

25



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D.18218.

324654

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA COLORACION EN MASA DE POLIESTERES
SINTETICOS LINEALES"

324654

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedi-
miento de coloración y, mas especialmente, a un proce-
dimiento para la coloración en masa de poliésteres sin-
téticos lineales, y, en especial, de tereftalato de
5. polietileno.

25 MAR 1960

324654 - 2 -



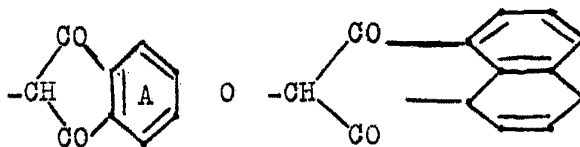
- Para que un material colorante sea completamente satisfactorio para usarse en la coloración en masa de poliésteres sintéticos lineales, ha de cumplir las exigencias siguientes: 1º, ha de ser capaz de resistir las temperaturas elevadas del material fundido (290°C); 2º, no ha de tener una volatilidad elevada ya que, en caso contrario puede sublimarse durante el proceso de filatura, dando origen a una coloración irregular y los géneros posteriormente sometidos a operaciones de plegado o plisado, pueden perder tonalidad de color o dar lugar a señales en tejidos adyacentes; y 3º, ha de tener una gran resistencia a la luz y a la acción de los disolventes de limpieza en seco, a la transpiración y al blanqueo.

15. Se ha comprobado que una clase de compuestos colorantes heterocíclicos, resulta especialmente valiosa para la coloración masiva de polímeros sintéticos lineales.

20. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la coloración de polímeros sintéticos lineales, que comprende el utilizar como material colorante, uno o mas tintes de la fórmula:

R-X

en la que X representa un grupo de la fórmula:



324654-3-25



- en la que R representa un anillo heterocíclico de 5 ó 6 elementos que contenga nitrógeno y dotado de un átomo de nitrógeno heterocíclico unido, con un enlace, doble, a un átomo de carbono de dicho anillo, al que X está acoplada, y cuyo anillo puede contener sustituyentes o formar parte de un sistema de anillos fundidos; el anillo bencénico A puede contener sustituyentes o formar parte de un núcleo naftalénico; por lo menos una de X y R está substituida por, como mínimo, un grupo -COOY, en el que Y representa hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o hidroxialcoxialquilo, y a condición de que A y R estén libres de grupos ácido sulfónico.

15. Como ejemplos de substituyentes que pueden unirse al anillo bencénico A, pueden citarse los átomos de cloro o de bromo, los grupos alcoxi inferiores tales como metoxi y etoxi, y los grupos alquilo inferiores tales como metilo, nitro o hidroxilo. Sin embargo se prefiere que el anillo bencénico A esté substituido por un grupo -COOY.

25. Como ejemplos de los anillos heterocíclicos de 5 ó 6 elementos, representados por R, pueden citarse anillos tiazol, oxazol, oxadiazol, pirazol, triazol, piridacina, pirimidina, triacina, oxacina y, con preferencia anillos piridina. Como ejemplos de los sistemas de anillos fundidos que contienen el anillo R, pueden mencionarse anillos benzoxazol, indazol, benciminazol, benzotiazol, naftatiazol, quinazolina, quinoxalina, ftalacina, isoquinolina y, con preferencia anillos quinolina.

324654 - 25



Como ejemplos de substituyentes distintos de un grupo $-COOY$ que pueden acoplarse a R, pueden citarse cloro, bromo, hidroxilo, metilo y metoxi.

En toda esta memoria las denominaciones

5. "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para indicar radicales alquilo y alcoxi que contengan respectivamente de 1 a 4 átomos de carbono.

10. Los radicales alquilo representados por Y son, con preferencia, radicales alquilo inferior tales como metilo, etilo, propilo y butilo. Los radicales hidroxialquilo, representados por R son, con preferencia, radicales mono- o di-hidroxialquilo inferiores, tales como β -hidroxietilo, β - o γ -hidroxipropilo y β : γ -dihidroxipropilo. Los radicales alcoxialquilo representados por Y, son con preferencia radicales alcoxi inferior alquilo inferior, tales como radicales β -etoxietilo y β - o γ -metoxipropilo. Los radicales hidroxialcoxi-alquilo, representados por Y, son con preferencia radicales hidroxialcoxi inferior, tales como β - (β' -hidroxietoxi)etilo y radicales β - o γ - (γ' -hidroxipropoxi)propilo.
- 15.
- 20.

- El procedimiento de este invento puede aplicarse convenientemente incorporando uno o mas de dichos tintes a los poliésteres lineales sintéticos por cualquiera de las técnicas conocidas para la coloración masiva de dichos materiales. Así, el tinte en forma finamente dividida puede revestir los copos del poliéster por tratamiento en tambor, y la mezcla coloreada resultante puede fundirse a continuación e hilarse en filamentos o conformarse en objetos macizos. Si se desea, el
- 25.
- 30.

324654 - 5 -

25 MAR



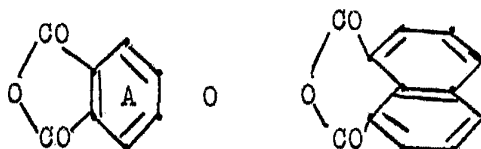
- volteo puede llevarse a cabo con una dispersión del tinte en un líquido volátil, por ejemplo, agua o alcohol, o un líquido de esta naturaleza puede emplearse para humedecer la mezcla de tinte y polímero durante la etapa de volteo. El líquido volátil se elimina con preferencia por evaporación, antes de la fusión. El tinte puede incorporarse también con monómeros o prepolímeros en cualquier etapa conveniente de la preparación del poliéster.
- 5.
10. Si se desea, los tintes en los que Y representa un átomo de hidrógeno, pueden utilizarse en forma de sales, tales como las sales amónicas, que dan origen a los ácidos libres durante el tratamiento térmico preciso para fundir el poliéster.
15. Como ejemplos de poliésteres lineales sintéticos que pueden colorearse por el procedimiento de este invento, pueden mencionarse los poliésteres que se obtienen por la reacción del ácido tereftálico con glicoles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ en la que x es un entero de 2 a 10, o con 1:4-di(hidroximetil)ciclohexano. La denominación poliésteres lineales sintéticos incluye también copoliésteres sobre la base de los poliésteres citados; estos copoliésteres se obtienen substituyendo una parte del ácido tereftálico por otro ácido o por un ácido hidroxicarboxílico, y/o substituyendo una parte del glicol por un glicol distinto.
- 20.
- 25.
30. Las coloraciones producidas por el procedimiento de este invento, tienen buena resistencia al lavado, al tratamiento con vapor a presión, al teñido cruzado ácido, a la transpiración, al efecto de restre-

324654 - 6 -



- gado después del tratamiento térmico, a los tratamientos con calor seco tal como se emplean en las operaciones de plisado, y a luz. Se comprueba también que las coloraciones pueden obtenerse en elevadas tonalidades de color, sin menoscabar las propiedades de los poliésteres lineales sintéticos o fibras derivadas de los mismos.
- 5.

- Los tintes usados en el procedimiento de este invento, pueden obtenerse por condensación de un compuesto heterocíclico de la fórmula, $-R'-CH_3$, en la que R' representa un anillo heterocíclico de 5 ó 6 elementos que contenga nitrógeno, dotado de un átomo de nitrógeno heterocíclico, en posición orto con un átomo de carbono de dicho anillo, al que el grupo metilo está acoplado, y cuyo anillo puede contener substituyentes o formar parte de un sistema de anillos fundidos, con un anhídrido de la fórmula,
- 10.
- 15.



25. en las que A tiene el significado indicado, a condición de que el compuesto heterocíclico y el anhídrido juntos contengan como mínimo un grupo $-COOY$. Como variante los tintes en los que Y no representa un átomo de hidrógeno, pueden obtenerse esterificando los ácidos carboxílicos correspondientes (los tintes en los que Y representa un
- 30.

324654

- 7 -



átomo de hidrógeno) con el alcohol adecuado.

5. Como ejemplos específicos de los compuestos heterocíclicos citados de la fórmula $-R'-CH_3$ pueden mencionarse 2-metilquinolina, 2:4-dimetilquinolina, 5- o 6-cloro-2-metilquinolina, α -picolina, 2-metilbenzotiazol y 2-metil-1:3:5-triacina.

10. Como ejemplos específicos de los mencionados anhídridos ftálicos, pueden mencionarse anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido 4-carboxi-1:8-naftálico, anhídrido 3- o 4-cloroftálico, anhídrido 4-carbometoxiftálico, y anhídrido 3- o 4-nitroftálico.

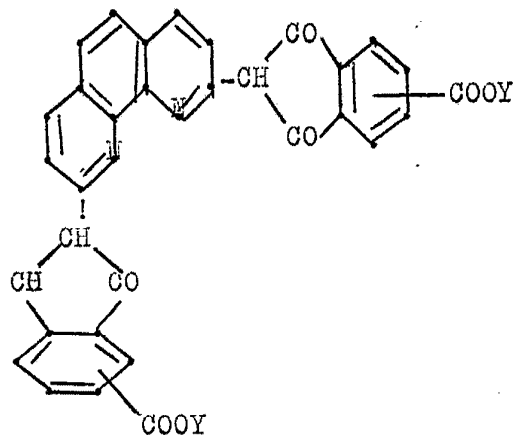
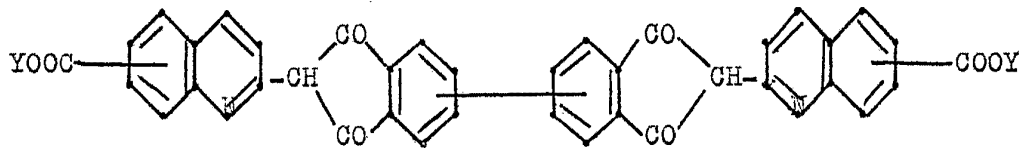
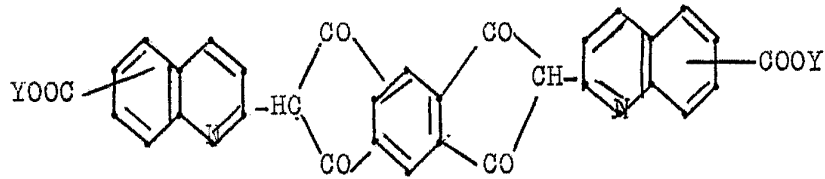
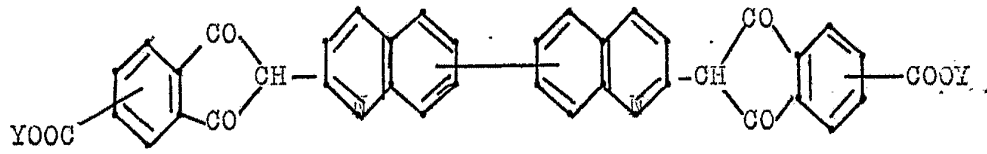
15. Si se desea pueden usarse tintes que contengan en la molécula dos sistemas de la fórmula,



En la que R y X tienen los significados antes indicados, y como ejemplos específicos de estos tintes pueden citarse los tintes de las fórmulas,

324654

- 8 -

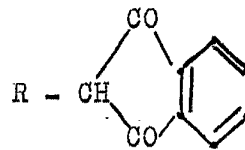


324654

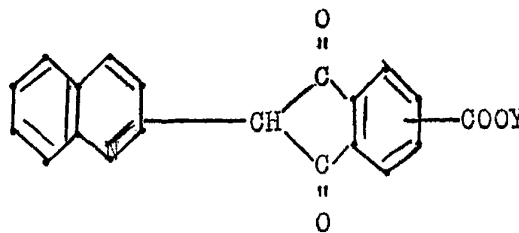


- 9 -

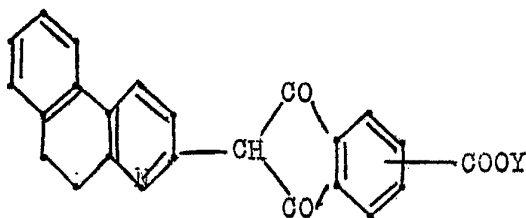
Muchos de los tintes usados en el procedimiento de este invento, son compuestos nuevos y, de acuerdo con otra característica de este invento, se proporcionan tintes representados por la fórmula,



10. en la que R tiene el significado antes indicado, el anillo bencénico puede hallarse opcionalmente substituido por cloro-bromo o nitro, y por lo menos uno de los anillos benceno y R está substituido, como mínimo, por un grupo -COOY.
15. Una clase preferida de tintes para usarse en el procedimiento de este invento, comprende los tintes de fórmula,



25. y el anillo quinolina puede hallarse opcionalmente substituido por átomos de cloro, o grupos metilo, hidroxilo o -COOY y los tintes de la fórmula,



Este invento se aclara, sin limitarse, por los Ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

E J E M P L O 1

15. Una mezcla de 15 partes de 2-metilquinolina y 21,3 partes de anhídrido trimelítico, se calienta a 220°C durante 2 horas, y se mantiene a esta temperatura durante otras 4 horas. La mezcla se enfría a continuación, y el sólido resultante se muele y disuelve en
20. 250 partes de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. La solución se filtra a continuación, el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico, y el sólido precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

25. Al analizar el tinte se comprueba que contiene 71,6% de carbono, 3,5% de hidrógeno y 4,4% de nitrógeno. $C_{19}H_{11}O_4^N$ precisa 71,9% de carbono, 3,4% de hidrógeno y 4,4% de nitrógeno.

E J E M P L O 2

30. Una parte del tinte del Ejemplo 1, en forma pulverulenta, se voltea en tambor con 100 partes de

324654



- 11 -

tereftalato de polietileno en forma de virutas. La mezcla resultante se hila en fusión de modo conocido, para obtener fibras de un color verdoso amarillento intenso, y de grandes propiedades de resistencia.

5. E J E M P L O 3

Una mezcla de 10,2 partes de ácido 2-metil-3-hidroxiquinolina-4-carboxílico, 15,5 partes de anhídrido trimelítico y 100 partes de o-diclorobenceno, se agita a ebullición en un condensador de reflujo, durante 18 horas. La mezcla se enfría a continuación a 20°C, y el tinte precipitado se separa por filtración, se lava con benceno y se seca.

Una parte del tinte anterior en forma de polvo, y 3 partes de β -etoxietanol, se agitan en tambor con 100 partes de tereftalato de polietileno, en forma de pequeños gránulos, hasta obtener una mezcla uniforme. La mezcla coloreada se seca a 120°C en vacío y luego se hila en fusión para proporcionar fibras de un amarillo verdoso intenso, y buenas propiedades de resistencia.

E J E M P L O 4

Durante 4 horas se agitan juntas a 197°C 100 partes de tereftalato de dimetilo, 71 partes de etilenglicol y 0,05 parte de acetato de manganeso; durante ese periodo se separan por destilación, de la mezcla, alrededor de 33 partes de metanol. A esta mezcla se le añaden luego 0,04 parte de ácido fósfórico y 0,05 parte de trióxido de antimonio, y 3 partes de 5-carbometoxi quinftalona previamente mojada moliéndola durante 30 minutos en presencia de 12 partes de etilen-



- glicol, en un molino de bolas. La temperatura de la mezcla se eleva entonces a 277°C, y la presión se reduce a 0,3 mm de mercurio, y la calefacción se continua en estas condiciones durante otras 6 horas, mientras se
5. retira por destilación el exceso de etilenglicol. El producto fundido se transforma a continuación en filamentos que posteriormente se estiran a la forma de fibras. Las fibras así obtenidas están coloreadas en amarillo verdoso y tienen excelentes propiedades de resistencia.
- 10.

E J E M P L O 5

- Durante 4 horas se agita a 197°C, 100 partes de tereftalato de dimetilo, 71 parte de etilenglicol, 0,05 parte de acetato de manganeso y 3 partes de
15. 5-carbometoxi quinftalona y durante el tiempo citado se separan por destilación 33 partes de metanol. Se añaden 0,04 parte de ácido fosforoso y 0,05 parte de trióxido de antimonio, y la temperatura de la mezcla asciende luego a 277°C; la presión se reduce a 0,3 mm de mercurio y
20. la calefacción se continúa en estas condiciones, durante otras 6 horas mientras se separa por destilación el exceso de óxido de etileno. La mezcla se prepara luego en forma de filamentos que luego se estiran a la forma de fibras. Las fibras resultantes están teñidas en un tono
25. amarillo verdoso de excelentes propiedades de resistencia.

- La 5-carbometoxi quinftalona utilizada en este ejemplo, se obtuvo tratando 5-carboxi quinftalona con cloruro de tionilo y haciendo reaccionar con metanol el cloruro de ácido resultante.
- 30.

324654

25



- 13 -

- La Tabla siguiente proporciona otros ejemplos que aclaran el procedimiento de este invento, susceptibles de realizarse por métodos análogos a los descritos en los Ejemplos 2 a 5 anteriores, pero utilizando los tintes obtenidos por reacción de los compuestos heterocíclicos indicados en la segunda columna de la Tabla con los anhídridos o ácidos que figuran en la tercera columna de la Tabla. La cuarta columna de la Tabla indica las tonalidades de las fibras resultantes.
- 5.
- 10.

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto Heterocíclico</u>	<u>Anhídrido o ácido</u>	<u>Color</u>
6	2-metilbenzo-(5:6) quinolina	Anhídrido trimelítico	Amarillo
7	6-cloro-2-metilquinolina	id	id
8	6-bromo-2-metilquinolina	id	id
9	2-metilbencimidazol	id	id
10	2-metilbenztiazol	id	id
11	2-metilnafto-(2':1':4:5)tiazol	id	id
12	6-cloro-2-metilbenztiazol	id	id
13	2:4-dihidroxi-6-metil-1:3:5-triacina	id	id
14	6:6-di(2-metilquinolil)	id (2 proporciones molares)	
15	2:6-dimetilquinolina	Anhídrido hemimelítico	id
16	2-metilquinolina	Anhídrido 4-hidroxihemimelítico	id
17	2-metil-3-hidroxiquinolina	Anhídrido hemimelítico	id
18	2-metilquinolina	Acido naftaleno-1:4:5-tricarboxílico	Amarillo Verdoso



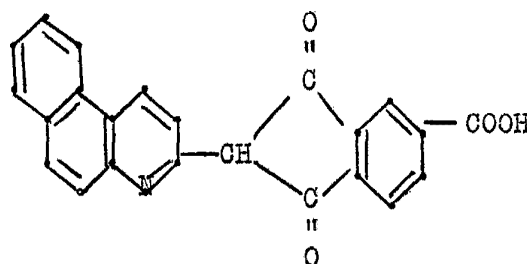
E J E M P L O 19

5. En lugar de los tintes usados en cualquiera de los Ejemplos 2 a 5, se usan cantidades equivalentes del éster β -hidroxietílico de ácido quinftalona-5-carboxílico; las fibras se colorean en tonalidades amarillo verdosas de excelentes propiedades de resistencia.

10. El tinte usado en este Ejemplo se obtuvo por reacción de sal sódica del ácido quinftalona-5-carboxílico con dicloruro de etileno a 140°C en presencia de dietilamina.

E J E M P L O 20

15. En lugar del éster β -hidroxietílico del ácido quinftalona-5-carboxílico usado en el Ejemplo 19, se usan cantidades equivalentes de (a) el éster β -etoxietílico del ácido quinftalona-5-carboxílico; (b) el éster β -hidroxietílico del ácido 3'-hidroxiquinftalona-5-carboxílico; (c) el éster β -hidroxietílico de,



30. o (d) el éster β -(β' -hidroxietoxi)etílico del ácido quinftalona-5-carboxílico, por cuyo medio se obtienen fibras de excelentes propiedades de resistencia.

324654

- 1525 MAR



5. Los tintes (b) y (c) se obtuvieron haciendo reaccionar la sal sódica del ácido carboxílico correspondiente con etileno-clorohidrina, a 140°C en presencia de dietilamina; el tinte (a) se obtuvo haciendo reaccionar ácido quinftalona-5-carboxílico con cloruro de tionilo y tratando el producto resultante con β -etoxietanol, mientras que el tinte (d) se obtuvo por reacción de la sal sódica de ácido quinftalona-5-carboxílico con cloruro de β -(β' -hidroxietoxi)etilo.

10.

N O T A

15.

20.

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 26 de Marzo de 1.965 n° 12959/65, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre : "Procedimiento para la coloración en masa de poliésteres sintéticos lineales", caracterizándose por lo siguiente:

30.

R - X

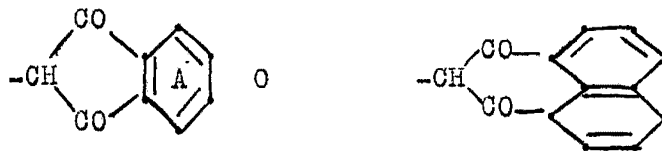
1ª.- Procedimiento para la coloración en masa de poliésteres sintéticos lineales, caracterizado porque se adicionan a los poliésteres sintéticos lineales uno o mas tintes de la fórmula,

324654

- 1625

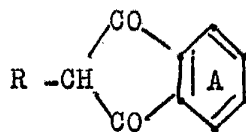


en la que X representa un grupo de la fórmula,



10. R representa un anillo heterocíclico de 5 ó 6 elementos que contenga nitrógeno y esté dotado de un átomo de nitrógeno heterocíclico acoplado, a través de un doble enlace, a un átomo de carbono de dicho anillo, al que X está acoplado, y cuyo anillo puede contener substituyentes o formar parte de un sistema de anillos fundidos; el
15. anillo bencénico A puede contener substituyentes o formar parte de un núcleo naftalénico; por lo menos una de X y R está substituida por como mínimo un grupo $-COOY$, en el que Y representa hidrógeno, alquilo hidroxialquilo, alcoxialquilo o hidroxialcoxialquilo; y a condición de
20. que A y R estén libres de grupos ácido sulfónico.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona un tinte de la fórmula,



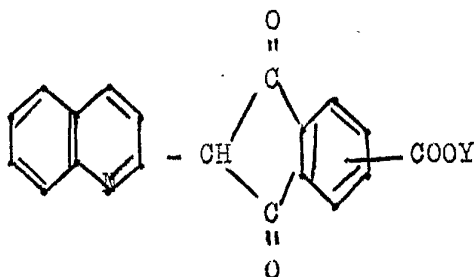
30. en la que A y R tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

324654

- 17 -

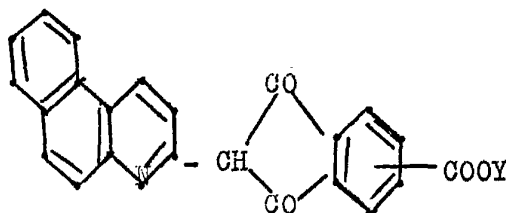


3^a.- Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se adiciona un tinte de la fórmula,



y el anillo quinolina puede opcionalmente estar sustituido por cloro metilo hidroxilo o -COOY en el que Y tiene el significado indicado en la reivindicación 1.

15. 4^a.- Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se adiciona un tinte de la fórmula,



en la que Y tiene el significado indicado en la reiv. 1.

25. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el grupo -COOY es el grupo ácido carboxílico.

30. 6^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tinte se mezcla con el poliéster, y la mezcla resultante

324654

25 MAR. 1956

- 18 -

se funde y se hila en fibras.

5. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tinte se mezcla con un monómero o prepolímero del poliéster, que luego se convierte en el poliéster.

8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el poliéster lineal es un terftalato de polietileno.

10. 9ª.- "Procedimiento para la coloración en masa de poliésteres sintéticos lineales", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

25 MAR. 1956

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACOSTA Y MODET
p. p. Firmados: J. GOMEZ ACOSTA Y MODET