



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 18371/19049

326931

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la coloración en masa
de polímeros sintéticos lineales".

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

Este invento se refiere a un procedimien-
to de coloración y, más especialmente, a un procedi-
miento para la coloración en masa de poliésteres sin-
téticos lineales, sobre todo tereftalato de polieti-
5. leno.

326931

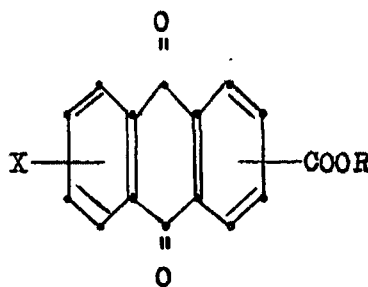
18



Para que un material colorante sea completamente satisfactorio en su aplicación a la coloración masiva de poliésteres sintéticos lineales, ha de tener las cualidades siguientes: (1) ha de poder resistir la elevada temperatura del material fundido (290° C); (2) no ha de ser muy volátil ya que de lo contrario puede sublimarse durante el proceso de filatura, dando lugar a la coloración irregular y a tejidos que sometidos luego a operaciones de plegado o plisado, pueden perder energía de color o dar lugar a señales en las telas adyacentes; (3) ha de ser muy resistente a la luz, y a la acción de los disolventes para la limpieza en seco, al sudor y a los agentes de blanqueo.

Se ha comprobado que una clase de compuestos antraquinónicos para el teñido, tiene un valor especial para la coloración en masa de poliésteres sintéticos lineales.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la coloración masiva de poliésteres sintéticos lineales, que comprende el utilizar como materia colorante uno o más tintes antraquinónicos de la fórmula



en la que X representa un átomo de hidrógeno o un grupo -COOR, R representa un átomo de hidrógeno o un radi-

326931



5. cal alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, o hidroxialcoxialquilo, y el núcleo antraquinona se halla substituído con por lo menos un grupo hidroxí, amino, alquilamino, arilamino, alquilmercapto o arilmercapto, y opcionalmente está substituído con átomos de cloro o bromo, o grupos nitro o ciano.

10. Los radicales alquilo que pueden estar presentes en dichos grupos alquilamino y alquilmercapto, son, con preferencia, radicales alquilo inferiores, tales como radicales metilo, etilo, propilo y butilo; y como ejemplos específicos de dichos grupos, pueden citarse los grupos metilamino, etilamino, propilamino, metilmercapto y etilmercapto.

15. En toda esta Memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para indicar radicales alquilo y alcoxi, respectivamente, que contengan de 1 a 4 átomos de carbono.

20. Como ejemplos de radicales arilo que pueden hallarse presentes en los grupos arilamino y arilmercapto mencionados, pueden citarse los radicales arilo monocíclicos, tales como el radical fenilo y los derivados alquílicos inferiores de los mismos, tales como los radicales tólilo y n-butílo fenilo. Si se desea, dichos radicales arilo pueden contener sustituyentes tales como radicales alcoxi inferiores. Como ejemplos específicos de los grupos indicados pueden mencionarse los grupos anilino, toluidino, metoxianilino, butilanilino y fenilmercapto.

30. Como ejemplos de los radicales alquilo representados por R, pueden citarse radicales alquilo inferior

326931



- res tales como radicales metilo, etilo, propilo y buti-
lo. Los radicales hidroxialquilo representados por R,
son con preferencia radicales hidroxialquilo inferior
tales como β -hidroxietilo, β - o γ -hidroxipropilo y β -
5. γ -dihidroxipropilo. Los radicales alcoxialquilo repre-
sentados por R, son con preferencia radicales alcoxi in-
ferior alquilo inferior, tales como β -metoxietilo, β -eto-
xietilo y β - o γ -etoxipropilo. Los radicales hidroxial-
coxi-alquilo representados por R, son, con preferencia,
10. radicales hidroxialcoxi inferior, alquilo inferior, ta-
les como β - (β' -hidroxietoxi)etilo y β - (β' -o γ' -hidroxipropoxi)etilo.

- El procedimiento de este invento puede apli-
carse convenientemente incorporando uno o más de dichos
15. tintes en los poliésteres sintéticos lineales, por cual-
quiera de las técnicas conocidas para la coloración en
masa de dichos materiales. Así, los tintes en forma fi-
namente dividida pueden revestirse sobre virutas del
poliéster, por tamboreación y la mezcla coloreada re-
20. sultante fundirse luego e hilarse en filamentos o mol-
dearse en objetos macizos. Si se desea, la tamboreación
puede realizarse con una dispersión del tinte en un lí-
quido volátil, por ejemplo agua, o un líquido de esta
naturaleza puede usarse para mojar la mezcla de tinte
25. y polímero durante la etapa de tamboreación. El líquido
volátil, con preferencia, se elimina por evaporación an-
tes de la fusión. El tinte puede incorporarse también
con monómeros y pre-polímeros en cualquier etapa conve-
niente en la preparación del poliéster.
30. Si se desea, los tintes en los que R represen-

326931

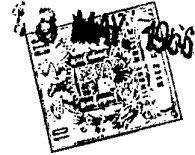


ta un átomo de hidrógeno, pueden usarse en forma de sales, tales como las sales amónicas, que dan origen a los ácidos libres durante la etapa de polimerización o durante el tratamiento térmico necesario para fundir el poliéster.

5. Como ejemplos de poliésteres sintéticos lineales susceptibles de colorearse por el procedimiento de este invento, pueden mencionarse poliésteres que se obtienen por la reacción de 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 sintéticos lineales, incluye también copoliésteres basados en los poliésteres citados; dichos copoliésteres se obtienen reemplazando una parte del ácido tereftálico por otro ácido dicarboxílico o por un ácido hidroxicarboxílico, y/o reemplazando una parte del glicol por un glicol diferente.

10. Las coloraciones obtenidas por el procedimiento de este invento, tienen buena resistencia al lavado, al tratamiento con vapor a presión, teñido ácido cruzado, transpiración, limpieza en seco, restregado después del tratamiento térmico, tratamientos por calor tales como se usan en las operaciones de plegado, y a la luz. Se comprueba también que las coloraciones pueden obtenerse en tonalidades profundas, sin menoscabar las propiedades de los poliésteres sintéticos lineales ni de las fibras derivadas de los mismos.

15. Los tintes antraquinónicos utilizados en el procedimiento de este invento, pueden obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos para producir áci-



dos carboxílicos antraquinónicos sustituidos, o los ésteres correspondientes. Así, por ejemplo, los ácidos carboxílicos aminoantraquinona, pueden obtenerse por reducción de los compuestos nitro correspondientes. Los

5. ésteres pueden obtenerse haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos correspondientes con cloruro de tionilo, y luego por reacción con el alcohol adecuado.

Como ejemplos específicos de tintes antraquinónicos susceptibles de usarse en el procedimiento de este

10. este invento, pueden mencionarse:

Acido 1-anilinoantraquinona-2-carboxílico

Acido 1-aminoantraquinona-2-carboxílico

Acido 1-hidroxiantraquinona-2-carboxílico

15. Acido 1-(p-butilanilino)antraquinona-2-carboxílico.

Acido 1-amino-4-hidroxiantraquinona-2-carboxílico.

Acido 1-amino-4-cianoantraquinona-2-carboxílico.

Acido 1-bromo-2-aminoantraquinona-3-carboxílico

20. y los ésteres de estilo, β -hidroxietílicos y β -(β -hidroxietoxi) etílicos de estos ácidos.

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

25. EJEMPLO 1 Con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de virutas, se tamborea 1 parte de ácido 1-anilinoantraquinona-2-carboxílico en forma de polvo. La mezcla resultante se hila a continuación en fusión de modo conocido para obtener fibras de color rojo oscuro, y excelentes propiedades de resistencia.
- 30.

326931



EJEMPLO 2 Se mezclan juntas, hasta obtener una mezcla uniforme, 1 parte de ácido 1-amino-antraquinona-2-carboxílico en forma finamente dividida, 3 partes de β -etoxietanol y 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de gránulos. La mezcla a continuación se seca a 120° C y se hila en fusión para obtener fibras uniformemente coloreadas de un tono naranja brillante que poseen excelentes propiedades de resistencia.

La tabla siguiente proporciona ulteriores ejemplos que aclaran el procedimiento de este invento, susceptibles de aplicarse por métodos análogos a los descritos en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, pero utilizando los tintes indicados en la segunda columna de la Tabla. La tercera columna de la Tabla indica las tonalidades de las fibras de poliéster resultante.

<u>EJEMPLO</u>	<u>TINTE</u>	<u>TONALIDAD</u>
3	Acido 2-aminoantraquinona-3-carboxílico	Amarillo oro
4	Acido 1-hidroxiantraquinona-2-carboxílico	Amarillo
5	Acido 1-(p-butilanilino)antraquinona-2-carboxílico	Púrpura
6	Acido 1-bromo-2-aminoantraquinona-3-carboxílico	Amarillo
7	Acido 1-amino-4-hidroxiantraquinona-2-carboxílico	Violeta
8	Acido 1-amino-4-cianoantraquinona-2-carboxílico	Naranja
9	Acido 1-amino-4-etilmercaptoantraquinona-2-carboxílico	Violeta

326931



<u>EJEMPLO</u>	<u>TINTE</u>	<u>TONALIDAD</u>
10	Acido 1:4-diaminoantraquinona-2-carboxilico	Azul
5.	11 1-aminoantraquinona-4-carboxilico	Canela
	12 Acido 1-amino-antraquinona-2-carboxilato de β -(β' -hidroxietoxi)etilo	Naranja
10.	13 Acido 1-isopropilaminoantraquinona-2-carboxilato de β -(β' -hidroxietoxi)etilo	Rojo
	14 Acido 1-(p-butilanilino)-antraquinona-2-carboxilato de β -hidroxietilo	Púrpura
15.	15 Acido 1:5-diaminoantraquinona-2:6-dicarboxilico	Rojo
	16 Acido 1:5-di(p-toliltio)antraquinona-2:6-dicarboxilico	Amarillo
20.	17 Acido 1:5-di(p-metoxianilino)antraquinona-2:6-dicarboxilico	Púrpura
	18 Acido 1:5-di(p-n-butilanilino)antraquinona	Púrpura
	19 Acido 1:8-di(p-metoxianilino)antraquinona 2:7-dicarboxilico	Violeta
25.	20 Acido 1-(p-n-butilanilino)-antraquinona-2-carboxilato de β -metoxietilo	Púrpura
	21 Acido 1-amino-4-cloroantraquinona-2-carboxilico	Rojo Naranja
30.	22 Acido 1-amino-4-nitroantraquinona	

326931



- | <u>EJEMPLO</u> | <u>TINTE</u> | <u>TONALIDAD</u> |
|----------------|--|------------------|
| | na-2-carboxílico | Naranja |
| | El ácido 1-(p-butilanilino)antraquinona-2-carboxílico, usado en los Ejemplos anteriores, se obtuvo | |
| 5. | haciendo reaccionar ácido 1-nitroantraquinona-2-carboxílico, con p-butilanilina. El ácido 1-amino-4-etilmercaptoantraquinona-2-carboxílico se obtuvo haciendo reaccionar ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-carboxílico, con etilmercaptan. Los ésteres usados en los Ejemplos 12 y | |
| 10. | 13, se obtuvieron por los métodos descritos en la Memoria de la Patente Británica nº 721,283. | |
| | Los tintes usados en los Ejemplos 15 a 19 se obtuvieron haciendo reaccionar el ácido dihalógenoantraquinona dicarboxílico adecuado, con la amina o mercaptan | |
| 15. | conveniente. El tinte usado en el Ejemplo 14, se obtuvo haciendo reaccionar la sal sódica del ácido 1-(p-butilanilino)antraquinona-2-carboxílico, con etileno-clorhidrina o glicol-clorhidrina. | |
| | <u>EJEMPLO 23</u> Se agitan juntas a 197º C, durante 4 horas, | |
| 20. | 100 partes de tereftalato de dimetilo, 71 partes de glicol etilénico y 0,05 parte de acetato de manganeso; durante este periodo abandonan la mezcla por destilación alrededor de 33 partes de metanol. A esta mezcla se le añade luego 0,04 parte de ácido fosforoso, 0,04 parte | |
| 25. | de trióxido de antimonio y 3 partes de ácido 1-anilinoantraquinona-2-carboxílico, previamente humedecido por molturación en molino de bolas durante 30 minutos en presencia de 12 partes de glicol etilénico. La temperatura de la mezcla se aumenta a continuación a 277º C, y | |
| 30. | la presión se reduce a 0,3 mm de mercurio, y se conti- | |

326931



núa el caldeo en estas condiciones durante otras 6 horas, mientras el exceso de glicol etilénico destila. El producto en fusión se transforma luego en filamentos que posteriormente se estiran en fibras. Estas, así obtenidas, están coloreadas de un color rojo intenso y tienen excelentes propiedades de resistencia.

5. En lugar de las 3 partes de ácido 1-anilino antraquinona-2-carboxílico usado en este Ejemplo, se utilizan 3,25 partes de 1-anilinoantraquinona-2-carboxilato de etilo, y se obtiene un resultado análogo.

EJEMPLO 24 Se agitan juntas a 197° C, durante 4 horas, 100 partes de tereftalato de dimetilo, 71 partes de glicol etilénico, 0,05 parte de acetato de manganeso y 3 partes de ácido 1-anilino-antraquinona-2-carboxílico; durante este tiempo abandonan la mezcla por destilación alrededor de 33 partes de metanol. A esta mezcla se le añaden luego 0,04 parte de ácido fosforoso y 0,04 parte de trióxido de antimonio; la temperatura de la mezcla se aumenta a continuación a 277° C y la presión se reduce a 0,3 mm de mercurio, y el caldeo se continúa en estas condiciones durante otras 6 horas, mientras el exceso de glicol etilénico destila. El producto en fusión se transforma luego en filamentos que posteriormente se estiran en fibras. Las fibras obtenidas tienen una tonalidad roja oscura, de propiedades excelentes de resistencia.

N O T A

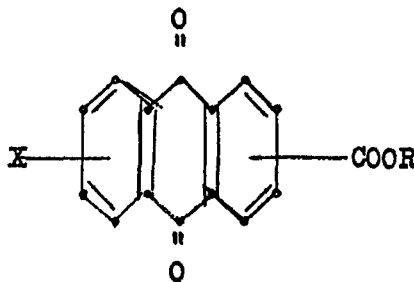
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anterior-

326931



mente 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 19 de Mayo de 1965 bajo el número de Prioridad británica 21223/65 y fecha de 11 de febrero de 1966 bajo el número de Prioridad británica nº 6131/66 ; acogándose por 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 COLORACION EN MASA DE POLIMEROS SINTETICOS LINEALES"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la coloración en masa de polímeros sintéticos lineales, caracterizado porque como materia colorante se emplean uno o más tintes antraquinónicos de la fórmula



20. en la que X representa un átomo de hidrógeno o un grupo -COOR, R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o hidroxialcoxialquilo, y el núcleo antraquinona se halla sustituido con por lo menos un grupo hidroxil, amino, alquilamino, arilamino, alquilmercapto o arilmercapto, y opcional-

25.

326931



mente está sustituido con átomos de cloro o bromo, o grupos de nitro o ciano.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque X representa un átomo de hidrógeno.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque R representa un átomo de hidrógeno.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tinte se mezcla con el poliéster, y lamezcla resultante se funde y se hila en fibras.

15. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tinte se mezcla con un monómero o prepolímero del poliéster, que luego se convierte en el poliéster.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el poliéster lineal es un tereftalato polietileno.

20. 7.- Procedimiento para la coloración en masa de polímeros sintéticos lineales; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 MAY 1966

25.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz