

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) 44 9869	(12) A1
(13)	(14) FECHA DE PRESENTACION	
(15)	16 JUL. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
9356/75	17 Julio 1975	Suiza
6856/76	1 Junio 1976	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DO6P	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES DE POLIACRILONITRILO EN TONOS AZULES PUROS Y NEUTROS"

(71) SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)
(72) INVENTOR (ES)
Josef KOLLER - Dr. Stefan KOLLER
(73) TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG
(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN
=====

Los tonos azules de colorido intenso, puros y neutros, con gran resistencia a la luz y al decatizado, no han sido alcanzables hasta ahora en calidad satisfactoria sobre los materiales de poliacrilonitrilo con los colorantes que se ofrecen en el mercado. Según la clase de los colorantes, hay que resignarse a los inconvenientes siguientes:

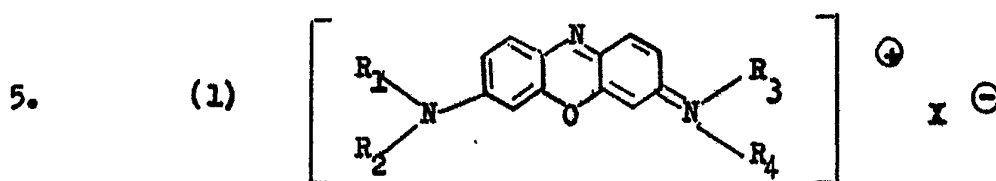
- 5.
- los colorantes azoicos no dan ninguna tintura azul que resista al decatizado;
- 10.
- los colorantes antraquinónicos tienen un poder insuficiente de estructuración; con ellos no es posible lograr tinturas profundas (más de 1/1 de la intensidad del tipo normativo);
 - los colorantes oxacínicos tienen por lo general resistencia a la luz sólo moderada.
- 15.

Tampoco con las mezclas que hoy se ofrecen es posible superar estos inconvenientes. Así, por ejemplo, una mezcla de un colorante oxacínico y un colorante trifenilmetánico tiene todavía resistencia insuficiente a la luz, y las mezclas de oxacinas y antraquinonas presentan por lo general mala estructuración todavía.

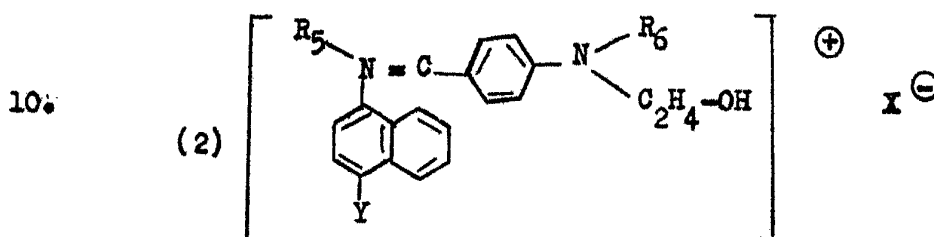
20.

Ahora se ha descubierto que se consiguen tonos azules asombrosamente intensos, puros y neutros,

con gran resistencia a la luz y al decatizado, sobre los materiales de poliacrilonitrilo, si se emplea una mezcla de un colorante oxacínico de la fórmula



y un colorante naftolactámico de la fórmula



en la relación de mezcla de 1:3 a 3:1. En estas fórmulas:

15. R_1 y R_2 significan radicales alquílicos de peso molecular bajo,
- R_3 significa un radical alquílico de peso molecular bajo o un radical arílico,
- R_4 significa hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo,
20. R_5 y R_6 significan sendos radicales alquílicos de peso molecular bajo,
- Y significa un átomo de halógeno y
- X^{\ominus} significa un anión.

25. Los colorantes que se han indicado son conocidos. Los oxacínicos se obtienen, por ejemplo, por los

procedimientos descritos en la exposición de patente alemana 1.569.604; y los naftolactámicos, según la solicitud de patente suiza n° 7806/74.

