



Incl. Cl.:	D 06 P

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 945-Sp.

424971

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO CONTINUO Y RAPIDO DE BANDAS
E HILOS DE POLIACRILONITRILO.

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

La invención se refiere a un procedimiento para el
teñido continuo, rápido, igualado y de profunda penetra-
ción, de bandas de fibras o hilos de copolímeros de acri-
lonitrilo que se hilan en seco según métodos standard co-
nocidos en la industria.

5

BAD ORIGINAL



Mientras que las fibras acrílicas hiladas en húme-
do, ya directamente en el baño de precipitación se pueden
teñir totalmente en rapidez de segundos debido a su estruc-
tura porosa, esto no es posible en las fibras acrílicas
5 hiladas en seco debido a su preorientación (mayor crista-
linidad) y su solidificación de la estructura (reducida
esponjabilidad), que provienen de su proceso de obtención.
Las fibras acrílicas comerciales, que han sido obtenidas
por el procedimiento de hilado en seco, contienen por re-
10 gla general unos 60 a como máximo 100 miliequivalentes de
grupos ácido por kg de polímero, que son totalmente sufi-
cientes para un teñido tradicional, pero que sin embargo
no permiten un teñido rápido y penetrante de las fibras
acrílicas en el plazo de los breves tiempos de contacto
15 con la flota de teñido. Si se emplea un material de hila-
do o material fibroso de éstos, entonces solamente se ob-
tiene un teñido anular tal y como se desprende de los ejem-
plos comparativos 10 - 12 mencionados más adelante y de
las tablas comparativas. En la literatura de las patentes
20 se describen muchos procedimientos que tienen por objeto
teñidos mejorados de las fibras acrílicas mediante proce-
sos de teñido durante la fabricación de las fibras. Todos
estos procedimientos tienen en común las dificultades de
obtener teñidos igualados y uniformes al teñir directamen-
25 te las bandas de fibras. Debido a las bandas de fibras o
grupos de hilos más o menos paralelizados se presentan
al teñir, debido a diferencias en los espesores de capa
y posición de las bandas de fibras, unos estriados y de-
sigualdades en el teñido y en la penetración del teñido,
30 ya que la flota de teñido no alcanza los haces de fibras



correspondientes en todos los lugares con igual intensidad. Otro gran problema en el teñido del material hilado en forma continua de fibras hiladas en seco, sin estirar y sin fijar, es el mantener constante la concentración del colorante durante el proceso de teñido. Debido al contenido de

5 humedad de las bandas de fibras, o bien de los hilos, es arrastrada continuamente agua hacia la flota y por lo tanto se diluye la concentración de la solución de colorante.

Se conocen distintos procedimientos para la obtención de fibras acrílicas teñidas en forma continua dentro del

10 margen del proceso de hilado y de estirado. Así, preferentemente, los hilos acrílicos hilados en húmedo se tiñen después del lavado, antes o después del estirado mientras aún se encuentran en estado esponjado no seco, (patente francesa 980.700; patente japonesa 24.495, patente US 3.113.827)

15 Otras patentes (patente checa 104.915, patente US 3.111.357, patente británica 991.957) describen el teñido de hilos acrílicos hilados en húmedo durante el proceso de estirado siendo mayor la recepción de colorante cuanto más alto sea el

20 estirado que se efectúa. Otra patente (patente DDR 22.773) comprende el teñido de fibras porosas durante ó después del estirado, donde la mayor parte del colorante, que se encuentra en el envoltente de la fibra, es retirado de nuevo mediante lejía de lavado y, mediante un tratamiento térmico,

25 se produce el cierre de los poros y una fijación del colorante en el interior de las fibras. Unos teñidos especialmente rápidos de fibras acrílicas hiladas en húmedo, en el plazo de pocos segundos, se logra si el colorante se agrega directamente al baño de coagulación, ya que el colorante puede penetrar inmediatamente en la fibra que se forma,

30



5 cuya estructura aún está suelta (véase patente US 3.242.243
y patente checa 95.939). Este hilado directo de las fibras
acrílicas en un baño de teñido se conoce en la industria
como teñido neocrómico (véase Man-Made-Textiles, Agosto
1.966, página 58). En las fibras de hilos acrílicos hila-
dos en seco, por el contrario, no es posible un teñido si-
milarmente rápido y completo, ya que la mencionada solidi-
ficación de la estructura del material fibroso es mucho ma-
10 yor en comparación con el material fibroso hilado en húme-
do (falta del estado acuogel).

15 El objeto de la presente invención es teñir bandas o
hilos de fibras de poliacrilonitrilo hiladas en seco en un
tiempo lo más breve posible, en forma continua, y, evitan-
do las dificultades e inconvenientes mencionados, en forma
igualada y con buena penetración.

20 El teñido con colorantes básicos no se efectuará,
ventajosamente, en las bandas de fibras o hilos terminados,
tal y como es costumbre en la práctica para el teñido de
cables (por ejemplo, procedimiento impregnación-vaporiza-
ción) sino que se efectúa ya en el transcurso de la obten-
ción de los hilos o bandas de fibras hiladas en seco. Me-
diante el teñido del material de hilado en estado sin orien-
tar y sin fijar, se pueden acortar más aún los tiempos de
teñido. Con fibras de hilos acrílicos hilados en seco, co-
25 merciales, estas medidas descritas en la literatura y men-
cionadas en último lugar (por ejemplo, patente DDR 60.014)
no son suficientes por sí solas para lograr en pocos segun-
dos unas fibras teñidas totalmente a partir de un material
hilado en seco.

30 Sorprendentemente se ha descubierto que también se



pueden teñir en forma igualada y con buena penetración, en el plazo de pocos segundos, las fibras acrílicas hiladas en seco, si se emplea un polímero de acrilonitrilo que contengan como mínimo 150 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de polímero y el teñido del material de hilado se efectúa en el transcurso del proceso de su obtención y no en la fibra ya terminada.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para el teñido rápido y en forma continua de hilos o bandas de fibras de poliacrilonitrilo, que se caracteriza porque las bandas o hilos de copolímero de acrilonitrilo, obtenidas según un procedimiento de hilado en seco usual, que contienen como mínimo 150 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo, para igualar la banda y eliminar parcialmente el disolvente se conduce a temperatura ambiente a través de un baño de agua con parejas de cilindro exprimidores, a continuación se retira hasta un 70 %, como mínimo sin embargo hasta un 30 %, del contenido de humedad de las bandas o hilos de fibras mediante exprimido, después se seca hasta un contenido de humedad residual de como máximo un 10 % mediante efecto de calor, se tiñe a temperaturas entre temperatura ambiente y 100°C con tiempos de teñido de fracciones de segundos hasta 60 segundos en un baño de teñido, a continuación se fija, se estira de 1 : 2,5 a 1 : 6,5, se lava, se aviva, se seca y riza y a continuación se disponen en forma de banda sinfín o se elabora a fibras de mechón.

Mientras el teñido directo de las fibras acrílicas hiladas en húmedo depende de la porosidad de la estructura existente en estado de gel, en el procedimiento de la



5 presente invención, al teñir directamente fibras acrílicas hiladas en seco, es responsable la presencia de grupos activos, ácidos, funcionales, en el polímero así como la afinidad química de las moléculas de colorantes básicos con respecto a estos grupos ácidos activos y la forma especial descrita de llevar el procedimiento. La determinación de los grupos ácidos se efectúa mediante valoración con KCH
10 alcoholico, 0,05-normal, en sulfóxido dimetilico (indicador : fenolftaleína) después de un tratamiento previo con el intercambiador de iones "Lewatit S 100" de la firma Merck.

15 Mediante el empleo de copolímeros de acrilonitrilo, que poseen una mayor proporción de grupos ácidos en el polímero de acrilonitrilo, se logra un teñido suficiente y completo del material hilado con tiempos de contacto de pocos segundos en una flota y, por lo tanto, un procedimiento de teñido continuo en el transcurso de la fabricación del material hilado.

20 El problema de poder fabricar bandas o hilos de fibras, teñidos en forma igualada y reproducible en toda la sección de la fibra, se soluciona conduciendo el material hilado a través de una artesa, que está llena de agua, a temperatura ambiente, a través de 1 a 2 parejas de cilindros exprimidores y bajo reducida tensión. De esta manera
25 se obtienen bandas de fibras paralelizadas, unitarias, de espesor casi igual.

30 Para lograr teñidos igualados es necesario teñir solamente bandas o hilos de fibras con un contenido en humedad definido. Esto se logra pasando el material hilado húmedo, después del lavado previo ya mencionado, para la igua



lación de las bandas, a través de una pareja de cilindros exprimidores y a continuación secar la banda de fibras o bien los haces de hilo en un secador que está dotado de rodillos, una banda tamizadora o, en caso dado, de tambores, bajo tensión y/o bien bajo encogimiento a temperaturas entre 80 - 140°C según la velocidad de la banda y el peso de la banda, de manera que la humedad residual en la banda de fibras se encuentre en un 3 - 5 %, como máximo sin embargo por debajo de un 10 %.

La ventaja principal de la presente invención consiste en que debido a los tiempos de teñido breves de 2 a 50 segundos, preferentemente de 3 a 4 segundos, es posible teñir en un proceso continuo las fibras acrílicas hiladas en seco en una sola pasada y al mismo tiempo tratarlas ulteriormente. Según el procedimiento de la presente invención se reúne el material fibroso, recién hilado, formando uno o varios cables y se pasa a través de una artesa de lavado que posee a la entrada y a la salida, cada vez, una pareja de cilindros de presión, a través de agua a temperatura ambiente. De esta manera se logra una igualación de la banda de fibras para que sea teñible en forma igualada y al mismo tiempo se retira la mayor parte del disolvente dimetilformamida. Para lograr penetraciones igualadas del colorante es imprescindible fijar por exprimido, mediante una ulterior pareja de cilindros exprimidores, y secado parcial, el contenido de humedad de la banda de fibras a un valor definido. Un mejor comportamiento del teñido mediante reducción del contenido de agua en los hilos de gel de polímero de acrilonitrilo recién hilados, mediante conducción de los hilos a través de un dispositivo exprimidor,



se describe ya en la publicación alemana DAS 1.228.752 para material hilado en húmedo, pero esta medida, sin el secado adicional de las fibras o hilos acrílicos, en la mayoría de los casos no es suficiente para obtener, al trabajar en forma continua, fibras teñidas en forma igualada, tal y como está reflejado en el ejemplo comparativo 16.

Después del secado previo se tiñe el material hilado, sin estirar, en un baño de teñido o en una artesa de inmersión, por ejemplo, en un aparato Foulard, a temperatura ambiente o bien también a temperaturas hasta la temperatura de ebullición. La concentración del colorante en el baño de teñido depende tanto del colorante empleado como también de la tonalidad y penetración del teñido deseado y puede alcanzar desde una concentración muy baja hasta una solución de colorante saturada. Se tiñe con colorantes básicos hidrosolubles o bien mezclas de colorantes para lograr una mercancía determinada. Por lo general se pueden emplear todos los colorantes básicos hidrosolubles, tales como colorantes azoicos, de decapado, de trifenilmetano, colorantes complejos de metal, etc. El tiempo durante el cual las bandas o bien los hilos de fibras se han de mantener sumergidos en el baño de teñido, asciende, según la velocidad de la banda, desde algunos segundos hasta un minuto para un teñido totalmente igualado de profunda penetración. Durante el teñido se mantiene la concentración del baño constantemente en el valor deseado agregando, en forma adecuada, una solución del colorante en una concentración tal de manera que se sustituya el colorante recogido por las bandas de fibra. Las bandas o bien hilos de fibras así teñidos se fijan a continuación bajo condiciones de vapor saturado en



5 el vaporizador, se estiran, se avivan y, en caso dado, se secan permitiendo el encogimiento, se rizan y se depositan en cartones. Las solideces logradas, tales como solideces a la luz, al agua, al lavado, al sudor, al secado y a la abrasión en húmedo y la solidez al sobreteñido son en todos los casos impecables.

10 La edad del material hilado no tiene para el procedimiento de la presente invención ningún papel importante. Tanto los cables de fibras recién hilados, así como también el material hilado que ya tiene 3 meses de edad y que fué guardado en jarras cerradas, mostró, después del proceso de teñido, el mismo teñido igualado, profundo y completo de las fibras. Las bandas o hilos de fibras teñidos, obtenidos por el procedimiento de teñido continuo de la presente invención, mostraban buena solidez a la luz, al lavado, 15 al sudor, a la abrasión y al sobre teñido y no tenían ninguna tendencia a sangrar.

20 Como ulterior variante, se pueden fijar las bandas o hilos de fibras, teñidos en un baño o bien artesa de inmersión, también después de su estirado, lavado, avivado y encogimiento en el secador y después del rizado, conduciendo la banda de fibras a través de una zona de vaporización, por ejemplo, un tubo vaporizador, que se encuentra directamente detrás del rizador.

25 Al teñir material de fibras acrílicas recién hiladas se observa frecuentemente en las artesas de estirado, lavado y avivado a continuación una fuerte sangría del colorante. Es por lo tanto una ulterior ventaja del procedimiento de la presente invención que en el transcurso del ulterior tratamiento del material hilado teñido no se aprecien 30



efectos de sangrado y por lo tanto pérdidas de colorante. Mientras en la mercancía comercial hilada en seco tradicional una parte de las moléculas de colorante no solamente se fijan por formación de sal, sino también superficialmente por difusión (véase por ejemplo, O. Glenz W. Beckmann: Melliland Textilberichte 38 (1.957), 296-300; W. Beckmann: Textil Ind, 71 (1.969) 9, 603-608 y por lo tanto durante el proceso de estirado, lavado y avivado son extraídas por solución, el número de grupos ácidos de como mínimo 150 miliequivalentes por kg de copolímero de acrilonitrilo, existentes en el procedimiento de la presente invención, son totalmente suficientes para ligar iónicamente todo el colorante.

Para la obtención de polímero de acrilonitrilo que contenga la cantidad mínima necesaria de 150 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de polímero son adecuados todos los ácidos etilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos o bien mezclas de los mismos, tal y como se incorporan en las fibras acrílicas comerciales, por ejemplo, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido alil-ó metalilsulfónico, ácido vinílico, ácido vinilbencenosulfónico, así como sus sales alcalinas.

Asimismo son adecuados todos los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función ácido, tales como por ejemplo metacroilaminobenceno-benceno-disulfonimida oxalil-sulfonimida, p-sulfofenilmetaliléter, así como las mezclas de estos compuestos.

Otro objeto de la invención son los hilos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, así como el empleo de estos hilos para la obtención de estructuras



textiles.

Para determinar la cantidad mínima de grupos ácidos en los copolímeros de acrilonitrilo, para que las fibras obtenidas por el procedimiento de hilado en seco, aún dentro de pocos segundos, sean teñidas total y profundamente en el plazo de pocos segundos, se hilaron una serie de polímeros de distinta composición y el correspondiente material hilado, así como también las fibras terminadas obtenidas de éste, se tifieron con 20 g/l del colorante del ejemplo 1 en dependencia del tiempo de contacto a temperatura de ebullición. A continuación se examinaron las secciones de la fibra, se determinó la recepción de colorante de las fibras mediante colorímetros y se valoraron los grupos ácidos en el copolímero de acrilonitrilo con lejía potásica alcohólica 0,05 - normal en sulfóxido dimetílico como disolvente.

Métodos de comprobación:

a) Determinación de los grupos ácidos en el copolímero de acrilonitrilo.

El copolímero de acrilonitrilo a comprobar se hierve, para eliminar las sales, durante 30 minutos con agua destilada y después se seca a 50°C en el armario secador de vacío. 500 mg de polímero se disuelven entonces, bajo calentamiento, en 25 cc de sulfóxido dimetílico y la muestra disuelta se pasa 2 veces a través de un tubo intercambiador (diámetro del tubo 12 mm; longitud del tubo unos 200 mm), que contenía Lewatit S 100 (intercambiador de cationes de la firma Merck). Se enjuaga ulteriormente con 75 cc de sulfóxido dimetílico. Al eluado se le agregan 10 gotas de fenolftaleína y después se valora con lejía potá-



sica alcohólica 0,05 - normal hasta el punto de cambio hacia azul. El valor ciego de una solución pura de sulfóxido dimetílico se determina en igual forma y se deduce del valor de valoración.

5

Tratamiento previo de intercambiador de iones:

El intercambiador se agita en ácido clorhídrico aproximadamente al 18 % durante 30 minutos y se lava hasta neutralidad en una columna con agua destilada. Antes de su uso se enjuaga con sulfóxido dimetílico.

10

b) Determinación de la cantidad de colorante en la fibra teñida:

15

De una solución de 20 g/l del colorante del ejemplo 1 se separan con pipeta 5 cc y se diluye a un litro. La extinción en una cubeta de 1 centímetro, medido con una longitud de onda de 590 m μ , se encuentra en 2,1 (máximo de extinción).

Conversión:

100 mg de colorante/l de solución = 2,1

20

Una extinción medida de 1,64 para 100 mg fibra/100 cc corresponden por lo tanto, aproximadamente a 78 mg de colorante/g de fibra.

25

Como se desprende de las tablas dadas a continuación se puede teñir el material hilado sin estirar (tabla I) más rápidamente y más profundamente que las fibras acrílicas terminadas (tabla II). Un material hilado sin estirar, que contiene 132 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo, muestra en un teñido durante 30 segundos ya un fuerte teñido anular. Si el material hilado posee 160 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo entonces se logra ya un teñido

30



total. Si el material fibroso, que se obtuvo después del procedimiento de hilado en seco contiene 196-204 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo, entonces son suficientes 5 - 10 segundos para obtener fibras totalmente teñidas. Las fibras acrílicas terminadas con 196 - 204 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo muestran, también con un tiempo de contacto de 60 segundos con la flota, solo un fuerte teñido anular pero ningún teñido total, mientras que las fibras acrílicas comerciales obtenidas según el proceso de hilado en seco en todos los casos muestran un débil teñido superficial (véase tabla III).

Los teñidos anulares y superficiales son desventajosos, ya que el colorante en los ulteriores procesos de fijación y confección pasan por la migración desde la zona anular o bien superficial hacia el interior de la fibra. De esta manera se obtiene por regla general una tonalidad de color diferente.

Los polímeros descritos en las tablas se obtienen según procedimientos de hilado en seco tradicionales, por ejemplo, según el procedimiento de las patentes US 2.615.198 y 2.404.714.

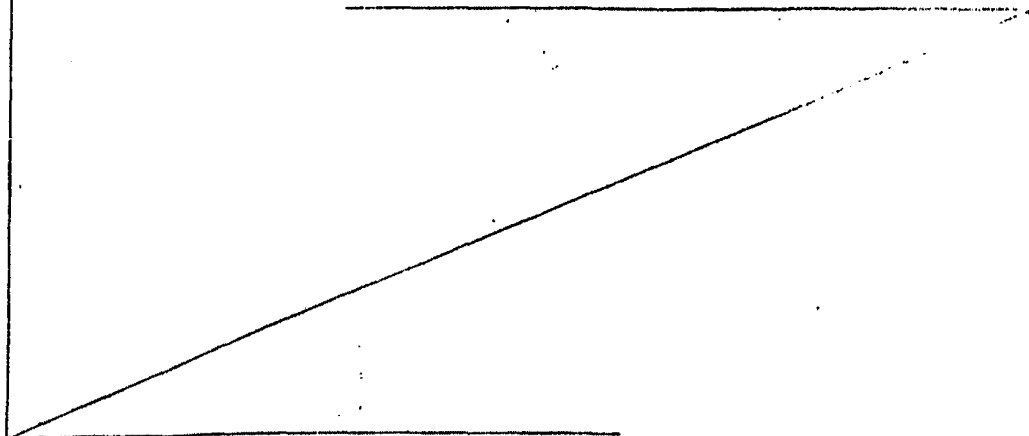




Tabla I Teñidos en el material hilado (procedimiento de hilado en seco)

Ejemplo	Composición del polímero de acrilonitrilo	Grupos ácido.
1	92,5 % de acrilonitrilo (AN) 6,7 % de acrilatodemetilo (AME) 0,8 % de metacroilaminobenceno-benceno disulfonimida	71
2	91,3 % de acrilonitrilo 7,8 % de acrilatodemetilo 0,9 % de metacroilaminobenceno-benceno disulfonimida	79
3	93,6 % de acrilonitrilo 5,7 % de acrilatodemetilo 0,4 % de metacroilaminobenceno-benceno disulfonimida 0,3 % de metalilsulfonato sódico	80
4	93,5 % de acrilonitrilo 5,5 % de acrilatodemetilo 1,0 % de metacroilaminobenceno-benceno disulfonimida	91
5	93,5 % de acrilonitrilo 5,5 % de acrilatodemetilo 1,0 % de metalilsulfonato sódico	102



Ejemplo	Composición del polímero de acrinolitrilo	Grupos ácido
6	91,8 % de acrinolitrilo 5,7 % de acrilatodemetilo 2,5 % de metalilsulfonato sódico	132
7	91,5 % de acrinolitrilo 5,5 % de acrilatodemetilo 3,0 % de metalilsulfonato sódico	160
8	90,7 % de acrinolitrilo 5,5 % de acrilatodemetilo 1,0 % de metacroilaminobenceno- benceno-disulfonimida 2,8 % de metalilsulfonato sódico	196
9	91,4 % de acrinolitrilo 5,2 % de acrilatodemetilo 3,4 % de metalilsulfonato sódico	199
10	87,8 % de acrinolitrilo 8,8 % de acrilatodemetilo 3,4 % de metalilsulfonato sódico	204



Conducti- bilidad	Tiempo de teñido	Coefficiente de extinción 100 mg de material de hilado/100 cc	mg de colorante por g de mate- rial de hilado	Sección de la fibra
14,0	5	0,318	15,1	Teñido superficial
	10	0,337	16,1	" "
	30	0,408	19,4	" "
	60	0,515	27,5	" "
16,4	5	0,217	10,7	" "
	10	0,267	12,7	" "
	30	0,367	17,5	" "
	60	0,445	21,2	" "
14,5	5	0,262	12,5	" "
	10	0,265	12,6	" "
	30	0,332	15,8	" "
	60	0,400	19,0	" "
13,7	5	0,204	9,7	" "
	10	0,263	12,5	" "
	30	0,267	12,7	" "
	60	0,358	17,0	" "
14,0	5	0,237	11,3	" "
	10	0,258	12,3	" "
	30	0,317	15,1	" "
	60	0,343	16,3	" "



Conducti- bilidad	Tiempo de teñido	Coeficiente de extinción 100 mg de material de hilado/100 cc	mg de colorante por g de mate- rial de hilado	Sección de la fibra
30,0	5	0,572	27,2	Teñido superficial
	10	0,650	31,0	" "
	30	0,720	34,4	Fuerte teñido anular
	60	0,920	43,8	" "
33,2	5	0,645	30,6	Teñido superficial
	10	0,660	31,5	Teñido anular
	30	0,890	42,4	Teñido completo
	60	1,22	58,2	" "
38,0	5	0,573	27,4	Teñido superficial
	10	0,710	33,8	Teñido anular
	30	0,905	43,2	Teñido completo
	60	0,920	43,7	" "
44,2	5	0,830	39,5	Teñido anular
	10	0,920	43,7	Teñido completo
	30	1,43	68,2	" "
	60	1,88	89,7	" "
55,0	5	1,17	55,7	" "
	10	1,40	66,6	" "
	30	1,92	91,5	" "
	60	2,45	116,8	" "



Tabla II Teñidos en las fibras de poliacrilonitrilo (Procedimiento de hilado en seco).

<u>Ejemplo</u>	<u>Tiempo de teñido</u>	<u>Coefficiente de extinción 100 mg de fibras/100 cc</u>	<u>mg de colorante por g de fibras</u>	<u>Sección de la fibra</u>	
1	5	0,039	1,86	Teñido superficial	
	10	0,050	2,38	"	"
	30	0,056	2,46	"	"
	60	0,091	4,33	"	"
2	5	0,036	1,71	"	"
	10	0,037	1,76	"	"
	30	0,082	3,91	"	"
	60	0,125	5,94	"	"
3	5	0,032	1,52	"	"
	10	0,032	1,52	"	"
	30	0,046	2,16	"	"
	60	0,072	3,43	"	"
4	5	0,034	1,61	"	"
	10	0,051	2,43	"	"
	30	0,055	2,62	"	"
	60	0,078	3,71	"	"
5	5	0,032	1,52	"	"
	10	0,032	1,52	"	"
	30	0,045	2,14	"	"
	60	0,068	3,23	"	"



Tabla II (continuación)

6	5	0,043	2,05	Teñido superficial
	10	0,064	3,05	" "
	30	0,115	5,48	" "
	60	0,130	6,18	" "
7	5	0,064	3,05	" "
	10	0,117	5,49	" "
	30	0,249	11,9	" "
	60	0,277	13,18	Teñido anular
8	5	0,088	4,18	Teñido superficial
	10	0,170	8,10	" "
	30	0,320	15,24	Teñido anular
	60	0,663	31,40	Fuerte teñido anular
9	5	0,176	8,37	Teñido superficial
	10	0,209	9,94	" "
	30	0,403	19,20	Teñido anular
	60	0,708	33,8	Fuerte teñido anular
10	5	0,249	11,8	Teñido superficial
	10	0,356	17,0	" "
	30	0,802	39,2	Fuerte teñido anular
	60	0,805	39,3	" " lar



Tabla III Teñidos en fibras acrílicas hiladas en seco, comerciales

Ejemplo	Composición del copolímero de acrilnitrilo	Grupos ácido
1	Acrilnitrilo Acrilato de metilo Metalilsulfonato sódico	109
2	Acrilnitrilo Acrilato de metilo Acido vinilbencenosulfónico*	87
3	Acrilnitrilo Acrilato de metilo Metacroilaminobenceno-bencenodisulfonimida	75



Conducti- bilidad	Tiempo de teñido	Coefficiente de extinción 100 mg de fibras/100 cc	mg de colorante por g de fibras	Sección de la fi- bra
14,5	5	0,040	1,90	Teñido superficial
	10	0,042	2,00	" "
	30	0,056	3,14	" "
	60	0,096	4,56	" "
12,4	5	0,041	1,95	" "
	10	0,047	2,18	" "
	30	0,078	3,71	" "
	60	0,132	6,28	" "
11,2	5	0,032	1,52	" "
	10	0,032	1,52	" "
	30	0,046	2,16	" "
	60	0,072	3,43	" "



A continuación se describen algunas formas de ejecución preferentes del procedimiento de la presente invención.

Las solideces indicadas en los ejemplos se determinaron como sigue (Literatura: "Farbechteitsnormen"; Manual 16 del Deutschen Normenausschuss, Beuth. Vertrieb GmbH, Berlín 30 (1.966):

5

10

15

1. Determinación de la solidez a la luz según DIN 54004, páginas 68 - 72.
2. Determinación de la solidez al lavado (lavado a 40°C) según DIN 54014, páginas 88 - 89.
3. Determinación de la solidez al sudor según DIN 54020, páginas 96 - 97.
4. Determinación de la solidez a la abrasión (en seco y húmedo) según DIN 54091, página 98 -
5. Determinación de la solidez al sobreteñido según DIN 54049, páginas 139 - 140.

Ejemplo 1

20

25

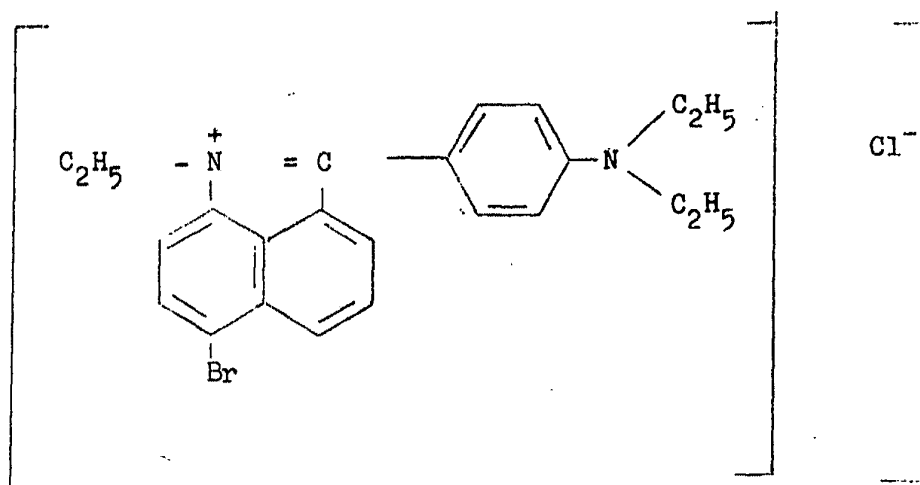
30

Un copolímero de acrilonitrilo de un 91,1% de acrilonitrilo, 5,5 % de acrilato de metilo y 3,4 % de metalilsulfonato sódico, se hila en seco según métodos de trabajo standard conocidos en la industria. La banda de hilado se unió a través de un rastrillo para formar un cable con un título total dtex 918.000 y para igualar la banda y retirar el disolvente se condujo a través de una artesa llena da con agua a temperatura ambiente. La artesa posee a la entrada y salida, en cada caso, una pareja de cilindro exprimidores. A continuación se conduce la banda de fibras paralelizadas húmeda, que tiene una humedad de banda de un



65 %, exprimida a través de una pareja de cilindros expresadores (contenido de humedad residual 42 %) y bajo tensión a través de un secador. La temperatura de secado se regula, según la velocidad de la banda, de manera que la banda de fibras abandone el secador con un contenido residual de humedad de aproximadamente un 5 %. Por ejemplo asciende, para una velocidad de banda de 14 m/min con un contenido en mercancía de 16 metros de banda de fibra del título total dtex 918.000, la temperatura de secado a 140°C. La banda de fibra sin estirar se tiñe a continuación en un baño de teñido a temperatura de ebullición.

Se tiñe con un colorante de fórmula



con una concentración 12,0 g/l. El tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a unos 24 segundos. La banda de fibras teñida se fija entonces en un vaporizador de comba colgada bajo condiciones de vapor saturado a 108°C. El tiempo de residencia en el vaporizador asciende, con una velocidad de la banda de 14 m/min, aproximadamente a 1 minuto. El cable de fibras teñido y fijado se estira a continuación en agua hirviendo a 1 : 4,0, se lava y aviva.



El encogimiento de la banda de fibras después del proceso de estirado asciende a un 23 - 24 %. Las artesas de estirado, lavado y preparado no muestran ningún descoloramiento. El colorante se fija totalmente en el baño de tejido. La banda de fibras teñida se somete, a continuación, a un tratamiento de encogimiento en seco en un dispositivo secador con 14 tambores perforado. El encogimiento se efectúa por etapas de un 15 % y 5 %, de manera que la banda de fibras abandone el dispositivo secador con un encogimiento por hervor residual de aproximadamente un 4 %. La velocidad de traslación del cable asciende a unos 56 m/min y el tiempo de pasada unos a 60 segundos. La temperatura a la entrada del secador se encuentra entre 130 y 140°C y a la salida entre 60 y 70°C. El cable teñido se riza a continuación y se deposita en cartones.

Los hilos de fibras obtenidos de la banda de fibras teñidas del título 4,3 dtex tienen un encogimiento al hervor del hilo de un 2,1 %

resistencia a la rotura (g)	10,9
alargamiento a la rotura	34 %
sección de fibra	Teñido total
	recepción de colorante (mg/g de fibra)=78
coeficiente de extinción	1,64 (100 mg de fibra/100cc de dimetilformamida)

Solideces:

solidez a la luz	5 - 6
solidez al lavado y al sudor	5
solidez a la abrasión en húmedo y seco	5



Solidez al sobreteñido:

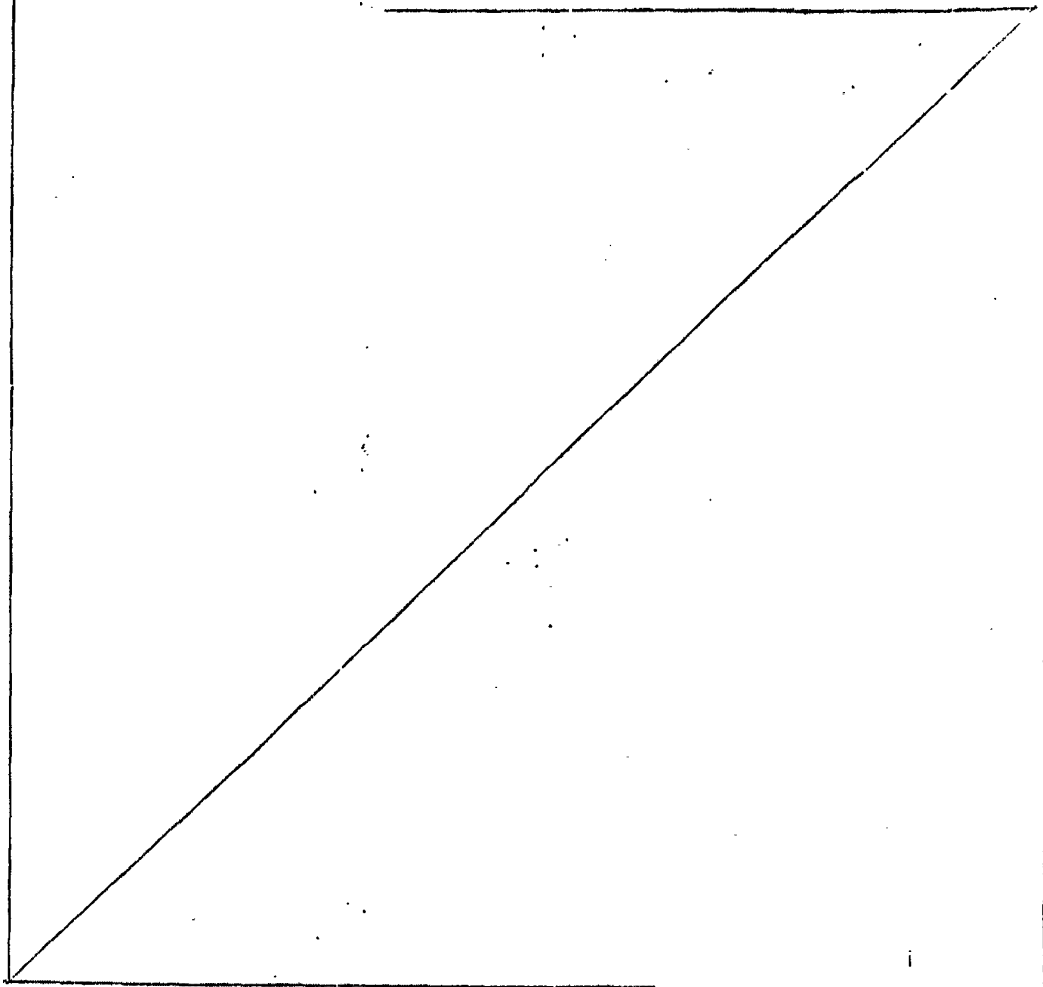
sangrías contra poliacrilonitrilo neutro y
ácido acético

3

5 miliequivalentes en grupos ácidos por kg
de polímero

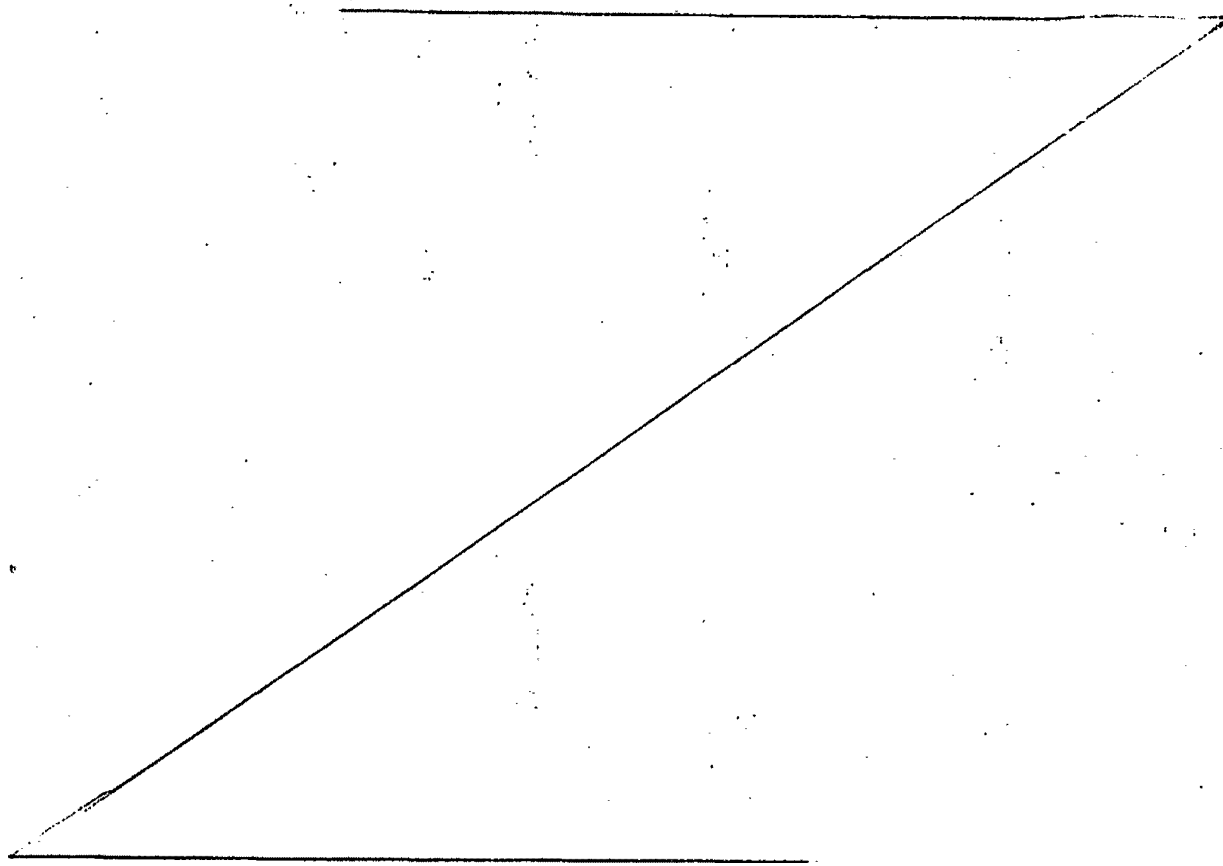
198

10 En los ejemplos siguientes se han resumido en una
tabla ulteriores teñidos de material hilado con el coloran-
te arriba mencionado, bajo distintas concentraciones de co-
lorantes y distintos tiempos de residencia en el baño de
teñido (teñidos a temperaturas de ebullición).



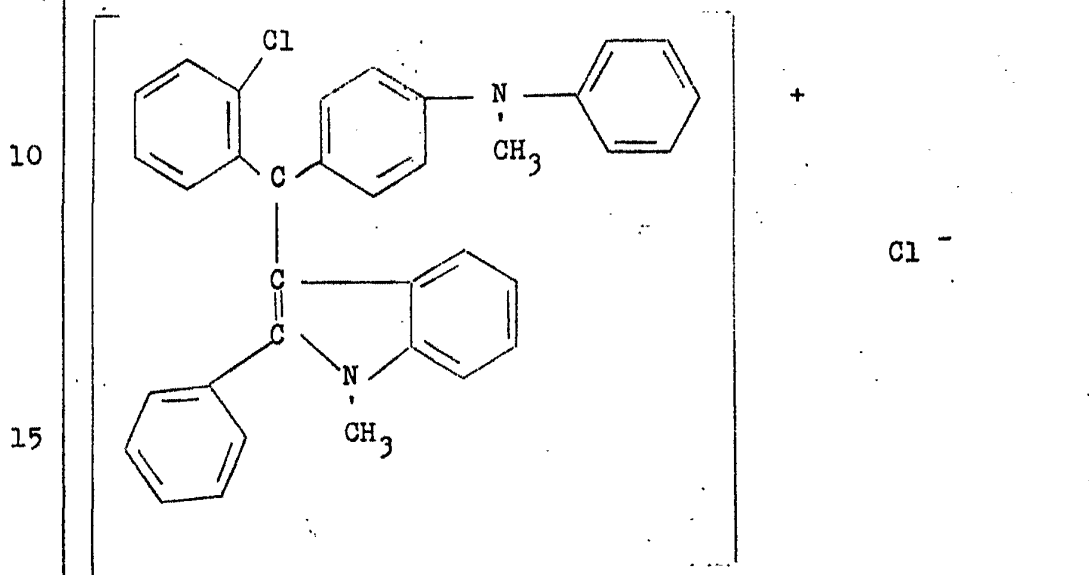


Baño de teñido concentración (g/l)	Tiempo de permanencia en el baño de teñido (segundos)	Coefficiente de extin- ción (100 mg de fi- bras/100 cc de DMF)	mg de colo- rante/g de fibras
20	5	0,83	40
	10	0,90	43
	30	1,81	86
40	5	0,87	41
	10	0,95	45
	30	1,76	84

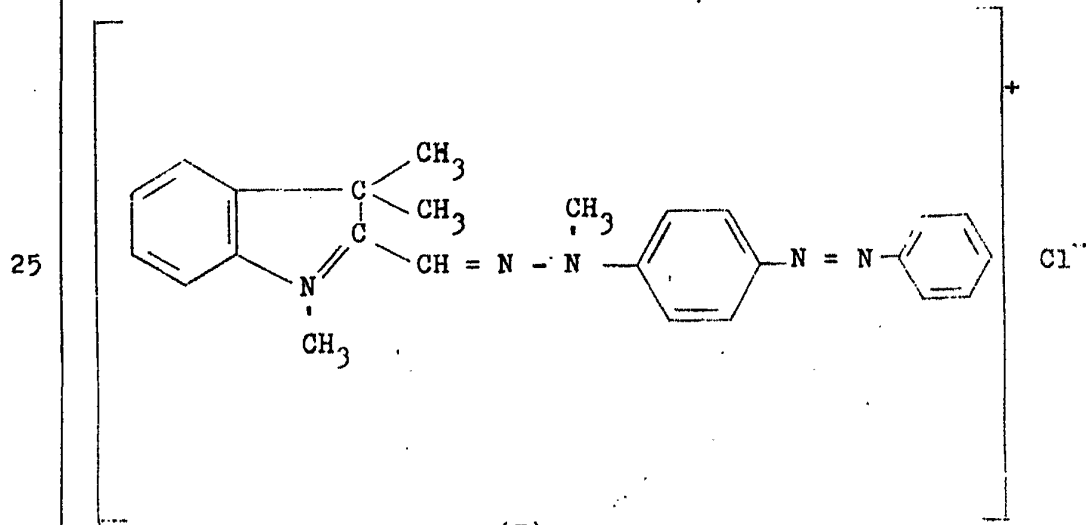




Las solideces a la luz, al lavado, al sudor, así como a la abrasión en húmedo y seco alcanzan en todos los casos la graduación 5. Asimismo se obtuvieron fibras totalmente teñidas con un tiempo de residencia de 3 - 5 segundos en la flota de teñido con colorantes de la siguiente constitución:



