

346771

P.- 36.490

Case 65:94

346771

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION 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 METODO PARA PREPARAR FIBRAS DE POLIESTER COLOREADAS" (Clase Internacional C09b)

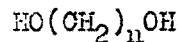
30.10.67



E 4

Esta invención se refiere a materiales colorantes de antraquinona. En un aspecto específico, se refiere a nuevos materiales colorantes de antraquinona que tienen una afinidad notable para las fibras de poliéster, y los cuales producen sobre las mismas matices azules-violetas. En otro aspecto, se refiere al teñido de fibras de poliéster aromático, v.gr., tereftalato de polietileno o "Dracón", con compuestos de antraquinona, para producir teñidos que tienen sustentividad, fijeza a la luz, y resistencia a la sublimación notables.

En años recientes ha habido un considerable esfuerzo gastado en la industria de materiales colorantes, para encontrar materiales adecuados para colorear a las fibras de poliéster aromático. Estas fibras, que tienen utilidad notable como materiales textiles, se hacen, por ejemplo, calentando un glicol de la fórmula:



en donde n es un entero mayor que uno, pero no mayor que diez, con ácido isoftálico o tereftálico, o con un derivado formador de éster del mismo, por ejemplo, un éster o hemiéster alifático o arílico, un halogenuro de ácido o una sal de amina, bajo condiciones a las cuales se efectúa la policondensación. De estos poliésteres, el tereftalato de polietileno o "dracón" ha hecho un impacto notable en la industria textil.

En términos generales, las fibras de poliéster aromático tienen una pobre afinidad para los materiales colorantes, y no absorben fácilmente colorantes a partir de dispersiones acuosas. Como un resultado de lo anterior, se ha encontrado dificultad considerable para encontrar mate-

346771



5 riales colorantes para, v.gr., tereftalato de polietileno que sean aceptables en todas las propiedades físicas importantes de sustentividad, fijeza a la luz, y resistencia a la sublimación. En años recientes se ha descubierto un número de colorantes rojos de antraquinona que tienen buena afinidad para las fibras de poliéster, y los cuales colorean a estos materiales de matices azulosos-rojos a rosas, que tienen fijeza aceptable a la luz y sublimación. La investigación se ha continuado para un colorante azul a violeta que es sustantivo a las fibras de poliéster, y que tiene buena fijeza a la luz y resistencia a la sublimación.

10 Se ha descubierto una nueva clase de colorantes de antraquinona de azul a violeta, que dan un funcionamiento global notable cuando se tiñen sobre fibras de poliéster aromáticas, particularmente sobre tereftalato de polietileno. La afinidad para las fibras, fijeza a la luz, y resistencia a la sublimación de los nuevos compuestos de la presente, es muy notable cuando se considera a la luz del funcionamiento de los materiales colorantes de antraquinona conocidos, los cuales colorean de matices azul a violeta.

15 Los nuevos colorantes de la presente se caracterizan por un grupo de alquilsulfonilamino en la posición 1 del núcleo de antraquinona. La presencia de grupos sulfona en colorantes de antraquinona no es completamente nueva. Straley y otros, en la Patente de Estados Unidos 3.087.773, describe un número de 1-amino2-bromo- (ó 2-alcoxi-) 4-arilsulfonaminoantraquinonas, que son fijas a la luz, al lavado, y a la sublimación cuando se tiñen con fibras de poliéster. Estos colorantes, que son estructuralmente

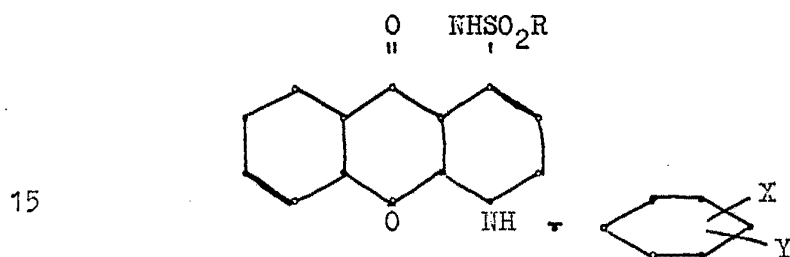
346771



mente muy diferentes de los compuestos de la presente, producen sobre tereftalato de polietileno, matices rojos que tienen un tono azulado, y de esta manera no son útiles si se requiere un matiz azul a violeta.