5. De preferencia se emplea un colorante oxacínico de la fórmula (1) en que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significa metilo o, en particular, etilo, ya que estos colorantes son de muy fácil asequibilidad. De las naftolactamas de la fórmula (2) se prefieren aquellas en las que Y es un átomo de bromo, R_5 es metilo o etilo y R_6 es etilo.

10. La relación de mezcla se elige preferentemente tal que la proporción de colorante naftolactámico sea de la mitad a los dos tercios.

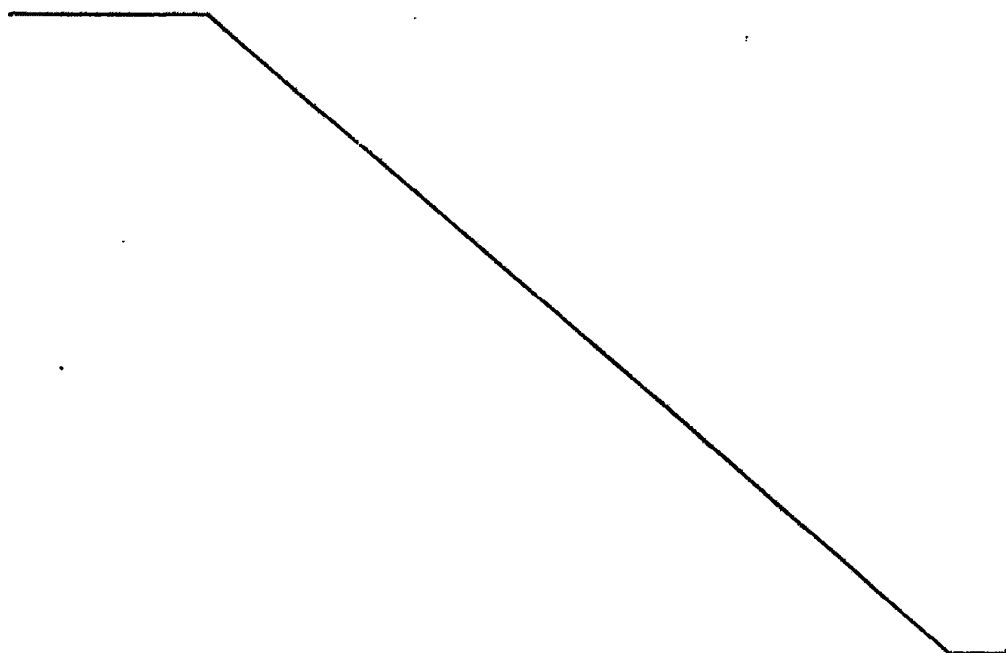
15. La mezcla tintórea de este invento proporciona sobre los materiales de acrilonitrilo tinturas que son de un azul neutro tanto a la luz del día como con luz artificial. En este aspecto es superior la mezcla a los colorantes individuales. La mezcla tiene además buen poder de estructuración y las tinturas son de buena resistencia a la luz y al decatizado. Por otra parte, ambos colorantes tienen índices de combinación semejantes, por lo que no se produce durante la operación tintórea ningún cambio de matiz y se obtienen siempre tinturas bien reproducibles.

20. Las tinturas presentan además buenas propiedades generales de solidez, como solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al arrugamiento, al decatizado, 25. a la lixiviación, al planchado, al frote, a la carboni-

zación, a los ácidos, al agua, al agua de cloro, al agua de mar, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a los disolventes.

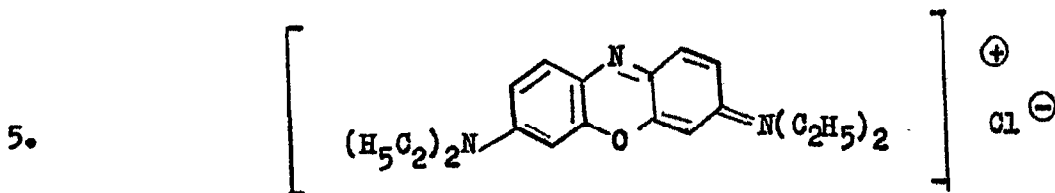
5. La mezcla tintórea de este invento es apta tanto para la tinción de fibras de poliacrilonitrilo acabadas, que pueden hallarse, por ejemplo, en forma de copos, hilos, tejidos o géneros de punto, como para la tinción de masa de hilar o para la tinción en estado hidratado, es decir, la tinción, entre la boquilla hiladora y el secador, de material de poliacrilonitrilo hilado en húmedo. En esta aplicación la nueva mezcla se distingue especialmente por su buena resistencia al rodaniuro.
- 10.

