



16 FEB

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D.19067/19272.

336892

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para teñir en masa  
poliésteres lineales"

=.=.=.=.=.=.=.=

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

=.=.=.=.=.=.=.=

Esta invención se refiere a un procedimiento de tinción y en especial a un procedimiento para la tinción de masa de poliésteres lineales sintéticos, especialmente al tereftalato de polietileno.

5. Para que una materia colorante sea completamente

336892



satisfactoria en su empleo para la tinción en masa de poliésteres lineales sintéticos debe cumplir las siguientes condiciones:

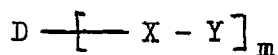
5. 1. Debe ser capaz de resistir la elevada temperatura del material fundido (aproximadamente 290°C)

10. 2. No debe tener una elevada volatilidad, pues en caso contrario puede sublimar durante el proceso de hilado, causando una coloración irregular y los tejidos sometidos a continuación a operaciones de plegado pueden perder fuerza de color o causar marcas en los tejidos adyacentes.

15. 3. Deberá tener una elevada solidez a la luz, a la acción de los disolventes de limpieza en seco, al sudor y a los blanqueos.

20. Se ha descubierto ahora que una clase de compuestos colorantes policíclicos es especialmente valiosa para la coloración en masa de poliésteres lineales sintéticos.

25. De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la tinción en masa de poliésteres lineales sintéticos que comprende el usar como materia colorante uno o varios colorantes de la fórmula: -



30. en la cual D representa un radical colorante policíclico que contiene por lo menos 4 anillos condensados y que está libre de radicales sulfónicos;

X significa un enlace directo o -O-, -S-, -CONH-,  
-CONR,- o -COO-;

- 3 -  
336892



R significa un radical alquilo inferior o un radical hidroxialquilo inferior;

Y representa un radical hidroxialquilo inferior o hidroxialcoxi inferioralquilo inferior;

5. y  $\underline{m}$  es un número entero de 1 a 3.

Como ejemplo de los radicales representados por R pueden ser mencionados: metilo, etilo, propilo, butilo,  $\beta$ -hidroxietilo y  $\beta$ - o  $\gamma$ -hidroxipropilo.

10. Como ejemplos de los radicales representados por Y pueden ser mencionados: los radicales de hidroxialquilo inferior, tales como  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ - o  $\gamma$ -hidroxipropilo,  $\beta$ :  $\gamma$ -dihidroxipropilo y  $\beta$ - $\gamma$ - o  $\beta$ -hidroxibutilo, y los radicales hidroxialcoxi inferioralquilo inferior tales como  $\beta$ -( $\beta'$ -hidroxietil) etilo y  $\beta$ - o  $\gamma$ -( $\beta'$ -hidroxietoxi) propilo.

15. Cada uno de los radicales -X-Y está ligado a un átomo de carbono o a un átomo de nitrógeno presente en los anillos condensados formando el radical colorante policíclico D. El radical colorante policíclico representado por D es el radical de cualquier sistema de anillo policíclico que normalmente está presente en tales colorantes y que contiene como mínimo 4 anillos condensados, pero los radicales colorantes mencionados contienen preferentemente de 4 a 20. 9 anillos condensados, que pueden ser anillos carbocíclicos, preferentemente de benceno, o anillos heterocíclicos o una combinación de ambos tipos. Si se desea, los radicales colorantes mencionados pueden 25. contener ulteriores sustituyentes, distintos a los radicales sulfónicos que generalmente están presentes 30.



336892

- en tales radicales colorantes, por ejemplo, átomos de cloro o átomos de bromo, radicales de alquilo inferior tales como el radical metilo, radicales de alcoxi inferior tales como el radical metoxi, radicales hidroxilo, radicales amino, radicales N-alquilo inferior-amino, tales como metilamino, etilamino, dimetilamino y dietilamino, y radicales acilamino tales como los radicales acilamino derivados de los ácidos carboxílicos alifáticos inferiores tales como el acetilamino y el propionilamino o de los ácidos arilcarboxílicos monocíclicos tales como el radical benzilamino. Sin embargo es preferente que D represente una benzantrona, 1':9'-antrapiridona, 1':9'-antrapirimidina, isotiazoloantrona, pirazoleantrona, 3':4'-ftaloilacridona, dibenzantrona, isodibenzantrona, trifendioxacina o bis-imida del radical colorante ácido naftalen-1:4:5:8-tetracarboxílico.
- 5.
- 10.
- 15.

- A través de la especificación la expresión "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se emplean para denominar radicales de alquilo y de alcoxi respectivamente, conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 20.

- El procedimiento de la invención se puede efectuar convenientemente incorporando uno o más de dichos colorantes en los poliésteres lineales sintéticos, según cualquiera de las técnicas conocidas para la tinción en masa de tales materiales. Así el colorante se puede aplicar en forma finamente dividida sobre recortes de poliéster mediante volteo en tambor y la mezcla resultante coloreada se funde y se hila a continuación a filamentos o se moldea a ob-
- 25.
- 30.



1967

336892

jetos sólidos. Si se desea, se puede efectuar el volteo con una dispersión del colorante en un líquido volátil, por ejemplo agua o alcohol o se puede emplear uno de estos líquidos para humedecer la mezcla del colorante y del polímero durante la fase de volteo. El líquido volátil se retira preferentemente por evaporación antes de proceder a la fusión.

5.

10.

15.

20.

25.

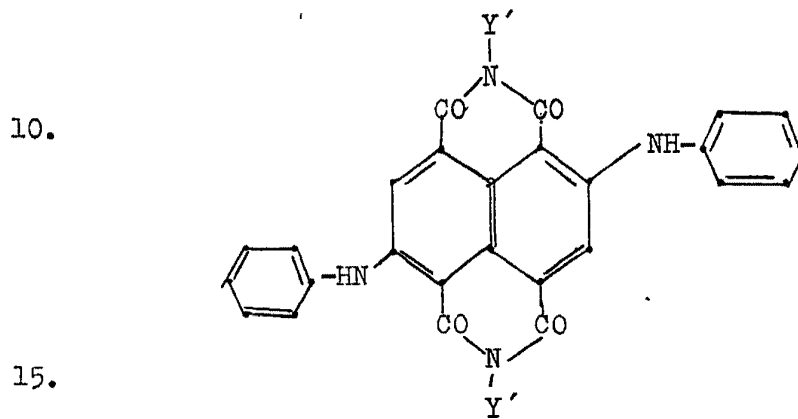
30.

El proceso de la invención se puede efectuar también mediante calentamiento de una mezcla de los componentes que forman el polímero, tales como ácido tereftálico o tereftalato de dimetil un glicol, tal como el etilenglicol, conteniendo uno o más de dichos colorantes, hasta que la polimerización esté completada. El polímero coloreado así formado se puede moldear entonces a artículos o bien hilarse a fibras según técnicas conocidas. Alternativamente se pueden calentar juntos los componentes formadores del polímero para formar un polímero de bajo peso molecular, entonces se agrega el colorante y se continua calentando hasta que se haya obtenido el grado de polimerización deseado. Como ejemplos de los poliésteres lineales sintéticos que se pueden teñir según el proceso de la invención pueden mencionarse los poliésteres que se obtienen mediante la reacción de ácido tereftálico, o un éster del mismo, con glicoles de la fórmula  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$  en la cual  $x$  es un número entero de 2 a 10 o con 1:4-di(hidroximetil)ciclohexano. La expresión poliéster lineal sintético comprende también los copoliésteres basados en dichos poliésteres; tales copoliésteres se obtienen sustituyendo una parte del ácido tereftálico por



otro ácido dicarboxílico o por un ácido hidroxicarboxílico y/o sustituyendo una porción del glicol por un glicol distinto.

5. Una clase de colorantes preferentes para su empleo en el procedimiento de la invención comprende el colorante de fórmula:-



20. en la cual Y' es un radical de hidroxialquilo inferior y los anillos bencénicos pueden estar sustituidos por átomos de cloro o de bromo o radicales de alquilo inferior o de alcoxi inferior.

25. Los colorantes empleados en el proceso de la invención se pueden obtener por los métodos empleados generalmente para la introducción de los radicales -X-Y en los colorantes policíclicos. Así los colorantes en los cuales X es -O- o -S- se pueden obtener haciendo reaccionar las sales sódicas de los colorantes correspondientes, que contienen radicales hidroxilo o mercapto, con el halógeno-alcohol adecuado.

30. Las bis-imidas del ácido naftaleno -1:4:5:8-tetracarboxílico se pueden obtener haciendo reaccionar



336892

16 FEB 1967

- el anhídrido de un ácido naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxílico, opcionalmente sustituido, con el aminoalcohol adecuado. Los colorantes en los cuales X significa -COO- se pueden obtener haciendo reaccionar la sal sódica del colorante correspondiente, que contiene un radical carboxí, con un cloroalcohol de la fórmula Cl-Y. Los colorantes en los cuales X significa -CONH o -CONR se pueden obtener tratando con cloruro de tionilo el colorante correspondiente, que contiene un radical carboxí, y haciendo reaccionar el cloruro de acilo resultante con la amina adecuada de la fórmula  $H_2NY$  o  $HN^R - Y$ .
- 5.
- 10.

- Las coloraciones producidas por el procedimiento de la invención tienen una buena solidez al lavado, al planchado a vapor, al teñido cruzado ácido, al sudor, a la limpieza en seco, al frote después del vaporizado, a los tratamientos de calor seco tal y como se emplean en las operaciones de plegado, y a la luz. También se ha encontrado que las coloraciones se pueden obtener en fuertes matices de sombreado, sin por ello perjudicar las propiedades de los poliésteres lineales sintéticos o de las fibras derivadas del mismo. La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los ejemplos siguientes, en los cuales las partes en peso.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 1

- 1 parte de 3-( $\beta$ -hidroxietoxi) benzantrona en forma de polvo se tamborea con 100 partes de polietileno tereftalato en forma de recortes. La mezcla resultante se funde y se hila en forma conocida para
- 30.

336892



· producir fibras de un brillante color amarillo verdoso y de propiedades de solidez excelentes.

Ejemplo 2

5. 1 parte de 10( $\beta$ -hidroxietoxi)-3': 4'-ftaloilacridona y 3 partes de  $\beta$ -etoxietanol se tamborean con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de gránulos pequeños hasta que se obtenga una mezcla uniforme. La mezcla coloreada se seca a 120°C en vacío y después se funde y se hila para obtener fibras de una tonalidad violeta rojiza oscura y de excelentes propiedades de solidez.

10. La 10-( $\beta$ -hidroxietoxi)-3': 4'-ftaloilacridona empleada en este ejemplo se obtuvo mediante calentamiento de ácido 1-[p-( $\beta$ -hidroxietoxi)anilino]antraquinona-2-carboxílico con cloruro benzóico en *o*-diclorobenceno.

Ejemplo 3

20. 1 parte del pigmento trifendioxazina conteniendo dos radicales  $\beta$ -hidroxietílicos (que se obtuvo como se describe más abajo) en forma finamente repartida, se tamborea con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de gránulos hasta que se obtiene una mezcla uniforme. La mezcla se funde y se hila entonces en forma conocida para obtenerse fibras de una tonalidad de violeta oscuro que posee excelentes propiedades de solidez.

25. El colorante trifendioxazina, empleado en este ejemplo, se obtiene condensando dos proporciones moleculares de 3-amino-9(N)- $\beta$ -hidroxietilcarbazol  
30. con una proporción molecular de cloroanil y ciclando

336892



el producto resultante mediante calentamiento con cloruro férrico anhidro en nitrobenzeno.

Ejemplo 4

5. 1 parte de 6-anilino-3-( $\beta$ -hidroxietil)-1':9'-antrapiridona y 3 partes de  $\beta$ -etoxietanol se voltea en tambor con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de pequeños gránulos hasta que se obtenga una mezcla uniforme. La mezcla coloreada se seca a 120°C en vacío, después se funde y se hila para obtenerse 10. fibras de una tonalidad carmesí y de excelentes propiedades de solidez.

15. La 6-anilino-3-( $\beta$ -hidroxietil)-1':9'-antrapiridona empleada en este ejemplo se obtuvo mediante acetilación y después ciclación de 4-bromo-1-( $\beta$ -hidroxietilamino)-antraquinona para obtener 6-bromo-3-( $\beta$ -hidroxietil)-1':9'-antrapiridona que después se hizo reaccionar con anilina.

20. En lugar de las 6-anilino-3-( $\beta$ -hidroxietil)-1':9'-antrapiridona, empleada en el ejemplo de arriba se emplea 1 parte de la bis ( $\beta$ -hidroxietil)imida del ácido 2:6-dianilino-naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxílico, con lo cual las fibras resultantes de polietileno tereftalato están coloreadas en tonalidades azul brillante sólidas. La bis ( $\beta$ -hidroxietil)imida del ácido 25. 2:6-dianilino-naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxílico se preparó haciendo reaccionar anhídrido 2:6-dicloronaftaleno-1:4:5:8-tetracarboxílico con  $\beta$ -hidroxietilamino en ácido acético glacial y haciendo reaccionar el producto resultante con anilina para transformar cada uno de los átomos 30. de cloro en un radical anilino



Ejemplo 5

5. En lugar de los colorantes empleados en el Ejemplo 4 se emplea una parte de 16-( $\beta$ : $\gamma$ -dihidroxipropoxi)-17-hidroxidibenzantrona o una parte 16:17-di( $\beta$ : $\gamma$ -dihidroxipropoxi)dibenzantrona con lo cual se obtienen fibras teñidas de azul rojizo y azul verdoso respectivamente, que poseen excelentes propiedades de solidez.

10. Los colorantes empleados en este ejemplo se obtienen mediante el procedimiento descrito en la especificación de la patente alemana 761553 y la mezcla resultante se separa en los dos componentes mediante cristalización fraccionada en o-diclorobenceno.

Ejemplo 6

15. 100 partes de tereftalato de dimetil 71 partes de etilén-glicol y 0,05 partes de acetato de manganeso se agitan juntos durante 4 horas a 197<sup>o</sup>C, durante cuyo tiempo se separan de la mezcla por destilación aproximadamente 33 partes de metanol. A la mezcla resultante se le agregan 0,04 partes de ácido fosfórico, 0,04 partes de trióxido de antimonio y 1 parte de 2:6-dianilino-naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis ( $\beta$ -hidroxietilimida, que previamente se había molturado durante 30 minutos en presencia de 4 partes de etilén-glicol . La temperatura de la mezcla se aumenta entonces a 270<sup>o</sup>C, la presión se reduce a 0,3 mm de mercurio y la mezcla se agita bajo estas condiciones durante 6 horas mientras se separa por destilación el etilenglicol en exceso. El polímero fundido se vacía del recipiente de reacción y se corta en forma de recortes que, a continuación, se vuelven a fundir y se hilan para dar fibras de color azul

20.

25.

30.



336892

16 FEB. 1967

brillante de excelentes propiedades de solidez.

En lugar del colorante empleado en este ejemplo se pueden utilizar cualquiera de los colorantes siguientes obteniéndose resultados similares:

5. 2:6-di(o-, m- ó p-toluidino)-naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis (β-hidroxi-etilimida)

2:6-di [o-, m- o p-(cloro o bromo)anilino] naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis (β-hidroxi-etilimida)

10. 2:6-di(o-, m- o p-metoxianilino)naftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis (β-oγ-hidroxi-propilimida)

2:6-dianilinonaftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis (γ-hidroxi-n-butylimida)

y

15. 2:6-dianilinonaftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis [β-(β'-hidroxi-etoxi)etilimida]

Estos colorantes se obtienen condensando anhídrido 2:6-dicloronaftaleno-1:4:5:8-tetracarboxílicos con las hidroxialquilaminas adecuadas en ácido acético y después reaccionando las bis(ámidas) resultantes con un exceso de la anilina sustituida adecuada.

20.

Ejemplo 7

1 parte de 2:6-dianilinonaftaleno-1:4:5:8-tetracarboxi bis (β-hidroxi-etilimida en forma finamente repartida se voltea en fambor con 100 partes de gránulos pequeños de un poliéster obtenido de etilenglicol y λ:β-bis(4-carboxifenoxi)etano, y la mezcla resultante se funde y se hila para dar fibras de color azul brillante de excelentes propiedades de solidez.

25.

Ejemplo 8

30. 1 parte de 3-(β-hidroxi-etilmercapto)benzan-

336892

46



5. trona se voltéa en forma finamente repartida con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de recortes. La mezcla resultante se funde y se hila para dar fibras de una tonalidad amarillo verdosa brillante que tiene excelentes propiedades de solidez.

El colorante de arriba se obtuvo calentando una solución acuosa de la sal sódica de la 3-mercaptobenzantrona con etilénclorhidrina en presencia de carbonato sódico a 80°C.

10. Ejemplo 9

- En lugar de una parte del colorante empleado en el ejemplo 8 se usa una parte del isotiazoloantrona-3-carboxílate de  $\beta$ -hidroxietilo o 1 parte del isotiazolonantrona-3-carbo-N-metil-N-( $\beta$ -hidroxietil)amida 1 parte de isotiazoloantrona-3-carbo-N-( $\beta$ -hidroxietil)amida o 1 parte de isotiazoloantrona-3-carbo-N:N-di( $\beta$ -hidroxietil)amida con lo cual se obtienen fibras amarillo brillante de excelentes propiedades de solidez. El primer colorante empleado en este ejemplo se obtiene calentando la sal sódica del ácido isotiazoloantrona-3-carboxílico con etilénclorhidrina mientras que los otros colorantes se obtienen calentando el ácido isotiazoloantrona-3-carboxílico con cloruro de tionilo y haciendo reaccionar los cloruros de ácido resultantes con N-metil-N( $\beta$ -hidroxietil)amina,  $\beta$ -hidroxietilamina o di( $\beta$ -hidroxietil)amina, respectivamente.

N O T A

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

336892



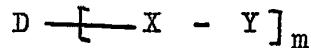
mente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con los números 7027/66 de 17 de febrero de 1966 y 19210/66 de 2 de mayo de 1966, que fué completada el 16 de enero de 1967, acogiéndose 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:

5. "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR EN MASA POLIESTERES LINEALES", caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento para teñir en masa poliésteres lineales, caracterizado porque comprende mezclar en forma finamente repartida o en forma de una dispersión en un líquido volátil, con el poliéster uno o varios colorantes de fórmula:-

15.



20. en la cual D representa un radical colorante policíclico que contiene por lo menos 4 anillos condensados y que está libre de radicales sulfónicos, X significa un enlace directo o -O-, -S-, -CONH-, -CONR- o -COO-; R significa un radical alquilo inferior o un radical hidroxialquilo inferior, Y significa un radical hidroxialquilo inferior o hidroxialcoxi inferior-alquilo inferior y m es un número entero de 1 a 3, y la mezcla resultante se hila en fibras.

25.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es un colorante de

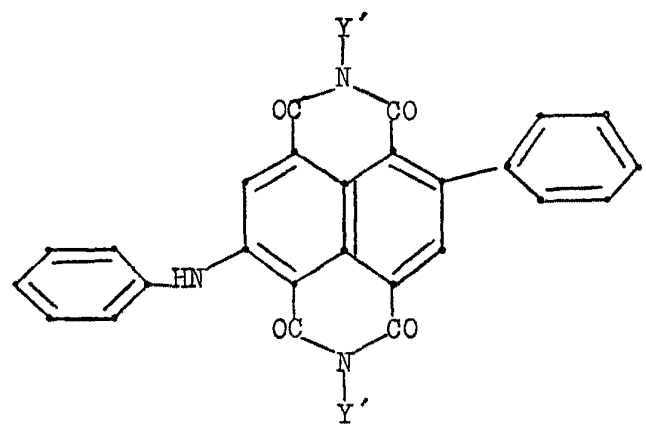
30.



336892

fórmula

5.



10.

en la cual Y' es un radical hidroxilo alquilo inferior y el anillo bencénico puede estar sustituido por átomos de cloro o átomos de bromo o radicales de alquilo inferior o de alcoxi inferior.

15.

3.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2 caracterizado porque el colorante se mezcla con un monómero o un prepolímero del poliéster, el cual se convierte entonces en el poliéster mediante polimerización y se funde e hila a fibras.

20.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el poliéster es un tereftalato de polietileno.

25.

4.- "Procedimiento para teñir en masa poliésteres lineales", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

16 FEB. 1967

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

D.º. Firmado: F. Hernández S.º.