

346769

P-36.486

Case 62.303

Memoria descriptiva

9 ENE. 1968



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 20 años

a nombre de AMERICAN ANILINE PRODUCTS INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en P.O. Box 3063, Paterson, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TENER FIBRAS DE POLIESTER AROMATICO" (Clase Internacional C09b)



L 9 E

Esta invención se refiere a colorantes de antraquinona. En un aspecto específico, se refiere a nuevos colorantes de antraquinona que tienen una afinidad notable para las fibras de poliésteres, y que producen sobre las mismas coloraciones de rojo a rojo amarillento. En otro aspecto, se refiere a la coloración de fibras de poliésteres aromáticos, por ej. poli(tereftalato de etileno) ó "Dacron", -- con compuestos de antraquinona, para producir tinciones o coloraciones que tienen notable poder colorante directo, - solidez a la luz y resistencia a la sublimación.

En los últimos años se han hecho esfuerzos considerables en la industria de los colorantes para encontrar materiales adecuados para el teñido o coloración de las fibras de poliésteres aromáticos. Estas fibras, que tienen una notable utilidad como materiales textiles, se preparan, por ejemplo, calentando un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es un número entero mayor de uno pero que no excede de 10, con ácido isoftálico o tereftálico, o con un derivado de los mismos que forma ésteres, por ejemplo un éster alifático o arílico de un hemiéster, un halogenuro de ácido o una sal de amina, en condiciones en las que se efectúa una policondensación. De estos poliésteres, el poli(tereftalato de etileno) ó "Dacron" ha tenido un impacto notable en la industria textil.

Hablando en líneas generales, las fibras de poliésteres aromáticos tienen una afinidad muy pequeña para los colorantes, y no absorben fácilmente los colorantes a partir de dispersiones acuosas. Como resultado, se ha tropezado con dificultades considerables para encontrar colorantes para, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), -



que sean aceptables en todas las importantes propiedades físicas de poder colorante directo (sin necesidad de mordiente), solidez frente a la luz y resistencia a la sublimación. Por ejemplo, algunos de los colorantes conocidos que tienen una afinidad aceptable para las fibras de poliésteres, y que colorean a estos materiales en tonos rojos de una solidez a la luz razonablemente satisfactoria, dejan mucho que desear con respecto a su resistencia a la sublimación.

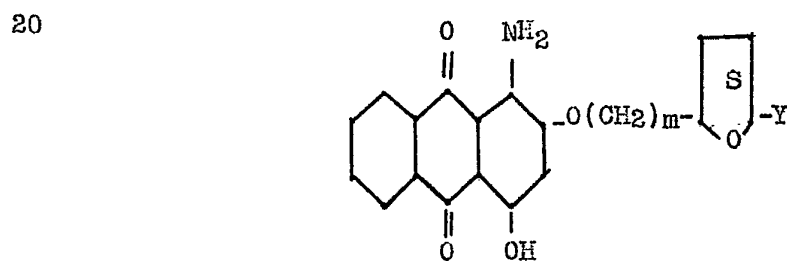
Se ha descubierto ahora una nueva clase de colorantes de antraquinona que dan una calidad global notable -- cuando son aplicados sobre fibras de poliésteres aromáticos, y particularmente sobre poli(tereftalato de etileno). La afinidad para la fibra, la solidez frente a la luz, y la resistencia a la sublimación de los nuevos compuestos de antraquinona de la presente invención, son muy notables cuando se consideran en relación con ciertos materiales estructuralmente similares. En la Patente U.S. 2.773.071 se expone una clase de colorantes de antraquinona preparados condensando 1-amino-2-halo-4-hidroxiantraquinona con un fenol o fenol sustituido. Estos colorantes producen, sobre el poli(tereftalato de etileno) coloraciones rojas caracterizadas por un matiz azulado. Las propiedades de solidez de los colorantes son aceptables, pero su resistencia a la sublimación es algo limitada. En la Patente U.S. 2.972.622 se expone una serie de colorantes preparados haciendo reaccionar una 1-amino-2-halo-4-hidroxiantraquinona con un alcohol aromático. También estos colorantes producen tonalidades rojas con un matiz azulado sobre el poli(tereftalato de etileno).



La "substantividad" o poder colorante directo de los nuevos colorantes de la presente invención es también muy notable al ser comparada con la de los colorantes rojos de antraquinona conocidos. Sorprendentemente, los colorantes de la invención dan, sobre poli(tereftalato de etileno), un color cuyo poder tintóreo es aproximadamente un 50% mayor. Además, los colorantes de la presente invención dan un color rojo amarillento, tono que se prefiere con respecto al matiz azulado de los colorantes rojos de antraquinona conocidos. Contrariamente a la mayoría de los colorantes adecuados para el poli(tereftalato de etileno), los nuevos colorantes de la invención tienen también una notable afinidad para el nylon.

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención proporcionar una nueva clase de colores rojo-amarillentos para fibras de poliésteres y de poliamidas.

Según la invención, se ha descubierto una nueva clase de colorantes de antraquinona que tienen la fórmula



en la que m es un número entero pequeño comprendido entre uno y cuatro, ambos inclusive, e Y es un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y $-(CH_2)_nOH$, donde n es un número entero pequeño que varía entre uno y cuatro.

30



Los colorantes son preparados utilizando, como uno de los reaccionantes, una 1-amino-2-halo-4-hidroxiantraquinona ó 1-amino-2-ariloxi-4-hidroxiantraquinona, es decir, 1-amino-2-cloro-4-hidroxiantraquinona, 1-amino-2-bromo-4-hidroxiantraquinona, 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona, y similares. El compuesto intermedio de antraquinona es hecho reaccionar con una sal de metal alcalino de un mono- ó di-alcohol de tetrahidrofurano, tales como el alcohol tetrahidrofurfurílico, 2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano, 2-(beta-hidroxietil)-tetrahidrofurano, 2,5-bis(beta-hidroxietil)tetrahidrofurano, 2-(gamma-hidroxipropil)tetrahidrofurano, 2,5-bis(gamma-hidroxipropil)tetrahidrofurano, y similares.

La reacción se lleva a cabo convenientemente mezclando el compuesto intermedio de antraquinona con un exceso sustancial del tetrahidrofuran-alcohol. El tetrahidrofuran-alcohol es convertido en su sal de metal alcalino antes de que tenga lugar la reacción. Esto se lleva a cabo calentando el tetrahidrofuran-alcohol a una temperatura elevada, por ej. 140-190°C, en presencia de hidróxido o carbonato de sodio o de potasio, en cantidad suficiente para convertir el grupo hidroxil-alcohol inferior en su sal de sodio o de potasio. La 1-amino-2-halo(ó 2-alcoxi)-4-hidroxiantraquinona es añadida después a una temperatura que varía entre 70 y 120°C. La mezcla es calentada hasta al menos 125°C, y preferiblemente hasta 130-140°C, y se mantiene a esa temperatura hasta que la reacción es completa, lo que generalmente requiere de 10 a 20 horas.

Una vez que la reacción es completa, se añade a la masa, gota a gota, un ácido mineral acuoso o un ácido or-



gánico, tal como el ácido acético glacial, previamente diluido, para convertir el producto de reacción en el alcohol. El producto es recuperado por filtración y es lavado con agua fría hasta que está desprovisto de ácidos, materiales inorgánicos, y disolventes en exceso.

El procedimiento anterior puede ser modificado llevando a cabo la reacción en un disolvente orgánico inerte, en lugar de en un exceso del tetrahidrofuran-alcohol. En este caso ha de emplearse al menos un mol de alcohol, basado en el peso del compuesto intermedio de antraquinona. Los disolventes adecuados incluyen el dioxano, éter monometílico de glicol de etileno, éter monoetílico de glicol de etileno, éter monoetílico de dietileno glicol, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, y similares.

El colorante es aplicado a las fibras de poliéster aromático en forma de un polvo o pasta de color dispersado, que se obtiene por molturación en húmedo, en un aparato convencional tal como un molino de bolas o un molino - Werner-Pfleiderer, del colorante obtenido como se ha explicado anteriormente, con un agente dispersante tal como el ligninsulfonado de sodio, y un agente humectante. La pasta o torta dispersada así obtenida puede ser secada también a 70-80°C, y después es micropulverizada. Se añade dispersante suficiente para dar un polvo dispersado que contiene generalmente entre aproximadamente 15 y 75% en peso de base de colorante activo.

El polvo dispersado, al ser añadido a agua con o sin agentes auxiliares, forma una dispersión acuosa casi coloidal, con la que la fibra o los géneros de poliéster aromático son teñidos de la forma convencional, dando una



fibra coloreada que contiene aproximadamente 0,01-2% en peso de colorante.

5 Para evaluar la eficacia de un colorante particular para un tipo de fibra dado, la fibra teñida es examinada para determinar la substantividad o poder de coloración - directa del color, la solidez del color frente a la luz, y la resistencia del color a la sublimación.

10 La substantividad es una medida de la afinidad del colorante para una fibra particular. En la industria, la substantividad es medida en términos de "acumulación", es decir, el grado en que la intensidad del color es proporcional a la cantidad de colorante aplicada.

15 La solidez a la luz de una fibra teñida se mide de modo conveniente por métodos de ensayo acelerados de laboratorio, que implican la exposición del material textil coloreado a una fuente de luz solar artificial. El "Fadómetro Atlas de arco de carbono Tipo FDAR", un aparato disponible en el comercio con este fin, es muy adecuado para obtener estas medidas. El procedimiento de ensayo recomendado es el método de ensayo normalizado 16A-1957, que se explica en la página 107 del Manual Técnico de la American Association of Textiles Chemists and Colorists, 35 (1959). Para las fibras de poliésteres aromáticos coloreadas, tales como las de poli(tereftalato de etileno), un tiempo de exposición de entre 20 y 40 horas en el fadómetro, con poco o ningún cambio en el color de la muestra que se está sometiendo a ensayo, es señal de que la solidez a la luz de la muestra es buena para la mayoría de los usos. Algunos colorantes que se venden en el comercio para colorear poli(tereftalato de etileno) muestran, al ser aplicados al

20

25

30



mismo, una alteración de su color después de sólo diez ho-
ras de exposición. Una de las características sorprenden-
tes de los colorantes de la invención es su estabilidad -
frente a la luz, incluso con un tiempo de exposición de -
cuarenta horas y más.

Las características de sublimación se determinan en
general según el método de ensayo Provisional 5-1957, que
aparece en la página 100 del Manual Técnico de la Ameri--
can Association of Textile Chemists and Colorists, 35.(1959). Es
este método, denominado técnica de "sublimación en seco", -
comprende colocar el material textil teñido entre dos ---
muestras de tela no teñidas, y aplicar a las mismas una -
plancha de hierro caliente durante un breve período de --
tiempo. Una pequeña o nula transferencia de color a las -
muestras de tela no coloreadas indica una resistencia ex-
celente a la sublimación. Como hemos indicado, la resis--
tencia a la sublimación es una de las propiedades sobresa-
lientes que poseen los colorantes de la invención cuando
son aplicados a una fibra de poliéster aromático.

La invención es ilustrada además por medio de los -
ejemplos siguientes:

Ejemplo I

En un matraz de 500 ml. se introdujeron 200 ml. de
alcohol tetrahidrofurfurílico y 6 gramos de escamas de hi-
dróxido de potasio. La masa fué calentada a 165-180°C y -
fué mantenida durante una hora a esta temperatura. Después
de enfriarla hasta 100°C, se añadieron 26 gramos de 1-ami-
no-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona. La mezcla resultante -
fué calentada a 125-130°C, y fué mantenida a esta tempera-
tura durante 18 horas. Después de enfriarla hasta 25°C, se



añadió gota a gota a la masa una disolución que contenía 200 ml. de agua y 9 ml. de ácido acético glacial. El producto final fué aislado por filtración. La torta fué lavada con agua para separar los materiales inorgánicos y el exceso de disolvente.

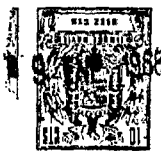
La torta fué molida en un molino de bolas durante 48 horas con 5 gramos de ligninsulfonato de sodio, disponible en el comercio con el nombre de "Marasperce CB", y 5 gramos de agente humectante. El producto fué secado a 70-80°C para dar 24 gramos (92% de la cantidad teórica) de colorante del 100%.

Ejemplo II

El colorante del Ejemplo I fué evaluado como tinte para el poli(tereftalato de etileno) como sigue:

Se preparó una disolución coloidal del color disperso del Ejemplo I disolviendo un gramo de colorante disperso normalizado en un medio que contenía 25 ml. de "Igepon T" al 10% (descrito por sus fabricantes por la fórmula $C_{17}H_{22}CON(CH_2)C_2H_4SO_3Na$) y 475 ml. de agua a 90-95°C.

El baño de tinte fué preparado como sigue: En un recipiente de acero inoxidable se introdujeron 190 ml. de agua a 70°C. Se añadieron después 5 ml. de una disolución de "Igepon T" al 1% y 5 ml. de vehículo disolvente autoemulsionable modificado de una concentración del 10%. Al baño se añadieron, lentamente y con agitación, 50 ml. de la disolución coloidal antes preparada de color dispersado. Al baño se añadieron varias madejas de 5 gramos de poli(tereftalato de etileno), y las fibras fueron volteadas en el baño de tinte. La temperatura de cada uno de los baños fué elevada hasta 95°C a lo largo de un período de



15 minutos, y fué mantenida en ese valor durante una hora. Las madejas de poli(tereftalato de etileno) fueron retiradas después y desenfadas en 1 litro de agua a 95°C que contenía jabón y detergente. Después de diez minutos de -
5 desenfado, las madejas fueron retiradas y lavadas con -
agua caliente. Después, fueron secadas en estufa a 80-90°C.

Las muestras de poli(tereftalato de etileno) fueron evaluadas visualmente para determinar su índice cromático, y se sometieron a ensayos para determinar la solidez frente a la luz y la resistencia a la sublimación, según los --
10 ensayos de la AATCC normalizados a que se ha aludido anteriormente. La solidez a la luz fué medida empleando un Fadeómetro Atlas de arco de carbono Tipo FDAR según el método de ensayo normalizado 16A-1957. Se hicieron observaciones a intervalos de 20 horas para detectar una alteración causada por el apagamiento del color. Una hora de fadeómetro representa aproximadamente cinco días de exposición a la luz solar. Un cambio neto de color en un período de menos de 20 horas de exposición se considera un resultado
20 deficiente. Un ligero cambio a las 20 horas se clasifica como aceptable, y un cambio entre las 20 y las 60 horas - indica que la solidez a la luz es buena para la mayoría - de las aplicaciones. Si la muestra resiste una exposición de más de 60 horas sin una alteración de color, se considera que la solidez frente a la luz es excelente. El producto del ejemplo se caracterizó por una excelente solidez a la luz.

La resistencia a la sublimación fué determinada en líneas generales según el método Provisional de Ensayo --
30 5-1957 de la AATCC. Un pedazo de tela de poli(tereftalato



de etileno) fué colocada entre un pedazo de poli(terefta-
 lato de etileno) no teñido y un pedazo de tela de rayón de
 acetato no teñida. Las telas fueron después enrolladas y
 sujetadas entre sí. Se envolvieron después en una toalla
 5 de papel y se colocaron en una caldera de vapor durante -
 15 minutos, a una presión de 1'05 kgs. Una vez retiradas
 de la caldera de vapor, las telas de muestra fueron colo-
 cadas entre dos piezas de tela de algodón y planchadas. -
 Se observó después el color que se encontraba en el rayón
 10 de acetato y el poli(tereftalato de etileno) no teñidos.
 Se considera que la resistencia a la sublimación es exce-
 lente cuando ambas telas no teñidas permanecen completa-
 mente desprovistas de color . El colorante del Ejemplo I
 tenía excelentes propiedades de sublimación.

15 **Ejemplo III**

En un matraz de 500 ml. se introdujeron 150 ml. de
 alcohol tetrahidrofurfurílico, 13 gramos de carbonato de
 potasio y 20 gramos de 1-amino-2-bromo-4-hidroxi-antraqui-
 nona. La mezcla resultante fué calentada lentamente hasta
 20 120°C, y fué mantenida a esta temperatura durante 16 ho--
 ras. Después de enfriarla hasta aproximadamente la temoe-
 ratura ambiente, la masa fué neutralizada con ácido acéti-
 co diluído, y el colorante precipitado fué aislado por fil-
 2 tración, y después secado.

25 La torta secada fué dispersada como se ha explicado
 en el Ejemplo I. Las coloraciones hechas con este produc-
 to eran muy similares a las obtenidas en el Ejemplo I.

Ejemplo IV

En un matraz de 500 ml. fueron introducidos 200 ml.
 30 de tetrahidrofurendimetanol (2,5-bis(hidroximetil)tetrahi

drofurano), y 6.gramos de escamas de hidróxido de potasio, formándose la sal de potasio calentando la masa a 165-170°C durante una hora. Después de enfriarla hasta 25°C, se añadieron 26 gramos de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquina. La mezcla resultante fué calentada hasta 125-130°C durante 16 horas. Después de enfriarlo a 25°C y neutralizarlo con ácido acético diluído, el colorante fué aislado y secado. Se obtuvieron 24 gramos de colorante de 100%. Al ser dispersado como se explicó en el ejemplo I, el colorante mostró excelentes propiedades.

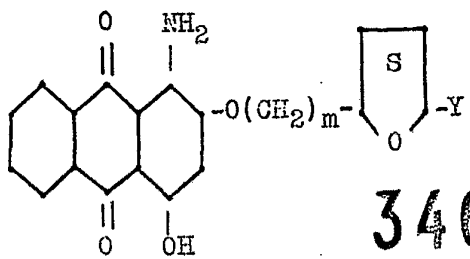
Ejemplo V

El tetrahidrofurandimetanol utilizado como material de partida en el Ejemplo IV fué sustituido por el derivado de bis-hidroxietilo. Se obtuvo un colorante que mostró propiedades igualmente buenas sobre Dacron y sobre nylon.

N O T A

Los puntos de invención propia no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para teñir fibras de poliéster aromático, caracterizado porque se utiliza con tal fin un compuesto de la fórmula

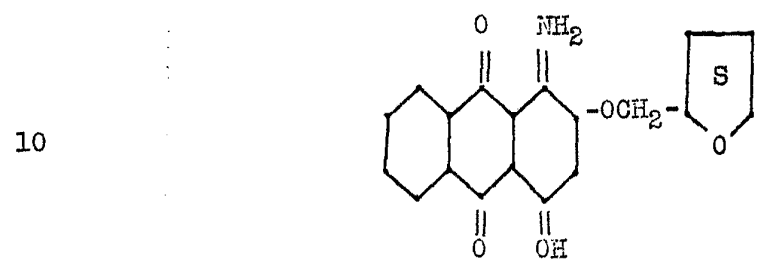


346769

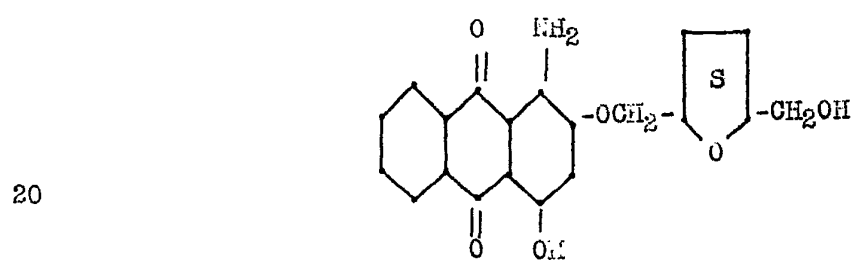


en la que m es un número entero que tiene un valor de uno a cuatro, e Y es un miembro seleccionado del grupo que -- consta de hidrógeno y $-(CH_2)_nOH$, donde n es un número ente ro que tiene un valor de uno a cuatro.

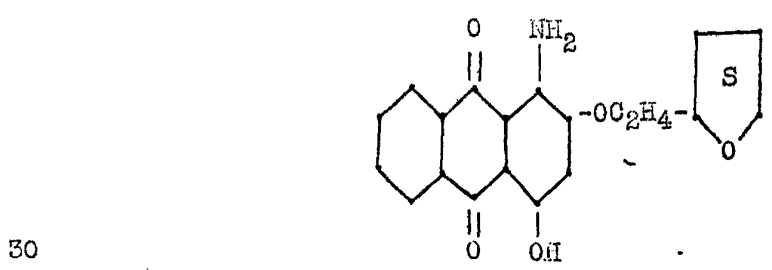
5 2.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, ca racterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula



15 3.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, ca racterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula



25 4.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, - caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula



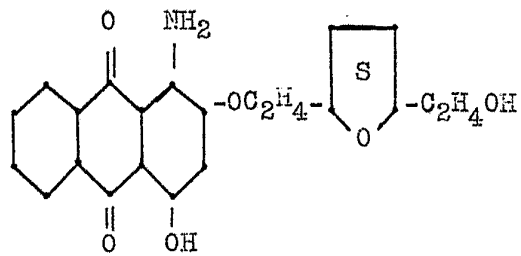
546769



19 FNE

5.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, -
caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula

5



10

6.- Un procedimiento para teñir fibras de poliéster aromático
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
de,

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

15

Madrid, 19 FNE 1968

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per. Fed. A.

MLG.

346769

29-12-67

- 14 -