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

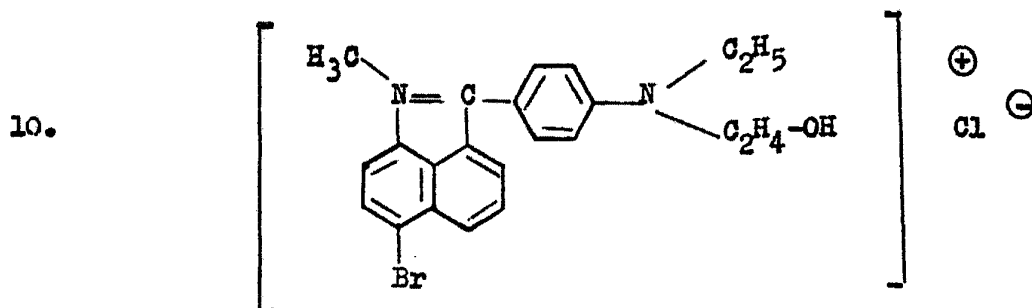


Ejemplo 1

Se disuelven en 200 partes de agua 0,228 partes del colorante de la fórmula



y 0,35 partes del colorante de la fórmula



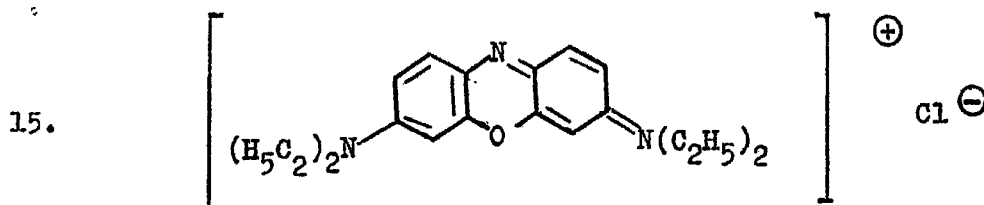
15. con adición de 4 partes de ácido acético al 40 %, 1 parte de acetato sódico cristalizado y 10 partes de sulfato sódico anhidro. En este baño tintóreo se introducen a 60° C 100 partes de hilo seco de hebra de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° C en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca.

20. Se obtiene una tintura azul neutra, de colorido intenso y sólida a la luz, que tiene un buen color crepuscular y resiste al decatizado.

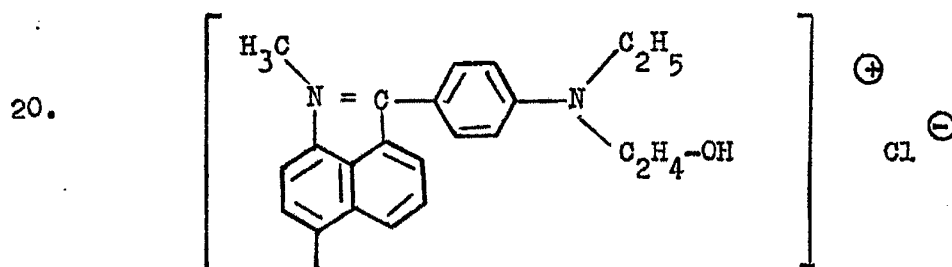
Ejemplo 2

5. Se disuelve en dimetilacetamida al 15 % un polimerizado mixto de poliacrilonitrilo constituido por 93 % de acrilonitrilo y 7 % de acetato de vinilo. El líquido para hilar se extruye en un baño de hilatura constituido por 40 % de dimetilacetamida y 60 % de agua. A continuación se estira el cable hilado resultante y se le descarga de dimetilacetamida por enjuague con agua caliente y agua fría.

10. Este cable hilado, húmedo, se tiñe por sumersión en un baño que se ha ajustado a pH 4,5 con ácido acético y que contiene por litro de agua 3 g del colorante de la fórmula



y 6 g del colorante de la fórmula

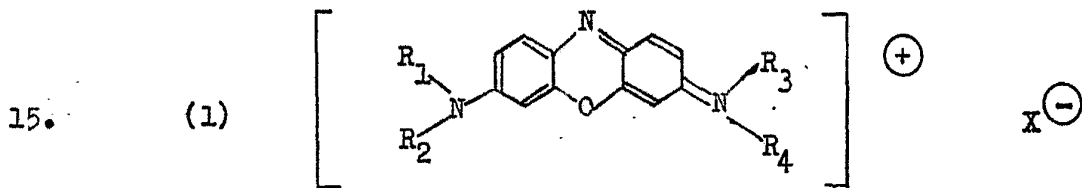


25. El tiempo de contacto del cable de fibra con el baño tintóreo es de 2 segundos. A continuación se exprime el líquido tintóreo sobrante y se conduce el cable al secador. Resulta un cable de fibra teñido de un azul profundo, con buenas propiedades de solidez.

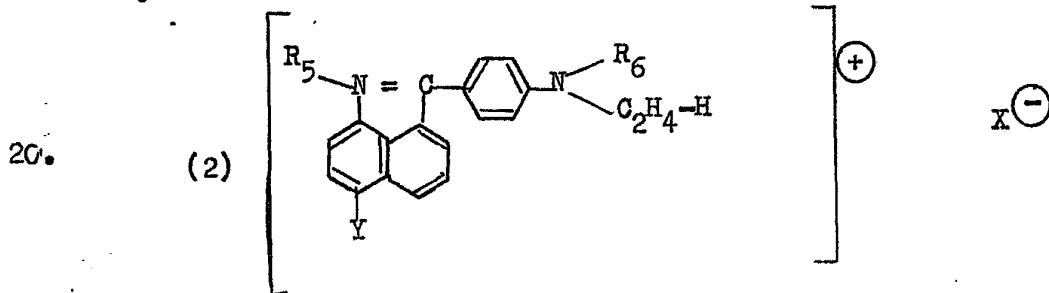
NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9356/75 del 17-7-75 y 6856/76 del 1-6-76.

5. 1.º Procedimiento para teñir materiales de poliacrilonitrilo en tonos azules puros y neutros, caracterizado porque se somete el poliacrilonitrilo a tinción en masa para hilar, ó en forma de fibra de poliacrilonitrilo acabada, o en forma de material de poliacrilonitrilo hilado en húmedo, en un baño tintóreo que contiene ácido acético y, eventualmente, una sal tampón que comprende una composición mixta de un colorante oxacínico de la fórmula



y un colorante naftolactámico de la fórmula



en la relación porcentual de 1:3 a 3:1; en cuyas fórmulas

R₁ y R₂ significan radicales alquílicos de peso molecular bajo,

25. R₃ significa un radical alquílico de peso molecular bajo, o un radical arílico,

- R_4 significa hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo,
- R_5 y R_6 significan sendos radicales alquílicos de peso molecular bajo,
5. Y significa un átomo de halógeno y X^- significa un anión.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para su realización un colorante oxacínico de la fórmula expuesta en que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan metilo o etilo.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para su realización un colorante naftolactámico de la fórmula expuesta en que Y es un átomo de bromo.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse asimismo un colorante naftolactámico de la fórmula expuesta en que R_5 es metilo o etilo y R_6 es etilo.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en una forma de realización preferente la relación de colorante oxacínico a colorante naftolactámico se halla entre 1:2 y 1:1.
6. Procedimiento para teñir materiales de poliacrilonitrilo en tonos azules puros y neutros.
25. Según se describe y reivindica en la presente memo-

ria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Julio 1977
p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO