

P.- 25.590

C - 3651 7

15 FEB. 1964



293235

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 6 de Noviembre de 1963, con el no. 293.235

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270, Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

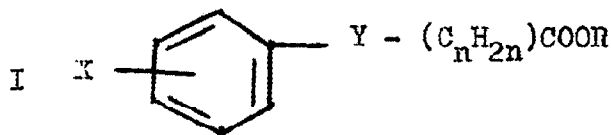
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIESTER HIBRIDO  
TEXTIL"-----

Esta invención se refiere a la producción y uso de nuevos compuestos, a saber ácidos alcanóicos sulfofenóxi-, sulfofeniltio- y sulfofenilsulfonil sustituidos, sus sales sulfonato de metales alcalinos y los ésteres carboxilato de alcohol de los mismos. Esta invención se refiere también a nuevos polímeros de condensación y a artículos textiles, es decir fibras, filamentos, hilos, así como a películas y a otras estructuras de dichos polímeros, que tiene una afinidad mejorada para los colorantes.

Los nuevos compuestos de esta invención pueden

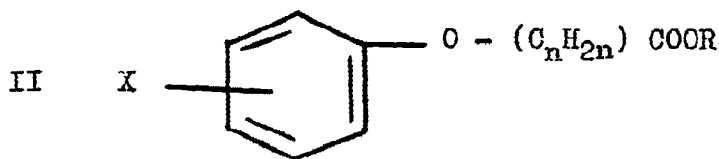


ser representados por la siguiente fórmula general:



en la que X designa un radical sulfo ( $-SO_3H$ ) o metálsulfo ( $-SO_3M$ ); M designa un átomo de metal alcalino como por ejemplo un átomo de litio, sodio, potasio, rubidio o cesio y, preferiblemente, designa un átomo de metal alcalino que tiene un número atómico de 3 a 19, es decir un átomo de litio, sodio o potasio; Y designa un átomo de oxígeno o de azufre, o un radical sulfonilo; n designa un entero que tiene un valor de 1 a 12 y preferiblemente de 1 a 6; y R designa un radical alcoholilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal como un radical metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, 2-etilbutilo, heptilo, octilo, o 2-etilhexilo, de los cuales los radicales alcoholilo inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono son los preferidos.

Así, a título de ilustración adicional, los nuevos compuestos de esta invención incluyen los ácidos sulfonoxialcánicos, sus sales sulfonato de metales alcalinos y los ésteres carboxilato de alcoholilo de los mismos, representados por la siguiente fórmula subgenérica:



30



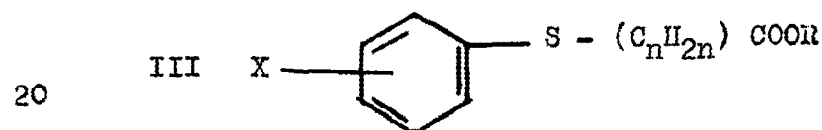
- en la que X, n y R son como se han definido arriba. Como  
compuestos típicos de estos, se pueden mencionar:
- ácido (2-sulfofenoxi) acético,
  - ácido (2- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi)acético,
  - 5 ácido (3-sulfofenoxi) acético,
  - ácido (3- $\overline{\text{litiosulfo}}$ /fenoxi) acético,
  - ácido (4-sulfofenoxi) acético,
  - ácido (4- $\overline{\text{potasiosulfo}}$ /fenoxi) acético,
  - ácido 3-(4-sulfofenoxi) propiónico,
  - 10 ácido 3-(4- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi) propiónico,
  - ácido 4-(4-sulfofenoxi) butírico,
  - ácido 4-(4- $\overline{\text{litiosulfo}}$ /fenoxi) butírico,
  - ácido 5-(2-sulfofenoxi) pentanoico,
  - ácido 5-(2- $\overline{\text{potasiosulfo}}$ /fenoxi) pentanoico,
  - 15 ácido 6-(3-sulfofenoxi) hexanoico,
  - ácido 6-(3- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi) hexanoico,
  - ácido 2-etil-6-(4-sulfofenoxi) hexanoico,
  - ácido 2-etil-6-(4- $\overline{\text{litiosulfo}}$ /fenoxi) hexanoico,
  - ácido 8-(4-sulfofenoxi) octanoico,
  - 20 ácido 8-(4- $\overline{\text{potasiosulfo}}$ /fenoxi) octanoico,
  - ácido 12-(4-sulfofenoxi) dodecanoico,
  - ácido 12-(4- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi) dodecanoico,
  - (2-sulfofenoxi) acetato de metilo
  - (2- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi) acetato de metilo,
  - 25 (3-sulfofenoxi) acetato de metilo,
  - (3- $\overline{\text{litiosulfo}}$ /fenoxi) acetato de metilo,
  - (4-sulfofenoxi) acetato de metilo,
  - (4- $\overline{\text{potasiosulfo}}$ /fenoxi) acetato de metilo,
  - 3-(4-sulfofenoxi) propionato de octilo,
  - 30 3-(4- $\overline{\text{sodiosulfo}}$ /fenoxi) propionato de octilo,

293235



- 4-(4-sulfofenoxi) butirato de 2-etilhexilo,
- 4-(4-[litiosulfo]fenoxi) butirato de 2-etilhexilo,
- 5-(2-sulfofenoxi) pentanoato de butilo,
- 5-(2-[potasiosulfo]fenoxi)pentanoato de butilo,
- 5 6-(3-sulfofenoxi) hexanoato de propilo,
- 6-(3-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de propilo,
- 2-etil-6-(4-sulfofenoxi) hexanoato de etilo,
- 2-etil-6-(4-[litiosulfo]fenoxi) hexanoato de etilo,
- 8-(4-sulfofenoxi) octanoato de metilo,
- 10 8-(4-[potasiosulfo]fenoxi) octanoato de metilo,
- 12-(4-sulfofenoxi) dodecanoato de metilo, y
- 12-(4-[sodiosulfo]fenoxi) dodecanoato de metilo.

Los nuevos compuestos de esta invención incluyen también los ácidos sulfofeniltioalcanoicos, sus sales sulfonato de metales alcalinos, los esteres carboxilato de alcoholo de los mismos, representados por la fórmula subgenérica siguiente:



en la que X, n y R son como se han definido arriba. Como compuestos típicos de estos, se pueden mencionar:

- ácido (2-sulfofeniltio) acético,
- 25 ácido (2-[sodiosulfo]feniltio) acético,
- ácido (3-sulfofeniltio) acético,
- ácido (3-[litiosulfo]feniltio) acético,
- ácido (4-sulfofeniltio) acético,
- ácido (4-[potasiosulfo]feniltio) acético,
- 30 ácido 3-(4-sulfofeniltio) propiónico,



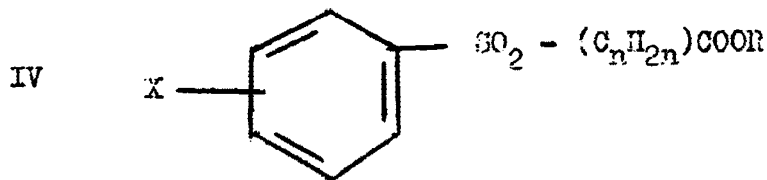
- ácido 3-(4- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) propiónico,  
ácido 4-(4-sulfofeniltio) butírico,  
ácido 4-(4- $\sqrt{\text{litiosulfo}}$ /feniltio) butírico,  
ácido 5-(2-sulfofeniltio) pentanoico,  
5 ácido 5-(2- $\sqrt{\text{potasiosulfo}}$ /feniltio) pentanoico,  
ácido 6-(3-sulfofeniltio) hexanoico,  
ácido 6-(3- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) hexanoico,  
ácido 2-etil-6-(4-sulfofeniltio) hexanoico,  
ácido 2-etil-6-(4- $\sqrt{\text{litiofeniltio}}$ ) hexanoico,  
10 ácido 8-(4-sulfofeniltio) octanoico,  
ácido 8-(4- $\sqrt{\text{potasiosulfo}}$ /feniltio) octanoico,  
ácido 12-(4-sulfofeniltio) dodecanoico,  
ácido 12-(4- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) dodecanoico,  
(2-sulfofeniltio) acetato de metilo,  
15 (2- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) acetato de metilo,  
(3-sulfofeniltio) acetato de metilo,  
(3- $\sqrt{\text{litiosulfo}}$ /feniltio) acetato de metilo;  
(4-sulfofeniltio) acetato de metilo,  
(4- $\sqrt{\text{potasiosulfo}}$ /feniltio) acetato de metilo,  
20 3-(4-sulfofeniltio) propionato de octilo,  
3-(4- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) propionato de octilo,  
4-(4-sulfofeniltio) butirato de 2-etilhexilo  
4-(4- $\sqrt{\text{litiosulfo}}$ /feniltio) butirato de 2-etilhexilo  
5-(2-sulfofeniltio) pentanoato de butilo,  
25 5-(2- $\sqrt{\text{potasiosulfo}}$ /feniltio) pentanoato de butilo,  
6-(3-sulfofeniltio) hexanoato de propilo,  
6-(3- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$ /feniltio) hexanoato de propilo,  
2-etil-6-(4-sulfofeniltio) hexanoato de etilo,  
2-etil-6-(4- $\sqrt{\text{litiosulfo}}$ /feniltio) hexanoato de etilo,  
30 8-(4-sulfofeniltio) octanoato de metilo,



3-(4-[potasio]sulfo]feniltio) octanoato de metilo,  
12-(4-sulfofeniltio) dodecanoato de metilo, y  
12-(4-[sodio]sulfo]feniltio) dodecanoato de metilo.

Los nuevos compuestos de esta invención incluyen además los ácidos sulfofenilsulfonilalcanoicos, sus sales sulfonato de metales alcalinos, y los ésteres carboxilato de alcohol de los mismos, representados por la siguiente fórmula subgenérica:

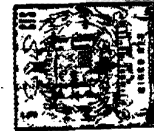
10



en la que X, n y R son como se han definido arriba. Como típicos de estos compuestos se pueden mencionar:

15

ácido (2-sulfofenilsulfonil) acético,  
ácido (2-[sodio]sulfo]fenilsulfonil) acético,  
ácido (3-sulfofenilsulfonil) acético,  
ácido (3-[litio]sulfo]fenilsulfonil) acético,  
20 ácido (4-sulfofenilsulfonil) acético,  
ácido (4-[potasio]sulfo]fenilsulfonil) acético,  
ácido 3-(4-sulfofenilsulfonil) propiónico,  
ácido 3-(4-[sodio]sulfo]fenilsulfonil) propiónico,  
ácido 4-(4-sulfofenilsulfonil) butírico,  
25 ácido 4-(4-[litio]sulfo]fenilsulfonil) butírico,  
ácido 5-(2-sulfofenilsulfonil) pentanoico,  
ácido 5-(2-[potasio]sulfo]fenilsulfonil) pentanoico,  
ácido 6-(3-sulfofenilsulfonil) hexanoico,  
ácido 6-(3-[sodio]sulfo]fenilsulfonil) hexanoico,  
30 ácido 2-etil-6-(4-sulfofenilsulfonil) hexanoico,



- ácido 2-etil-6-(4-[litiofenilsulfonil] hexanoico,  
ácido 8-(4-sulfofenilsulfonil) octanoico,  
ácido 8-(4-[potasiosulfo]fenilsulfonil) octanoico,  
ácido 12-(4-sulfofenilsulfonil) dodecanoico,  
5 ácido 12-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) dodecanoico,  
(2-sulfofenilsulfonil) acetato de metilo,  
(2-[sodiosulfo]fenilsulfonil) acetato de metilo,  
(3-sulfofenilsulfonil) acetato de metilo,  
(3-[litiosulfo]fenilsulfonil) acetato de metilo,  
10 (4-sulfofenilsulfonil) acetato de metilo,  
(4-[potasiosulfo]fenilsulfonil) acetato de metilo,  
3-(4-sulfofenilsulfonil) propionato de octilo  
3-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) propionato de octilo,  
4-(4-sulfofenilsulfonil) butirato de 2-etilhexilo,  
15 4-(4-[litiosulfo]fenilsulfonil) butirato de 2-etilhexilo,  
5-(2-sulfofenilsulfonil)pentanoato de butilo,  
5-(2-[potasiosulfo]fenilsulfonil) pentanoato de butilo,  
6-(3-sulfofenilsulfonil) hexanoato de propilo,  
6-(3-[sodiosulfo]fenilsulfonil) hexanoato de propilo,  
20 2-etil-6-(4-sulfofenilsulfonil) hexanoato de etilo,  
2-etil-6-(4-[litiosulfo]fenilsulfonil) hexanoato de etilo,  
8-(4-sulfofenilsulfonil) octanoato de metilo,  
8-(4-[potasiosulfo]fenilsulfonil) octanoato de metilo,  
12-(4-sulfofenilsulfonil) dodecanoato de metilo, y  
25 12-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) dodecanoato de metilo.

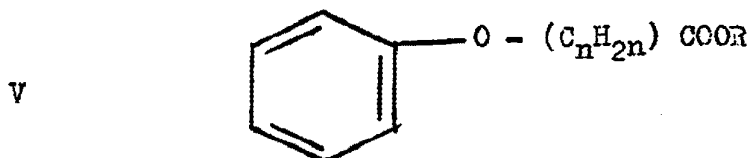
Las nuevas composiciones de esta invención pueden ser obtenidas por diversos métodos, los cuales, es de advertir, no limitan la invención de ningún modo. Por ejemplo, los ácidos sulfofenoxialcánicos y sus derivados, es decir sales y ésteres, considerados por esta invención,

30



pueden ser obtenidos mediante operaciones que incluyen la sulfonación de un miembro de una clase conocida de compuestos, a saber, los ácidos fenoxialcanoicos y sus esteres alcohólicos representados por la fórmula:

5



10 en la que n y R son como se han definido arriba. Como típicos de tales compuestos conocidos, se pueden mencionar:

ácido fenoxiacético

ácido 3-fenoxipropiónico,

ácido 4-fenoxibutírico,

15 ácido 5-fenoxipentanoico,

ácido 6-fenoxihexanoico,

ácido 2-etil-6-fenoxihexanoico,

ácido 8-fenoxioctanoico,

ácido 12-fenoxidodecanoico,

20 fenoxiacetato de metilo,

3-fenoxipropionato de octilo,

4-fenoxibutirato de 2-etilhexilo,

5-fenoxipentanoato de butilo,

6-fenoxihexanoato de propilo,

25 2-etil-6-fenoxihexanoato de etilo,

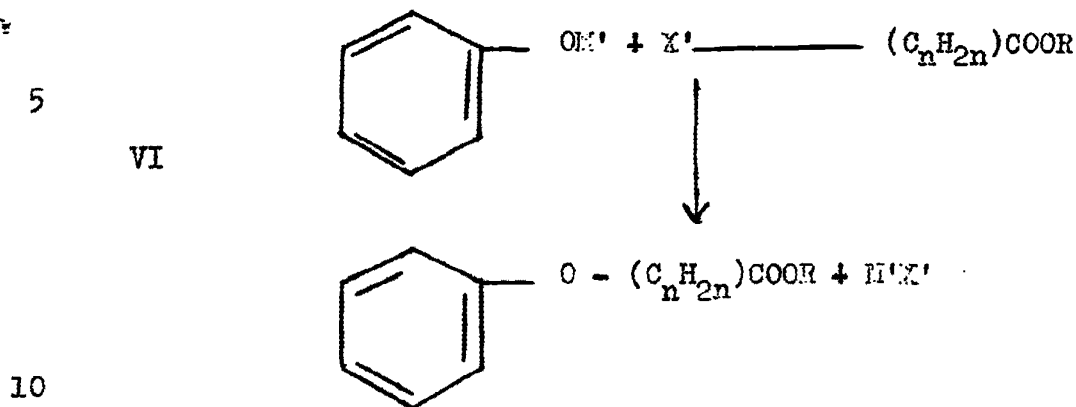
8-fenoxioctanoato de metilo, y

12-fenoxidodecanoato de metilo.

30 Los ácidos y esteres fenoxialcanoicos descritos en lo que antecede pueden ser obtenidos en sí, por ejemplo, mediante la reacción de un fenolato de metal alcali-



no con un ácido o éster haloalcanoico, de acuerdo con la siguiente ecuación:



en la que M' designa un átomo de metal alcalino, tal como un átomo de sodio, etc., X' designa un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, etc., y n y R son como se han

15

definido arriba. Tal reacción puede ser realizada llevando el fenolato y el ácido o éster haloalcanoico a mezcla reactiva en un medio acuoso a una temperatura de 30°C a 100°C o, cuando se emplea un reaccionante éster, en un medio alcohólico, bajo reflujo.

20

La conversión del ácido o éster fenoxialcanoico representado arriba por la fórmula V, en el correspondiente derivado de ácido sulfónico representado arriba por la fórmula II, donde X designa el radical sulfo, se puede realizar mediante procedimientos de sulfonación conocidos.

25

Así, por ejemplo, el ácido o éster fenoxialcanoico puede ser sulfonado por reacción con un agente de sulfonación suave que comprende una mezcla de ácido sulfúrico y anhídrido acético a una temperatura de -15°C a + 50°C y, preferiblemente, de 0°C a 25°C. El ácido o éster fenoxialcanoico de los cuales se emplea preferiblemente el último,

30



se introduce mejor en el agente de sulfonación en solución, utilizando a título de ilustración, un disolvente inerte tal como dicloruro de metileno, dicloruro de etileno, acetato de etilo o semejantes. La relación molar de ácido sulfúrico a anhídrido acético en el agente de sulfonación, puede variar de 0,1 a 1 moles de ácido sulfúrico por mol de anhídrido acético, preferiéndose una relación de 0,2 a 0,6 moles de ácido sulfúrico por mol de anhídrido acético. La relación molar de ácido sulfúrico al ácido o éster fenoxialcanoico puede variar de 0,5 a 5 moles de ácido sulfúrico por mol del ácido o éster fenoxialcanoico, prefiriéndose una relación de 0,8 a 1,5 moles de ácido sulfúrico por mol de ácido o éster fenoxialcanoico.

Producido como se ha descrito en lo que antecede, el producto de ácido o éster fenoxialcanoico sulfonado puede ser recuperado, si se desea, de cualquier manera conveniente, tal como por cristalización y filtración, por aislamiento como un producto residual después de la evaporación o destilación de cualquier disolvente presente. Además, aunque el derivado para-sustituído en el cual el radical sulfo está situado en la posición 4 del anillo fenilo, se produce con más facilidad, se forman también con frecuencia otros derivados sulfonados, es decir los derivados orto- o meta-sustituídos, o pueden ser obtenidos variando la relación de sulfonación de una manera que puede ser determinada por los expertos en la técnica a la luz de esta descripción.

Cuando el material de partida empleado es el ácido libre, es decir cuando R de la fórmula V es hidrógeno, el producto sulfonado se convierte fácilmente en el



correspondiente éster carboxilato de alcoholo por esterificación de una manera convencional con un alcohol alcohólico que contenga de 1 a 8 y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. La presencia del radical sulfo durante la esterificación sirve para catalizar la reacción (autocatalisis), evitando así la adición usual de un catalizador de esterificación.

El ácido o éster fenoxialcanoico sulfonado puede ser hecho reaccionar después, con un hidróxido o alcóxido de metal alcalino, o con una sal de metal alcalino de un ácido más débil que el ácido sulfónico, tal como ácido acético o ácido benzoico, para formar la correspondiente sal de metal alcalino, es decir derivado sulfometálico. Tal reacción se realiza preferiblemente, en una solución alcohólica o acuosa, y a una temperatura de 5°C a 110°C y, preferiblemente, de 20°C a 80°C.

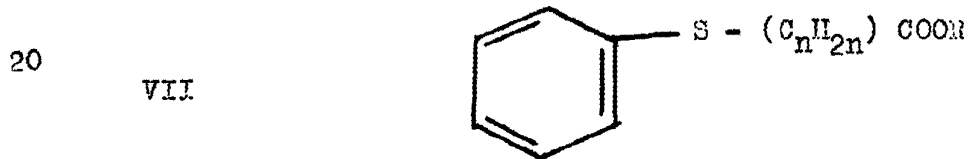
La relación molar de hidróxido, alcóxido o sal de metal alcalino al éster o ácido sulfofenoxialcanoico puede variar de 1 a 5 moles del compuesto que contiene metal alcalino por mol del éster o ácido fenoxialcanoico sulfonado, prefiriéndose una relación de 1 a 3 moles del compuesto que contiene metal alcalino por mol del éster o ácido sulfofenoxialcanoico. Además, cuando el producto sulfonado que experimenta la reacción es el éster alcanolato, la conversión del producto en el derivado sulfonato de metal alcalino puede ser efectuada convenientemente por valoración con un hidróxido o alcóxido de metal alcalino, preferiblemente en solución alcohólica, hasta un pH de 7 a 8.

La sal de sulfonato de metal alcalino así produ



cida puede ser recuperada subsiguientemente de cualquier manera conveniente, tal como la descrita arriba en relación con la recuperación de los derivados del ácido sulfónico.

5 A título de ejemplo adicional, se pueden obtener los ácidos sulfofeniltioalcanoicos o sus derivados considerados en esta invención, mediante operaciones de proceso, es decir por sulfonación, esterificación, formación de sal, idénticas por otra parte a las descritas arriba en relación con la producción de los ácidos sulfofenilalcanoicos y derivados, a excepción de la naturaleza de los materiales de partida. Los ticompuestos pueden ser obtenidos más en particular, sustituyendo por el reactivo éster o ácido fenilalcanoico representado arriba por la fórmula V, un miembro de otra clase conocida de com-  
 10 puestos, a saber los ácidos feniltioalcanoicos y sus ésteres alcohólicos representados por la fórmula



donde n y R son como se han definido arriba. Como típicos de tales compuestos conocidos, se pueden mencionar:

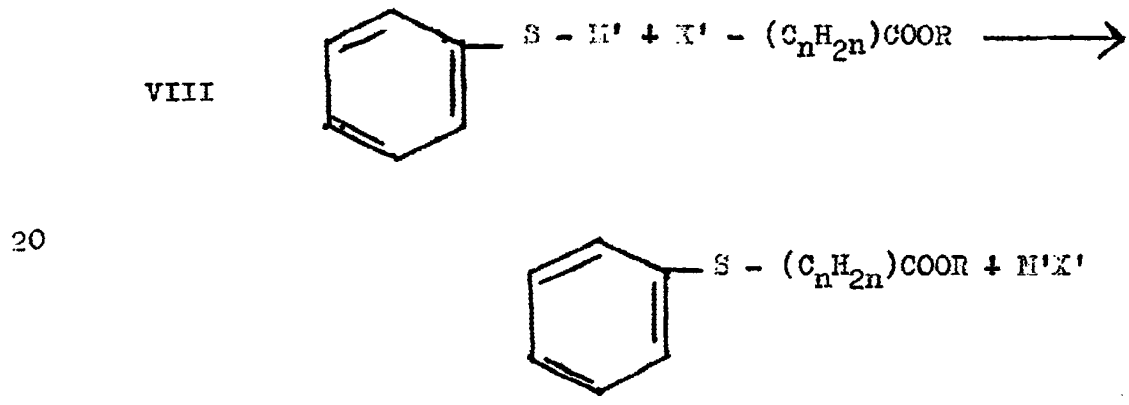
- 25 ácido feniltioacético,
- ácido 3-feniltiopropiónico,
- ácido 4-feniltiobutírico,
- ácido 5-feniltiopentanoico,
- ácido 5-feniltiohexanoico,
- 30 ácido 2-etil-6-feniltiohexanoico,

26325



- ácido 8-feniltiooctanoico,
- ácido 12-feniltiododecanoico,
- feniltioacetato de metilo,
- 3-feniltiopropionato de octilo,
- 5 4-feniltiobutirato de 2-etilhexilo,
- 5-feniltiopentanoato de butilo,
- 5-feniltiohexanoato de propilo,
- 2-etil-6-feniltiohexanoato de etilo,
- 8-feniltiooctanoato de metilo y
- 10 12-feniltiododecanoato de metilo.

Los ácidos y ésteres feniltioalcanoicos descritos en lo que antecede, pueden ser obtenidos por ejemplo por reacción de un tiofenolato de metal alcalino con un éster o ácido haloalcanoico de acuerdo con la siguiente ecuación:



donde H', X', n y R son como se han definido arriba. Esta reacción se puede realizar de la otra manera descrita arriba en relación con la producción de ésteres y ácidos fenilalcanoicos (ecuación VI).

Además, cuando los ácidos sulfofenilsulfonilalcanoicos y sus derivados considerados por esta invención, con los productos deseados, tales compuestos pueden ser

20000000



obtenidos como se ha descrito en lo que antecede en relación con la producción de los ácidos sulfonilalcanoicos y derivados, con una operación de proceso adicional, a saber, la oxidación del éster o ácido sulfonilalcanoico.

5 La oxidación se realiza preferiblemente, inmediatamente después de la sulfonación y de cualquier esterificación, pero podría ser realizada antes de tales operaciones de proceso, aunque de manera menos conveniente.

10 La oxidación puede ser efectuada por reacción del éster o ácido sulfonilalcanoico sulfonado o no sulfonado, con un agente oxidante convencional, tal como ácido peracético, peróxido de hidrógeno, etc., preferiblemente en un disolvente adecuado tal como dimetilformamida, acetona o acetato de etilo. La temperatura de reacción puede  
15 variar de 30°C a 100°C y, preferiblemente está en el margen de 20°C a 90°C, utilizando una relación molar de agente oxidante al ácido sulfonilalcanoico o derivado de 2 a 5 y, preferiblemente, de 2 a 3.