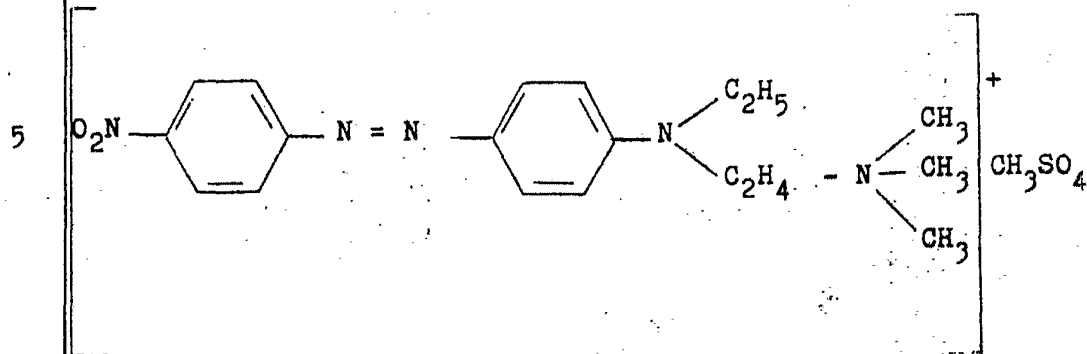
20 concentración 20 y 40 g/l.



(I)



concentración 30 y 60 g/l:



10

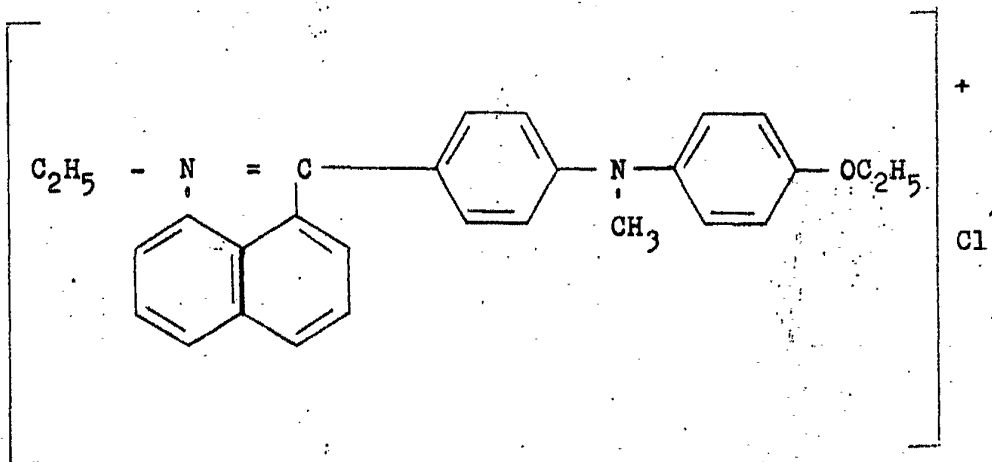
(II)

concentración 30 y 50 g/l:

15

y con un colorante negro, compuesto de una mezcla de los colorantes de la siguiente constitución:

20



25

b. colorante de fórmula (II) véase más arriba.

c. colorante de fórmula (I) véase más arriba.

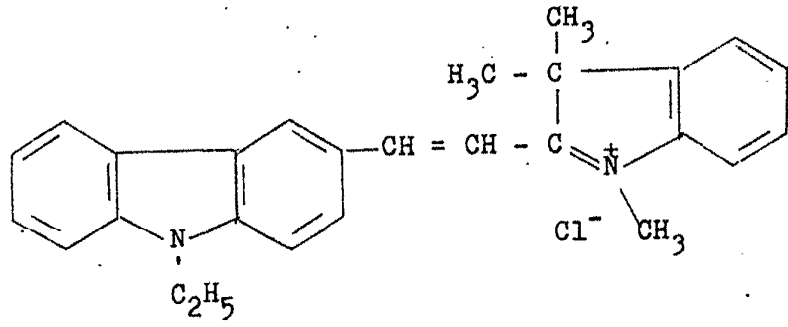
d. colorante Color Indez Basic Green 4 Nr. 42.000

30

concentración 30 y 60 g/l.



5

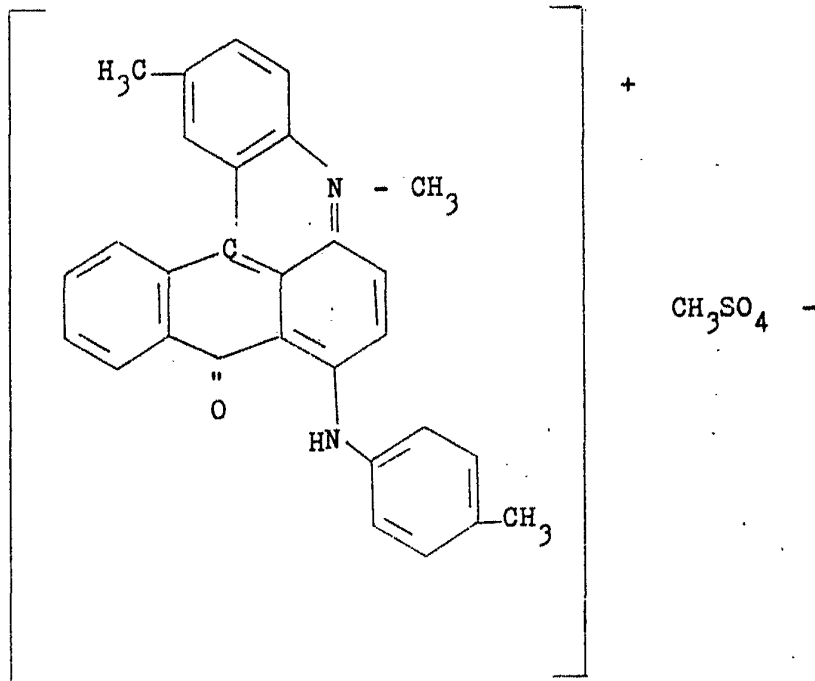


10

concentración 10 y 20 g/l;

15

20



25

30

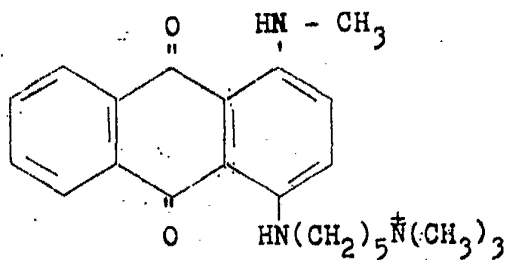


concentración 20 g/l.

Además, material hilado según el ejemplo 1, que había estado almacenado durante 3 meses, se lavó previamente en forma análoga, se exprimió, secó previamente, tiñó y trató ulteriormente. Los hilos de fibras obtenidos de este material no mostraban diferencia alguna en su comportamiento al teñido en comparación con el ejemplo 1.

Ejemplo 2

Una banda de fibras de un polímero de acrilonitrilo de composición análoga a como se ha descrito en el ejemplo 1, se lavó previamente se exprimió y secó previamente a 140°C en igual forma como antes se ha descrito. El contenido de humedad residual del material hilado asciende a un 0,5 %. Después se tiñe en la artesa de inmersión con 0,7 g/l de un colorante azul de fórmula



a temperatura ambiente, para lograr un tono pastel azul claro. El tiempo de residencia en el aparato de teñido asciende a 3 - 4 segundos. La velocidad de la banda era de



14 m/min. A continuación se fija bajo condiciones de vapor saturado, se estira a 1 : 4,0, se lava, aviva y permitiendo un encogimiento de un 20 % se seca a 130°C en el secador. La velocidad de la banda es de 56 m/min. La banda de fibras teñida se riza y se entabla.

Los hilos de fibras obtenidos de ésta, con el título 4,3 dtex, tienen:

un encogimiento por ebullición del hilo de un 2,9 %

sección de la fibra teñido total azul claro.

10 recepción de colorante (mg)/(mg)/g fibra 0,895

coeficiente de extinción 0,0051
(100 mg fibra/100 cc de dimetilformamida)

15 determinación de la cantidad de colorante sobre la fibra teñida 100 mg de colorantes se disuelven en 1 litro de dimetilformamida.

Coeficiente de extinción 0,570 (máximo en longitud de onda 595 m μ)
conversión análogo al ejemplo 1.

20

Solideces:

solidez a la luz 6 - 7

solidez al lavado y al sudor 5

solidez a la abrasión en húmedo y seco 5

25

Solideces al sobreteñido:

sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético 5

Ejemplo 3

30

Un polímero de acrilonitrilo de composición análoga

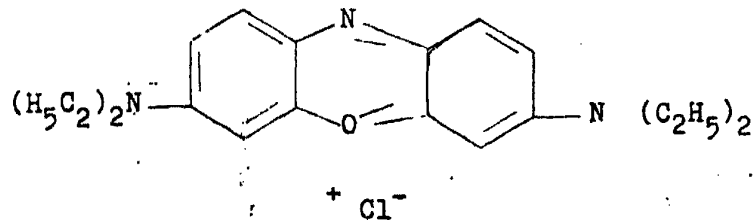


como en el ejemplo 1 se hiló en seco. La banda de hilado se reunió a través de un rastrillo para formar un cable con el título total dtex 870.000, se volvió a pasar a través de una artesa que contenía agua a temperatura ambiente y, a continuación, se exprimió por una pareja de cilindros exprimidores. El contenido de humedad residual de originalmente aproximadamente un 70 % asciende después del exprimido solo a un 45 %. A continuación se seca la banda de fibra bajo tensión a 140°C en el secador. La velocidad de la banda es de 14 m/min y el tiempo de residencia en el secador de 1 minuto. El cable, que aún posee una humedad residual de aproximadamente un 5 %, se tiñe con una mezcla del colorante de los colorantes de las fórmulas y cantidades a continuación

15

a. 3,6 g/l

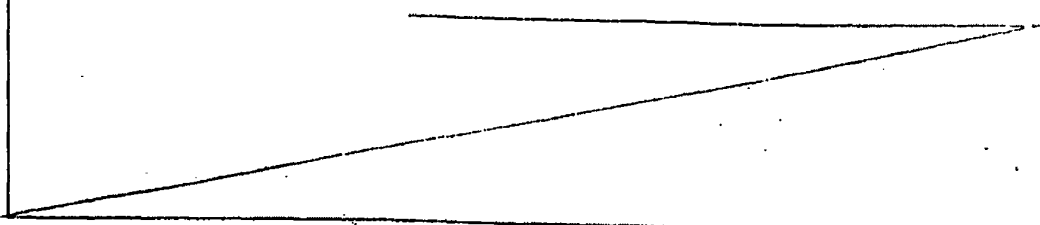
20



25

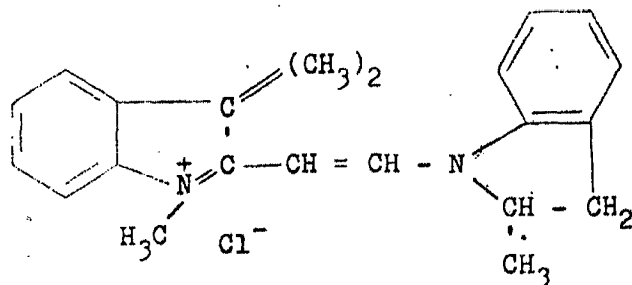
b. 0,18 g/l

30





5



10

15

20

25

30

a temperatura ambiente, a un tono pastel de color turquesa. Los tiempos de residencia en el aparato de teñido es de 3 - 4 segundos. A continuación se fija de nuevo bajo condiciones de vapor saturado en un vaporizador de comba colgada a 108°C. Tiempo de residencia 1 minuto. El cable de color turquesa se estira seguidamente a la temperatura de ebullición a 1 : 4,0, se lava, aviva y permitiendo nuevamente un encogimiento de un 20 % se seca en 2 etapas en un 15 % y un 5 %. Velocidad de traslación del cable 56 m/min, tiempo de pasada 60 segundos, temperatura en el secador: 130 - 140°C a la entrada y 60 - 70°C a la salida del dispositivo secador. El cable teñido es entonces rizado y almacenado. El colorante está totalmente fijado, a pesar del breve tiempo de vaporización, Tampoco aquí se observa una sangría en la artesa de estirado, lavado y preparación. Los hilos de fibras obtenidos del cable teñido con el último 3,3 dtex tienen un encogimiento por hervor del hilo de 1,7 %

resistencia a la rotura (g)	8,2
-----------------------------	-----



	alargamiento a la rotura	47 %
	sección de la fibra	teñido total
	recepción de colorante (mg)/g de fibra	4,18
5	coeficiente de extinción	0,0108 (100 mg de fibra/ 100 cc de dimetilformamida)
	determinación de la cantidad de colorante en la fibra teñida	95 mg de colorante a. y 5 mg de colorante b.
10		se disuelven en 1 litro de dimetilformamida.
	Coeficiente de extinción	0,258 (máximo en longitud de onda 440 m/μ)
	Solideces:	
15	solidez a la luz	6
	solidez al lavado y al sudor	5
	solidez a la abrasión en húmedo y seco	5
	Solideces al sobreteñido:	
	sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético	3 - 4
20	miliequivalentes en grupos ácidos/kg de copolímero de acrílonitrilo	198

Ejemplo 4

Una banda de fibras de un copolímero de acrílonitrilo de composición análoga como en el ejemplo 1, con el título total dtex 830.000 se trató previamente en igual forma como descrito en los ejemplos 1 - 3. Se tiñó en una artesa de inmersión con una mezcla colorante de los colorantes de fórmulas y cantidades siguientes:

30



	de fibras obtenidos del cable con el título 3,3 dtex tienen un encogimiento al hervor del hilo de 1,9 %	
	resistencia a la rotura (μ).	8,0
	alargamiento a la rotura	41 %
5	sección de las fibras	totalmente teñido
	recepción de colorante (mg)/g de fibra	1,25
	coeficiente de extinción	0,0116 (100 mg de fibra/100 cc de dimetilformamida)
10	determinación de la cantidad de colorante sobre la fibra teñida	47 mg de colorante a. 42 mg de colorante b. y 11 mg de colorante c. se disuelven en 1 litro de dimetilformamida.
15	coeficiente de extinción	0,929 (máximo con la longitud de onda 445 m μ).
	Solideces:	
	solidez a la luz	6
	solidez al lavado y al sudor	5
20	solidez a la abrasión en seco	5
	solidez a la abrasión en húmedo	5
	Solideces al sobreteñido:	
	sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético	5

25

Ejemplo 5

30

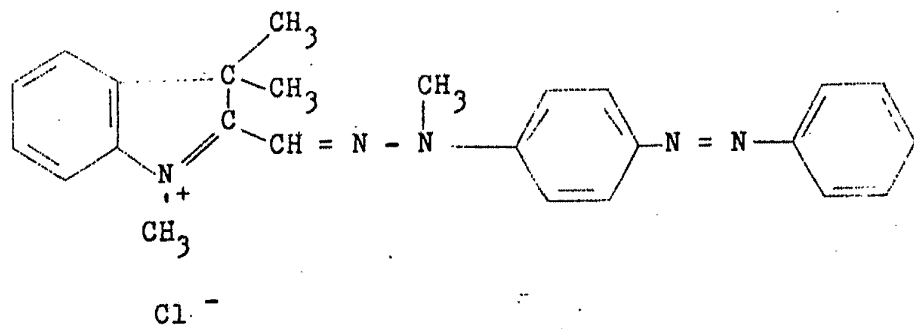
Una banda de fibras de un copolímero de acrilonitrilo de composición análoga como en los ejemplos 1 - 4, con un título total dtex 920.000, se trató previamente en la



misma forma y en la artesa de inmersión se tiñó a temperatura ambiente. Como colorante se empleó una mezcla colorante de colorantes de las siguientes fórmulas y cantidades:

a. 23,5 g/l

5

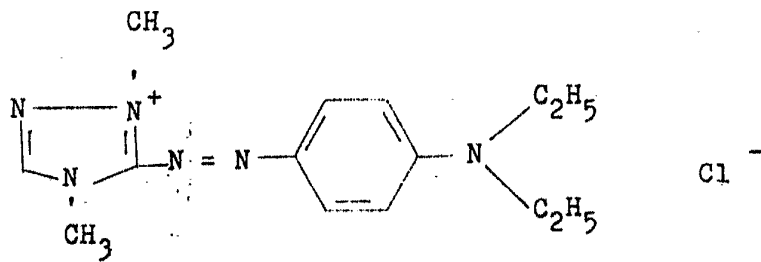


10

15

b. 2,4 g/l

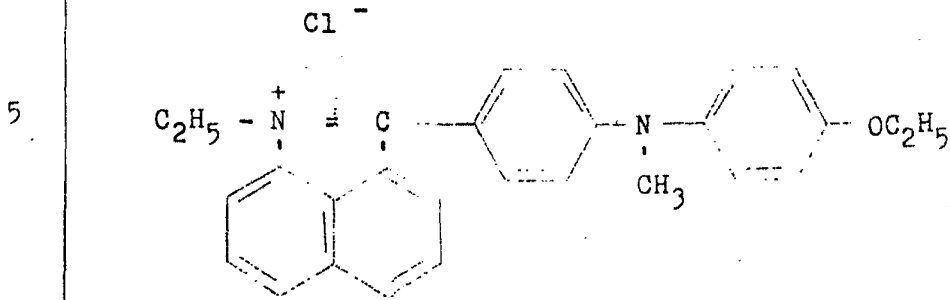
20



25

c. 21,7 g/l

30



10

d. 2,7 g/l del colorante a. del ejemplo 3.

15

El cable marrón claro se volvió a fijar bajo condiciones de vapor saturado, a continuación se estiró a 5 veces su longitud inicial en agua hirviendo, se lavó, avivó y permitiendo un 20 % de encogimiento se secó. Del cable se prepararon hilos de fibra con el título de dtex 3,3.

20

Encogimiento al hervor del hilo	1,2 %
resistencia a la rotura	8,4
alargamiento a la rotura	43 %
sección de fibra	teñido total

Solideces:

25

solidez a la luz	7
solidez al lavado y al sudor	5
solidez a la abrasión en seco	5
solidez a la abrasión en húmedo	4

Solideces al sobreteñido:

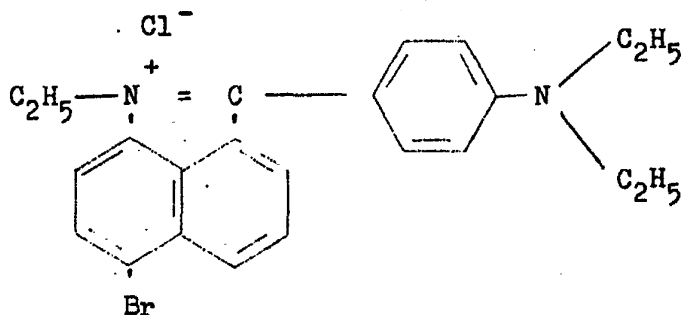
sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético	3
--	---

30



Ejemplo 6

Un polímero de acrilonitrilo de un 91,0 % de acrilonitrilo, 5,2 % de acrilato de metilo, 2,8 % de metalilsulfonato sódico y un 1,0 % de metacroilaminobenceno-bencendisulfonimida se hiló en seco. La banda de hilado se reunió formando un cable del título total dtex 805.000, se pasó a través de una artesa con parejas de cilindros exprimidores a través de agua a temperatura ambiente, se exprimió (contenido de humedad residual 44 %) y después se secó previamente en un secador a 140°C. Velocidad de la banda 14 m/min. Contenido residual de humedad de la banda de fibras después de abandonar el secador 5,3 %. Tiempo de residencia en el secador 1 minuto. Se tiñó con 3,5 g/l de un colorante de fórmula

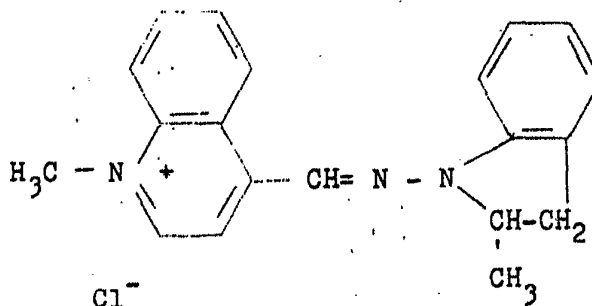


manteniendo la artesa de teñido a temperatura de ebullición. El tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a unos 30 segundos. El cable teñido se estira a continuación, sin fijación por vapor saturado, directamente en agua hirviendo a 1 : 3,9, se lava y se aviva. Las artesas de estirado, lavado y preparación se mantienen incoloras,



tó a través de un rastrillo para formar un cable del título total dtex 918.000 y para igualar la banda se condujo, a través de una artesa con agua, a través de parejas de cilindros exprimidores. A continuación se exprimió con una pareja de cilindros de presión. La humedad residual de la banda de fibras asciende a un 46 %. El cable se lleva en un secador bajo tensión a 140°C de temperatura de secado hasta un contenido de humedad residual de aproximadamente un 4,8 %. La velocidad de la banda se encuentra en 8 m/min y el tiempo de residencia asciende a unos 2 minutos. A continuación se tiñe en una artesa de teñido a temperatura de ebullición con marcha en igual sentido. Para el teñido se empleó una mezcla de colorantes de colorantes de las siguientes fórmulas y cantidades

a. 25 g/l



b. 2,5 g/l del colorante del ejemplo 6

para obtener un tono de color "aubergine". El tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a unos 24 segundos.

A continuación se estira en agua hirviendo a 1 : 4,0, se



lava y se aviva. Se seca a una temperatura de secado de 130-140°C en un dispositivo secador con 14 tambores permitiendo un encogimiento del 20 % en etapas de un 15 % y 5 %. La velocidad de la banda asciende a unos 32 m/min y el tiempo de residencia en el secador a unos 1,5 min. El cable teñido se riza y a continuación se fija en una zona de vaporización que se encuentra directamente detrás del rizador y se seca. Del cable teñido se fabricaron hilos del título 3,9 dtex.

10

Encogimiento por hervor del hilo	3,7 %
resistencia a la rotura (g)	9,3
alargamiento a la rotura	40 %
sección de la fibra	teñido completo

15

recepción de colorante (mg)/g de fibra	69,5
coeficiente de extinción	1,24
	(100 mg de fibra/ 100 cc de dimetilformamida)

20

Determinación de la cantidad de colorante en la fibra teñida:

25

De una solución de 25 g/l del colorante a. y 2,5 g/l del colorante b. se separó con pipeta 1 cc y se diluyó a 1 litro.

30

El coeficiente de extinción en una cubeta de 1 cm medido con una longitud de onda de 500 m μ se encuentra en 0,491;
conversión 100 mg de colorante / 1 litro de solución=1,755.



Solideces:

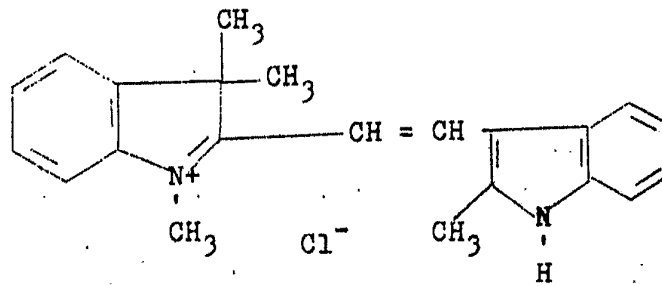
	Solidez a la luz	5 - 6
	solidez al lavado y al sudor	5
	solidez a la abrasión en seco	4 - 5
5	solidez a la abrasión en húmedo	4
	Solidez al sobreteñido:	
	sangrado contra poliacrilonitrilo neu- tro y ácido acético	2

10 Ejemplo 8

Un polímero de acrilonitrilo de igual composición como en el ejemplo 7 se trató previamente en la misma forma, se tiñó y se elaboró a cables. El teñido se efectuó con una mezcla colorante de colorantes de las siguientes fórmulas y cantidades

- a. 25 g/l del colorante a. del ejemplo 7
- b. 5 g/l

20



25

30



para lograr un cable teñido rojo de vino.

Los hilos de fibra que se prepararon del cable teñido (título individual de las fibras = 3,0 dtex) tenía un

5	encogimiento por hervor del hilo de	3,4 %
	resistencia a la rotura (g)	9,2
	alargamiento a la rotura	44 %
	sección de la fibra	teñido completo
	recepción de colorante (mg)/g de fibra	62,5
10	coeficiente de extinción	1,46
		(100 mg de fibras/ 100 cc de dimetil- formamida)
15	Determinación de la cantidad de colorante en la fibra teñida:	
	De una solución de 25 g/l del colorante a. y 5 g/l del colorante b. se separaron con una pipeta 1 cc y se diluyó a 1 litro.	
20	El coeficiente de extinción en una cubeta de un centímetro medido con una longitud de onda de 490 m μ se encuentra en 0,702.	
	Conversión: 100 mg. de colorante/1 l de solución = 2,34	
25	Solideces:	
	solidez a la luz	6
	solidez al lavado y al sudor	6
	solidez a la abrasión en seco	5
30	solidez a la abrasión en húmedo	4



Solidez al sobreteñido:

sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético

2

5 Ejemplo 9

Un polímero de acrilonitrilo de un 91,1% de acrilonitrilo, 5,5 % de acrilato de metilo y 3,4 % de metalilsulfonato sódico se hilaron en seco. La banda de hilado se unió formando un cable de título total dtex 918.000, se condujo, a través de una artesa con agua, a través de 2 parejas de cilindros de presión y a continuación se exprimió con otra pareja de cilindros de presión. La banda de fibras se seca entonces a 140°C en el secador a un contenido de humedad residual de aproximadamente un 5 % y en una artesa de teñido se tiñe a temperatura de ebullición con 9,0 g/l del colorante del ejemplo 6. El tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a unos 20 segundos. La banda de fibras se conduce a continuación a través de un tubo vaporizador y se pulveriza con vapor saturado de 103°C. Con una velocidad de traslación de la banda de 8 m/min ascendió el tiempo de residencia en el tubo vaporizador aproximadamente a 1,5 min. A continuación se estiró la banda de fibras en agua hirviendo a 1 : 4,0, se lavó y avivó. Se secó después en el secador a 140°C permitiendo un encogimiento del 20 %. Velocidad de traslación de la banda = 32 m/min. Finalmente se rizó la banda de fibras teñidas y se almacenó, los hilos preparados de ésta con el título 4,3 dtex tienen un

30



	encogimiento por hervor del hilo de	4,1 %
	resistencia a la rotura	8,4
	alargamiento a la rotura	37 %
	sección de la fibra	totalmente teñida
5	recepción de colorante (mg)/g fibras	55,0
	coeficiente de extinción	1,16 (100 mg de fibra/100 cc de dimetilformamida)
10	Solideces:	
	solidez a la luz	5 - 6
	solidez al lavado y al sudor	5
	solidez a la abrasión en seco	5
	solidez a la abrasión en húmedo	4 - 5

15

Ejemplo 10

Un polímero de acrilonitrilo de composición análoga como en el ejemplo 1 se hiló en seco. La banda de hilado se reunió para formar un cable y en igual forma como descrito en el ejemplo 9, se lavó previamente y se exprimió. El contenido de humedad residual de la banda de fibras asciende a un 34,8 %. Se prescindió de un ulterior secado previo. Para lograr un tono marrón medio se tiñó el cable con una mezcla colorante de los colorantes de las siguientes formas y cantidades

25

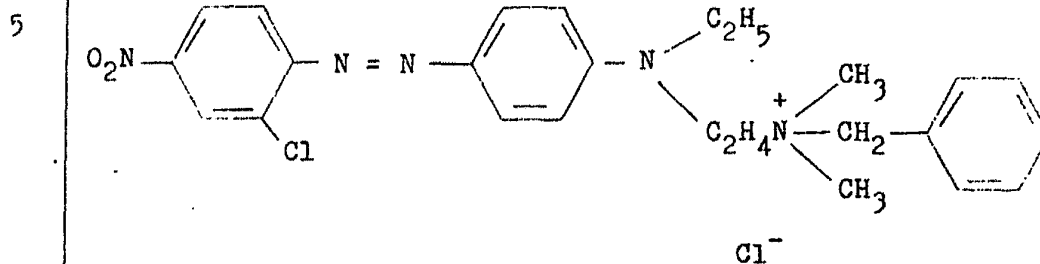
a. 0,25 g/l

del colorante b. del ejemplo 8

30



b. 0,03 g/l



c. 0,02 g/l

del colorante del ejemplo 6

15 a temperatura de ebullición en una artesa de teñido de 7 m de longitud de servicio. El colorante se dosificó a través de 2 toberas aproximadamente en la medida que iba siendo recogido por la banda de fibras. La velocidad de la banda asciende a 5,4 m/min y el tiempo de residencia en la flota es de unos 90 segundos. La flota del preparado (concentración 0,3 g/l) tiene un coeficiente de extinción de 6,75 y la flota restante, después de pasar la banda de fibras, un coeficiente de extinción de 3,97. El agotamiento del baño asciende por lo tanto, aproximadamente a un 50 % (concentración = 0,177 g/l). El cable teñido se estiró a continuación en agua hirviendo a 1 : 3,8, se lavó y avivó. Per-
25 mitiendo un encogimiento de 20 % en el secador se seca a 130°C. Velocidad de traslación de la banda 20 m/min. Tiempo de residencia en el secador aproximadamente 1,5 minutos.
30 Después se riza y la banda de fibras se corta a mechones



de longitud de 60 mm y se fija en el vaporizador bajo condiciones de vapor saturado. Tiempo de residencia en el vaporizador unos 2 min. Cantidad de vapor conducida por hora 400 kg.

5 Los hilos de fibras fabricados de ésto con el título 3,3 dtex tienen un

encogimiento por hervor del hilo de	3,7 %
sección de fibra	completamente teñida

10

Solideces:

solidez a la luz	7
solidez al lavado y al sudor	5
15 solidez a la abrasión en seco	5
solidez a la abrasión en húmedo	4

Solideces al sobreteñido:

sangrado contra poliacrilonitrilo neutro y ácido acético	3
--	---

20

Ejemplo 11 (comparativo)

25 Un polímero de acrilonitrilo de un 92,5 % de acrilonitrilo, 6,7 % de acrilato de metilo y 0,8 % de metacroilaminobenceno-bencenodisulfonamida se hiló en seco. La banda hilada se reunió a través de un rastrillo hasta formar un cable con un título total dtex 810,000, se condujo a través de una artesa llenada con agua a temperatura ambiente y se exprimió a través de una pareja de cilindros exprimidores. A continuación se condujo el cable paralelizado,

30



húmedo, bajo tensión a través de un secador. La temperatura en el secador asciende a 140°C y la velocidad de traslación de la banda a 14 m/min. El cable sin estirar, que tiene un contenido residual de humedad de un 5,3 % se tiñen entonces en una artesa a temperatura de ebullición. Se tiñe con el colorante del ejemplo 6 con una concentración de 20 g/l. El tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a unos 24 segundos. A continuación se fija el cable bajo condiciones de vapor saturado a 108°C (tiempo de residencia aproximadamente 1 min.). Se estira en agua hirviendo a 3,6 veces su longitud original, se lava y se aviva. Aquí se observa un ligero sangrado del colorante en la artesa de estirado, lavado y preparación. El encogimiento después del proceso de estirado asciende aproximadamente a un 23 %. El cable teñido se somete entonces a un tratamiento de encogimiento por secado a máximo 130°C en un dispositivo de secado conocido con 14 tambores perforados. El encogimiento se efectúa por etapas a un 15 % y un 5 % de manera que el cable muestra finalmente solo un 3 % de encogimiento residual. Velocidad de traslación del cable unos 50 m/min. Tiempo de residencia en el secador unos 65 segundos. La banda de fibras teñida es a continuación rizada y entablada.

Los hilos de fibras obtenidos del cable teñido con el título 3,3 dtex tienen un

encogimiento por hervor del hilo de 3,4	
sección de la fibra	teñido superficial
cantidad de colorante (mg)/g de fibras	15,2
coeficiente de extinción	0,32 (100 mg de fibra/100 cc de dimetilformamida)



miliequivalente en grupos ácidos por
kg de copolímero de acrilonitrilo 71.

Ejemplo 12 (comparativo)

5

10

15

Un polímero de acrilonitrilo de un 93,6 % de acrilonitrilo, 5,7 % de acrilato de metilo, 0,4 % de metacroilaminobenceno-bencenodisulfonimida y 0,3 % de metalilsulfonato sódico se hilaron en seco. La banda de hilado con un título total dtex 810.000 se reunió también aquí para formar un cable y se lavó previamente como descrito en el ejemplo 11, se exprimió, secó previamente y tiñó. Se tiñó también aquí con el colorante del ejemplo 6 en una artesa de teñido a temperatura de ebullición. La concentración de colorante asciende a 20 g/l y el tiempo de teñido a unas 24 horas. La banda de fibras teñida se trata ulteriormente como descrito en el ejemplo 11.

20

Los hilos de fibras obtenidos del cable teñido con un título 3,3 dtex tienen un

25

encogimiento por hervor del hilo de 3,7 %	
sección de fibra	teñido superficial
cantidad de colorante (mg)/g de fibra	13,4
coeficiente de extinción	0,28
	(100 mg de fibra/ 100 cc de dimetilformamida)

30

miliequivalentes en grupos ácidos por
kg de copolímero de acrilonitrilo 80



Ejemplo 13 (comparativo)

5. Un polímero de acrilonitrilo de un 93,5 % de acrilonitrilo, 5,5 % de acrilato de metilo y 1,0 % de metabisulfonato sódico se hiló en seco. La banda de hilado del título total dtex 1.030.000 se volvió a reunir para formar un cable y como descrito en el ejemplo 11, se lavó previamente exprimió, secó previamente y después se tiñó y trató ulteriormente en forma análoga. El estirado de la banda de fibras ascendió a 1 : 3,6.

10 Los hilos de fibras obtenidos del cable teñido con el título 3,3 dtex tienen un

15	encogimiento por hervor del hilo de un sección de fibra	2,7 % solo teñido superficial ningún tinte completo
	cantidad de colorante (mg)/g de fibra	10,0
20	coeficiente de extinción	0,4 (100 mg de fibra/100 cc de solución)
	miliequivalentes en grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo	102

25 Ejemplo 14 (comparativo)

30 Un polímero de acrilonitrilo de un 91,1 % de acrilonitrilo, 5,5 % de acrilato de metilo y 3,4 % de metabisulfonato sódico se hiló en seco según modos de trabajo standard conocidos por la industria. La banda de hilado se reu-



nió, para formar un cable del título total dtex 918.000, se condujo a través de una artesa con agua a temperatura ambiente a través de 2 parejas de cilindro de presión y a continuación se estiró en agua hirviendo a 1 : 4,0. Seguidamente se tiñó la banda de fibras a temperaturas de ebullición de una artesa de teñido con el colorante del ejemplo 6. La concentración del colorante se encuentra en 20 g/l y el tiempo de residencia en el baño de teñido asciende a 24 segundos. Nuevamente se fija bajo condiciones de vapor saturado, después se lava y se aviva, y permitiendo en encogimiento del 20 % se seca en el secador a 140°C. Contrario al ejemplo 1 de la presente invención la banda de fibras está teñida solamente azul claro en lugar de azul oscuro.

15	Sección de fibras	débil teñido total azul claro
	recepción de colorante (mg)/g de fibra	20,0
	coeficiente de extinción	0,42 (100 mg de fibras/100 cc de dimetilformamida)
20		

Si en una banda de fibras de composición análoga del copolímero de acrilonitrilo se efectúa el estirado durante el proceso de teñido en la artesa de teñido, tampoco se logra la intensidad de color como se obtiene al teñir antes del proceso de estirado. También aquí se tiñe con el colorante del ejemplo 6 a temperatura de ebullición. La concentración es de 20 g/l y el estirado en la flota asciende a 1 : 4,0.

30



Sección de la fibra	teñido casi total con lugares claros en el centro de la fibra.
cantidad de colorante (mg)/g de fibra	7,7
5 coeficiente de extinción	0,161 (100 mg de fi- bras/ 100 cc de dime- tilformamida)

Ejemplo 15 (comparativo)

10

Un polímero de acrilonitrilo de composición análoga como en el ejemplo 14 se hiló en seco. La banda de hilado se reunió para formar un cable con el título total dtex 918.000 y después, sin lavado previo y sin exprimir, se tiñó directamente en una artesa de teñido a temperatura de ebullición con 20 g/l del colorante del ejemplo 6. A continuación se estiró el cable a 4 veces su longitud original, se lavó, avivó y permitiendo un encogimiento de un 20 % se secó en el secador a 130°C y se fijó bajo condiciones de vapor saturado. El cable teñido está fuertemente estirado y tiene parcialmente tramos de fibras sin teñir debido a la diferente distribución de la masa del cable de hilado. Este teñido diferente de la banda de fibras no se presenta según el procedimiento de la presente invención cuando la banda de fibras se conduce a través de una artesa que está llena con agua a temperatura ambiente. Aquí se conduce la banda de fibras en cada caso a través de una pareja de cilindro de presión que se encuentran a la entrada y a la salida de la artesa.

25
30



Sección de la fibra

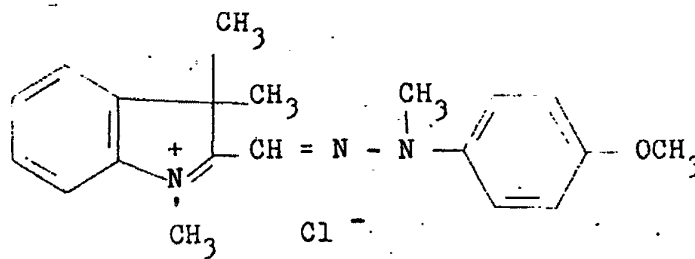
parcialmente y total-
mente teñida y parcial-
mente sin teñir

5 Ejemplo 16 (comparativo)

Una banda de fibras de un polímero de acrilonitrilo de composición análoga como en el ejemplo 14 con el título total 920.000 dtex se pasó también aquí a través de una ar-
 10 tesa que contenía agua a temperatura ambiente (contenido de humedad de la banda 68 %) y a continuación se exprimió con una pareja de cilindro de presión (contenido de hume-
 dad residual aproximadamente un 41 %). Se tiñó entonces sin
 15 secado previo en la artesa de teñido con una mezcla colo-
 rante de los colorantes de las fórmulas y cantidades:

a. 23,5 g/l

20



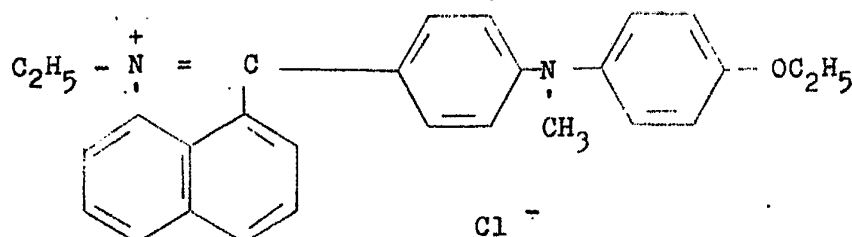
25

b. 21,7 g/l

30



5



10

c. 2,7 g/l
del colorante a. del ejemplo 3

15

d. 2,4 g/l
del colorante g del ejemplo 5

20

para lograr una tonalidad marrón clara. La velocidad de traslación de la banda ascendió a unos 15 m/min. A continuación se volvió a fijar con vapor saturado, se estiró en agua hirviendo a 1 : 3,8, se lavó, avivó y permitiendo un encogimiento del 20 % se secó en el secador a 130°C. En el transcurso del teñido subió el nivel del líquido en la artesa de teñido en forma constante y finalmente rebosó después de trabajar durante 2 horas. Al mismo tiempo mostraba el cable teñido unos teñidos desiguales. Mediante la humedad arrastrada por el cable de hilado se diluye continuamente la flota y conduce a un teñido más claro de la fibra del cable. Según la presente invención esto se evita secando previamente la banda de fibras sin estirar y sin fijar

25

30



que las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo, obtenidas según un procedimiento de hilado en seco usual, que contiene como mínimo 150 miliequivalentes de grupos ácidos por kg de copolímero de acrilonitrilo, para igualar la banda y eliminar parcialmente el disolvente, se conducen a temperatura ambiente a través de un baño de agua con parejas de cilindros exprimidores, a continuación se retira hasta un 70 %, como mínimo sin embargo, hasta un 30 % del contenido de humedad de las bandas e hilos de fibras mediante exprimido, después se seca hasta un contenido de humedad residual de máximo un 10 % mediante efecto de calor, se tiñe a temperaturas entre temperatura ambiente y 100°C con tiempos de teñido de fracciones de segundos hasta 60 segundos en un baño de teñido, a continuación se fija, se estira a 1 : 2,5 a 1 : 6,5, se lava, se aviva, se seca y riza y a continuación se dispone en forma de banda sinfín o se elabora a fibras de mechón.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe con tiempos de teñido de 3 a 4 segundos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se seca hasta un contenido de humedad residual de un 3 a 5 % mediante actuación de calor.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fijación se efectúa una vez pasado el proceso de estirado, lavado y avivado, antes o después del secado, en una zona de vaporización.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen ácidos insaturados en forma copolimerizada.

5

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen ácido maléico, ácido fumárico y/o ácido itacónico en forma copolimerizada.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen ácidos sulfónicos insaturados.

15

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen ácido alil-, vinil-, vinilbenceno- y/o metalilsulfónico o sus sales alcalinas en forma copolimerizada.

20

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen monómeros insaturados con una función ácido en la molécula.

25

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen mezclas de ácido metalilsulfónico o sus sales alcalinas y metacroilaminobenceno-benceno-disulfonamida en forma copolimerizada.

30



5 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las bandas e hilos de copolímero de acrilonitrilo contienen mezclas de ácido metililsulfónico o sus sales alcalinas y metacroilaminobenceno-benceno-disulfonimida en forma copolimerizada.

10 12.- Procedimiento para el teñido continuo y rápido de bandas e hilos de poliacrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 MAYO 1974

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

M. GOMEZ ACEBO Y C.ª

p. p. Firmado: L. Góez Fernández