorantes azóicos. El desdoblamiento de la agrupación F y la formación del compuesto de bajo peso molecular transformable en colorantes, pueden producirse por oxidación, reducción, pirólisis o hidrólisis (saponificación).

Constituye ahora el objeto de la invención un procedimiento para la caracterización de cuerpos configurados mediante agentes de marcación, caracterizado porque, como agentes de marcación, se aplican compuestos de elevado peso molecular con tales radicales desdoblables que, después del desdoblamiento, se transforman en compuestos de bajo peso molecular, y que éstos compuestos de bajo peso molecular son transformados en colorantes y los colorantes formados son utilizados para la identificación

del cuerpo configurado.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención representa una posibilidad segura y reproducible y sencilla en el manejo para la caracterización y el contralor de la calidad de cuerpos configurados, en virtud de que, según el procedimiento de la invención, se obtienen colorantes definidos preferiblemente de bajo peso molecular que ya en cantidades muy pequeñas pueden ser analizados cualitativa y cuantitativamente según diversos procedimientos conocidos. Una ventaja ulterior reside en que el componente destinado para la marcación esta contenido en forma químicamente incorporado en una molécula de polímero, con el resultado de que una eliminación del agente de marcación del polímero no es posible por un recurso físico (tal como por ejemplo por tratamiento con disolventes o productos de lavar). Siempre que se desee que las propiedades del polímero queden prácticamente inalteradas, los agentes de marcación necesitan estar incorporados en el polímero tan solo en una cantidad muy pequeña.

10
15
20 Bajo cuerpos configurados se entienden, en ésta solicitud, cuerpos de colada, cuerpos de colada centrífuga y cuerpos de moldeo por inyección, recubrimientos, revestimientos, películas, fibras, hilados, tejidos, velos de fibras, hojas, estando los cuerpos configurados estructurados totalmente (homo- o copolímeros) o parcialmente de polímeros marcados. La expresión "parcialmente" significa: mezclas físicas de polímeros marcadores y no marcadores.

25
30 De preferencia, sin embargo, los cuerpos configurados son láminas textiles con apresto de polímeros de mar-

cación, tales como tejidos, velos o tejidos de punto, o papeles, no conteniendo las láminas textiles propiamente dichas ningunos polímeros de marcación.

5 Bajo velos se entienden todos los usuales velos de fibras, tales como por ejemplo velos cardados de fibras largas producidas según el procedimiento en mojado sobre la máquina papelera o velos de fibras cruzadas producidos en cardas, velos de fibras desordenadas y fieltros tanto de lana como también de fibras sintéticas.

10 Las fibras empleadas para la formación de velos, son fibras de celulosa nativa, tales como de algodón, cáñamo, ramio y lino, celulosa regenerada, tal como seda artificial, fibras de celulosa de cupramonio, celulosa viscosa, fibras de ésteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, fibras nativas, tales como seda y lana, así como fibras regeneradas de productos de descomposición de albúmina, fibras de poliésteres, tales como de tereftalato de polietilenglicol, fibras a base de productos de condensación de diaminas alifáticas saturadas y ácidos dicarboxílicos, así como productos de polimerización de correspondientes lactamas cíclicas, fibras de resinas vinílicas, tales como por ejemplo las obtenidas de un copolimerizado de cloruro de vinilo, y acetato de vinilo, o de cloruro de vinilo y de hasta un 40% de acrilonitrilo, de poli-propileno, de polimerizados de nitrilo de ácido acrílico y copolimerizados de acrilonitrilo que contienen más de un 40% de nitrilo de ácido acrílico ligado, de poliuretanos, de alcohol polivinílico, de copolimerizados por lo menos parcialmente saponificados de etileno/acetato de vinilo, y fibras inorgánicas, tales

15

20

25

30

como fibras de vidrio o de amianto, así como fibras metálicas. Naturalmente pueden aplicarse cualesquiera mezclas de los precitados tipos de fibras.

5 En el pasaje "tejidos, velos, tejidos de punto o papeles con apresto", el apresto significa: impregnación, afirmación, recubrimiento, encoladura, estampado.

10 La aplicación de los polímeros de marcación a las láminas textiles, tales como tejidos, velos o tejidos de punto, o a los papeles, procede según procedimientos conocidos, por ejemplo por inmersión, pulverización, nivelación, calandración, recubrimiento, etc. Para esto, los polímeros de marcación pueden ser aplicados como polvos, disueltos en disolventes orgánicos o agua o como dispersiones, preferiblemente como dispersiones acuosas. Si se
15 desea, los polímeros de marcación pueden ser empleados en mezcla con otros polímeros.

A las dispersiones acuosas de los polímeros de marcación pueden agregarse sustancias auxiliares usuales en la industria textil y de papel, tales como por ejemplo
20 colorantes solubles e insolubles, pigmentos inorgánicos y orgánicos, aclaradores ópticos, sustancias tensioactivas, tales como emulsivos, agentes mojantes y agentes espumantes, espesativos (alginatos, éteres o ésteres de celulosa o de almidón), rellenos, tales como caolín,
25 bentonita, estabilizadores, tales como caseína, alcohol polivinílico, sales de amonio del ácido poliacrílico, productos para el alto ennoblecimiento, tales como por ejemplo resinas participantes en reacciones (resinas de úrea y formaldehído), condensados previos de amino-plásticos y plásticos fenólicos, condensados de epoxi endure-

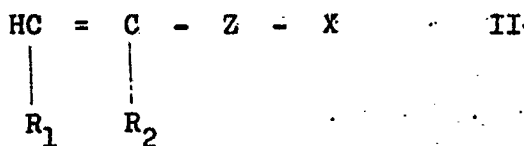
30

cibles, insecticidas, fungicidas, bactericidas y eventualmente agentes protectores contra el envejecimiento, así como agentes adherentes.

5 Si los polímeros de marcación son producidos por reacciones de policondensación o de poliadición, contienen unidades eterificadas o esterificadas de compuestos, tales como N,N-dihidroxi-etil-anilina, N,N-dihidroxi-etil-m-toluidina o N,N-dihidroxi-etil-m-anisidina, respectivamente N,N-dihidroxi-etil-o-anisidina, como componente de mar-
10 cación. El componente de coloración es obtenido por descomposición (saponificación) y se lo puede transformar, por ejemplo por copulación con cloruro de nitrofenildiazonio, en colorantes azóicos característicos.

15 De preferencia, los polímeros de marcación son polimerizados que son producidos por polimerización radicalica con por lo menos un monómero de la fórmula II solo o en mezcla con por lo menos un monómero copolimerizado distinto ulterior, según los métodos conocidos de la polimerización en substancia, en solución, emulsión o sus-
20 pensión. Según las condiciones de polimerización aplicadas, pueden obtenerse copolimerizados estadísticos, por injertos o en masa. Los copolimerizados estadísticos son preferidos.

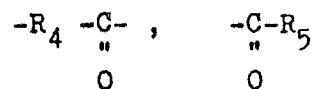
En la fórmula II



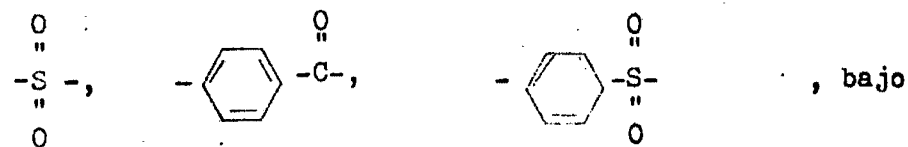
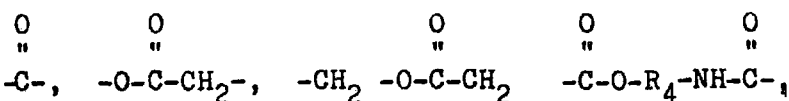
en la que R_1 representan H-, CH_3 , $\overset{O}{\parallel} -C-X$ $\sqrt{X} = -OR_3$ o $X =$

5 $\overset{O}{\parallel} -N-R_3$, por lo menos un radical X puede transformarse por
 $\begin{array}{c} | \\ R_2 \end{array}$

10 hidrólisis en una amina diazotable en un fenol una amina susceptible de someterse a la copulación con sales de diazonio]; R_2 representa H-, alquilo de C_1 a C_{12} , preferiblemente H-, Alquilo C_1 a C_4 , particularmente H-, $-CH_3$;
 R_3 representa un radical aromático eventualmente interrumpido por hetero-átomos (S, N u O) o grupos de heteroátomos [$-SO_2-$; $-NH-$; $-SO_2-$, $NH-SO_2-$], tal como un radical fenilo, naftilo o antraquinonilo eventualmente substituído por alquilo de C_1 a C_4 , alcoxi de C_1 a C_4 o halógeno, o un radical heterocíclico que, después de la diazotación y copulación o después de la copulación, puede ser parte de un compuesto azóico; Z representa $-R_4 - \overset{O}{\parallel} -C-R_5$,



R_4 y R_5 (iguales o distintos) representan radicales alquilenos con 1 a 4 átomos de carbono;



la limitación de que, si $Z = R_4 \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_5$ - ó $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_5$, en-

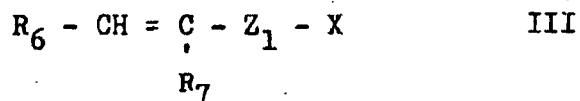
tonces R_1 siempre representa



5

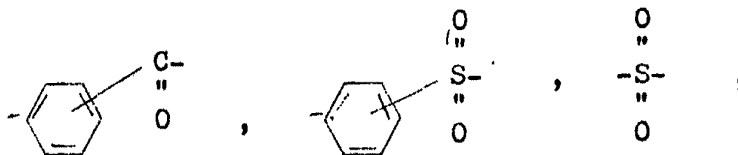
De preferencia los polimerizados de marcación contienen unidades polimerizadas de monómeros de la fórmula III

10



15

en esta fórmula R_6 significa = H-, -COOH; R_7 significa H-, -CH₃; Z_1 significa $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$,



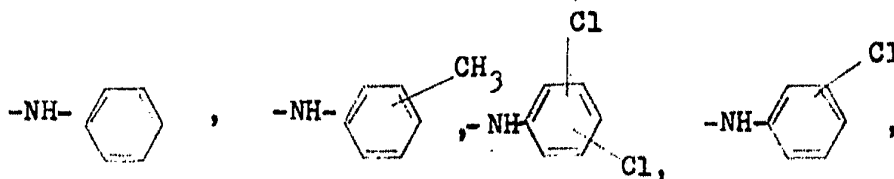
20

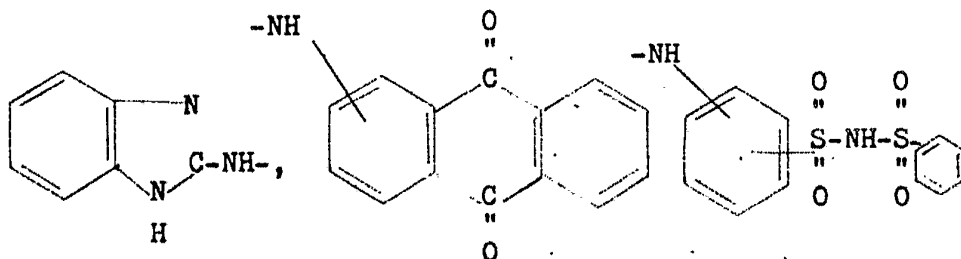
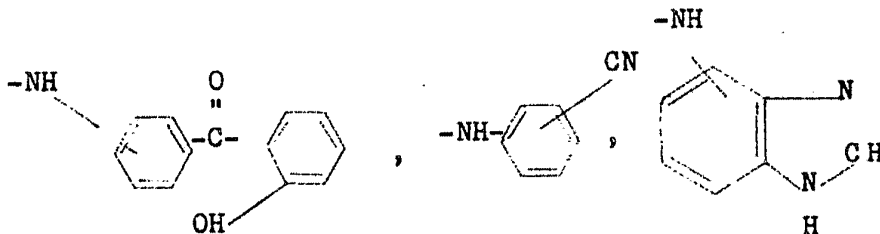
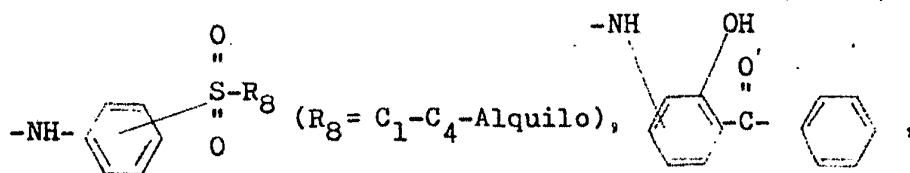
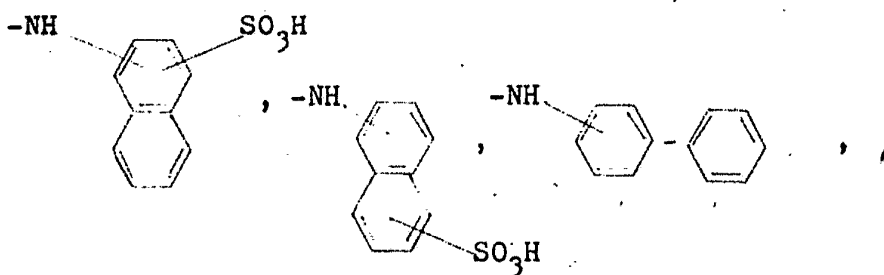
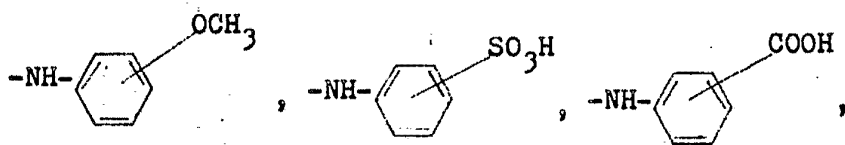
preferiblemente $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{y}$ $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{---}$

25

X tiene el mismo significado que en la fórmula II, preferiblemente

30





Resultados particularmente buenos son obtenidos, si los polimerizados de marcación contienen unidades polimerizadas de compuestos, tales como anilida de ácido metacrílico, anilida de ácido acrílico, semianilida de ácido maléico, sulfonamida de 3-acriloilaminobenceno, sulfonamida de 3-metacriloilaminobenceno, sulfonamida de 2-maleinilaminobenceno, sulfonamida de 4-acriloilaminobenceno, amida de ácido 4-metacriloibencenosulfónico, amida de ácido 4-maleinibencenosulfónico, 3-acriloilaminotolueno, 3-metacriloilaminotolueno y la correspondiente semiamida de ácido maléico, derivados de ácido fumárico, tales como difenilamida de ácido fumárico, así como éster difenílico de ácido fumárico, 2,5-diclorofenilamida de ácido acrílico, 2,5-diclorofenilamida de ácido metacrílico, así como la correspondiente semiamida de ácido maléico; además, 3-clorofenilamida de ácido acrílico, 3-clorofenilamida de ácido metacrílico, 4-etilsulfoilfenilamida de ácido acrílico y de ácido metacrílico, 3-metoxifenilamida de ácido acrílico y de ácido metacrílico, 3-acriloilamino- y 3-metacriloilaminobenzimidazol, 1-bencenosulfonilamida de ácido 3-metacriloilaminobencenosulfónico.

La producción de los monómeros de marcación según la fórmula II o III, puede ser realizada según procedimientos conocidos por reacción de agentes de acilación, tales como cloruros de ácidos carboxílicos o sulfónicos olefinicamente insaturados (por ejemplo cloruro de ácido acrílico o metacrílico o sus anhídridos (por ejemplo anhídrido de ácido maléico) con aminas aromáticas o heterocíclicas (primarias o secundarias) o con fenoles.

La acilación puede proceder a temperaturas de -10°

a + 50, si se desea, en disolventes orgánicos, tales como acetonitrilo, acetona, dioxano, cloroformo o piridina; a menudo es ventajoso llevar a cabo la acilación por adición de bases orgánicas o inorgánicas. Como bases orgánicas son apropiadas, por ejemplo piridina, las piridinas alquílicas o trialquilaminas, tales como por ejemplo trietilamina.

Una forma de realización preferida de la producción de los monómeros es la reacción de cloruros de ácidos con aminas aromáticas primarias o secundarias en un medio acuoso a valores pH de alrededor de 7, eventualmente bajo adición de bases, tales como NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ o piridina.

Los precitados monómeros de mercación pueden ser transformados según los métodos conocidos de la polimerización en substancia, en solución, emulsión o suspensión, con la ayuda de iniciadores formadores de radicales libres, tales como peróxidos, compuestos azóicos, catalizadores de reducción oxidación (redox), a temperaturas de -10° a + 150°C en homopolimerizados con pesos moleculares de > 2000 hasta < 2.000.000. Estos homopolimerizados obtenidos (0,04 a 10,0% en peso, preferiblemente 0,06 a 10% en peso) pueden ser mezclados con hasta 99,96% en peso, preferiblemente 99,94 a 90,0% en peso de otros polímeros que entran en consideración para el apresto de láminas textiles, y aplicados según la invención para la marcación de láminas textiles. Como "otros" polímeros pueden aplicarse, por ejemplo: poliolefinas, tales como polietileno; polidiolefinas, tales como polibutadieno; compuestos aromáticos de polivinilo, tales como poliestireno; poliacrilatos o polime-

5 tacrilatos o sus copolimerizados; poliésteres, tales como acetatos polivinílicos eventualmente saponificados parcialmente; productos de condensación obtenidos de ácidos carboxílicos polivalentes o de alcoholes polivalentes; poliamidas, tales como poliacril- y polimetacrilamidas; poliamidas a base de ácidos aminocarboxílicos o de lactamas, o a base de productos de condensación obtenidos de ácidos dicarboxílicos y di- o poliaminas; cloruro de polivinilo, poliuretanos, poliepóxidos, plásticos fenólicos, amino-
10 plásticos, alcohol polivinílico, almidón, derivados de almidón, caseína, etc.

 Como monómeros que son copolimerizables con los pre-
citados monómeros de la fórmula II o III, son apropiados,
por ejemplo: estireno, los cloroestirenos, acetato de vi-
15 nilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, propileno, isobutileno, los éteres alquilvinílicos con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como éter butilvinílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilamida de ácido metacrílico, anhídrido de ácido maléico, se-
20 miésteres de ácido maléico con 1 a 6 átomos de carbono en el componente alcohólico, éster de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 12 átomos de carbono en el componen-
te alcohólico, por ejemplo éster metílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster etílico
25 de ácido acrílico, éster etílico de ácido metacrílico, éster propílico de ácido acrílico, éster propílico de ácido metacrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido metacrílico, éster etilhexílico de ácido acrílico, éster ciclohexílico de ácido metacrílico,
30 ésteres hidroxialquílicos de ácido acrílico y metacríli-

co con 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como éster hidroxietílico de ácido acrílico, éster hidroxietílico de ácido metacrílico, éster hidroxipropílico de ácido acrílico, éster propílico de ácido metacrílico, butadieno, isopreno, cloropreno o mezclas de los precitados monómeros.

De preferencia, se aplican: estireno, los acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, 2-hexiletilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, así como los correspondientes precitados ésteres de ácido metacrílico; además, acetato de vinilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los precitados monómeros.

Los monómeros citados a continuación son aplicados preferiblemente en cantidades de 1 a 40% en peso, calculado sobre el total de monómeros, en mezclas ternarias: etileno, propileno, isobutileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, clorostirenos. Sistemas binarios de los precitados monómeros y de los monómeros de marcación son menos apropiados.

Los monómeros de marcación pueden ser copolimerizados en cantidades de 0,05 a 20% en peso, preferiblemente de 3 a 8% en peso, con por lo menos un otro de los precitados monómeros en cantidades de 99,95 a 80% en peso, preferiblemente 92 a 97% en peso, obteniéndose preferiblemente copolimerizados estadísticos con un peso molecular medio de 75.000 hasta aproximadamente <1.000.000. Los monómeros de marcación y los otros monómeros, en la mayoría de los casos, son incorporados en igual proporción en el copolimerizado como se los aplican. En el ca-

so de una polimerización desigual de los monómeros, sin embargo, puede ser conveniente, (por ejemplo en el caso de olefinas) aplicar hasta un múltiplo los monómeros de polimerización más lenta, a fin de obtener la composición proporcional indicada.

Las copolimerizaciones se llevan a cabo según los métodos conocidos de la polimerización en substancia, en solución o en dispersión, así como de la polimerización en emulsión o en suspensión. Preferiblemente se polimeriza en dispersión acuosa a temperaturas de 10 a 80°C en presencia de usuales catalizadores de polimerización formadores de radicales libres, obteniéndose dispersiones de los copolimerizados preferiblemente estadísticos con un contenido de sólidos de aproximadamente 20 a 50% en peso.

Para el propósito según la invención, sin embargo, pueden aplicarse también mezclas de los precitados copolimerizados de marcación y, es decir, 3 a 20, preferiblemente 5 a 10% en peso de los últimos con 97 a 80, preferiblemente 95 a 90% en peso de los otros copolimerizados no marcados. Para la producción de los copolimerizados no marcados son apropiados los mismos monómeros no marcadores que los aplicados para la copolimerización de los monómeros de marcación.

El procedimiento de identificación es realizado de tal manera que una cantidad definida del cuerpo configurado, preferiblemente una cantidad definida de la lámina textil provista de polímeros de marcación, se desmenuza mecánicamente y se trata preferiblemente con lejías diluidas de álcali, particularmente de lejía de sosa caústica, o con un ácido mineral diluido, particularmente ácido

clorhídrico, a temperaturas de 100 a 120°C durante 3 a 6 horas eventualmente bajo agitación, formándose por hidrólisis, a partir del polímero de marcación, aminas diazotables, respectivamente aminas o fenoles susceptibles de someterse a la copulación con sales de diazonio. El análisis del componente de coloración formado por la descomposición, puede ser hecho de varias maneras, por ejemplo:

5 1) por aplicación de un pequeño volúmen de la solución obtenida de la amina diazotable a un papel para filtrar, por diazotación de ésta mojadura en una atmósfera de gases nitrosos, por pulverización, sobre la mojadura diazotada, de una solución de uno de los mencionados componentes de copulación, eventualmente después de amortiguar el ácido mineral o la lejía de álcali restante. El colorante característico formado puede ser comparado entonces

10 visualmente en su matiz con colorantes testigos que son preparados en la forma indicada con las aminas aromáticas o heterocíclicas descritas, eficaces como componentes de coloración y con los componentes de copulación indicados a continuación a título de ejemplo:

15 2) por cromatografía de las soluciones de ácido mineral eventualmente filtradas de la amina diazotable, sobre placa de capa delgada con agentes de flujo de eficacia separadora, por secamiento de los cromatogramas, por diazotación en una atmósfera de gases nitrosos, luego por pulverización, sobre los cromatogramas, de una solución de uno

20 de los mencionados componentes de copulación. La identificación del colorante característico formado procede por determinación del valor R_f y/o por comparación con un cromatograma de guía de colorantes testigos que fueron pre-

25

30

parados de la misma manera sobre igual placa de capa delgada.

5 Los colorantes testigos son apropiados también para la determinación cuantitativa del monómero de marcación, si la comparación arriba indicada se hace visualmente o por medición, por ejemplo, con una progresión normalizada de concentraciones.

10 Los valores R_f son índices cromatograficos que caracterizan la posición de la substancia en el cromatograma y son definidos como $R_f = \frac{\text{recorrido de la substancia}}{\text{recorrido del agente de flujo}}$

(compárese: I.M. Hais y K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, tomo I, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958).

15 3) Por diazotación directa o indirecta de la solución eventualmente filtrada del componente de coloración y por copulación con uno de los mencionados componentes de copulación a formar el colorante, cuya solución a continuación es empleada directamente para el análisis por cromatografía de capa delgada. Como se ha descrito bajo 2),
20 la identificación se hace por determinación del valor R_f y/o por comparación con un cromatograma de guía de colorantes testigos, que - como se ha indicado - pueden ser utilizados también para una determinación cuantitativa.

25 Como componentes de copulación son apropiados, por ejemplo: 1) N-naftil-1-etilendiamina; 2) N,N-dihidroxi-etilanilina; 3) N, N-dihidroxi-etil-n-toluidin;y 4) N,N-dihidroxi-etilamino -p-anisidina.

30 4) Por goteo de un pequeño volúmen de la solución de la amina o del fenol obtenido susceptible de someterse a la

copulación, sobre papel de filtrar, eventualmente por amortiguación del lugar de goteo con una solución de acetato de sodio y por copulación mediante goteo de una solución de una sal de diazonio.

5 El colorante característico formado entonces puede ser comparado visualmente en su matiz con colorantes testigos que son preparados con las aminas aromáticas o fenoles descriptos eficaces como componentes de coloración y de una de las sales de diazonio a continuación indicadas.

10

Como compuestos de diazonio son apropiados, por ejemplo: a) Sal de rojo verdadero ITR; b) Sal de color verdadero de escarlata GG; c) Sal de azul verdadero B; y d) Acido sulfanílico diazotado = reactivo de Pauly.

15

(Compárense: Citas de literatura para a) hasta c).
I. Perkavec et al. Mikrochim. Acta 1964, página 1029)
(Compárese para d): E. Stahl, Dünnschicht-Chromatographie, Springer, 1967, página 851; H. Jatzkewitz, Hoppe-Seylers. Z. physiol. Chem. 292, página 99, (1953); M.R. Grimmett et al. J. Chromatogr. 20, página 171 (1965) 7.

20

5) Por cromatografía de la solución eventualmente filtrada de la amina o del fenol obtenido susceptible de ser sometido a la copulación, sobre placas de capa delgada con agentes de flujo de eficacia separadora, por secamiento de los cromatogramas, luego por pulverización, sobre los cromatogramas, de una solución de una de las precitadas sales de diazonio, particularmente con el reactivo de Pauly. La identificación del colorante característico formado se hace por determinación del valor R_f y/o por comparación con un cromatograma de guía de colorantes testigos

25

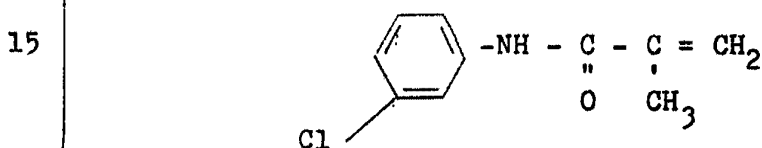
30

que fueron preparados de la misma manera sobre igual placa de capa delgada.

A. Producción del monómero de marcación de partida

3-metacriloilaminoclorobenceno.

5 A 127,6 g (1 mol) de 3-cloroanilina en 800 cm³ de acetónitrilo se agregan 101 g (1 mol) de trietilamina. Bajo agitación a una temperatura de -2° a -5°C, se instilan 104,5 g (1 mol) de cloruro de ácido metacrílico y, después del decrecimiento de la reacción, se agita todavía durante una hora a 20°C (temperatura ambiente). Se obtienen 10 160 g de 3-metacriloilamino-clorobenceno cristalino de color débilmente amarillento de la fórmula



20 Los valores de análisis encontrados para C, H, N, Cl concordaron con los valores teóricos dentro de los límites de errores. El 3-metacriloilamino-clorobenceno es prácticamente insoluble en agua, pero bien soluble en acetona. Con nitrito de sodio en suspensión acuosa ácida al pH de 1-2 no procede ninguna reacción a formar la sal de diazo-

25 nio.

La preparación de monómeros marcadores de partida, a partir de otros cloruros de ácido carboxílico o sulfónico con otras aminas o con fenoles, es efectuada en forma análoga, siendo posibles ciertos cambios, tales como 30 una temperatura de reacción más alta y otros disolventes.

Lo correspondiente vale para la reacción con anhídridos de ácido carboxílico, tales como anhídrido de ácido maléico que se aplica convenientemente en solución en cloroformo.

5 B. Producción de un polímero de marcación

En un recipiente de polimerización provisto de un agitador bajo exclusión de oxígeno de aire, para la polimerización se transforman en una emulsión 1100 partes en peso de agua desionizada, 20 partes en peso de un producto de reacción de alcohol oleílico y de óxido de etileno (proporción molar aproximadamente 1 : 19), 3 partes en peso de sulfato de laurilo, 40 partes en peso de 3-metacriloilamino-clorobenceno, 200 partes en peso de éster metílico de ácido acrílico y 70 partes en peso de éster butílico de ácido acrílico.

Se ajusta una temperatura de 25° C y en la emulsión agitada de monómero se introducen 0,5 partes en peso de persulfato de amonio y 0,6 partes en peso de piro-sulfito de sodio.

Después de haber polimerizado los monómeros en una cantidad mayor de un 75%, en el recipiente de polimerización, se introducen nuevamente 10 partes en peso del producto de reacción de óxido de etileno y de alcohol oleílico y luego 50 partes en peso de 3-metacriloilamino-clorobenceno conjuntamente con 200 partes en peso de éster metílico de ácido acrílico, 70 partes en peso de éster butílico de ácido acrílico y 1,5 partes en peso de sulfato de laurilo.

Para completar la polimerización, se agregan todavía 0,5 partes en peso de persulfato de amonio y 0,6 partes en

peso de piro sulfato de sodio, a la mezcla de polimerización y entonces se la calienta durante 3 horas a 70°C. Luego, por determinación del contenido de sólidos, se determina el rendimiento de reacción, el mismo asciende a 94-95%.

Los monómeros restantes son eliminados por degasificación en vacío. Se obtiene un latex formador de película con un contenido de sólidos de un 39%. El copolimerizado como tal, en lo esencial, esta estadísticamente estructurado y consta de unidades copolimerizadas de 15% en peso de metacrililoilamino-clorobenceno y 85% en peso de éster metílico de ácido acrílico y éster butílico de ácido acrílico.

Peso molecular: aproximadamente 110 000, determinado osmométricamente en dimetilformamida.

Ejemplo 1:

1.1) Un velo de fibras cortas que consta de una mezcla de fibras de algodón y de fibras de poliamida en la proporción en peso de 4 : 1, es impregnado con la dispersión de copolimerizado precedentemente especificada diluida al 24%, por rociada. El mismo es exprimido hasta un aumento de peso al 100% - por absorción de líquido calculado sobre el peso de las fibras, y es secado a aproximadamente 80° C y es condensado durante 10 minutos a 130°C.

1.2) Identificación cualitativa (análisis por gotas)

1 g del velo impregnado, después de cortárselo en pedazos de aproximadamente 0,5 cm², se calienta con 50 cm³ de ácido clorhídrico 6-normal durante 6 horas a la temperatura de ebullición con reflujo; subsiguientemente se

enfriía la solución que contiene hidrocioruro de 3-cloroa-
nilina formado por hidrólisis, hasta la temperatura ambien-
te. Algunas gotas de esta solución se dejan caer sobre un
papel para filtrar. Después de cierto secamiento (aproxima-
5 madamente 30 segundos a 60°C), se somete el papel para
filtrar a la diazotación del componente de amina de los
puntos de goteo a la acción de gases nitrosos húmedos (con-
teniendo aproximadamente 1% en volúmen de N_2O_4) durante
5 minutos a la temperatura ambiente. La copulación para
10 formar el colorante procede pulverizándose sobre los pun-
tos de goteo diazotados una solución al 1% de hidrocioru-
ro de N-naftil-1-etilendiamina en una mezcla consistente
en 20% por volúmen de agua y 80% por volúmen de metanol.
Los puntos de goteo originales se tiñen de color rojo azu-
15 lado intenso. Para la comparación visual del matiz rojo
azulado característico obtenido, pueden hacerse caer, al
lado de los puntos de ensayo, gotas de una solución del
colorante testigo. Esta solución de colorante testigo pue-
de prepararse en forma usual a partir de 3-cloroanilina
20 por diazotación y copulación con hidrocioruro de N-naftil-
(1)-etilendiamina y, para lograr intensidades de color
comparables en el goteo, la solución testigo puede ajus-
tarse por dilución adecuada a aproximadamente igual con-
centración.

25

Ejemplo 2

2.1) De acuerdo con la prescripción de preparación B, se
prepara una dispersión acuosa al 35% aproximadamente de
un copolimerizado estadístico de 58% de éster butílico
30 de ácido acrílico, 30% de estireno, 5% de amida de ácido

metacrílico, 3% de ácido metacrílico y 4% de 3-metacriloil aminoclorobenceno. Peso molecular del copolimerizado: aproximadamente 90 000, determinado osmométricamente en dimetilformamida.

5 Un velo de fibras cortas de aproximadamente 30 g/m² que consta de una mezcla de fibras regeneradas de celulosa y de fibras de poliéster (tereftalato de polietilenglicol) en la proporción en peso de 9 : 1, es impregnado con la dispersión de copolimerizado precedentemente especificado diluída al 24%. El velo es exprimido hasta un aumento de peso al 100%, por adsorción de líquido, calculado sobre el peso de las fibras, y es secado a aproximadamente 80°C y es condensado durante unos 10 minutos a 130°C.

15 2.2) Identificación cualitativa (análisis por gotas).

 La preparación y la realización del análisis cualitativo proceden como se ha descrito bajo 1.2). En la misma forma puede compararse visualmente el matiz rojo azulado característico obtenido en los puntos de goteo, con una solución de colorante de ensayo, preparada según 1.2):

20 2.3) Identificación cualitativa cromatográfica:

 2 µl de la solución de hidrólisis arriba descrita y, para el cromatograma de guía (E. Sthal, Dünnschichtchromatographie, (cromatografía de película delgada), Springer, 1967, página 145), 2 µl de una solución clorhídrica de la 3-cloroanilina de una concentración aproximadamente comparable, son aplicados a una placa de gel de sílice corriente en el comercio. Después de cierto secamiento de los puntos de comienzo con aire caliente de aproximadamente 60°C durante 30 segundos, se coloca la placa en

un recipiente de vidrio cerrable apropiado. Con una anticipación de una hora, en el recipiente se introdujo el siguiente agente de flujo: 9 partes en volumen de benceno, 1 parte en volumen de metanol. El nivel de éste agente de flujo debe estar aproximadamente 0,5 cm debajo de la línea imaginada de los puntos de comienzo sobre la placa.

Durante el proceso de cromatografía, el recipiente ha de protegerse contra la luz directa.

Al cabo de una hora, la placa es sacada del recipiente y es secada con aire caliente durante aproximadamente 2 minutos a unos 60°C. Para la diazotación, la placa es sometida en un recipiente de vidrio apropiado durante 5 minutos a la acción de gases nitrosos húmedos (que constan de aproximadamente 1% en volumen de N_2O_4) a la temperatura ambiente. Entonces la placa es sacada del recipiente y es puesta en una posición casi vertical y al cabo de 2 a 3 minutos de exposición al aire - en éste tiempo se escapan de la capa de gel de sílice de la placa los gases nitrosos en exceso -, sobre la placa se pulveriza la solución arriba descrita de hidrocloreuro de N-naftil-1-etilendiamina. Las manchas de la 3-cloroanilina son teñidas de color rojo azulado intenso. El valor R_f asciende a 0,8.

2.4) Determinación cuantitativa del contenido de 3-metilacriloilaminoclorobenceno en el velo de fibras cortas precedentemente descrito.

2.4.1) La determinación cuantitativa se basa en la curva de calibración cuya determinación se explica en los siguientes: 10 mg del 3-metilacriloilamino-clorobenceno obtenido según la prescripción de preparación A, son hidro-

lizados con 5 ml de ácido clorhídrico 6-normal en una probeta cerrada por fusión durante 20 horas. Después del enfriamiento de la solución que contiene el hidrocloreuro de 3-cloroanilina formado, hasta aproximadamente + 4°C, en la probeta abierta se efectúa la diazotación por adición de aproximadamente 1,5 ml de una solución saturada de nitrito de sodio cuya temperatura se ajustó previamente a + 4°C. Se deja la mezcla de reacción todavía durante unos 10 minutos en reposo y se elimina el exceso de nitrito por adición de una solución acuosa al 10% de ácido amidosulfónico. Se hace el control como usualmente con papel de almidón yodoyodurado. Se transfiere el contenido de la probeta entonces cuantitativamente a un matraz de Erlenmeyer de gollete amplio de una capacidad de 250 ml, se lo mezcla con 2ml de isopropanol y 150 ml de agua destilada y se provoca la copulación por adición de 20 ml de una solución al 0,1% de hidrocloreuro de N-naftilo-1-etilendiamina; disolvente: agua destilada/metanol, 1 : 1 partes en volumen.

Subsiguientemente se calienta la solución obtenida del colorante rojo azulado durante 10 minutos a 70°C; después del enfriamiento se lo transfiere cuantitativamente a un matraz medidor y se le agrega agua destilada hasta el volumen de 200 ml.

Después de la agitación y de un breve reposo para el aireamiento, puede proceder la medición de extinción. Resultado a 420 nm en cubeta de 2 cm $\xi = 0,758$.

Las soluciones de colorante obtenidas según el modo operativo precedentemente descripto, de 7,5 , 5 y 2,5 mg de 3-metacriloilaminoclorobenceno y de cantidades corres

pondientemente reducidas de nitrito de sodio y de hidroc-
loruro de N-naftil-1-etilendiamina, dan bajo iguales con-
diciones de medición los siguientes valores; muestra a
ensayar 7,5 mg : $\xi = 0,570$; muestra a ensayar 5,0 mg :
5 $\xi = 0,384$; muestra a ensayar 2,5 mg : $\xi = 0,170$.

En total, los valores de extinción obtenidos pueden
ser indicados en la curva de calibración - representada
en el dibujo acompañado en el cual los números 1 a 10 sig-
nifican miligramos de 3-metacriloilaminoclorobeno - en re-
10 lación a la respectiva cantidad en mg de 3-metacriloilami-
noclorobenceno.

2.4.2) El contenido del velo especificado bajo 2.1) en
3-metacriloilaminoclorobenceno puede ser determinado co-
mo sigue: 1 \pm 0,050 g del velo acondicionado durante 20
15 horas a 20°C y a una humedad relativa de 65%, es hidroli-
zado durante 20 horas con 5 ml de ácido clorhídrico 6-
normal en una probeta cerrada por fusión, y diazotado co-
mo se ha indicado bajo 2.4.1) y la solución de diazonio
20 acabada es transferida, bajo filtración a través de un
papel medio duro para filtrar con ayuda de ácido clorhí-
drico diluido, cuantitativamente a un matraz de Erlenme-
yer de gollete amplio de una capacidad de 250 ml. Subs-
iguientemente se prepara la solución de colorante como se
ha indicado bajo 2.4.1) y la extinción es medida a 420
25 nm en una cubeta de 2 cm. Con el valor ξ , en la curva
de contraste puede leerse el contenido del velo en 3-me-
tacriloilaminoclorobenceno y en base al mismo puede cal-
cularse en forma usual el contenido en %.

30 Ejemplo 3:

Una pasta consistente en 28% de un copolimerizado de etileno/acetato de vinilo totalmente saponificado que antes de la saponificación contenía polimerizados acetato de vinilo y etileno en una proporción molar de 1 : 5,8 y que se presenta con un tamaño de gránulos menor de 80 μ , y consistente en 61 partes en peso de agua, 2 partes en peso de glicerina, 2 partes en peso de dietilenglicol y 2 partes en peso de poliacrilato de amonio, así como en 5 partes en peso de una dispersión de polimerizado consistente en 77% de éster metílico de ácido acrílico, 15,6% de acrilonitrilo y 7,4% de 2,4-dicloroanilida de ácido metacrílico (éste copolimerizado fué preparado ateniéndose a la prescripción general de preparación para el polímero B; la preparación de la 2,4-dicloroanilida de ácido metacrílico fué efectuada según la prescripción A), fué aplicada con una concentración de sólidos de un 40% mediante el procedimiento de estampado con tamiz de rotación a un tejido de entretela. El dibujo de aplicación es puntiforme con distancias regulares. Resulta una entretela capaz de ser sellada en caliente.

Identificación cualitativa:

1 g de la entretela obtenida, después de cortárselo en pedazos de un tamaño de aproximadamente 0,5 cm², es hidrolizado con 5 ml de lejía de sosa cáustica 1-normal en una probeta cerrada por fusión a 110°C durante 16 horas, y la solución de la 2,4-dicloroanilina formada, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente y de la apertura de la probeta y de la adición de ácido clorhídrico diluido hasta el ajuste de un pH de 1 a 2, es diazotada en puntos de goteo como se ha descrito en el Ejem-

plo 2, y sometida a la copulación con N-naftil-1-etilendiamina.

5 Para la comparación visual del colorante violeta rojizo característico obtenido, puede emplearse una solución del colorante testigo preparado en forma usual a partir de 2,4-dicloroanilina y de hidrocioruro de N-naftil-1-etilendiamina.

Identificación cualitativa cromatográfica:

10 Según el modo operativo cromatográfico descrito en el Ejemplo 2, la solución de hidrólisis ajustada al pH de 1 a 2 de la 2,4-dicloroanilina se cromatografía y se la hace visible sobre la placa. El valor R_f asciende a 0,9.

Ejemplo 4

15 De acuerdo con la prescripción de preparación B, se prepara una dispersión acuosa al 40% de un copolimerizado estadístico a partir de 58% de éster butílico de ácido acrílico, 30% de estireno, 5% de amida de ácido metacrílico, 3% de ácido metacrílico y 4% de éster fenílico de ácido 3-metacrílico.

20 Un velo de fibras cortas de aproximadamente 30 g/m² que consta de una mezcla de un regenerado de celulosa y de fibras de poliéster (politereftalato) en la proporción en peso de 9 : 1, es impregnado por pulverización de la dispersión de copolimerizado precedentemente especificado diluido al 24%. El mismo es exprimido hasta un aumento de peso al 100% - por absorción de líquido - calculado sobre el peso de las fibras, y es secado a aproximadamente 80°C y condensado durante unos 10 minutos a 30 130°C.

Identificación cualitativa (análisis por gotas)

5 La hidrólisis de 1 g del velo descrito de fibras cortas, después de cortárselo en pedazos de un tamaño de aproximadamente 0,5 cm², es efectuada por adición de 5 ml de ácido clorhídrico 6-normal y por calentamiento de la probeta cerrada por fusión durante 20 horas a 110°C. Subsiguientemente se enfría la solución de reacción que contiene el fenol formado por la hidrólisis, hasta la temperatura ambiente. Después de la apertura de la probeta, se dejan caer unas gotas de este líquido sobre un papel para filtrar en puntos mutuamente distanciados, se las secan un poco con aire caliente de 60°C durante 30 segundos y en éstos puntos se dejan caer sucesivamente unas gotas de lejía diluída de sosa cáustica y una solución del ácido sulfanílico diazotado (reactivo de Pauly). Los puntos de ensayo se tiñen de color amarillo intenso. Para la comparación visual del colorante amarillo obtenido, puede gotearse una solución del colorante testigo al lado de los puntos de ensayo y se la puede dejar secar un poco como se ha descrito. Esta solución de colorante testigo puede ser preparada en la forma conocida de la literatura, a partir de fenol y del reactivo de Pauly.

10

15

20

Identificación cualitativa cromatográfica:

25 2 µ de la solución de hidrólisis arriba detalladamente especificada y, para el cromatograma de guía, 2 µ de una solución acuosa de fenol de una concentración aproximadamente comparable son aplicados a una placa de gel de sílice corriente en el comercio y son secados un poco con aire caliente de aproximadamente 60°C durante 30 segundos. Esta placa es colocada en un recipiente de vidrio

30

apropiado, en el cual con una anticipación de una hora se introdujo el siguiente agente de flujo: 2 partes de metil-etilcetona, 8 partes de cloruro de etileno (indicaciones éstas en partes en volúmen). El nivel del agente de flujo debe estar aproximadamente 0,5 cm debajo de la línea imaginada de los puntos de comienzo sobre la placa. Durante el proceso de cromatografía, ha de protegerse el recipiente contra luz directa.

Al cabo de una hora, la placa es sacada del recipiente, secada con aire caliente de aproximadamente 60°C durante 2 minutos y sobre la misma se pulveriza una solución del ácido sulfanílico diazotado (reactivo de Pauly). Las manchas cromatográficas se tiñen entonces de color amarillo intenso. El valor R_f asciende a 0,8.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en la República Federal Alemana con fecha 16 de febrero de 1974, bajo el número P 23 07 592.5; acogándose 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: PROCEDIMIENTO PARA LA CARACTERIZACION DE CUERPOS CONFIGURADOS MEDIANTE AGENTES DE MARCACION; caracterizándose por

lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la caracterización de cuerpos configurados mediante agentes de marcación, particularmente para la caracterización de láminas textiles aprestadas con agentes de marcación, caracterizado porque, en una primera etapa, y como agentes de marcación, se aplican los compuestos de elevado peso molecular homo- o copolimerizados de compuestos etilénicamente insaturados, con radicales susceptibles de ser desdoblados; a continuación y en una segunda etapa, formar agentes de marcación por hidrólisis (saponificación) aminas diazotables o fenoles o aminas capaces de someterse a la copulación con sales de diazonio; en una tercera etapa, después del desdoblamiento, se transforman los compuestos obtenidos en compuestos de bajo peso molecular, resultantes de la etapa anterior, en colorantes capaces de identificar los cuerpos configurados.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican los agentes de marcación en mezcla con otros polímeros apropiados para el apresto de materiales textiles.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican homo- o copolimerizados que contienen unidades polimerizadas de monómeros de la fórmula II.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican copolimerizados de 0,05 a 20% en peso de monómeros de la fórmula III y 99,95 a 80% en peso de por lo menos un otro monómero etilénicamente insaturado.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se aplican dispersiones acuosas de los copolimerizados con un contenido de sólidos de 20 a 50% en peso.

30

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque, como otros monómeros etilénicamente, insaturados, se aplican estireno, butadieno, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acetato de vinilo, ácido acrílico o ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque, como monómeros de la fórmula II se aplican anilida de ácido metacrílico, anilida de ácido acrílico, semianilida de ácido maléico, sulfonamida de 3-acriloilaminobenceno, sulfonamida de 3-metacriloilaminobenceno, sulfonamida de 2-maleinilaminobenceno, sulfonamina de 4-acriloilaminobenceno, amida de ácido 4-metacriloilbencenosulfónico, amida de ácido 4-maleinilbencenosulfónico, 3-acriloilaminotolueno, 3-metacriloilaminotolueno y la correspondiente semiamida de ácido maleico, derivados de ácido fumérico, tales como difenilamida de ácido fumérico, así como éster difenílico de ácido fumérico, 2,5-diclorofenilamida de ácido metacrílico, así como la correspondiente semiamida de ácido maléico; además, 3-clorofenilamida de ácido acrílico, 3-clorofenilamida de ácido metacrílico, 4-etilsulfoilfenilamida de ácido acrílico y de ácido metacrílico, 3-acriloilamino- y 3-metacriloilamino benzimidazol, 1-bencenosulfonilamida de ácido 3-metacriloilaminobencenosulfónico.

20 8.- Procedimiento para la caracterización de cuerpos configurados mediante agentes de marcación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

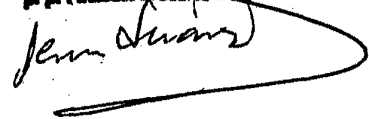
25

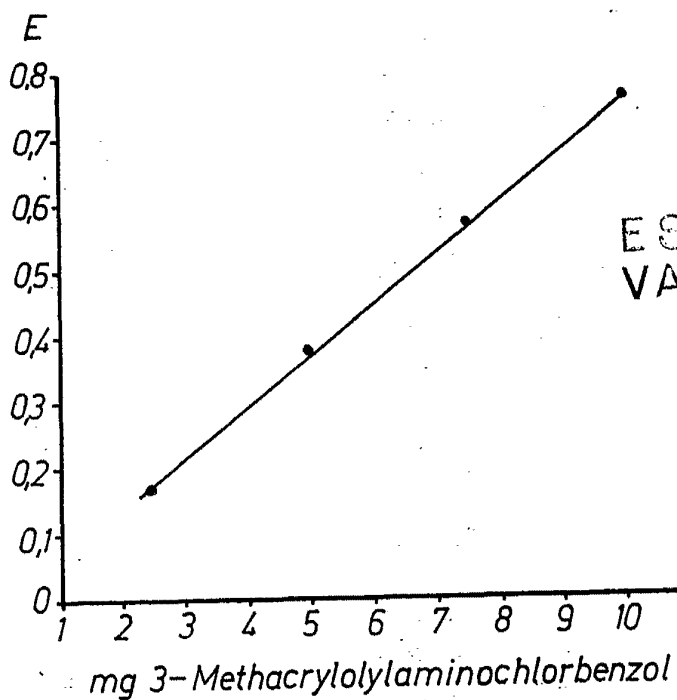
Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 30 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ASES Y MOJET
p. p. Firmado: J. Gomez ASES





ESCALA
VARIABLE

Madrid, 15 FEB. 1974

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmador: L. Gasto Fernández