20 Los nuevos compuestos de esta invención encuentran uso en una amplia variedad de aplicaciones. Tales compuestos pueden ser utilizados por ejemplo, como intermediarios en la producción de colorantes, productos farmacéuticos y resinas intercambiadoras de iones. Además, los nuevos compuestos de esta invención son eminentemente adecuados para utilizarlos como modificadores en la producción de poliésteres lineales, cristalinos, de alto punto  
25 de fusión, especialmente poliésteres formados mediante la reacción de policondensación de ácido tereftálico o su derivado formador del éster, con un diol alifático o su derivado formador de éster. Los poliésteres modificados pre  
30

200 35



parados en parte a partir de los compuestos de esta invención, en particular a partir de los derivados de sulfonatos de metales alcalinos de esta invención, es decir mediante la incorporación de los nuevos compuestos de esta invención en mezclas de reacción de policondensación por otra parte de tipo convencional, pueden ser a su vez empleados para producir fibras que sean fácilmente teñibles con colorantes dispersos y catiónicos mediante procedimientos de tinción normales. Las fibras tejidas así obtenidas, poseen tonos que tienen una buena solidez frente al lavado y frente a la luz, así como una estabilidad frente a los procedimientos de limpieza en seco convencionales. Los poliésteres modificados preparados en parte a partir de los compuestos de esta invención, pueden ser utilizados también para producir películas y artículos moldeados.

Por razones de conveniencia, a los ácidos alcanoicos sustituidos por metal sulfofenoxi, metal sulfofeniltio y metal sulfofenilsulfonilo descritos arriba, se hará referencia aquí como auxiliares del tejido monofuncionales de esta invención.

Los poliésteres lineales sintéticos son bien conocidos en la técnica y se preparan fácilmente, por ejemplo, mediante la reacción de ácidos carboxílicos dibásicos o de sus derivados formadores de éster, con alcoholes divalentes o con sus derivados funcionales. Los poliésteres lineales de alto peso molecular así obtenidos, encuentran un uso frecuente en la producción de artículos y películas textiles. En este aspecto son de un interés particular los poliésteres del ácido tereftálico y sus ésteres con glicoles, tales como el tereftalato de polietileno y el



poliéster del tereftalato de dimetilo y el 1'4-ciclohexa-  
nodimetanol. Desgraciadamente, los productos filamentosos  
producidos a partir de estos poliesteros tienen una escasa  
afinidad para los colorantes utilizando los procedimien-  
5 tos de tñido convencionales y, por consiguiente, su uti-  
lidad en el campo de los tejidos es algo limitada.

Se esperaba que se efectuaran muchos esfuerzos  
para mejorar la tingibilidad de un material formador de  
películas y de filamentos, que tenga tantas característi-  
cas deseables como las que posee el tereftalato de polie-  
10 tileno. Estos esfuerzos se han efectuado verdaderamente.  
Sin embargo, los esfuerzos que han dado como resultado  
cierto grado de éxito en la fabricación de tereftalato de  
polietileno más fácilmente tingible, lo han hecho así so-  
lamente a costa de degradar esencialmente el polímero en  
15 lo que se refiere a sus demás características. Así, por  
ejemplo, un esfuerzo del que se tiene información, para  
mejorar la tingibilidad del tereftalato de polietileno me-  
diante la incorporación a su estructura de cantidades me-  
nores de ciertos amino alcoholes para dar así al polímero  
20 una mayor capacidad para absorber colorantes de acetato y  
colorantes ácidos, reduce seriamente la estabilidad del  
tereftalato de polietileno así modificado frente al calor.  
Otro esfuerzo en este sentido lleva consigo la incorpora-  
ción química de óxidos de polialcoholeno de cadena larga  
25 con pesos moleculares del orden de 1.000 a 6.000. Esta mo-  
dificación del tereftalato de polietileno lo hace desgra-  
ciadamente, muy sensible a la oxidación por el aire y por  
la luz. Otra propuesta implicaba la utilización de vehícu-  
los tóxicos, tales como clorobencenos y clorofenoles, pa-  
30



ra el procedimiento de tinción. Todavía otra implicaba la aplicación de colorantes de acetato o de tina a una presión superior a la atmosférica y a temperaturas por encima de los 100°C. Otra requería el uso de agentes de hinchamiento de fibras o de vehículos del colorante. Todavía otra implicaba el uso de pigmentos que se mezclan directamente con el tereftalato de polietileno antes del hilado.

Es evidente que estos esfuerzos han tenido en el mejor caso un éxito muy limitado. Los métodos que implican la incorporación química de agentes modificadores tales como los amino alcoholes y los óxidos de polialcoholeno, han llevado consigo una reducción esencial de la estabilidad térmica, el uso de vehículos tóxicos es de por sí indeseable y peligroso, y las técnicas de tinción especiales, tales como las que requieren colorantes que sean estables a temperaturas elevadas, son demasiado caras para ser practicables comercialmente.

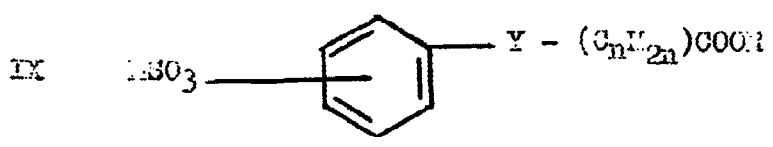
Estas dificultades han sido superadas ahora sin perjudicar las características del poliéster. Así, por ejemplo, las fibras y películas de tereftalato de polietileno preparadas de acuerdo con el método de esta invención como se describe en lo que sigue, son fácilmente teñibles por las técnicas de tinción ordinarias, mientras que al mismo tiempo retienen una excelente estabilidad frente al calor y frente a la luz, una estabilidad dimensional y otras propiedades físicas deseables.

Los poliésteres lineales teñibles de esta invención, se preparan esencialmente a partir de un ácido dicarboxílico aromático o de un derivado del mismo formador de ésteres, con un diol, tal como un glicol alifático,



ácido o alicíclico, un diol aromático, un diol alifático-aromático, o un diéster de los mismos, y una pequeña cantidad del éster o ácido alcanoico sustituido por metal sulfoaromático, de la fórmula

5

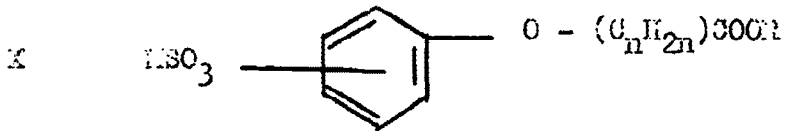


donde H, Y, n y R son como se han descrito arriba.

10

Así, a título de ilustración, los ésteres y ácidos metálsulfofenilalcanoicos utilizados para preparar poliésteres lineales tingibles de acuerdo con esta invención, pueden ser representados por la fórmula subgenérica:

15

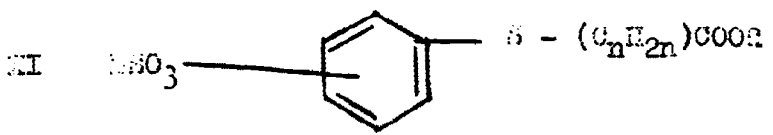


donde H, n y R son como se han definido arriba.

20

Los ésteres y ácidos metálsulfofeniltioalcanoicos utilizados para preparar poliésteres lineales tingibles de acuerdo con esta invención, pueden ser representados por la fórmula subgenérica:

25



donde H, n y R son como se han definido arriba.

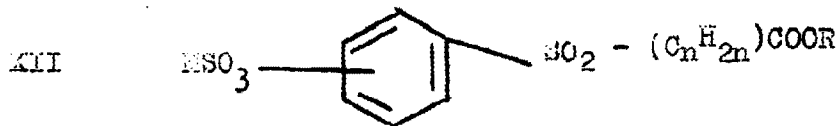
30

Los ésteres y ácidos metálsulfo-fenilsulfonilalcanoicos utilizados para preparar poliésteres lineales tingibles de acuerdo con esta invención, pueden ser repre

2335



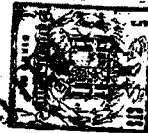
entonces por la fórmula subgenérica



donde R, n y R son como se han definido arriba.

Dioles particularmente adecuados para utilizarlos en la preparación de los poliesteres lineales tingibles de esta invención, son los glicoles alifáticos, acíclicos y alicíclicos que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, especialmente los representados por la fórmula general  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , donde m es un entero de 2 a 10, tal como etilén glicol, trimetilén glicol, pentametilén glicol, hexametilén glicol y decametilén glicol. Otros glicoles alifáticos adecuados incluyen 1'4-ciclohexanodimetanol, 3-etil-1'5-pentanodiol, p-silileno glicol y 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Es sabido que se puede utilizar para la producción de poliesteres lineales, cualquier glicol de naturaleza alifática, tanto si contiene núcleos aromáticos como si no los contiene. Así, el término glicol alifático tal como se emplea aquí, incluye todos los glicoles de naturaleza acíclica y alifático alicíclica que son conocidos en la técnica como adecuados. Todavía otros dioles adecuados incluyen dioles alifático-aromáticos, tales como alcohol 4-hidroxibencílico, y dioles aromáticos, tales como hidroquinona. También se pueden emplear mezclas de dos o más dioles, siendo reemplazado por un diol diferente hasta aproximadamente 10 moles por ciento o ligeramente más de cualquier diol.

Compuestos de ácidos dicarboxílicos aromáticos



particularmente adecuados para utilizarlos en la producción de los poliesteres lineales tingibles de esta invención, son los ácidos dicarboxílicos aromáticos monocíclicos y los esteres dialcohólicos de los mismos que contienen preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono en cada radical de éster alcohólico, especialmente el ácido tereftálico y los esteres dialcohólicos del mismo, tales como tereftalato de dimetilo y esteres similares en los que los radicales de éster alcohólico contienen más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Otros esteres o ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados incluyen:

ácido isoftálico  
ácido p,p'-difenilcarboxílico,  
p,p'-dicarboxidifenil etano,  
15 p,p'-dicarboxidifenil hexano,  
sulfuro de p,p'-dicarboxidifenilo,  
p,p'-dicarboxidifenil sulfona,  
éter p,p'-dicarboxidifenílico,  
p,p'-dicarboxifenoxietano,  
20 ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico; y sus esteres alcohólicos. Se pueden utilizar también mezclas de dos o más esteres o ácidos dicarboxílicos, reemplazando hasta 10 moles por ciento de cualquier éster o ácido dicarboxílico aromático por un éster o ácido dicarboxílico aromático diferente,  
25 o por un éster o ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, sebacato de dimetilo, 1,2-eicosano dioato de dimetilo, biciclo [2,2,2]-oct-5-eno dicarboxilato de dimetilo, acelato de dimetilo ó 3,6-dimetil octanodioato de dimetilo.

30 También se pueden preparar poliesteres lineales



tingibles por autocondensación de un ácido hidroxicarboxí-  
lico o de un éster de ácido hidrocarboxílico junto con un  
auxiliar del tñido monofuncional de esta invención o me-  
diante el reemplazamiento parcial de un diol o de un éster  
o ácido dicarboxílico aromático con un éster o ácido hi-  
droxicarboxílico, dentro de los límites descritos en lo  
que antecede.

En la preparación de los poliesteres lineales  
tingibles de esta invención, se utiliza por lo menos una  
relación molar de 1'3 a 1 de diol a éster o ácido dicarbo-  
xílico. Sin embargo, se puede utilizar también un exceso  
de diol a compuesto de ácido dicarboxílico que va desde 2  
a 10 moles de diol por mol del compuesto de ácido dicarbo-  
xílico. Una relación más satisfactoria es de 1,3 a 7 mo-  
les de diol por mol del compuesto de ácido dicarboxílico,  
prefiriéndose especialmente una relación de 1,5 a 5 moles  
de diol por mol de compuesto de ácido dicarboxílico.

La cantidad de auxiliar del tñido monofuncio-  
nal empleado para preparar los poliesteres lineales tingi-  
bles de esta invención, puede variar de 0,1 a 3,5 moles  
por ciento del auxiliar del tñido basado sobre la canti-  
dad total de compuesto de ácido dicarboxílico cargada, es  
decir como ácido libre o como éster. Una relación preferi-  
da es de 0,15 a 2,5 moles por ciento del auxiliar del tñi-  
do basado en la cantidad total de compuesto de ácido dicar-  
boxílico cargado, aunque se pueden emplear también canti-  
dades algo mayores de auxiliar del tñido, el uso de una  
proporción mayor de 5 moles por ciento del auxiliar del  
tñido basado en la cantidad total de compuesto de ácido  
dicarboxílico cargado puede tener un efecto indeseable so



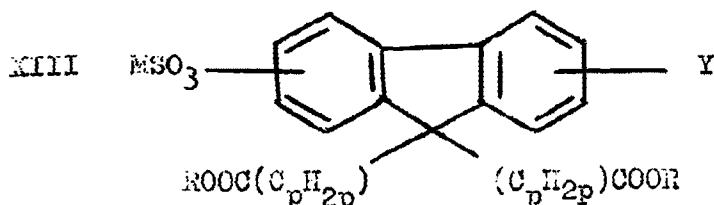
bre el peso molecular del producto poliéster.

Además, en la formación de un poliéster lineal tingible mediante la reacción de cualquier éster o ácido dicarboxílico dado con cualquier diol dado, se pueden obtener de acuerdo con esta invención resultados especialmente buenos, mensurables en términos de tingibilidad mejorada, reemplazando de 0,1 a 5 moles por ciento del compuesto de ácido dicarboxílico o del diol, por uno o más comónómeros diferentes de difuncionalidad similar. Los comónómeros pueden ser cualesquiera esteres o ácidos dicarboxílicos, dioles o esteres o ácidos hidroxicarboxílicos descritos en lo que antecede, distintos de los monómeros difuncionales empleados convencionalmente para la preparación de un poliéster dado, como se ha indicado arriba. La presencia del comónómero se cree que rompe la cristalinidad del producto poliéster hasta un grado limitado, haciendo así los radicales metal sulfo del auxiliar del teñido que atraen el colorante, más accesibles a las moléculas de colorante durante las subsiguientes operaciones de teñido. También pueden emplearse proporciones más elevadas de comónómero comprendidas en los márgenes descritos en lo que antecede, aunque tal uso sirve por lo general de escasa ventaja adicional en lo que se refiere a la tingibilidad mejorada.

Sin embargo, como es sabido en la técnica, el comónómero puede servir también, mediante una selección apropiada, como auxiliar del teñido, aumentando además la tingibilidad de los poliésteres lineales de esta invención. Como ilustrativos de los comónómeros difuncionales que sirven también como auxiliares del teñido, se pueden



mencionar los ácidos y esteres mono- y di(metal sulfo) fluorenodialcanoicos, representados por la fórmula genérica:



10

Donde Y, M y R son como se han definido arriba en relación con la fórmula I y p designa un entero que tiene un valor de 1 a 12 y, preferiblemente, de 2 a 8. Como típicos de ellos, se pueden mencionar aquí:

15

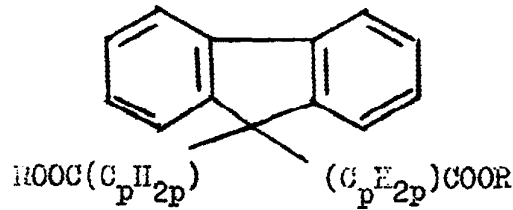
ácido 2-(sodiosulfo)fluoreno-9,9-diacético,  
ácido 2-(potasiosulfo)fluoreno-9,9-dipropiónico,  
ácido 2-(litiosulfo)fluoreno-9,9-dihexanoico,  
ácido 2-(sodiosulfo)fluoreno-9,9-dioctanoico,  
ácido 2,7-di(potasiosulfo)fluoreno-9,9-dipropiónico,  
2-(sodiosulfo)fluoreno-9,9-diacetato de dioctilo,  
2-(potasiosulfo)fluoreno-9,9-dipropionato de dibutilo,  
20 2-(litiosulfo)fluoreno-9,9-dihexanoato de dietilo,  
2-(sodiosulfo)fluoreno-9,9-dioctanoato de dimetilo, y  
2,7-di(potasiosulfo)fluoreno-9,9-dipropionato de dimetilo.

25

Tales compuestos pueden ser producidos mediante reacciones similares a las descritas arriba en relación con la producción de los auxiliares del tñido monofuncionales de esta invención, que emplean como material de partida un éster o ácido 9,9-fluorenodialcanoico representado por la fórmula:



XIV

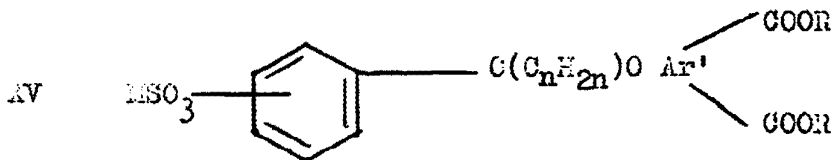


5

en la que p y R son como se han definido arriba.

Otra clase de comonomeros difuncionales que pueden servir como auxiliares del tñido son los esteros y ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos por (metal-sulfofenoxi)alcoxi, representados por la fórmula:

10



15

donde M, n y R son como se han definido arriba en relación con la fórmula I, y Ar' designa un radical arenilo trivalente, es decir, un radical trivalente de hidrocarburo aromático, tal como un radical fenenilo o naftenilo.

20

Como típicos de estos se pueden mencionar:

ácido 5-(2- $\overline{4}$ -((sodiosulfo)fenoxi)etoxi)isofáltico

ácido 5-(3- $\overline{4}$ -((potasiosulfo)fenoxi)propoxi)isofáltico

ácido 5-(6- $\overline{4}$ -((litiosulfo)fenoxi)hexoxi)isofáltico

ácido 5-(8- $\overline{4}$ -((sodiosulfo)fenoxi)octoxi)isofáltico

25

ácido 4-(2- $\overline{4}$ -((potasiosulfo)fenoxi)etoxi)terofáltico

5-(2- $\overline{4}$ -((sodiosulfo)fenoxi)etoxi)isofalato de dioctilo

5-(3- $\overline{4}$ -((potasiosulfo)fenoxi)propoxi)isofalato de dibutilo

5-(6- $\overline{4}$ -((litiosulfo)fenoxi)hexoxi)isofalato de dietilo

30

5-(8- $\overline{4}$ -((sodiosulfo)fenoxi)octoxi)isofalato de dimeti-



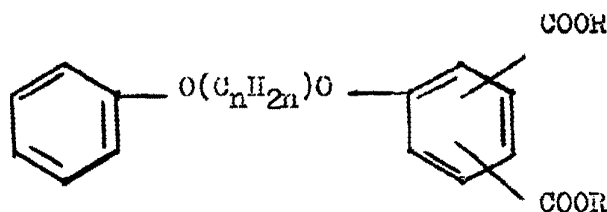
lo y

4-(2-[4-((potasio)sulfo))fenoxi]etoxi)tereftalato de dime-  
tilo.

Tales compuestos pueden ser producidos mediante  
5 reacciones similares a las descritas arriba en relación  
con la producción de los auxiliares del teñido monofuncio-  
nales de esta invención, empleando como material de parti-  
da un éster o ácido dicarboxílico aromático sustituido  
por fenoxialcoxi de la fórmula:

10

XVI



15

donde n y R son como se han definido arriba. Otros comonó-  
meros difuncionales que pueden servir como auxiliares del  
teñido se les ocurrirán también a los expertos en la téc-  
nica a la luz de esta descripción, y pueden ser empleados  
de acuerdo con esta invención.

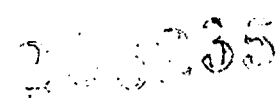
20

En la práctica de esta invención, se cargan a  
un reactor las cantidades prescritas de éster o ácido di-  
carboxílico, diol, auxiliar del teñido monofuncional y ca-  
talizador, si se desea. Cuando se emplea como reaccionan-  
te un éster de ácido dicarboxílico, la mezcla de reacción  
25 se calienta a una temperatura de 150°C a 270°C y preferi-  
blemente de 170°C a 260°C, en una atmósfera inerte, para  
llevar a efecto una reacción de intercambio de éster. Al-  
ternativamente, se puede realizar una esterificación ini-  
cial directa mediante el empleo del ácido dicarboxílico  
30 libre en lugar del éster como reaccionante. Después, se



f  
elimina cualquier exceso de glicol mediante calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura de 300°C bajo presión reducida y en una atmósfera inerte, o haciendo pasar una corriente de un gas inerte por la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Seguidamente, se realiza una policondensación mediante el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 225°C a 325°C y preferiblemente de 250°C a 290°C, bajo una presión reducida de 0,1 mm a 5 mm de mercurio, en una atmósfera inerte. Si se desea, se puede realizar la reacción entera a la presión atmosférica, mientras se hace burbujear una corriente de gas inerte por la mezcla de reacción, aumentándose la velocidad de circulación del gas a medida que transcurre la policondensación. El período de reacción total puede ser desde aproximadamente 1 hasta 12 horas, de acuerdo con el catalizador empleado y con su concentración, con la temperatura, con la presión, con los monómeros de partida, con la viscosidad deseada para el producto de poliéster, según se conoce en la técnica.

Los monómeros se hacen reaccionar preferiblemente, en contacto con un catalizador adecuado, con el fin de acortar el período de reacción y disminuir así la posibilidad de decoloración. Se pueden utilizar cualesquiera catalizadores de poliesterificación conocidos, tales como óxido de antimonio, acetato de zinc, acetato de manganeso, acetato cobaltoso, succinato de zinc, borato de zinc, metóxido de magnesio, metóxido de sodio, óxido de bario, formiato de cadmio, litargirio, óxido de dibutilestaño, titanato de tetraisopropilo y silicato de titanio y calcio. También pueden emplearse otros catalizadores convencion-





cionales. La concentración del catalizador puede variar desde 0,001 hasta 1% en peso, basada en la cantidad total de compuesto de ácido dicarboxílico cargado. Una cantidad preferida es de 0,005 a 0,5% en peso de catalizador y, más preferiblemente, de 0,01 a 0,2% en peso de catalizador, basado en la cantidad total de compuesto de ácido dicarboxílico cargado. También pueden incluirse otros materiales en la mezcla de reacción, como por ejemplo inhibidores del color, tales como fosfitos de alcohol o arilo; pigmentos, deslustrantes u otros aditivos, tales como dióxido de titanio o carbonato de bario; o estabilizadores de la viscosidad.

Un procedimiento típico para la preparación de los poliésteres se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 2.465.319, aunque este procedimiento puede ser variado por un experto en la técnica a la luz de esta descripción.

El hecho de que los auxiliares del tñido monofuncionales de esta invención pudieran ser empleados en la preparación de poliésteres lineales cristalinos de alto punto de fusión, fue sorprendente e inesperado puesto que los ésteres y ácidos fenilsulfonil-alcánicos, fenoxi-alcánicos y feniltio-alcánicos, que son las estructuras fundamentales de los auxiliares del tñido, se decoloran y/o descomponen ordinariamente cuando se calientan hasta la temperatura empleada para la fabricación de los poliésteres. Así, resultó inesperado el que los auxiliares del tñido fueran suficientemente estables, tanto químicamente como térmicamente, para resistir las condiciones de policondensación en presencia de los otros reaccionantes,

200000



así como las elevadas temperaturas necesarias para hilar los poliésteres. También fue sorprendente el que las fibras producidas a partir de estos poliésteres no mostraran desventajas en cuanto a sus propiedades físicas respecto de las fibras de poliésteres no modificados, y el que exhibieran una tingibilidad grandemente aumentada, así como muchas otras propiedades textiles convenientes. A título de ilustración, tales fibras son frecuentemente deslustradas o "blanqueadas" de manera conveniente, y después del tejido con colorantes básicos o dispersos mediante procedimientos normales, poseen tonos de color de medios a oscuros, que tienen una buena solidez frente al lavado y frente a la luz, así como una estabilidad frente a las operaciones convencionales de limpieza en seco. Los tejidos producidos a partir de las fibras se caracterizan también por un "tacto" descable y por sus propiedades de "lavar y poner". La tingibilidad mejorada de los poliésteres se cree que es debida en gran parte a que los radicales metalsulfonilo de los auxiliares del tejido monofuncionales de esta invención son flexibles o giratorios alrededor del átomo de oxígeno o de azufre adyacente, lo que hace que los radicales metalsulfo que atraen el colorante sean más accesibles al colorante durante las operaciones de tejido.

Al mismo tiempo, los auxiliares del tejido monofuncionales sirven también ventajosamente como terminadores de cadena en la reacción de policondensación que produce los poliésteres, proporcionando así un control conveniente y eficaz sobre el peso molecular de los productos de poliéster. De hecho, los auxiliares del tejido son par



4  
5  
10  
15  
20

ticularmente adecuados para utilizarlos como reguladores del peso molecular en un proceso continuo de policondensación, debido a su volatilidad extremadamente baja. Así, los compuestos no se separan fácilmente de la masa de reacción en fusión ni mediante vacío ni por contacto con un gas inerte que puede hacerse pasar a través de la mezcla de reacción durante la policondensación. Además, como los auxiliares del tejido sólo se encuentran en los poliesteres resultantes en el extremo de las cadenas lineales, debido a su estructura monofuncional, no afectan materialmente las propiedades físicas de los poliesteres. De aquí que la proporción en que se emplean o incorporan los auxiliares del tejido de acuerdo con esta invención para producir poliesteres con tingibilidad mejorada, es decir de 1 a 3,5 moles por ciento basado en el contenido total de carboxilato de los poliesteres, sea ordinariamente mucho menor que la proporción en que se emplean convencionalmente los auxiliares del tejido difuncionales que interrumpen la cadena del polímero.

25  
30

Los siguientes ejemplos específicos sirven de más ilustración de la presente invención. En los ejemplos, la viscosidad reducida ( $I_R$ ) de los poliesteres lineales teñibles de esta invención, fue determinada dividiendo la diferencia entre la viscosidad de la solución de poliéster y la viscosidad del disolvente por la viscosidad del disolvente. En particular, la viscosidad reducida de los poliesteres fue calculada a partir de la ecuación:

$$I_R = \frac{\Delta N}{K_0} \times \frac{1}{C}$$



donde  $\Delta N$  es la diferencia entre el tiempo de flujo de la solución de poliéster y el tiempo de flujo del disolvente,  $N_0$  es el tiempo de flujo del disolvente, y  $c$  es la concentración del polímero en gramos por 100 ml de solución. Las viscosidades reducidas fueron obtenidas para una concentración de polímero de 0,2 gramos por 100 ml de solución, utilizando, como disolvente, una mezcla de fenol y tetracloroetano en proporción de 3:2. La viscosidad reducida de los poliésteres puede variar de 0,2 a 3, prefiriéndose valores de 0,35 a 1.

Los poliésteres lineales tejibles de esta invención fueron sometidos a hilatura en fusión para formar filamentos e hilos. Antes de la hilatura en fusión, se secaron los poliésteres durante la noche a una temperatura de 90°C y bajo una presión reducida de 2 mm de mercurio. Seguidamente, fueron generalmente extruídos en fusión en una máquina de hilar del tipo de émbolo, a una temperatura de 270°C a 295°C, utilizando una hilera con 30 orificios, cada uno de ellos de 0,38 mm de diámetro. La velocidad en el orificio era de 0,9 m por minuto y el hilo era recogido a 45 m por minuto es decir una relación de estiraje de 50:1. El hilo fue estirado en caliente a una temperatura de 90°C, alrededor de una espiga calentada eléctricamente, hasta un grado de 200 a 500% y, seguidamente, fue recocido de una manera continua a una temperatura de 150°C sobre una barra calentada eléctricamente, permitiendo un 10% de relajación. Los hilos fueron tejidos después en forma de telas, y tenidos. Los procedimientos de hilatura utilizados son los usuales para los poliésteres, y son bien conocidos en la técnica.



Las telas fueron teñidas mediante procedimientos normales en ausencia de vehículos para el tinte, y utilizando vehículos para el tinte. Los baños de teñido utilizados tenían una relación de líquido a fibra de 40:1 y, basado en el peso de la tela a teñir, contenían un 1% en peso de éter nonilfenílico de polietilenglicol en el caso de un baño de colorante básico, y un 1% en peso de N metil-M-oleoiltaurato de sodio en el caso de un baño de colorante de dispersión. La concentración de colorante era de un 3% en peso basada en el peso de la tela.

En un procedimiento de teñido típico, se mezclaron los diversos componentes del baño de teñido y se completó hasta el volumen debido con agua destilada. El colorante fue introducido en forma de pasta en un 0,25% en peso de ácido acético, basado en el peso de la tela a teñir. La tela fue desengrasada en una lavadora comercialmente asequible, y secada en un secador comercialmente asequible. Se añadieron al baño de teñido unos 5 a 10 g de la tela y se elevó la temperatura del baño hasta el punto de ebullición, durante un período de 15 minutos, manteniendo el baño en ebullición durante un período adicional de 90 minutos. La tela teñida fue enjuagada seguidamente en agua caliente, y escurada en una solución acuosa que contenía un 1% en peso de un agente tensioactivo de éter alcoholilfenílico de polietilenglicol asequible comercialmente, y 0,25% en peso de carbonato de sosa basado en el peso de la tela, a una temperatura de 60°C y durante un período de 15 minutos. La tela escurada y teñida fue finalmente enjuagada en agua y secada al aire.

Entre los colorantes básicos y de dispersión que

231111



tifican fácilmente las fibras producidas a partir de los poliésteres de esta invención, se pueden mencionar los colorantes "Genacryl" descritos en las páginas 432 a 433 del American Dyestuff Reporter, volumen 43, 1954, por ejemplo, el Genacryl Red 6B (Basic Violet 7, Color Index no. 48020); el Genacryl Pink G (Basic Red 13, Color Index No. 48015); el Genacryl Blue 5G (Basic Blue 1, Color Index No. 42025); el Celliton Fast Red 5GA Ex. Conc. (Disperse Red 17, Color Index No. 11210); el Celliton Fast Blue 4F Ex. Conc. (Disperse Blue 9, Color Index No. 51115); el Fuchsino Conc. (Basic Violet 14, Color Index No. 42510); el Methyl Violet 2B (Basic Violet 1, Color Index No. 42535); Methylene Blue 5P (Basic Blue 9, Color Index No. 52015); Victoria Green (Basic Green 4, Color Index No. 42000); Rhodamine B (Basic Violet 10, Color Index No. 45170); Sevron Yellow R (Basic Yellow 11, Color Index No. 48055); Celliton Fast Pink 3A (Disperse Red 15, Color Index No. 60710); Latyl Blue 5L; Maxilon Red 5L; Sevron Brilliant Red 4G (Basic Red 14); y Sevron Blue 5G (Basic Blue 4, Color Index No. 51004).

Para fines de control, se hicieron en fusión las fibras de cada uno de los siguientes poliésteres: (a) tereftalato de polietileno; (b) el producto de condensación de poliéster de etileno glicol con 90 moles por ciento de ácido tereftálico y 10 moles por ciento de ácido isoftálico; y (c) el producto de condensación de poliéster de ácido tereftálico con 1'4-ciclohexanodimetanol; es decir, excluido el auxiliar del tejido monofuncional de esta invención. Al someter las fibras a procedimientos de tñido normales como los que se han indicado arriba, las fibras

28235



no fueron teñidas por el Teneocryl Pink 3 ni por el Sevron Blue 5G, siendo teñidas hasta sólo un tono muy ligero con Colliton Fast Red GGA St. Conc.

EXEMPLO 1

5

En un matraz de 3 bocas, de fondo redondo y de 5 litros de capacidad, equipado con un agitador, termómetro y un embudo de goteo, se cargaron 764 gramos de anhídrido acético. El anhídrido fue enfriado hasta una temperatura de -5°C, después de lo cual se añadieron gota a gota a éste 374 gramos de ácido sulfúrico del 98 por ciento, acompañado por agitación y enfriamiento continuado, de tal manera que la temperatura de la mezcla resultante se mantuvo en el margen de -5°C hasta 0°C. A esta mezcla se añadió lentamente una solución que contenía 518 gramos de ácido fenoxiacético disueltos en 1500 mililitros de acetato de etilo. La adición se efectuó durante un período de 10 minutos, acompañada por enfriamiento y agitación continuados, de tal manera que la temperatura de la mezcla resultante fue mantenida en el margen de -5°C a 0°C. Seguidamente, se calentó la mezcla de reacción a una temperatura en el margen de 35°C a 40°C durante un período de dos horas, y se dejó en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. De esta manera, se obtuvo una solución de ácido (4-sulfofenoxi)acético. La solución fue sometida seguidamente a separación del acetato de etilo bajo presión reducida, hasta una temperatura de calderín de 65°C. Seguidamente, se añadieron al residuo 1500 mililitros de metanol y se sometió la mezcla resultante a reflujo durante un período de 4 horas para esterificar el ácido presente. De

10

15

20

25

30

233235



esta manera, se obtuvo una solución de (4-sulfofenoxi) acetato de metilo. Aproximadamente tres cuartas partes de la solución que estaba siendo sometida a reflujo fue enfriada después hasta la temperatura ambiente aproximadamente, diluida con 1 litro de metanol y neutralizada, es decir valorada hasta un pH de aproximadamente 7, con una solución de hidróxido sódico en metanol al 10 por ciento. Se formó un precipitado y se añadió éter isopropílico al producto de reacción para continuar la precipitación. Seguidamente, se recogió el precipitado y se lavó con acetonitrilo en un embudo de Buchner. De esta manera, se obtuvieron 447 gramos de un producto crudo de (4-sodiosulfofenoxi)acetato de metilo. Por purificación mediante recristalización en ácido acético glacial y tratamiento con carbón activado, se obtuvo un producto de (4-sodiosulfofenoxi)acetato de metilo cristalino, blanco y sustancialmente puro, que tenía un punto de fusión por encima de los 300°C.

Una solución conteniendo 50 gramos del (4-sodiosulfofenoxi)acetato de metilo disueltos en 250 mililitros de agua, fue puesta a reflujo durante un período de 8 horas. Después, por evaporación del agua presente, se recuperaron como producto residual 30 gramos de ácido (4-sodiosulfofenoxi)acético. Análisis: Calculado para  $C_8H_7O_6Na$ : C, 36,50; H, 2,68. Encontrado: C, 36,91; H 2,88. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

EJEMPLO 2

En un matraz de 4 bocas, de 500 mililitros de capacidad, equipado con un agitador, condensador, termómetro

283235



tro y embudo de decantación, se cargaron 96 gramos de anhídrido acético. El anhídrido fue enfriado hasta una temperatura de 0°C, después de lo cual se añadieron gota a gota a éste 51 gramos de ácido sulfúrico, acompañado por  
5 agitación y enfriamiento continuado, de tal manera que la temperatura de la mezcla resultante se mantuvo a 0°C aproximadamente. A esta mezcla se añadió lentamente una solución conteniendo 98 gramos de ácido 6-fenoxihexanoico disueltos en 150 mililitros de dicloruro de etileno. La adición se efectuó durante un período de 4 horas, acompañada por una agitación y un enfriamiento continuado, de tal manera que la temperatura de la mezcla resultante fue mantenida en el margen de 0°C a 10°C. Seguidamente, se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 40°C durante  
10 un período de 3,5 horas y, subsiguientemente, se enfrió hasta una temperatura de 25°C, después de lo cual se añadieron al producto 150 mililitros de metanol. La solución fue trasladada a una cápsula de evaporación y se dejó en reposo durante la noche para permitir que el disolvente  
15 se evaporara. De esta manera, se obtuvo un residuo que contenía ácido 6-(4-sulfofenoxi)hexanoico. El residuo fue disuelto subsiguientemente en 300 mililitros de metanol y la solución resultante fue puesta a reflujo durante un período de 6,5 horas, para esterificar el ácido presente que  
20 incluía el componente de anhídrido acético del agente de sulfonación. De esta manera, se obtuvo una solución de 6-(4-sulfofenoxi)hexanoato de metilo. Esta solución fue destilada para separar el acetato de metilo formado durante la esterificación y cualquier traza de dicloruro de  
25 etileno presente. Durante la destilación se añadió metanol  
30



a la solución para mantener un volumen constante de unos 400 mililitros. Después de esto, se enfrió la solución hasta la temperatura ambiente aproximadamente, y se valoró con una solución de hidróxido sódico en metanol, hasta un pH de 7,1. Se formó un precipitado y se filtró y purificó, recristalizándolo dos veces en ácido acético y una vez en metanol. De este modo se obtuvieron 79 gramos de 6-(4-(hidrosulfo/fenoxi)hexanoato de metilo sustancialmente puro. Análisis: Calculado para  $C_{13}H_{17}O_6Na$ : C, 48,14; H, 5,28. Encontrado: C, 47,91; H, 5,72. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

EMPLEO 3

Se produjo una solución de tiofenolato sódico mediante la reacción de 1 mol de tiofenol con 1 mol de hidróxido sódico en 400 mililitros de metanol, a una temperatura de 30°C. Seguidamente, se añadió gota a gota la solución de tiofenolato sódico a 150 mililitros de una solución en metanol que contenía 1 mol de 6-clorohexanoato de metilo, mientras se mantenía a reflujo la mezcla resultante a una temperatura de 64°C. Una vez completada la adición, se continuó el reflujo durante un período de 4 horas, y fue acompañado por la formación de cloruro sódico como precipitado. La solución se filtró para separar el precipitado de cloruro sódico y se destiló sobre baño de vapor de agua para eliminar el metanol presente. El residuo fue disuelto en éter isopropílico y filtrado para eliminar cualquier traza de cloruro sódico presente. Seguidamente, se evaporó la solución para separar el éter isopropílico presente, y se destiló a una temperatura de 152°C.

293235



bajo una presión reducida de menos de 1 milímetro de mercurio. De esta manera, se obtuvieron como destilado amarillo, 235 gramos de 6-feniltiohexanoato de metilo.

En un matraz de 4 bocas, de 500 mililitros, equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de goteo, se cargaron 61 gramos de anhídrido acético. El anhídrido fue enfriado hasta 0°C, después de lo cual se añadieron gota a gota a ésta, 29 gramos de ácido sulfúrico, acompañados por agitación y enfriamiento continuado, de tal manera que la mezcla resultante se mantuvo a 0°C. aproximadamente. A esta mezcla se añadieron lentamente 65 gramos de 6-feniltiohexanoato de metilo obtenido como se ha descrito arriba. La adición se efectuó durante un período de 25 minutos aproximadamente, y fue acompañada y seguida por una agitación y enfriamiento continuados, de tal manera que la temperatura de la mezcla resultante se mantuvo en el margen de 0°C a 10°C. durante un período de 4 horas. Seguidamente, se calentó la mezcla de reacción lentamente hasta la temperatura ambiente durante un período de 3 horas. De esta manera, se obtuvo una solución de 6-(4-sulfofeniltio)hexanoato de metilo. A esta solución se añadieron 250 mililitros de metanol y la solución resultante se sometió a reflujo durante un período de 3 horas, para esterificar el ácido presente, es decir el componente de anhídrido acético del agente de sulfonación. La solución fue destilada seguidamente, para separar el acetato de metilo formado por esterificación. Durante la destilación se añadió metanol a la solución, para mantener un volumen constante de aproximadamente 400 mililitros. Después de esto, se enfrió la solución hasta la temperatura

200000



ambiente aproximadamente, y se valoró con una solución de hidróxido sódico en metanol hasta un pH de 7,0. Se formó un precipitado que fue filtrado y purificado mediante recristalización en ácido acético y en metanol.

5 De esta manera, se obtuvieron 33 gramos de 6-(4-(sodio-sulfofeniltio)hexanoato de metilo sustancialmente puro. Análisis: Calculado para  $C_{13}H_{17}O_5S_2Na$ : C, 45,87; H, 5,03. Encontrado: C, 45,34; H, 4,76. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

10

#### EJEMPLO 4

Se produjo una solución de tiofenolato sódico mediante la reacción de 3 moles de tiofenol con 3 moles de hidróxido sódico en 1 litro de etanol absoluto a una

15 temperatura de 27°C, durante un período de 20 minutos. La solución de tiofenolato sódico fue añadida seguidamente gota a gota, sobre 1,5 litros de etanol absoluto conteniendo 3 moles de cloroacetato de etilo, mientras se sometía la mezcla resultante a refluxo a una temperatura de 80

20 °C. Una vez completada la adición, se continuó el refluxo durante un período de 6 horas, el cual fue acompañado por la formación de cloruro sódico como precipitado. La solución fue filtrada para separar el precipitado de cloruro sódico, y destilada para eliminar el etanol presente. El

25 residuo fue disuelto en hexano y filtrado para eliminar cualquier traza de cloruro sódico presente. La solución fue destilada seguidamente, a una temperatura de 95°C a 97°C, bajo una presión reducida de 1 mm de mercurio. De esta manera, se obtuvieron 533 g de feniltioacetato de etilo, en forma de destilado transparente con un índice de

30



refracción de 1,5421 a 27°C. Análisis: Calculado para  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S: C, 61,19; H, 5,17; S, 16,34. Encontrado:  
C, 61,25; H, 6,38; S, 16,29. Los análisis con rayos in-  
frarrojos y por espectrometría de masa estaban de acuerdo  
5 con esto.

En un matraz de 4 bocas, de 2 litros de capaci-  
dad, equipado con un agitador, condensador, termómetro y  
embudo de goteo, se cargaron 286 g de anhídrido acético.  
El anhídrido fue enfriado hasta una temperatura de -10°C,  
10 después de lo cual se añadieron gota a gota 131 g de áci-  
do sulfúrico, acompañados por agitación y enfriamiento con-  
tinuado, de tal manera que la temperatura de la mezcla se  
mantuvo en el margen de -10°C a 0°C. A esta mezcla se aña-  
dieron lentamente 250 g de feniltioacetato de etilo. La  
15 adición se efectuó durante un período de unos 20 minutos  
y fue acompañada y seguida por una agitación y enfriamien-  
to continuados, de tal manera que la temperatura de la  
mezcla se mantuvo en el margen de 0°C a 5°C durante un pe-  
ríodo de 4 horas. Seguidamente, se calentó lentamente la  
mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente durante  
20 un período de 0,5 horas. De esta manera se obtuvo una so-  
lución de (4-sulfofeniltio) acetato de etilo. A esta solu-  
ción se añadió un litro de etanol absoluto y la solución  
resultante se sometió a refluxo durante un período de 3  
25 horas, para esterificar el ácido presente, es decir el  
componente de anhídrido acético del agente de sulfonación.  
A continuación, se destiló la solución para eliminar el  
acetato de etilo formado por la esterificación. Durante la  
destilación se añadió etanol a la solución, para mantener  
30 un volumen constante de 2 litros aproximadamente. Después,



se enfriaron hasta la temperatura ambiente aproximadamente 750 g de la solución, y se valoraron con una solución de hidróxido potásico en etanol hasta un pH de 7,8. Se formó un precipitado y se filtró y purificó por extracción con metanol en un extractor de Soxhlet. De esta manera, se obtuvieron 275 g de (4-potasiosulfonilfenil) acetato de etilo sustancialmente puro. Análisis: Calculado para  $C_{10}H_{11}O_5S_2K$ : S, 20,39. Encontrado: 19,97. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

Además, 150 g de una solución de (4-sulfonilfenil) acetato en etanol obtenida como se ha descrito arriba en este ejemplo, fue evaporada para dar como producto de residuo (4-sulfonilfenil) acetato. La estructura de este producto fue confirmada por análisis infrarrojo. Seguidamente, se mezclaron 44 g del producto con 300 ml de agua destilada y la solución resultante se sometió a reflujo durante un período de 16 horas. Después, por evaporación del agua, se recuperaron como producto residual 42 g de ácido (4-sulfonilfenil) acético. El análisis infrarrojo confirmó de nuevo la estructura del producto.

#### EJEMPLO 5

Se sulfonaron de la manera descrita en el Ejemplo 4, 250 g de fenilacetato de etilo, para producir (4-sulfonilfenil) acetato de etilo por reacción con un agente de sulfonación consistente en 131 g de ácido sulfúrico en 286 g de anhídrido acético. Después de completada la sulfonación, se añadió gota a gota la solución resultante sobre un litro de etanol mantenido a una temperatura comprendida en el margen de 0°C a 10°C, y se agitó



con él durante un período de 30 minutos. El tiocompuesto fue oxidado seguidamente hasta el (4-sulfofenilsulfonil) acetato de etilo correspondiente mediante la adición a la solución de 1041 g de una solución al 22,35% de ácido peracético en acetato de etilo (un exceso de un 20% de ácido peracético). La oxidación se realizó agitando la mezcla de reaccionantes a una temperatura mantenida en el margen de 0°C a 25°C, durante un período de 20,5 horas. Después de completada la oxidación, se sometió la solución a reflujo durante un período de 3 horas, para esterificar el ácido acético presente. La solución fue destilada seguidamente, para separar el acetato de etilo formado por esterificación. Durante la destilación se añadió etanol a la solución, para mantener un volumen constante de unos 3 litros. De esta manera, se obtuvo una solución de (4-sulfofenilsulfonil)-acetato de etilo en etanol. La solución se enfrió después hasta la temperatura ambiente aproximadamente, y se valoraron 1100 g de la solución con una solución etanólica de hidróxido de potasio hasta un pH de 7,8. Se formó un precipitado y se filtró y purificó por extracción con metanol en un extractor Soxhlet. De esta manera, se obtuvieron 285 g de (4-~~potasio~~sulfofenilsulfonil) acetato de etilo sustancialmente puro. Análisis: Calculado para  $C_{10}H_{11}O_7S_2K$ : S, 18,51. Encontrado: S, 18,05. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

Además, 300 g de una solución etanólica de (4-sulfofenilsulfonil)-acetato obtenida como se ha descrito arriba en este ejemplo, se evaporaron para dar como producto residual (4-sulfofenilsulfonil) acetato. La estructura de este producto fue confirmada por análisis in-



frarrojo. Seguidamente, se movelaron 61 g del producto con 300 ml de agua destilada, y la solución resultante se sometió a reflujo durante un período de 16 horas. Por evaporación del agua se recuperaron después 52 g de ácido (4-sulfofenilsulfonil) acético como producto residual. El análisis infrarrojo confirmó de nuevo la estructura del producto.

#### EJEMPLO 6

De la manera descrita arriba en el Ejemplo 3, se sulfonaron 119 g de 6-tiohexanoato de metilo para producir 6-(4-sulfofeniltio) hexanoato de metilo por reacción con un agente de sulfonación consistente en 54 g de ácido sulfúrico en 112 g de anhídrido acético. Después de completada la sulfonación, se añadió gota a gota la solución resultante sobre 250 ml de metanol mantenidos a una temperatura comprendida en el margen de 0 a 10°C, y se agitó con ellos durante un período de 30 minutos. El tio-compuesto fue oxidado seguidamente hasta el correspondiente 6-(4-sulfofenilsulfonil) hexanoato de metilo mediante la adición a la solución de 350 g de una solución al 26% de ácido peracético en acetato de etilo (un 20% de exceso de ácido peracético). La oxidación fue realizada por agitación de la mezcla de reaccionantes a una temperatura mantenida en el margen de 0°C a 25°C durante un período de 20 horas. Después de completada la oxidación se sometió a reflujo la solución durante un período de 4 horas, para esterificar el ácido presente. La solución fue destilada seguidamente, para separar el acetato de metilo formado por la esterificación. Durante la destilación se añe



dió metanol a la solución, para mantener un volumen constante de 400 ml. De esta manera, se obtuvo una solución de (4-sulfofenilsulfonil) hexanoato de metilo en metanol. La solución se enfrió después hasta la temperatura ambiente aproximadamente, y se valoró con una solución de hidróxido sódico en metanol hasta un pH de 7,0. Se formó un precipitado y se filtró y purificó por recristalización en metanol. De esta manera, se obtuvieron 43 g de 6-(4-sodio sulfo/phenilsulfonil) hexanoato de metilo sustancialmente puro, con un punto de fusión de 317-319°C. Análisis: Calculado para  $C_{13}H_{17}O_7 S_2Na$ : C, 41,93; H, 4,60. Encontrado: C, 41,93; H, 4,56. El análisis infrarrojo estaba de acuerdo con esto.

#### EXPERIMENTO 7

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo, 4,1 g de (4-sodiosulfo/fenoxi) acetato de metilo, 180 g de etilén glicol, 0,02 g de óxido de antimonio, 0,09 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 188°C, durante un período de 4,25 horas para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. Seguidamente, se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 188°C a 220°C, durante un período de 1,25 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción fue mantenida después en el margen de 269°C a 275°C, durante un período de 4,75 horas, para realizar una policondensación. Durante la reacción, se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Así se obtuvo un po



líquido cristalino que tenía una viscosidad reducida de 0,62 y un punto de fusión de 258-260°C. El poliéster estaba caracterizado por unas excelentes propiedades de estiramiento en frío y de formación de fibra tejible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster, fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y con Colliton Fast Red 6GA Mk. Conc., sin el uso de un vehículo. También se obtienen fibras tejibles de manera similar a partir del poliéster preparado como se ha descrito arriba en este ejemplo, empleando (4-potasiosulfo-fenoxi) acetato de butilo como auxiliar de teñido monofuncional de esta invención.

#### EJEMPLO 8

Una mezcla de 155 g de tereftalato de dimetilo, 4,06 g de isoftalato de dimetilo, 3,94 g de (4-sodiosulfo-fenoxi)-acetato de metilo, 140 g de etilén glicol, 0,016 g de óxido de antimonio y 0,072 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 184°C a 194°C, durante un período de 6,25 horas, para realizar un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 230°C a 239°C durante un período de 2 horas, para separar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción fue mantenida después en el margen de 273°C a 275°C, durante un período de 3,5 horas, para realizar una policondensación. Durante la reacción, se hizo pasar a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica, una vigorosa corriente de nitrógeno. Se obtuvo así un poliéster cris-

talino, blanco, con una viscosidad reducida de 0,61 y un punto de fusión de 252-254°C. El poliéster estaba caracterizado por unas excelentes propiedades de estirado en frío y formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red GGA 2X. Conc., sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 9

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo, 4,65 g de (4-sodiosulfo/fenoxi) acetato de metilo, 0,93 g de 2-(potasiosulfo)fluoreno-9,9-dipropionato de dimetilo, 180 g de etilén glicol, 0,02 g de óxido de antimonio y 0,09 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 184°C a 189°C, durante un período de 5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente, a una temperatura de 230°C a 234°C, durante un período de 1,75 horas, para separar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción fue mantenida después en el margen de 272°C a 274°C, durante un período de 3,25 horas, para realizar una policondensación. Durante la reacción, se hizo pasar a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica, una vigorosa corriente de nitrógeno. Se obtuvo así un poliéster cristalino, blanco, con una viscosidad reducida de 0,49 y un punto de fusión de 254-256°C. El poliéster estaba caracterizado por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñi



ble. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

5

#### EJEMPLO 10

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 9,5 g de isoftalato de dimetilo, 4,66 g de (4-[sodiosulfo]fenoxi) acetato de metilo, 0,019 g de óxido de antimonio, 0,085 g de acetato de zinc y 180 g de etilén glicol, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 183°C a 187°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente, a una temperatura de 230°C a 270°C, durante un período de 4,5 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después a 270°C durante un período de 2,25 horas, para realizar una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Así se obtuvo un poliéster cristalino y blanco, con una viscosidad reducida de 0,53 y un punto de fusión de 246-248°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink G y hasta un tono medio con Celliton Fast Red GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

30

293235



#### EJEMPLO 11

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 7,19 g de azelato de dimetilo, 4,58 g de (4- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$  fenoxi) acetato de metilo, 180 g de etilén-glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,034 g de acetato de zinc, fue cargada en un reactor y calentada a una temperatura de 183°C a 186°C, durante un período de 5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente, a una temperatura de 236°C a 255°C durante un período de 7 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 267°C a 272°C, durante un período de 7 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino y blanco, con una viscosidad reducida de 0,53 y un punto de fusión de 238-241°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra tenible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster, fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono muy oscuro con Celliton Fast Red GGA ex. Conc., sin el uso de un portador.

#### EJEMPLO 12

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 4,61 g de (4- $\sqrt{\text{sodiosulfo}}$  fenoxi) acetato de metilo, 5,54 g de 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 180 g de



etilén glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,083 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 183°C a 186°C durante un período de 3,3 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 236°C a 270°C durante un período de 7 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 266°C a 272°C durante un período de 7 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción, se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino y blanco con una viscosidad reducida de 0,78 y un punto de fusión de 225-226°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Gonacryl Pink G sin el uso de un vehículo.

### EJEMPLO 13

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 11,39 g de isoftalato de dimetilo, 5,25 g de (4-sodiosulfofenoxi) acetato de metilo, 180 g de etilén glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,086 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 184°C a 186°C durante un período de 4 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de



reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 234°C a 265°C durante un período de 2 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después a 272°C durante un período de 7 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino y blanco con una viscosidad reducida de 0,56 y un punto de fusión de 243-245°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink 3 y hasta un tono muy oscuro con Celliton Fast Red GFA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

EJEMPLO 14

Una mezcla de 175 g de tereftalato de diacilo, 4,61 g de (4-[sodiosulfo]fenoxi) acetato de metilo, 8,80 g de 3,6-dimetiloctanodiolato de dimetilo, 180 g de etilén glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,085 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 184°C a 185°C durante un período de 3,5 horas, para llevar a cabo un intercambio de ester, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 270°C a 272°C durante un período de 1 hora para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 269°C a 270°C

200 55



durante un período de 6,5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino con una viscosidad reducida de 0,55 y un punto de fusión de 253 a 255°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra tejible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink G y hasta un tono muy oscuro con Celliton Fast Red GGA 100 Conc., sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 15

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo, 4,94 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo, 180 g de etilén glicol, 0,02 g de óxido de antimonio y 0,09 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 185°C durante un período de 4 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 240°C a 265°C durante un período de 2 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después a 265°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino y blanco con una viscosidad reducida de 0,46 y un



punto de fusión de 258 a 260°C. El poliéster se caracteri-  
zaba por excelentes propiedades de estirado en frío y de  
formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado  
en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas  
5 hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono  
oscuro con Celliton Fast Red CGA Ex. Conc., sin el uso de  
un vehículo. De manera similar se obtienen también fibras  
teñibles a partir del poliéster preparado como se ha des-  
crito arriba en este ejemplo, empleando como auxiliar del  
10 tejido monofuncional de esta invención 8-(4-[sulfonato]  
fenoxi) octanoato de etilo.

#### EJEMPLO 16

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo,  
15 7,46 g de 6-(4-[sulfonato]fenoxi) hexanoato de metilo, 180  
g de etilén glicol, 0,02 g de óxido de antimonio y 0,09 g  
de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a  
una temperatura de 185°C, durante un período de 4 horas,  
para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se  
20 destilaba el metanol formado durante la reacción. La tem-  
peratura de la mezcla de reacción se mantuvo después en  
el margen de 220°C a 270°C durante un período de 2 horas,  
para separar el exceso de glicol y se mantuvo después en  
el margen de 270°C a 275°C durante un período de 6 horas,  
25 para llevar a cabo una policondensación. Durante la reac-  
ción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a  
través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica.  
Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una  
viscosidad reducida de 0,49 y un punto de fusión de 256-  
30 258°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes

200000



propiedades de estirado en frío y de formación de fibra  
 tejible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a par-  
 tir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio  
 con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton  
 Mast Rad GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

EJEMPLO 17

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo,  
 4,14 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo,  
 10 3,47 g de 2-(potasiosulfo) fluoreno-9,9-dipropionato de di-  
 metilo, 180 g de etilén glicol, 0,021 g de óxido de anti-  
 monio y 0,092 g de acetato de zinc, se cargó en un reac-  
 tor y se calentó a una temperatura de 180°C a 185°C duran-  
 te un período de 6 horas, para llevar a cabo un intercari-  
 15 bio de éster, mientras se destilaba el metanol formado du-  
 rante la reacción. La mezcla de reacción se calentó segui-  
 damente a una temperatura de 245°C durante un período de  
 2,5 horas, para eliminar el exceso de glicol. La tempera-  
 tura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el  
 20 margen de 260°C a 265°C durante un período de 7 horas, pa-  
 ra llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción  
 se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través  
 de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtu-  
 vo así un poliéster cristalino y blanco, con una viscosidad  
 25 reducida de 0,54 y un punto de fusión de 253-255°C. El po-  
 liéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades  
 de estirado en frío y de formación de fibra tejible. Las  
 fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este po-  
 liéster fueron teñidas hasta un tono muy oscuro con Genacryl  
 30 Pink G y con Celliton Mast Rad GGA Ex. Conc., sin el uso

100355



de un vehículo.

#### EJEMPLO 18

Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo,  
5 4,27 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo,  
2,44 g de 2,7-di(litiosulfo)fluoreno-9,9-dipropionato de  
dimetilo, 180 g de etilén glicol, 0,02 g de óxido de anti-  
monio y 0,09 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor  
y se calentó a una temperatura de 185°C a 188°C durante  
10 un período de 6 horas, para llevar a cabo un intercambio  
de éster, mientras se destilaba el metanol formado duran-  
te la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguida-  
mente a una temperatura de 217°C a 222°C durante un perio-  
do de 2 horas, para eliminar el exceso de glicol. La tempe-  
15 ratura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el  
margen de 270°C a 272°C durante un período de 5 horas, pa-  
ra llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción  
se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a tra-  
vés de la mezcla de reacción a presión atmosférica. Se  
20 obtuvo así un poliéster cristalino y blanco con una visco-  
sidad reducida de 0,55 y un punto de fusión de 253 a 256°C.  
El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propieda-  
des de estirado en frío y de formación de fibra teñible.  
Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de es-  
25 te poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Gona-  
cryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red  
GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 19

30 Una mezcla de 194 g de tereftalato de dimetilo,





6,09 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo,  
4,78 g de sebacato de dimetilo, 180 g de etilén glicol,  
0,02 g de óxido de antimonio y 0,09 g de acetato de zinc,  
se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de  
5 165°C a 189°C durante un período de 7,5 horas, para lle-  
var a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba  
el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reac-  
ción fue calentada seguidamente a una temperatura de 255°C  
a 265°C durante un período de 2,5 horas, para eliminar el  
10 exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción  
se mantuvo después en el margen de 265°C a 271°C durante  
un período de 4,25 horas, para llevar a cabo una policon-  
densación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa  
corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción  
15 a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cris-  
talino y blanco, con una viscosidad reducida de 0,47 y un  
punto de fusión de 255 a 258°C. El poliéster se caracteri-  
zaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío  
y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por  
20 hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñi-  
das hasta un tono oscuro con Genacryl Pink G y con Celli-  
ton Fast Red GGA Pink Ex. Conc. sin el uso de un vehículo.  
Las fibras fueron teñidas también con Genacryl Pink G uti-  
lizando vehículo Latyl Carrier A, hasta un tono muy oscu-  
25 ro.

#### EJEMPLO 20

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo,  
5,25 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo,  
30 9,5 g de isoftalato de dimetilo, 180 g de etilén glicol,



0,019 g de óxido de antimonio y 0,085 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 185°C a 187°C durante un período de 5,5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó rápidamente a una temperatura de 187°C a 230°C durante un período de 3,17 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 270 a 272°C durante un período de 5,5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,55 y un punto de fusión de 248-249°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra tejible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red GGA Int. Conc., sin el uso de un vehículo. Las fibras fueron teñidas también con Genacryl Pink E utilizando Isyl Carrier A, hasta un tono muy oscuro.

#### EJEMPLO 21

Una mezcla de 155 g de tereftalato de dimetilo, 3,96 g de 6-(4-sodiosulfo)fenoxi) hexanoato de metilo, 5,7 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 160 g de etilén glicol, 0,016 g de óxido de antimonio y 0,072 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura



ra de 185°C a 186°C durante un período de 3,5 horas para  
 llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se desti-  
 laba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de  
 reacción se calentó seguidamente a una temperatura de 233  
 5 °C a 235°C durante un período de 2,5 horas, para eliminar  
 el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reac-  
 ción se mantuvo después en el margen de 275°C a 278°C du-  
 rante un período de 7,5 horas, para llevar a cabo una po-  
 licondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vi-  
 10 gorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de  
 reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliés-  
 ter blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de  
 0,51 y un punto de fusión de 245 a 247°C. El poliéster se  
 caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado  
 15 en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obte-  
 nidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fue-  
 ron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink G y  
 hasta un tono oscuro con Galliton Fast Red 6GA Ix. Conc.,  
 sin el uso de un vehículo.

20

EJEMPLO 22

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo,  
 6,18 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi) hexanoato de metilo,  
 7,66 g de sebacato de dimetilo, 180 g de etilén glicol,  
 25 0,019 g de óxido de antimonio y 0,085 g de acetato de zinc,  
 se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de  
 185°C durante un período de 5,5 horas, para llevar a cabo  
 un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol  
 formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue ca-  
 30 lentada seguidamente a una temperatura de 235°C a 240°C

293235



durante un período de 2,75 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 265°C a 271°C durante un período de 4,75 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,47 y un punto de fusión de 254-256°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra textil. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono oscuro con Genacryl Pink C y hasta un tono muy oscuro con Calliton Fast Red GGA Sol. Conc., sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 23

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 5,62 g de 6-(4-[Sodiosulfo]feniltio) hexanoato de metilo, 180 g de etilén glicol, 0,018 g de óxido de antimonio y 0,081 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 186°C a 187°C durante un período de 3,75 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente hasta una temperatura de 233°C a 235°C durante un período de 3,25 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 265°C a 273°C durante un período de 4,5 horas para llevar a cabo una policondensación. Durante la



reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino, con una viscosidad reducida de 0,50 y un punto de fusión de 258 a 260°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono brillante con Genacryl Pink G y hasta un tono medio con Colliton Fast Red GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo. Se obtienen también de una manera similar fibras teñibles a partir del poliéster preparado como se ha descrito arriba en este ejemplo, empleando como auxiliar del tñido monofuncional de esta invención 6-(4-potasiosulfato/7feniltio) octanato de metilo.

EJEMPLO 24

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 5,86 g de 6-(4-sodiosulfato/7feniltio) hexanoato de metilo, 7,41 g de isoftalato de dimetilo, 180 g de etilén glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,085 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 185°C a 188°C durante un período de 3,67 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó sucesivamente a una temperatura de 233°C a 239°C durante un período de 3,5 horas para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 267°C a 268°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una po-

293235



licondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vi-  
vorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de  
reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un po-  
liéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida  
de 0,44 y un punto de fusión de 247 a 250°C. El poliéster  
se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estira-  
do en frío y de formación de fibra tejible. Las fibras ob-  
tenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster  
fueron tejidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y  
con Celliton West Red 30A Br. Comc., sin el uso de un ve-  
hículo. Se obtienen también fibras tejibles de manera si-  
milar, a partir del poliéster preparado como se ha descri-  
to arriba en este ejemplo, empleando como auxiliar del te-  
tido monofuncional de esta invención (4-[nitiosulfo]fenil-  
tio) acetato de butilo.

#### EJEMPLO 25

Una mezcla de 155 g de tereftalato de dimetilo,  
5,14 g de 6-(4-[sodiosulfo]feniltio) hexanoato de metilo,  
160 g de etilén glicol, 4,81 g de sebacato de dimetilo,  
0,016 g de óxido de antimonio y 0,074 g de acetato de  
zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una tempera-  
tura de 186°C a 187°C durante un período de 5 horas, pa-  
ra llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se des-  
tilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla  
de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura  
de 236°C a 238°C durante un período de 2 horas, para eli-  
minar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de  
reacción se mantuvo después en el margen de 265°C a 272°C  
durante un período de 7,27 horas, para llevar a cabo una

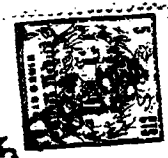
293235



policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,61 y un punto de fusión de 251-253°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red TGA Str. Conc., sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 26

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 5,82 g de 6-(4-[sodiosulfo]feniltio) hexanoato de metilo, 7,66 g de sebacato de dimetilo, 180 g de etilén glicol, 0,019 g de óxido de antimonio y 0,085 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 187°C a 189°C durante un período de 4 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 267°C a 272°C durante un período de 3,5 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 267°C a 268°C durante un período de 6 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,55 y un



punto de fusión de 242-244°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Genacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Celliton Fast Red GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo.

EJEMPLO 27

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 6,15 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) hexanoato de metilo, 180 g de etilén glicol y 0,054 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 175°C a 191°C durante un período de 4,67 horas, para llevar a cabo un cambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente hasta una temperatura de 235°C durante un período de 1,33 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 265°C a 270°C durante un período de 6 horas, para llevar a cabo una poli-condensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,43 y un punto de fusión de 244 a 246°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible.

EJEMPLO 28

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo,

200000



6,48 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) hexanoato de me  
tilo, 9,37 g de isoftalato de dimetilo, 180 g de etilén  
glicol y 0,057 g de acetato de zinc, se cargó en un reac-  
tor y se calentó a una temperatura de 186°C a 187°C duran-  
te un período de 6 horas, para llevar a cabo un intercambio  
de éster, mientras se destilaba el metanol formado duran-  
te la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguida-  
mente a una temperatura de 262°C durante un período de 2  
horas, para separar el exceso de glicol. La temperatura  
de la mezcla de reacción se mantuvo después a 262°C duran-  
te un período de 5,5 horas para llevar a cabo una policon-  
densación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa  
corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción  
a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blan-  
co y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,60 y un  
punto de fusión de 242 a 245°C. El poliéster se caracteri-  
zaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío  
y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por  
hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñi-  
das hasta un tono oscuro con Genacryl Pink G y hasta un  
tono muy oscuro con Celliton Fast Red GGA Lx. Conc., sin  
el uso de un vehículo. Se obtienen también fibras teñi-  
bles de manera similar, a partir del poliéster preparado  
como se ha descrito arriba en este ejemplo, empleando  
8-(4-[litiosulfo]fenilsulfonil) octanoato de metilo como  
auxiliar del teñido monofuncional de esta invención.

EJEMPLO 29

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo,  
6,33 g de 6-(4-[sodiosulfo]fenilsulfonil) hexanoato de me





tilo, 6,53 g de sebacato de dimetilo, 180 g de etilén glicol y 0,056 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 188°C a 190°C durante un período de 5,5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 255°C a 258°C durante un período de 2 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 256°C a 258°C durante un período de 5,5 horas para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster blanco y cristalino, con una viscosidad reducida de 0,50 y un punto de fusión de 252 a 254°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster fueron teñidas hasta un tono medio con Tenacryl Pink G y hasta un tono oscuro con Colliton Fast Red GGA Ex. Conc., sin el uso de un vehículo. Se obtienen también fibras teñibles de manera similar a partir del poliéster preparado como se ha descrito arriba en este ejemplo, empleando 6-(4-[potasio]sulfo]fenilsulfonil) hexanoato de butilo como auxiliar del teñido monofuncional de esta invención.

#### EJEMPLO 30

Una mezcla de 175 g de tereftalato de dimetilo, 7,06 g de 6-(4-[sodio]sulfo]fenilsulfonil) hexanoato de me



tilo, 6,59 g de sebacato de dietilo, 180 g de etilén glicol y 0,056 g de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 184°C a 186°C durante un período de 5,67 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente a una temperatura de 191°C a 235°C durante un período de 3 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 262°C a 266°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino y blanco, con una viscosidad reducida de 0,48 y un punto de fusión de 247 a 249°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible.

#### EJEMPLO 31

Una mezcla de 2330 gramos de tereftalato de dimetilo, 80 gramos de 5-(4-[sodiosulfo]fenoxietoxi)isoftalato de dietilo, 53 gramos de (4-[sodiosulfo]fenoxi)acetato de metilo, 1900 gramos de etilén glicol, 1,1 gramos de acetato de zinc y 0,36 gramos de óxido de antimonio, se cargó en un reactor. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 200°C durante un período de 1 hora, y se mantuvo a esta temperatura durante un período adicional de 1 hora para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante



la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente hasta una temperatura de 255°C durante un período de 2,75 horas, para eliminar el exceso de glicol. Una vez eliminada la mayor parte del exceso de glicol, se redujo lentamente la presión hasta 3 mm. de mercurio. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 262°C a 265°C durante un período de 3 horas, para llevar a cabo una policondensación. Se obtuvo así un poliéster cristalino, con una viscosidad reducida de 0,56 y un punto de fusión de 250 a 252°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster, evidenciaban las siguientes propiedades físicas:

15	Denier	112
	Tenacidad	2,2 gramos por denier
	Alargamiento	25 por ciento
	Rigidez en seco a 25°C	93 gramos por denier

20 Las fibras fueron teñidas hasta un tono oscuro con Sevron Blue 5G sin el uso de un vehículo.

#### EJEMPLO 32

Una mezcla de 2660 gramos de tereftalato de dimetilo, 95 gramos de 6-(4-[sodiosulfo]fenoxi)hexanoato de metilo, 2170 gramos de etilén glicol, 0,41 gramos de óxido de antimonio y 1,24 gramos de acetato de zinc, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 265°C durante un período de 3,5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol forma

30



do durante la reacción. Seguidamente, el exceso de glicol fue separado por destilación de la mezcla de reacción y la presión se redujo lentamente hasta 4 mm de mercurio. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 265°C a 270°C durante un período de 4,5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Se obtuvo así un poliéster cristalino incoloro con una viscosidad reducida de 0,48 y un punto de fusión de 254°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible. Las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir de este poliéster, evidenciaban las siguientes propiedades físicas:

	Denier	139 gramos
15	Tenacidad	5,1 gramos por denier
	Alargamiento	11 por ciento
	Encogimiento en agua hirviendo	5 por ciento
	Rigidez en seco a 25°C	97,5 gramos por denier
	Rigidez en seco a 200°C	4,6 gramos por denier
20	Rigidez en húmedo a 70°C	44 gramos por denier

Las fibras fueron teñidas hasta tonos de medios a oscuros con los siguientes colorantes sin el uso de un vehículo: Celliton Fast Red GGA, Latyl Blue FL, Celliton Fast Pink BA, Sevron Blue 5G, Sevron Yellow R, y Maxilon Red BL. A título de comparación, las fibras obtenidas por hilado en fusión a partir del poliéster de tereftalato de polietileno, es decir excluido el auxiliar del teñido monofuncional de esta invención, no fueron teñidos mediante Sevron Blue 5G, Sevron Yellow R ni Maxilon Red BL, siendo



teñidos solamente hasta tonos muy claros con Celliton Fast Red GGA, Latyl Blue FL y Celliton Fast Pink BA. Las fibras teñidas de acuerdo con esta invención eran resistentes al lavado y a la luz, así como estables a la limpieza en seco. Las telas tejidas a partir de ellas, tenían un tacto sedoso y agradablemente suave.

### EJEMPLO 33

Una mezcla de 30 gramos de tereftalato de dimetilo, 1,618 gramos de sebacato de dimetilo, 0,943 gramos de (4-potasiosulfo/feniltio) acetato de etilo, 26 gramos de óxido de etileno, 0,016 gramos de acetato de zinc y 0,005 gramos de óxido de antimonio, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 197°C a 214°C durante un período de 1,5 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente a una temperatura de 220°C a 232°C durante un período de 1 hora, para separar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 267°C a 275°C, durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino, con una viscosidad reducida de 0,47 y un punto de fusión de 224 a 225°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible.



EJEMPLO 34

Una mezcla de 30 gramos de tereftalato de dimetilo, 1,956 gramos de isoftalato de dimetilo, 1,049 gramos de (4-[potasiosulfo]fenilsulfonil)acetato de etilo, 26,1 gramos de etilen glicol, 0,015 gramos de acetato de zinc, y 0,005 gramos de óxido de antimonio, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 211°C a 220°C durante un período de 1,25 horas, para llevar a cabo un cambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente a una temperatura de 228°C a 229°C durante un período de 0,5 horas para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 275°C a 285°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino, con una viscosidad reducida de 0,62 y un punto de fusión de 244 a 245°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra teñible.

EJEMPLO 35

Una mezcla de 30 gramos de tereftalato de dimetilo, 0,875 gramos de 2-(potasiosulfo)fluoreno, 9,9-dipropionato de dimetilo, 0,997 gramos de (4-[potasiosulfo]fenilsulfonil)acetato de etilo, 25 gramos de etilén glicol, 0,0144 gramos de acetato de zinc, y 0,005 gramos de óxido de antimonio, se cargó en un reactor y se calentó a una



15 FEB

temperatura de 205°C a 210°C durante un período de 1 hora, para llevar a cabo un intercambio de éster, mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción se calentó seguidamente a una temperatura de 225°C a 230°C durante un período de 0,5 horas, para eliminar el exceso de glicol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo después en el margen de 270°C a 281°C durante un período de 5 horas, para llevar a cabo una policondensación. Durante la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción a la presión atmosférica. Se obtuvo así un poliéster cristalino con una viscosidad reducida de 0,62 y un punto de fusión de 259 a 260°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes propiedades de estirado en frío y de formación de fibra textil.

RECIETA 36

Una mezcla de 30 gramos de tereftalato de dimetilo, 3,17 gramos de sebacato de dimetilo, 0,973 gramos de (4-potasiosulfo)feniltio)acetato de etilo, 33,4 gramos de una solución de 1,4-ciclohexanodietanol al 70% en metanol, y 2 centímetros cúbicos de una solución al 11,4 por ciento en peso de  $\text{NaEt}(\text{C}_4\text{F}_9)_6$  en butanol, se cargó en un reactor y se calentó a una temperatura de 205°C a 208°C durante un período de 2 horas, para llevar a cabo un intercambio de éster mientras se destilaba el metanol formado durante la reacción. La mezcla de reacción fue calentada seguidamente a una temperatura de 290°C a 298°C bajo una presión reducida de 3,5 a 4 milímetros de mercurio, durante un período de 6 horas, para eliminar el exco

293235



so de glicol y llevar a cabo una policondensación. Duran-  
te la reacción se hizo pasar una vigorosa corriente de ni-  
trógeno a través de la mezcla de reacción. Se obtuvo así  
un poliéster cristalino, con un punto de fusión de 252°C  
a 253°C. El poliéster se caracterizaba por unas excelentes  
propiedades de estirado en frío y de formación de fibra  
teñible.

10

F O R M A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTI años, son los siguien-  
tes:

15

1.- Un procedimiento para la producción de un  
poliéster lineal teñible que comprende calentar el com-  
puesto o compuestos de ácido dicarboxílico, glicol y com-  
puesto sulfonado a una temperatura en el margen de 150°C  
a 270°C en una atmósfera inerte, separar subsiguientemen-  
te el exceso del glicol de la mezcla de reacción y calen-  
tar finalmente la mezcla de reacción a una temperatura en  
el margen de 225°C a 325°C a una presión reducida en el  
margen de 0,1 mm a 5 mm de mercurio en una atmósfera iner-  
te.

20

25

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1  
en que la mezcla de reacción es calentada en la primera  
etapa a una temperatura en el margen de 170°C a 260°C.

30

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos

293235



1 ó 2 en que la mezcla de reacción es calentada en la etapa final a una temperatura en el margen de 250°C a 290°C.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3 en que un catalizador de policondensación está presente en una cantidad de 0,001 a 1 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto o compuestos de ácido dicarboxílico.

5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que el catalizador está presente en una cantidad de 0,01 a 0,2 por ciento en peso basado en el peso total de compuesto o compuestos de ácido dicarboxílico.

6.- Procedimiento para la producción de un poliéster lineal tejible.

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

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

Madrid,

15 FEB 1964

P. A.

Alfonso de Elizalde  
Por Honor