

310885 22



22 ENE 1966

P.- 28.922

U.S. Serial Nº 861.472

EXPEDIENTE 310.885

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE
MATERIALES TEXTILES".

3 1 0 8 8 5

No. 861,742

2 8 9 2 5



23

Esta invención se relaciona con materiales textiles que tienen una base de poliéster lineal que posee un punto de fusión de por lo menos 200°C., teñidos con matices o tonos rojo y rojo azulado brillantes y que tienen buenas propiedades de fijación.

Con el fin de simplificar, debe entenderse por el término "poliéster" aquí expresado, un "poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C."

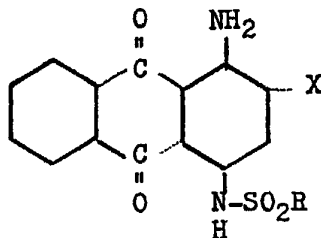
10 El problema de obtener colorantes que tiñan materiales de poliéster con matices, particularmente matices de color rojo, que sean fijos contra los efectos de la luz, el lavado y la sublimación es de gran importancia práctica. Es sabido que los colorantes para el acetato de celulosa frecuentemente tienen afinidad por los materiales textiles de poliéster. Muchos de los colorantes azóicos para el acetato de celulosa comúnmente en uso, dan teñidos en materiales textiles de poliéster que tienen buena fijación contra los efectos de la sublimación y el lavado, pero su fijación contra los efectos de la luz es inadecuada, especialmente en tonos pastel. Algunos de los colorantes de antraquinona para el acetato de celu-
20 buena fijación contra los efectos de la luz, pero escasa fijación contra la sublimación.

30 La fijación contra los efectos de la sublimación es de verdadera importancia en el tratamiento de los materiales textiles de poliéster, debido a que son frecuentemente sometidos a la operación llamada "estabilización por calor". Generalmente, esta operación se aplica a las telas de poliéster después del teñido. En esta operación, las telas son a menudo calentadas hasta 190-204°C. y si el colorante no es indeleble a la sublimación, una parte del mismo se sublimará de la fibra y contaminará el equipo. Dentro de lo que es sabido, nadie con anterioridad a la presente invención o descubri-



miento, ha producido un colorante que tñia los materiales textiles de poliéster con matices de color rojo que sean indelebles a los efectos de la luz, el lavado y la sublimación.

Se ha comprobado que los compuestos de antraquinona que tienen la fórmula



10 donde X representa un miembro escogido del grupo que consiste en un átomo de bromo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo β-metoxi y un grupo β-etoxietoxi, y R representa un núcleo de anillo monocíclico de la serie de benceno desprovisto de un grupo disolutivo en agua, tiñen los materiales textiles de poliéster con matices de color rojo o rojo azulado que poseen buena fijación contra los efectos de la luz, el lavado y la sublimación. Los compuestos en los cuales X es un átomo de bromo dan matices de color rojo azulado, mientras que los restantes compuestos dan tonos de color rojo.

20 Las fibras de poliéster lineal que tienen un punto de fusión de por lo menos 200°C., incluyen fibras de tereftalato de polietileno, obtenibles en el mercado bajo la marca de fábrica "Dacron" de E. I. duPont de Nemours & Company, y las fibras de poliéster que se obtienen en el mercado con la marca de fábrica "Kodel" de Eastman Kodak Company. Las últimas fibras se han descrito con mayor detalle en la patente norteamericana 2.901.466 de Kibler, Bell y Smith. Las fibras de poliéster "Dacron" se han descrito, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.465.319 de Winfield y Dickens. El teñido de otras fibras de poliéster lineal que tienen un punto de fusión

30 de por lo menos 200°C., además de aquéllas específicamente mencionadas, está incluido dentro del alcance de la presente invención.



Los compuestos de antraquinona que se emplean en la presente invención no son, totalmente nuevos. Por ejemplo, en la página 203 del tomo II del FIAT FINAL REPORT No. 1313 [PB N° 85,172], se describe la 1-amino-2-metoxi-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona. En la página 2166 de Ber. Vol.49, se describe de modo similar la 1-amino-2-bromo-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona. Estos compuestos no resultaron satisfactorios para el teñido del Nylon y del acetato de celulosa. Por lo tanto, es ciertamente sorprendente que son colorantes excelentes para los poliésteres lineales que tienen un punto de fusión de por lo menos 200°C. Debe también notarse que la 1-amino-2-metoxi-4-aminoantraquinona y la 1-amino-2-bromo-4-aminoantraquinona no tienen las necesarias propiedades de fijación en las fibras de poliéster, especialmente con respecto a la sublimación.

Los compuestos de 1-amino-2-bromo-4-arilsulfonamidoantraquinona se preparan haciendo reacciones de 1-amino-2,4-dibromoantraquinona con un compuesto de bencenosulfonamida en presencia de un aceptador de ácidos, como el acetato de potasio y un catalizador de cobre como el acetato de cobre. La reacción se lleva a cabo en la presencia de un disolvente inerte, como el alcohol amílico.

Los compuestos en donde X es un grupo de alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo β -metoxietoxi o un grupo β -etoxietoxi, pueden prepararse a partir de los correspondientes compuestos de 2-bromo, reemplazando el átomo de 2-bromo con los grupos de alcoxi y alcoxialcoxi recién mencionados. Esto se hace tratando el compuesto de 2-bromo con una solución de sodio metálico en el alcohol apropiado. Esta reacción es bien conocida por los entendidos en la técnica del teñido. De este modo se usan, por ejemplo, el alcohol metílico, alcohol etílico y 2-etilexanol para reemplazar el átomo de 2-bromo con metoxi, etoxi y 2-etilexoxi, respectivamente.



Los compuestos en donde X es un grupo de alcoxi que tiene 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de β-metoxietoxi o un grupo de β-etoxietoxi, pueden prepararse también haciendo reaccionar sulfonato de 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sodio con un compuesto de bencenosulfonamida en la presencia de acetato de potasio o carbonato de potasio y un catalizador de cobre como el sulfato de cobre (CuSO₄·5H₂O) o acetato de cobre para obtener un compuesto de sulfonato de 1-amino-4-bencenosulfonamidoantraquinona-2-potasio, el cual, al ser tratado con hidróxido de potasio en el alcohol apropiado, da los compuestos deseados.

10

El teñido se lleva a cabo de acuerdo con los métodos conocidos para el teñido de los materiales textiles de poliéster. Por ejemplo, se puede usar los métodos descritos en las patentes norteamericanas 2.757.064 y 2.880.050.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención y el modo de preparar los compuestos de antraquinona empleados como colorantes.

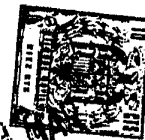
Ejemplo 1

20

Se mezclaron bajo agitación, 10 gramos de CuSO₄·5H₂O, 300 gramos de sulfonato de 1-amino-4-bromo-antraquinona-2-sodio, 150 gramos de p-toluenosulfonamida y 55 gramos de K₂O₃ en 7 litros de agua. La mezcla de la reacción así obtenida se calentó a 97°C. durante un período de alrededor de 2 horas y luego se mantuvo a 96-98°C. por 12 horas con agitación. Después, la mezcla de la reacción se enfrió a 30°C. y se filtró. El sulfonato de 1-amino-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona-2-potasio que se recogió en el filtro, se lavó con 3 litros de KCl al 2% y después con dos lavados en agua fría. Después del secado a peso constante, a 110-120°C., se obtuvo un rendimiento entre 310 a 320 gramos.

30

Se empleó una cantidad de sulfonato de 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sodio equivalente a 240 gramos del ácido libre. Este com-



puesto puede ser obtenido bajo la marca "Bromamine Acid" y da por análisis 80-85% como ácido libre.

Se disolvieron 250 gramos de escamas de KOH en 500 gramos de alcohol metílico bajo enfriamiento. Se agregaron 102 gramos de sulfonato de 1-amino-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona-2-potasio a 60-65°C. durante un período de media hora bajo agitación vigorosa. La mezcla así obtenida se agitó a reflujo moderado (87-89°C.) por 4 horas y luego se virtió bajo agitación en 2800 cc. de agua fría y se filtró. La sal de potasio azul recogida en el filtro se lavó seis veces con agua caliente. La pastilla húmeda que pesó alrededor de 300 gramos, se echó en 2500 cc. de agua a 80-90°C. bajo buena agitación, se neutralizó a pH - 5-7 con ácido acético y se filtró. La 1-amino-2-metoxi-4-paratoluenosulfonamidoantraquinona recogida en el filtro se lavó con agua caliente hasta neutralidad. Se obtuvo un rendimiento de alrededor de 72 gramos sobre base seca.

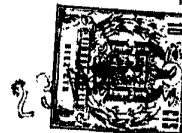
10

Ejemplo 2

Se hizo reflujo de 4 horas bajo buena agitación, de 8,8 gramos de sulfonato de 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sodio, 3,7 gramos de p-etilobencenosulfonamida, 2,36 gramos de acetato de potasio y 0,1 gramo de cristales de acetato de cobre, conjuntamente. La mezcla de la reacción se enfrió a 25°C. y el producto sólido formado se recuperó por filtración, se lavó bien con agua fría y se secó. Se agregaron 5 gramos del producto así obtenido, bajo buena agitación, en porciones durante un período de tiempo de una hora a 80°C. a una fusión preparada a partir de 15 gramos de KOH en 30 cc. de alcohol metílico. Después de agitar durante 1 1/2-2 hr. más a 80-82°C. la mezcla de la reacción se enfrió a 40°C. y se virtió en 500 cc. de agua fría. El producto de la reacción que se precipitó se recuperó por filtración, se lavó con agua a 80°C. y luego se secó. La 1-amino-2-metoxi-4-(p-etilfenilo)sulfonamidoantraquinona así obtenida

20

30



tíñe los materiales textiles de poliéster, como las fibras de Dacron y Kodol, con preciosos matices de color rojo que tienen excelente fijación contra los efectos de la luz, el lavado y la sublimación.

Ejemplo 3

Se hizo reflujo de 3 horas bajo agitación, de 3,81 gramos de 1-amino-2,4-dibromoantraquinona, 2,3 gramos de p-etilbencenosulfonamida, 1,18 gramos de acetato de potasio, 0,1 gramo de cristales de acetato de cobre y 25 cc. de alcohol amílico, conjuntamente. La mezcla de la reacción se enfrió a 25°C. y se filtró. El producto recogido en el filtro se lavó con un poco de alcohol metílico frío, después con agua caliente y se secó. Se agregaron 3 gramos del producto así obtenido, bajo agitación a 30°C., a una solución preparada a partir de 5 gramos de sodio metálico en 65 cc. de metilo Celosolve. Luego se elevó la temperatura hasta 90-95°C. y se mantuvo por una hora. Después, la mezcla de la reacción se enfrió a 25°C. se diluyó con 100 cc. de agua caliente y se enfrió, hasta la temperatura del ambiente local. El producto de la reacción se recuperó por filtración, se lavó con agua caliente y se recristalizó a partir de ácido acético. La 1-amino-2-β-metoxietoxi-4-(p-etilfenilo)-sulfonamidoantraquinona así obtenida tíñe los materiales textiles de poliéster, como las fibras de poliéster Dacron y Kodol, con matices de color rojo que poseen excelente fijación a los efectos de la luz, lavado y sublimación.

Ejemplo 4

Se hizo reflujo de 3 horas, de 3,81 gramos de 1-amino-2,4-dibromoantraquinona, 2,84 gramos de 4-cloro-3-nitrobencenosulfonamida, 1,18 gramo de acetato de potasio, un cristal de acetato de cobre y 40 cc. de alcohol amílico, conjuntamente. La mezcla de la reacción se enfrió y el producto de la reacción que se precipitó se recuperó por filtración, se lavó con alcohol metílico frío, luego con agua



y se secó a 110°C. Se obtuvieron 3,75 gramos de 1-amino-2-bromo-4-(4'-cloro-3'-nitrofenilo)sulfonamidoantraquinona. Tiñe los materiales textiles de poliéster, como las fibras de poliéster Dacron y Kodel, con preciosos matices de color rojo azulado que poseen excelente fijación contra los efectos de la luz, lavado y sublimación.

Siguiendo los procedimientos descritos más arriba, es posible preparar fácilmente los colorantes indicados en la lista más abajo.

<u>X</u>	<u>R</u>
metoxi	p-(n-propilo)fenilo
"	p-(n-butilo)fenilo
"	2,5-dimetoxifenilo
"	p-clorofenilo
"	fenilo
"	p-cicloexilofenilo
etoxi	p-metilofenilo
"	fenilo
"	p-metoxifenilo
β-metoxietoxi	fenilo
"	p-metilofenilo
"	3,4-diclorofenilo
β-etoxietoxi	fenilo
"	p-metilofenilo
"	p-etoxifenilo
bromo	fenilo
"	o-metilofenilo
"	p-metilofenilo
"	p-etilofenilo
"	p-(n-butilo)fenilo
"	4-hidroxi-3-nitrofenilo
"	p-acetaminofenilo
"	p-aminofenilo
"	p-acetofenilo
"	p-(n-propionilo)fenilo
"	H
"	p-(N-CCH ₂ CH ₃)fenilo
	 O
"	p-butirilaminofenilo
"	p-difenilo
"	2,5-dimetoxifenilo
"	m-metilosulfonilfenilo
"	p-caproilamidofenilo

Ejemplo 5

Se agregaron 0,3 de gramo de una dispersión al 33,3% de 1-amino-2-metoxi-4-toluenosulfonamidoantraquinona y 50 cc. de agua fría y se agitó hasta quedar completamente acuosa. Se añadió 1 cc. de una solución Igepon T al 2% y se llevó el baño del colorante a un volu-



310885

men de 300 cc. mediante agua. Se añadieron 3 cc. de Dacronix (una emulsión de benceno clorinado) y se echaron 10 gramos de una tela textil hecha de fibras de poliéster Kodol. La tela se manipuló por 10 minutos sin calor y después por 10 minutos a 80°C. Luego se llevó el baño del colorante a ebullición y se mantuvo en ebullición por una hora. Luego se enjuagó esta tela en agua caliente, se fregó entonces en una solución de jabón al 0,2% y de carbonato sódico anhidro al 0,2% a 80°C. Después de fregar la tela se enjuagó en agua y se secó. La tela se tiñó con un precioso matiz de color rojo que posee excelente fijación a los efectos de la luz, el lavado y la sublimación.

Cuando la tela es de poliéster Dacron, el resultado es similar.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 5 usando 1-amino-2-bromo-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona como el compuesto del colorante. Las telas textiles hechas de fibras de poliéster Kodol y Dacron se tiñeron con un precioso matiz de color rojo azulado que posee de buena a excelente fijación contra los efectos de la luz, el lavado y la sublimación.

Cualquiera de los agentes dispersantes, como el sulfonato de lignina de sodio, por ejemplo, habitualmente usados para dispersar colorantes para el acetato de celulosa, indisolubles en agua, puede utilizarse para preparar el colorante dispersado. Otros portadores, como el silicilato metílico, tereftalato metílico y o-fenilfenol, por ejemplo, pueden usarse en vez del Dacronix utilizado en los ejemplos 5 y 6.

Los materiales de poliéster pueden también teñirse bajo presión usando los métodos conocidos. Los materiales textiles pueden teñirse en cualquier forma deseada, por ejemplo en la forma de hilos, filamentos, hebras y otras.



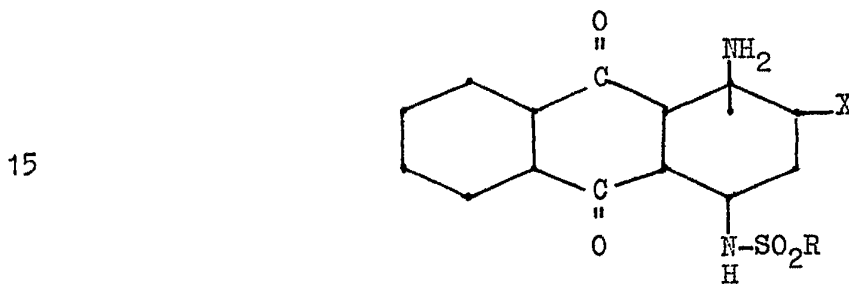
Si bien la presente invención se ha descrito en detalle con referencia especial a ciertas formas de llevarla a cabo, se hace constar, sin embargo, que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención tal como se ha descrito hasta aquí y como se define en las reivindicaciones adjuntas.



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
 presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
 ción, en España por VEINTE años son los siguientes:

10 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de
 materiales textiles que tienen una base de un poliéster
 lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C,
 según las cuales los mismos son tejidos con un compuesto
 de antraquinona que tiene la fórmula:



20 en la cual X representa un miembro escogido del grupo que
 consiste en un átomo de bromo, un grupo de alcoxi que tie-
 ne 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de B-metoxietoxi y
 un grupo de B-etoxietoxi, y R representa un núcleo de ari-
 lo monocíclico de la serie de benceno desprovisto de un
 grupo disolutivo en agua.

25 2º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
 1º, según las cuales X es el grupo de metoxi.

3º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
 1º, según las cuales X es un átomo de bromo.

30 4º.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las
 reivindicaciones presentes, según las cuales las fibras
 de poliéster lineal que tienen un punto de fusión de por

310885

22 EN



lo menos 200°C, son teñidas con un compuesto de antraquinona que tiene la fórmula de acuerdo con la reivindicación 1ª.

5 5ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles que tienen, una base de poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C, según las cuales los mismos son teñidos con 1-amino-2-metoxi-2-p-toluenosulfonamidoantraquinona.

10 6ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles que tienen una base de poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C, según las cuales los mismos son teñidos 1-amino-2-bromo-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona.

15 7ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles que tienen, una base de un poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C, según las cuales los mismos son teñidos con 1-amino-2-metoxi-4-fenilsulfonamidoantraquinona.

20 8ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles que tienen una base de un poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C., según las cuales los mismos son teñidos con 1-amino-2-B-metocietoxi-4-fenilsulfonamidoantraquinona.

25 9ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles que tienen una base de un poliéster lineal que tiene un punto de fusión de por lo menos 200°C, según las cuales los mismos son teñidos con 1-amino-2-bromo-4-(4' -cloro-3' -nitrofenilo)sulfonamidoantraquinona.

30 10ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales textiles.

316885

22



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

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 ENE 1900

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

LJM.