

432223

23. NOV. 1974

Hoe73/F364

- 8 OCT. 1976

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. D06P, C09B, C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 6230 Frankfurt/Main 80, República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA TINCION EN HILATURA DE POLI  
MEROS O COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO MODIFICADOS CON  
ACIDOS"

(Clase Internacional D01f, C08f)

2-11-74.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la tinción en hilatura de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo modificados con ácidos con colorantes básicos.

5 Es ya conocido teñir polímeros o copolímeros de acrilonitrilo con pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos en la masa de hilatura. Sin embargo, el empleo de tales pigmentos colorantes en la masa de hilatura tiene inconvenientes; así, por regla general, no  
10 se puede evitar durante la hilatura una obturación o un desgaste mecánico de las hileras ni la inexactitud del título condicionada por ello. Además, los pigmentos colorantes no siempre se pueden preparar con una calidad constante respecto a su fina distribución. Además, en  
15 su empleo pueden surgir molestias considerables a causa de la formación de polvo, por ejemplo, durante la adición a la masa de hilatura.

También es conocido teñir polímeros o copolímeros de acrilonitrilo en la masa, añadiéndose a  
20 las soluciones de hilatura compuestos complejos de heteropoliácidos y colorantes básicos (véase la Memoria de la Patente Francesa nº 1 068 382), o empleándose colorantes básicos que son precipitados a partir de sus soluciones acuosas por medio de ácidos sulfónicos (véase  
25 la Memoria de la Patente Alemana nº 1 077 372). Sin em-

2-11-74.

bargo, el empleo de tales colorantes tiene el inconveniente de que éstos, a causa de su elevada proporción de aniones -aunque sean incoloros-, tienen sólo un pequeño poder tintóreo.

5

Con la presente invención se encontró un procedimiento mejorado para la tinción en hilatura de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo con colorantes básicos, que está caracterizado porque en las soluciones de hilatura se emplean colorantes básicos, que pueden presentarse como bases de colorantes libres (bases de carbinol y bases de compuesto anhídrico), en forma de estas bases de colorantes. Preferentemente se trata en tal caso de las bases de colorantes que, incluso como sales de ácidos fuertes, son muy difícilmente solubles en agua o insolubles en agua.

10

15

De los colorantes empleados según la invención se pueden destacar, por ejemplo, aquéllos que pertenecen a las series de triarilmetano, indoldiarilmetano, azina, oxazina, tiazina, acridina o xanteno. Tales colorantes, que se pueden transformar en las bases de carbinol o en las bases de compuestos anhídricos a partir de sus sales por reacción con álcalis, tales como por ejemplo lejía de sosa, lejía de potasa, carbonato de sodio o amoníaco u otras aminas orgánicas comparativamente fuertes, están descritos por ejemplo en las Me-

25

2-11-74.

morias de las Patentes Alemanas 949 649, 1 161 370,  
1 161 371, en las Memorias de las Patentes Francesas  
1 533 149, 1 560 192, 2 030 081, 2 024 450, 2 099 211,  
2 121 198, en las Memorias de Patentes Belgas 755 141,  
5 761 851, 782 681, así como en las Memorias de las Patentes  
Suizas 519 552, 521 418 y 522 022. Especialmente  
adecuadas para ello son aquéllas bases de colorantes  
que contienen en su molécula grupos arilamino, puesto  
que por lo general son difícilmente solubles en agua y,  
10 a causa de ello, pueden aislarse fácilmente después de  
su preparación.

De forma especialmente ventajosa, son adecuados para el empleo en el procedimiento según la invención los colorantes de trifenilmetano, xanteno, y oxazina.  
15

La preparación de las bases de colorantes empleadas según la invención se realiza en forma conocida, por ejemplo, mezclando la solución de la sal de colorante correspondiente, en un disolvente orgánico miscible con agua, con por lo menos una cantidad equivalente de álcali, vertiendo en agua la solución de reacción después del término de la formación de la base de colorante y, de esta forma, precipitando la base de colorante. Eventualmente se puede realizar también la reacción  
20 con álcali en agua propiamente dicha, en especial cuando  
25

2-11-74.

se emplea una sal de colorante que es al menos parcialmente soluble en agua. Según otro procedimiento conocido, la reacción de la sal de colorante se lleva a cabo en dos fases, con álcali acuoso así como con un disolvente orgánico adecuado, no miscible con agua, pudiéndose aislar la base de colorante por concentración de la fase orgánica separada. Sin embargo, algunos de los colorantes empleados según la invención se presentan también ya en su síntesis en forma de su base de colorante.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo añadiendo las bases de colorantes, disueltas en el disolvente empleado para la disolución del poliacrilonitrilo, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, o dimetilsulfóxido, a la solución de hilatura, homogeneizando la mezcla y después hilando en la forma habitual, como por ejemplo por el procedimiento de hilatura en húmedo, pero de preferencia por el procedimiento de hilatura en seco, y tratando posteriormente las fibras así obtenidas en forma usual.

Las bases de colorantes empleadas según la invención poseen, ya a temperatura ambiente, una solubilidad muy elevada en los disolventes mencionados, de forma que pueden ser empleadas también ventajosamente en forma de soluciones concentradas, que preferentemen-

25  
2-11-74.

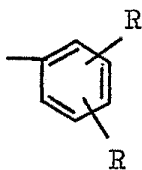


te dispersa a escala molecular del colorante empleado según la invención, al contrario que con la mayor parte de los pigmentos colorantes empleados hasta ahora. Además, los materiales teñidos por el procedimiento según la invención, con las bases de colorantes empleadas según la invención, poseen una solidez en húmedo muy elevada. Por la ausencia de aglomerados de colorante sobre las superficies de las fibras, tal como pueden aparecer al teñir en hilatura con pigmentos colorantes, las fibras obtenidas según la invención poseen asimismo una solidez frente al frotamiento extraordinariamente buena. Además es de destacar la solidez mejorada frente a la luz de las fibras así teñidas, que es claramente mayor que en el caso de las fibras teñidas, que habían sido preparadas aplicando el colorante sobre el material polímero incoloro, ya terminado, a partir de un baño acuoso de tinción en forma adecuada y usual.

El empleo de las bases de carbinol o de las bases de compuestos anhídricos de colorantes de trifenilmetano, indoldifenilmetano, xanteno, oxazina y azina, en el procedimiento según la invención, representa una forma de realización preferente del objeto de la invención, y en especial el empleo de colorantes que corresponden a las fórmulas generales (I) y (II) en las que  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o el radical de la fór-

2-11-74.

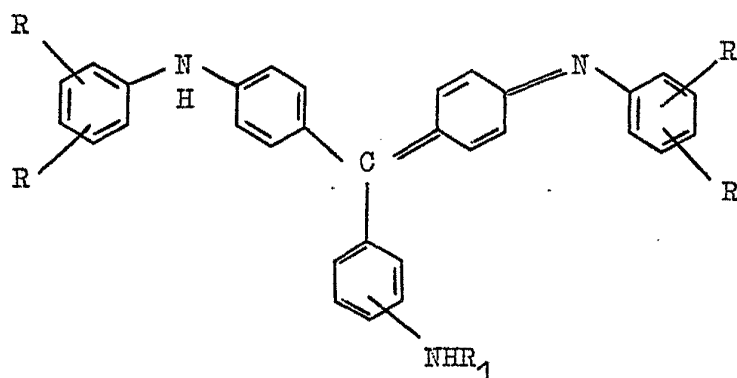
mula



5

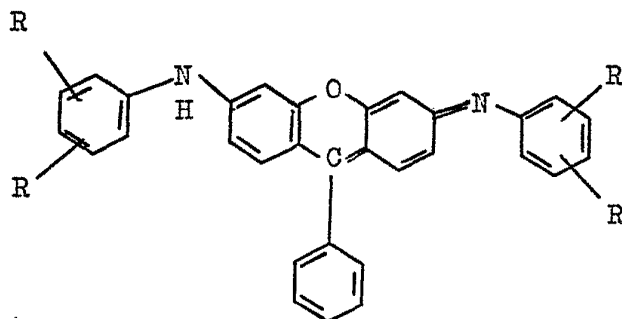
en la que los sustituyentes R son iguales o diferentes y cada R significa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, o un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi.

10



(I)

15



(II)

20

Los siguientes ejemplos sirven para explicar el procedimiento según la invención. Las partes re-

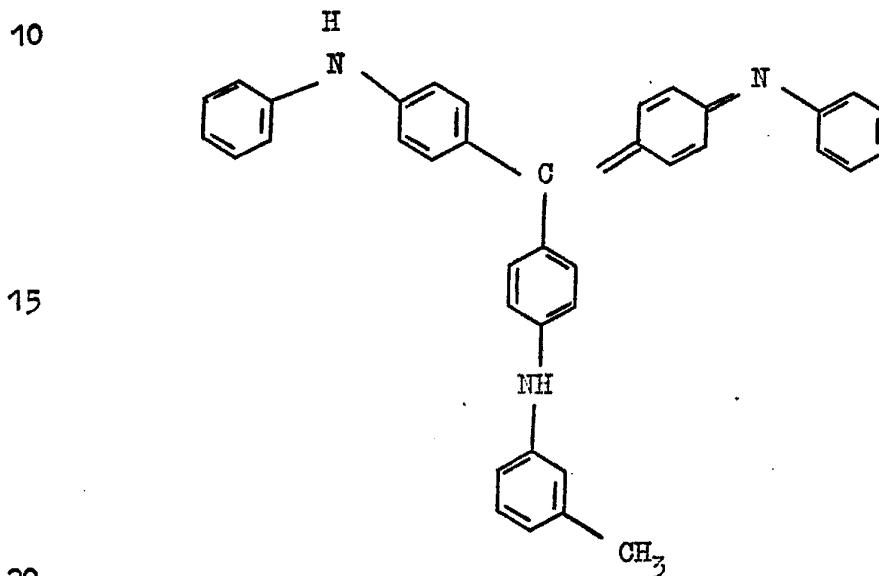
25

2-11-74.

presentan partes en peso, y los datos porcentuales representan tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1

5 En 100 partes de una solución al 28 por ciento de un poliacrilonitrilo modificado con ácido en dimetilformamida, se introducen inmediatamente antes de la hilatura mediante bombas de dosificación adecuadas, 2,8 partes de una solución al 10 por ciento de una base de colorante de la fórmula



en dimetilformamida. Mediante un mezclador de funcionamiento mecánico o estático se homogeneiza la solución a hilar. A continuación se hila ésta por un procedimiento de hilatura en seco, habitual y conocido en la técnica.

25

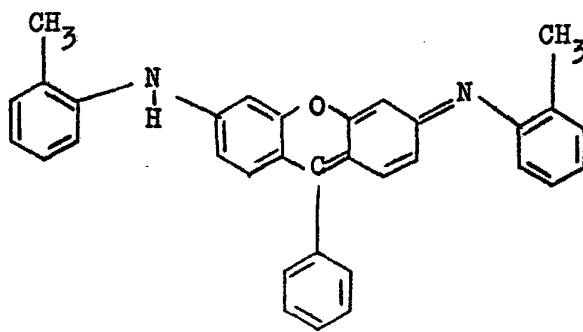
2-11-74.

La base de colorante antes mencionada se obtiene por ebullición durante dos horas de una mezcla de 1 parte de su compuesto de ácido clorhídrico, una cantidad equivalente de hidróxido de sodio y 5 partes de etanol, seguida por vertido en 10 partes de una mezcla de hielo-agua y de separación por filtración de la base de colorante precipitada.

El material obtenido de fibras o hilos muestra un tono de color azul rojizo brillante de elevada intensidad de color y se caracteriza además por muy buenas propiedades de solidez, en especial muy buenas solides en húmedo, solidez frente al frotamiento, solidez frente a la sublimación y solidez frente al sobreteñido.

Ejemplo 2

1,5 partes de una base de colorante de la fórmula



se disuelven a temperatura ambiente, con agitación, en 770 partes de dimetilformamida. A esta solución se añe-

2-12-74.

den 300 partes de un poliacrilonitrilo modificado con ácido, que se disuelve por calentamiento a 80° con constante agitación. La solución de hilatura de color rojo-violeta, así obtenida se filtra y se hila por un procedimiento de hilatura en seco, usual y conocido en la técnica.

Se obtiene un material de fibras o hilos, con un tono de color rojo-violeta vivo de elevada intensidad de color y sobresalientes propiedades de solidez, en especial una solidez muy elevada frente a la luz así como solidez en húmedo, solidez frente a la sublimación, solidez frente al frotamiento y solidez frente al sobreteñido.

La Tabla siguiente contiene otros colorantes utilizables según la invención, así como los tonos de color que se pueden obtener con ellos sobre fibras de poliacrilonitrilo modificadas con ácido, pudiéndose emplear también, en lugar de las bases de compuestos anhdricos de los colorantes aquí mencionados, las correspondientes bases de carbinol.

2.12.74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
3		violeta velado
4		rojo azulado brillante
5		rojo azulado brillante
6		rojo azulado brillante

2-11-74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
7		violeta rojizo brillante
8		violeta azulado brillante
9		violeta brillante

2-11-74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
10		azul neutro brillante
11		verde azulado
12		verde
13		rojo azulado brillante

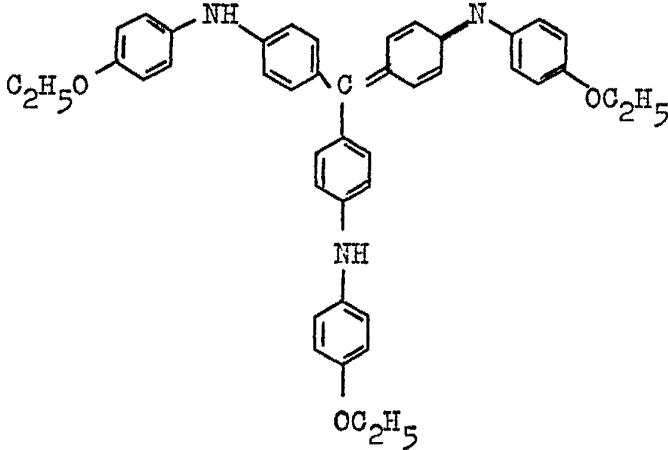
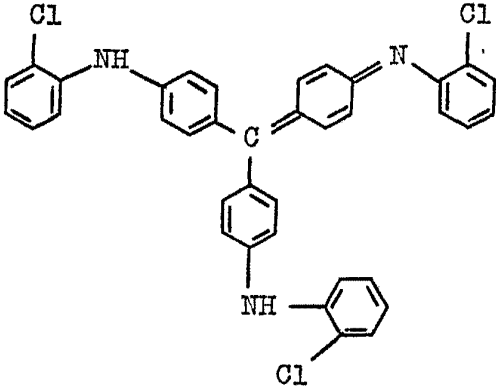
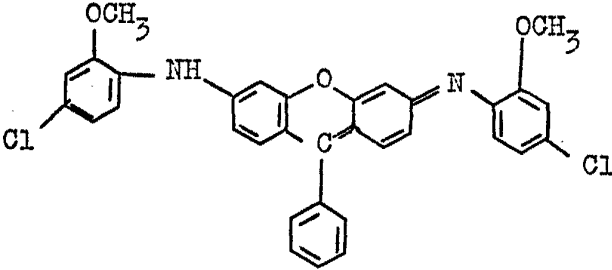
2-11-74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
14		rojo amarillento brillante
15		violeta
16		azul
17		azul
18		azul

2-12-74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
19		azul oscuro
20		azul oscuro
21		azul
22		azul

2-12-74.

Ejemplo	Colorante	Tono de color
23		azul
24		azul rojizo
25		violeta

2-11-74.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 29 de Noviembre de 1973, bajo el N° P 23 59 466.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

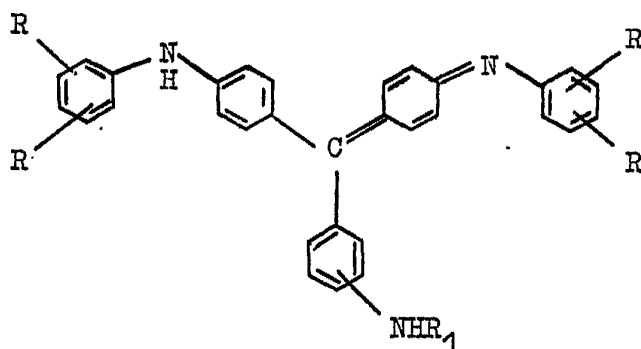
1ª.- Procedimiento para la tinción en hilatura de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo modificados con ácidos, caracterizado porque se origina la formación de colorante por adición de soluciones de bases de carbinol o bases de compuestos anhídricos de colorantes básicos a las soluciones de hilatura del polímero o copolímero de acrilonitrilo modificado con ácido, y se hila a continuación de manera conocida la solución de hilatura coloreada.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean las bases de carbinol o bases de compuestos anhídricos de colorantes de trifenilmetano, xanteno, azina u oxazina.

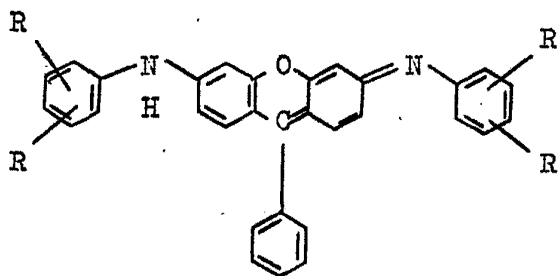
3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se emplean las bases de carbinol o bases de compuestos anhídricos de colorantes de indoldifenilmetano.

5

4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se emplean colorantes de la fórmula



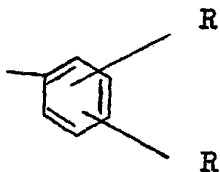
o



en las que  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o el radical de la fórmula

9

2-11-74.



y los sustituyentes R son iguales o diferentes y cada R significa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, o un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi.

5

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplean bases de colorantes estables de colorantes catiónicos difícilmente solubles en agua.

10

6ª.- Procedimiento para la tinción en hilatura de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo modificados con ácidos.

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

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

Madrid, 22 FEB. 1975

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder