



17 EN
433883

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

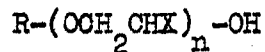
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA COLORACION DE FIBRAS DE POLIA-
CRILONITRILLO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG resi-
dente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimien-
to nuevo y mejorado para el estampado y o fulardeo por va-
porización de fibras acrílicas.

5. En la patente británica nº 1.285.983 se describe
un procedimiento para el estampado o fulardeo por vaporiza-
ción de fibras de poliacrilonitrilo en presencia de coadyu-
vantes tintóreos que tienen la fórmula



en la que

10. R es una agrupación de fenilo o fenilo substituido



por cloro,

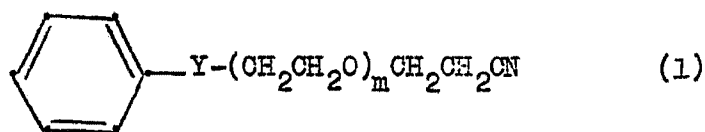
X es hidrógeno o un grupo metílico y

n es un número entero comprendido entre 1 y 3.

Un ejemplo de un coadyuvante tintóreo de este

5. tipo es monoclorofenoxietanol que se utiliza en el estam-
do comercial apropiado de fibras de poliacrilónitrilo. Exis-
te ahora la necesidad de poder disponer de un coadyuvante
tintóreo que proporcione aún mayores rendimientos de color
de los colorantes que han de obtenerse en los procedimien-
10. tos de estampado y fulardeo por vaporización.

Según el presente invento se proporciona un proce-
dimiento para colorear fibras de poliacrilonitrilo que com-
prende estampar o fulardear por vaporización dichas fibras
con un colorante catiónico en presencia de un compuesto o
15. mezcla de compuestos que tiene la fórmula



en donde

20. Y es un átomo de oxígeno o de azufre y

m es un número comprendido entre 1 y 2.

Las composiciones utilizadas en el procedimien-
to quedan también comprendidas dentro del alcance del in-
vento.

25. Cuando se preparan los compuestos de la fórmula
(1) puede obtenerse una mezcla que comprende ciertos compues-
tos en donde m es 1 y ciertos compuestos en donde m es 2.
Por consiguiente, debe hacerse constar que m puede tener un



valor medio entre 1 y 2, por ejemplo de 1 a 1,9. En este caso Y es, de preferencia, un átomo de oxígeno y m tiene, de preferencia, un valor medio comprendido entre 1 y 1,5.

5. Se obtienen resultados especialmente satisfactorios de amplia aplicación a una gran variedad de colorantes con aquellos compuestos de la fórmula (1) en donde m es 1 o 2.

10. Ejemplos de los compuestos de la fórmula (1) son 3-(2'-fenoxietoxi)propionitrilo, 3-[2'-(2''-fenoxietoxi)-etoxi]propionitrilo y 3-[2'-(foniltio)etoxi]propionitrilo.

15. La cantidad del compuesto que tiene la fórmula (1) puede estar comprendida, convenientemente, dentro de la gama de 0,5% a 10% en peso y, de preferencia, entre 1% y 5% en peso, basado en el peso total de la pasta de estampado o el peso total del líquido tintóreo.

20. Se obtienen resultados particularmente ventajosos cuando la coloración de las fibras de poliacrilonitrilo se lleva a cabo mediante un procedimiento de estampado.

25. Las fibras acrílicas que pueden colorearse con el procedimiento del presente invento incluyen los tipos comercialmente conocidos de acrilonitrilo polimérico o copolimérico. En el caso, de copolímeros de acrilonitrilo, la proporción de acrilonitrilo es ventajosamente de, por lo menos, al 80 % en peso, basado en el peso del copolímero. Además, estas fibras acrílicas poseen suficientes puntos colorantes para impartir a las fibras un valor de saturación de color de, por lo menos, 1 y, especialmente en la gama



de alrededor de 1,1 a 3,5. Los comonomeros apropiados incluyen otros compuestos vinílicos, por ejemplo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, cloruro de vinilo, metacrilato, metilvinilpiridina, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, alcohol vinílico o ácido estirensulfónico.

5.

Los grupos ácidos de copolímero que producen la afinidad del colorante son, principalmente, el ácido carboxílico, la amida de ácido carboxílico o grupos hidroxílicos, así como el grupo de ácido sulfónico.

10.

Las fibras comercialmente disponibles del tipo antes indicado se exponen, por ejemplo, en la publicación de R. Rokohl, Tenside 2 (1965), 76 "Kationtenside als Egalisierungsmittel für das Färben von anionischen Polyacrylnitrilfasern" e incluyen, por ejemplo Dralon, Orlon 42, Acrilan 16 o Courtelle.

15.

Los materiales apropiados que comprenden fibras de poliacrilonitrilo que pueden colorearse con el procedimiento del presente invento incluyen alfombras y otras cubriciones del suelo como fieltro de crizo, hilos para alfombras, hilos para otros usos, por ejemplo, tejidos sin tejer y conjuntos de fibras como estopa y mechas.

20.

El colorante catiónico que puede utilizarse en el presente invento puede ser, convenientemente, uno que contenga grupos de amonio, sulfonio o fosfonio.

25.

Por ejemplo, pueden utilizarse las sales usuales de los colorantes catiónicos, como los haluros, sulfatos, alquil-sulfatos, aril-sulfonatos o, especialmente, sales dobles de haluro metálico como sales dobles de cloruro de zinc, de una amplia variedad de colorantes catiónicos. En



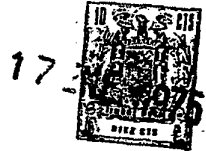
- particular pueden utilizarse las sales de metina, azameti-
na o, especialmente, sales colorantes de ciclamonio-polia-
zametina, sales colorantes azo de cicloamonio o sales colo-
rantes de ciclamonio-triazono. Alternativamente pueden uti-
lizarse según el presente invento colorantes básicos de
5. las series del difenilmetano, trifenilmetano, oxazina o tia-
zina. Como alternativa adicional puede utilizarse coloran-
tes básicos de las series arilazo o antraquinona con un gru-
po de amonio externo, por ejemplo un grupo de alquilamonio
10. o piridinio y las sales colorantes de benzo-1,2-pirano
que contengan un grupo de ciclamonio, especialmente un gru-
po de bencimidazolio.

- Particularmente apropiado en el procedimiento
de estampado o teñido por vaporización, según el invento,
15. es el empleo de sales colorantes azo de ciclamonio que
corresponden a la fórmula




En esta fórmula los símbolos tienen el signi-
ficado siguiente:

20. A representa el radical de un anillo de azol o
azina N-cuaternizado opcionalmente benzoconden-
sado, de preferencia un radical de triazolio,
benzotiazolio, imidazolio, bencimidazolio, pi-
ridinio, quinolinio, pirazolio, indazolio, tria-
zolio o tiadiazolio,
25. B representa el radical de un componente de aco-
plamiento exento de grupos hidroxílicos en el



núcleo y grupos ceto enolizables, especialmente un radical p-aminofenílico o un radical naftílico, un radical de 3-indazolilo, 3-indolilo, 2,4,6-triamino-5-pirimidilo o 5-amino-4-pirazolilo, y

5.

An  representa el equivalente de ácido aniónico.

La cantidad de colorante que se utiliza puede variar según las circunstancias, por ejemplo, la intensidad del tono requerido, y puede ser una cantidad de hasta el 10% en peso basado en el peso de la pasta de estampado o líquido de fulardeo.

10.

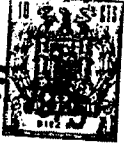
La coloración se lleva a cabo aplicando el color a una temperatura inferior a la temperatura de fijación del colorante, de preferencia a la temperatura del ambiente, seguido de vaporización y ulterior lavado y secado. La pasta de estampado o líquido de fulardeo puede contener los otros auxiliares tintóreos utilizados normalmente.

15.

Cuando la coloración se lleva a cabo mediante un procedimiento de estampado se aplica una pasta de estampado, por medio de un método convencional, por ejemplo por medio de estarcidos giratorios o planos o mediante un Vigoreux u otra máquina de estampado. La pasta puede contener los componentes usuales en adición al colorante, por ejemplo, un agente humectante o un agente espesante tal como un alginato, goma de tragacanto, almidón de maíz esterificado o, caucho cristalizado, caucho británico o algún otro mucílago. Otros posibles agentes espesantes se describen en el manual "Printing of Textiles" de Walter Bernard, publicado por Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1969.

20.

25.

17 ENE 

5. La vaporización puede llevarse a cabo a una temperatura de hasta 120°C, y de preferencia entre 100°C y 110°C utilizando, por ejemplo, vapor saturado o ligeramente super-saturado a la presión atmosférica. Si se desea puede utilizarse una presión de hasta 0,5 atmósferas superior a la presión atmosférica.

10. La vaporización puede llevarse a cabo durante un período de tiempo variable, por ejemplo de hasta 2 horas en vaporización por partidas. En la elaboración en continuo la vaporización se lleva a cabo con períodos mucho menos prolongados del orden de 2 a 20 minutos.

Después de la vaporización el material puede lavarse a fondo y secarse siguiendo métodos convencionales.

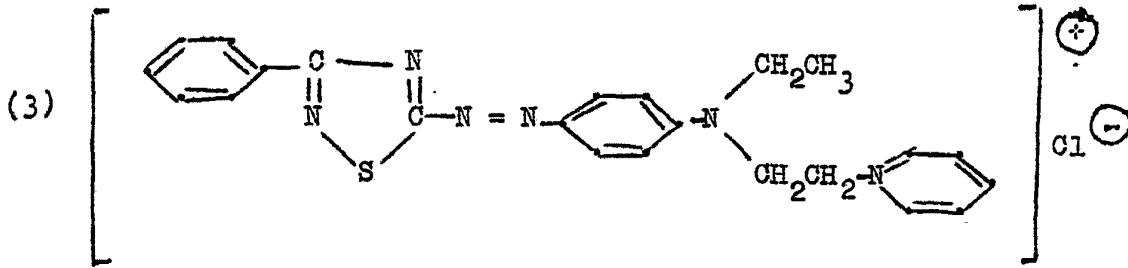
15. Los coadyuvantes tintóreos utilizados en el procedimiento de este invento son superiores a otros compuestos estrechamente relacionados con solo diferencias secundarias en la estructura química, particularmente con respecto a la solidez frente al lavado.

20. Los ejemplos que siguen amplian la ilustración del presente invento. Los porcentajes y las partes se expresan en peso.

EJEMPLO 1.

Se prepara una pasta de estampado a partir de

- 25. (a) 600 partes de goma de algarroba al 4% en éter
- (b) 5 partes de colorante que tiene la fórmula:



5. (c) 10 partes de ácido acético al 80%
 (d) 15 partes de 3-(2'-fenoxyetoxi)propionitrilo
 y se completa hasta 1000 partes con agua;

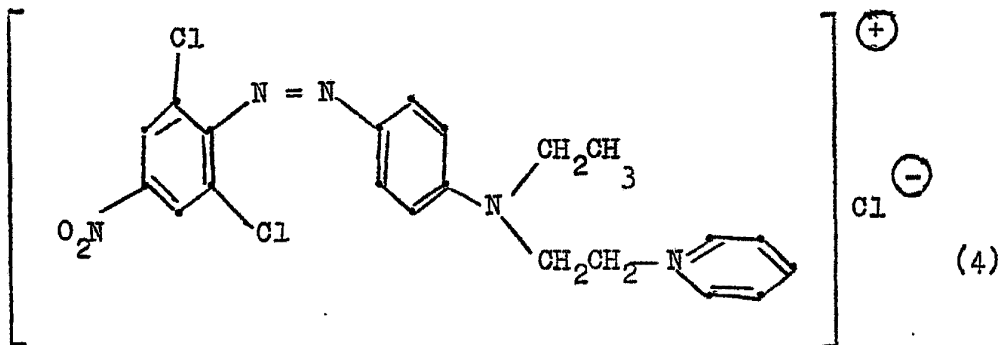
La pasta anterior se aplica por medio de estarcido de estampado a alfombras acrílicas a 15°C con una adición del 300% y luego se somete a vapor durante 5 minutos a 100°C. Luego se lava a fondo la alfombra estampada en agua fría y se seca. Se obtiene un estampado bien definido con un tono rojo intenso y sin manchar la alfombra blanca contigua. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

10.

EJEMPLO 2:

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 5 partes de un colorante que tiene la fórmula

15.



17 ENE.



en lugar de (b), se obtiene un estampado bien definido con un tono de color pardo-amarillento intenso y sin manchar la alfombra blanca contigua. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

5. EJEMPLO 3.

Se prepara una pasta de estampado a partir de

- (a) 600 partes de goma de algarroba al 4% en éter
- (b) 5 partes de un colorante de la fórmula (3)
- (c) 10 partes de ácido acético al 80%
- 10. (d) 30 partes de 3-[2'-(2"-fenoxietoxi)etoxi]propionitrilo.

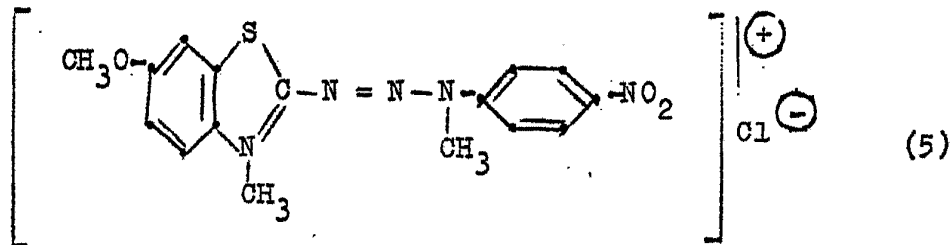
La pasta anterior se aplica por medio de estarcido de estampado a alfombra acrílica, a 15°C, con una adición del 300% y vaporización a 100°C durante 5 minutos.

- 15. Luego se lava a fondo la alfombra estampada en agua fría y se seca. Se obtiene un estampado bien definido con un tono rojo intenso y sin que se manche la alfombra blanca contigua. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

20. EJEMPLO 4.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 3, pero utilizando 30 partes de 3-[2'-(feniltio)etoxi]propionitrilo en lugar del componente (d) y un colorante de la fórmula

25.



17 ENE. 1975



se obtiene un estampado bien definido con un tono amarillo intenso sin que se manche la alfombra blanca contigua. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

5. El 3-[2'-(feniltio)ctoxi]propionitrilo utilizado como coadyuvante de estampado en el Ejemplo 4 anterior se prepara como sigue:

10. Se agita a la temperatura del ambiente 15,4 g de 2-(feniltio)etanol y 0,3 g de una mezcla acuosa concentrada de hidróxidos sódico y potásico y se trata con 6,0 g de acrilonitrilo durante un período de 2 horas. No se permite que la temperatura se eleve por encima de 42°C. Después de la adición se prosigue la agitación durante 2 horas más. Luego se neutraliza el catalizador alcalino con ácido sulfúrico diluido, se disuelve el producto orgánico en acetato de etilo, se lava con agua, se sopara y se seca sobre sulfato de magnesio. Después de la destilación del acetato de etilo quedan 18,3 g de 3-[2'-(feniltio)-ctoxi]propionitrilo.

15. Análisis

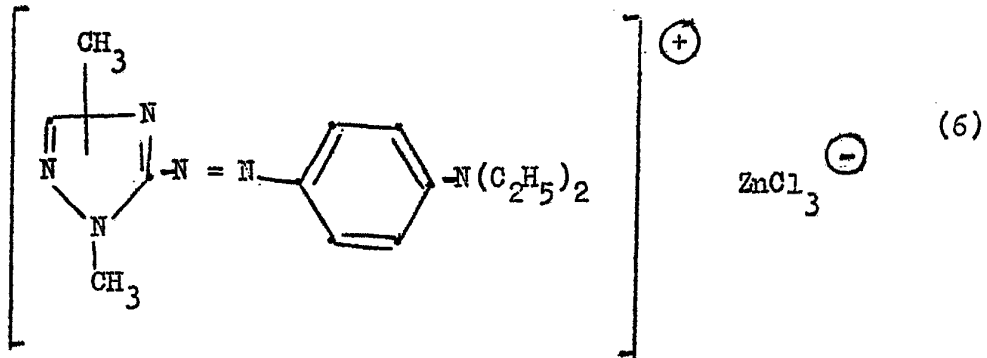
20. Medido C= 63,96%; H = 6,37%; N = 6,75%; S = 15,38%
Calculado C= 63,77%; H = 6,28%; N = 6,76%; S = 15,59%.

EJEMPLO 5.

25. Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, pero utilizando, en lugar del colorante en éste utilizado, un colorante de la fórmula



5.



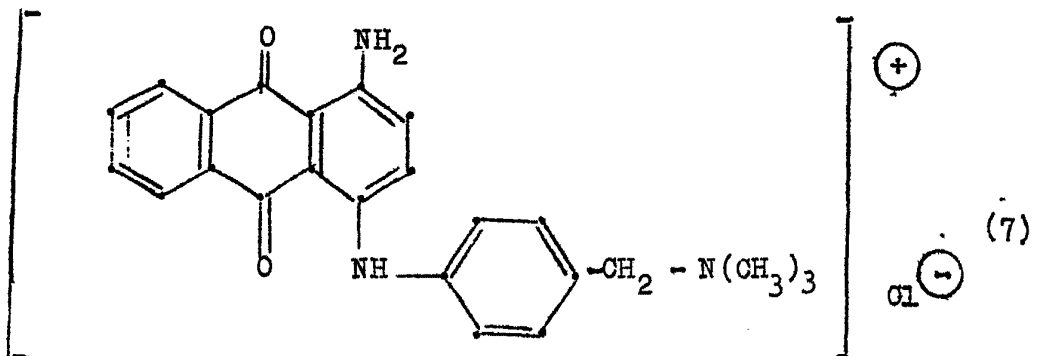
se obtiene un estampado bien definido con un tono rojo intenso y sin que se manche la alfombra blanca adyacente. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

10.

EJEMPLO 6.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, pero utilizando, en lugar del colorante en éste empleado, 30 partes del componente (d) y un colorante que tiene la fórmula

15.



20.

se obtiene un estampado bien definido con un tono azul intenso y sin que se manche la alfombra blanca contigua. El agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

EJEMPLO 7.

Se lleva a cabo una tinción en foulard sobre un



tejido de jersey doble acrílico para obtener una aplicación del 100% con respecto al peso de la fibra.

La constitución del baño de fulardeo es como sigue:

- 5. a) 200 partes de goma de algarroba al 3% en óter
- b) 10 partes de un colorante que tiene la fórmula (4)
- c) 10 partes de ácido acético al 80%
- d) 20 partes de 3-(2'-fenoxyetoxy)propionitrilo y se completa hasta 1000 partes con agua.

10. El tejido acrílico se somete a vapor durante 3 minutos a presión atmosférica. El rendimiento es excelente y el agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

EJEMPLO 8.

15. Se lleva a cabo una tinción en foulard sobre una manta de modo análogo al descrito en el ejemplo 7. El rendimiento es excelente y el agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

EJEMPLO 9.

20. Se lleva a cabo un procedimiento de tinción "slop-ped" sobre una alfombra con un pelo de fibra de poliacrilonitrilo para obtener una aplicación del 100% sobre el peso de las fibras.

La constitución del baño de tinción es como sigue:

- 25. a) 100 partes de goma de algarroba al 3% en óter
- b) 2,5 partes de un colorante de la fórmula (4)
- c) 10 partes de ácido acético al 80%
- d) 20 partes de 3-(2'-fenoxyetoxy)propionitrilo y se completa hasta 1000 partes con agua.

La alfombra se somete a vapor durante 7 minutos

433883



a la presión atmosférica. El rendimiento es excelente y el agua de lavado contiene una cantidad inapreciable de color.

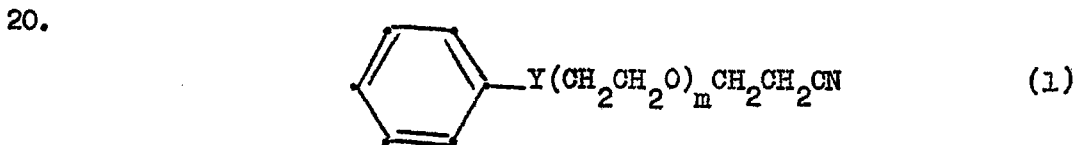
Ejemplo comparativo

5. Con la repetición del procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 3-(2'-fenilotoxi)-propionitrilo en lugar del componente (d) utilizado en éste, el agua de lavado contiene cantidades considerables de color y se produce un manchado apreciable de la alfombra acrílica sin estampar contigua.

10. REIVINDICACIONES

..Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente inglesa nº 2468/74 del 18 Enero de 1974

15. 1. Procedimiento para la coloración de fibras de poliacrilonitrilo, caracterizado porque comprende estampar o fulardear por vaporización dichas fibras con un colorante catiónico en presencia de un compuesto o mezcla de compuesto que tienen la fórmula



en donde

Y es un átomo de oxígeno o de azufre y

25. m es un número comprendido entre 1 y 2.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras de poliacrilonitrilo se colorean mediante un procedimiento de estampado.

433883



3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque Y es oxígeno y m tiene un valor medio comprendido entre 1 y 1,5.
4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque m es 1 o 2.
5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (1) es 3-(2'-fenoxtioxi)propionitrilo.
6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (1) es 3-[2'-(2"-fenoxtioxi)etoxi]propionitrilo.
7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (1) es 3-[2'-(feniltio)etoxi]propionitrilo.
8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad utilizada del compuesto que tiene la fórmula (1) está comprendida entre 0,5% y 10% en peso basado en el peso total de la pasta de estampado o el líquido de fulardeo.
9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad utilizada del compuesto que tiene la fórmula (1) está comprendida entre el 1% y 5% en peso basado en el peso total de la pasta de estampado o líquido de fulardeo.
10. Un procedimiento para la coloración de fibras de poliacrilonitrilo.

Según se describe y reivindica en la presente me-

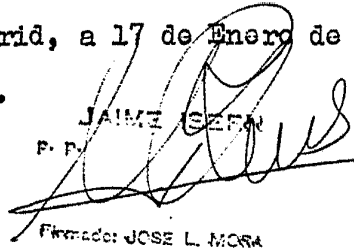
433883 17

moria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Enero de 1975

p. a.

JAIMÉ GÓMEZ
P. P.



Firmado: JOSE L. MORA