52 Es, por lo tanto, un objeto de la invención proveer una nueva clase de colores de antraquinona para teñir fibras de poliéster en matices azul a violeta, que son fijos a la luz, al lavado, y a la sublimación.

De conformidad con la invención, se ha descrito
10 una nueva clase de colorantes de antraquinona que tienen la fórmula:



En la fórmula anterior R es un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y X y Y pueden ser, hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, ciano, o hidroxialquilo inferior.
20

Los colorantes se hacen haciendo reaccionar 1-amino-4-bromoantraquinona con una arilamina, para proveer un intermediario de 1-amino-4-arilaminoantraquinona. El intermediario se hace reaccionar después con un cloruro de alcansulfonilo, para proveer los materiales colorantes de la
25 invención.

Incluyen arilaminas útiles para preparar los colorantes de la invención anilina, p-cloroanilina, 2,4-dicloroanilina, p-fetetidina, p-hidroxietilanilina, y p-amino-
30 benzonitrilo. Incluyen cloruros de alcansulfonilo útiles

346771



cloruro de metansulfonilo, cloruro de etansulfonilo, cloruro de propansulfonilo, y cloruro de butansulfonilo.

5
10
15
Convenientemente, la preparación de la 1-amino-4-
arilaminoantraquinona se efectúa en presencia de un exce-
so sustancial de la arilamina. La reacción se logra calen-
tando los reactivos en presencia de un receptor de ácido
o un agente ligador de ácido, tal como un carbonato, bicar-
bonato, o acetato de metal alcalino. La eficiencia de la
reacción se mejora por la presencia de un catalizador de
cobre, tal como sulfato de cobre o acetato de cobre. La mez-
cla de 1-amino-4-bromoantraquinona y arilamina se calienta
a una temperatura elevada de por lo menos 160°C, preferi-
blemente 180-190°C, y se mantiene a esta temperatura hasta
que la reacción se completa, lo que generalmente requiere
de 12 a 20 horas.

20
Después de que se completa la reacción, el in-
termediario se recupera convenientemente por enfriamiento
a temperatura ambiente, y ahogamiento en agua helada que
contiene ácido clorhídrico de 20% Be. El producto se fil-
tra y la torta del filtro se lava hasta liberarla de áci-
do con agua caliente, y se seca.

25
El procedimiento anterior puede modificarse ope-
rando la reacción en un solvente inerte de alto punto de
ebullición, más bien que un exceso de arilamina. En este
caso debe utilizarse por lo menos un mol de arilamina, con
base en el peso de la 1-amino-4-bromoantraquinona. Inclu-
yen solventes adecuados los aromáticos de punto de ebulli-
ción mayor, tales como o-diclorobenceno, triclorobenceno,
y similares.

30
La reacción del intermediario de 1-amino-4-aril-
aminoantraquinona con el cloruro de alcansulfonilo, se lo-
gra mejor en presencia de una base terciaria, preferible-



mente piridina. Incluyen otras bases terciarias útiles alfa-picolina, quinolina, dimetilanilina, dietilanilina, trietilamina, dimetilformamida, y dimetilacetamida. Es conveniente utilizar un gran exceso de base terciaria para servir como un solvente para la reacción. La mezcla de reacción se calienta a una temperatura elevada de 70-90°C durante 2 a 5 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, el producto se recupera por filtración, y la torta del filtro se lava con agua fría.

Un procedimiento alternativo para hacer a los colorantes de la invención, involucra ácido bromoamínico (ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico) como el material de partida. Utilizando este método, se hace reaccionar primero ácido bromoamínico con la arilamina, y el intermediario resultante se reduce después para separar el grupo de ácido sulfónico. El intermediario de 1-amino-4-arilamino así obtenido, se hace reaccionar después con el cloruro de alcansulfonilo según se describió anteriormente, para producir los colorantes de la invención.

Los materiales colorantes novedosos obtenidos según se describió anteriormente, se aplican a fibras de poliéster aromático en forma de un polvo o pasta de color dispersado, que se obtiene por molienda en húmedo, en un aparato convencional, tal como un molino de bolas o un molino de Werner-Pfleiderer, el colorante obtenido según se describió anteriormente con un dispersante, tal como lignin-sulfonato de sodio, y un agente humectante. La pasta o torta dispersada así obtenida, puede también secarse a 70-80°C y después micropulverizarse. Se añade suficiente dispersante para dar un polvo dispersado que contiene generalmen-



te entre aproximadamente 15 y 75% en peso de base de material colorante activo.

5 El polvo dispersado, cuando se añade a agua con o sin agentes auxiliares, forma una dispersión acuosa casi coloidal, a partir de la cual se tiñe la fibra o artículos de poliéster aromático de la manera convencional, para dar una fibra coloreada que contiene aproximadamente 0,01-2% en peso de material colorante.

10 A fin de valorar la efectividad de un material colorante particular para un tipo dado de fibra, la fibra teñida se examina para sustentividad del color, fijeza a la luz del color, y resistencia del color a la sublimación.

15 La sustentividad es una medida de afinidad del material colorante para una fibra particular. En el comercio, la sustentividad se valora en términos de "penetración"; en otras palabras, el grado al cual la profundidad del teñido es proporcional a la cantidad de colorante aplicado.

20 La fijeza a la luz de una fibra teñida se mide convenientemente por medio de métodos de prueba de laboratorio acelerados, que involucran exponer la tela coloreada a una fuente artificial de luz solar. El "Fadómetro de Arco de Carbón Atlas Tipo FDAR" ("Atlas Carbon Arc Fade-O-Meter Type FDAR"), un aparato comercialmente disponible
25 para este propósito, es muy adecuado para obtener tales mediciones. El procedimiento de prueba recomendado es el método de prueba normal 16A-1957, que se describe en la página 107 del Manual Técnico de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas textiles, 35 (1959). Para fibras de
30 poliéster aromático, coloreadas, tales como tereftalato de



polietileno, un tiempo de exposición de 20 a 40 horas en el "fadeómetro" (medidor de decoloración) con poco o sin cambio en el color de la muestra que se está probando, muestra que la fijeza a la luz de la muestra es buena para la mayor parte de los propósitos. Ciertos materiales colorantes que se venden comercialmente para colorear tereftalato de polietileno muestran, cuando se aplican al mismo, un cambio en color después de únicamente 10 horas de exposición. Uno de los aspectos asombrosos de los materiales colorantes de la invención, es su estabilidad a la luz aun a tiempos de exposición de 80 horas y mayores. Las características de sublimación se determinan generalmente de conformidad con la así llamada técnica de sublimación en seco, que involucra colocar la tela teñida entre dos piezas de muestra no teñidas, y aplicar calor a las mismas (hasta 400°C) durante 1 minuto. Poca o ninguna transferencia de color a las piezas de muestra no teñidas indica resistencia excelente a la sublimación. Según se ha notado, la resistencia a la sublimación es una de las propiedades notables poseídas por los materiales colorantes de la invención cuando se aplican a una fibra de poliéster aromático.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos:

25

EJEMPLO I

A un matraz de tres cuellos, de 500 ml, equipado con un agitador, calentador, termómetro, y condensador de reflujo, se cargaron 150 g de anilina, 35 g de 1-amino-4-bromoantraquinona, 35 g de acetato de sodio anhidro, y 2 g de acetato de cobre. La mezcla se calentó a 180-185°C



4
durante 16 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, la masa de reacción se vertió en 900 ml de agua helada que contiene 180 g de ácido clorhídrico 20% B6, y se agitó durante 1 hora. El producto de reacción se separó por filtración, se lavó hasta liberarlo de ácido con agua caliente, y se secó para dar 37 g (100% del teórico) de 1-amino-4-anilinoantraquinona.

5
10
15
20
A un matraz de 500 ml. equipado con un agitador, termómetro, calentador, y condensador de reflujo, se cargaron 100 g. de piridina de calidad técnica, 37 g. de 1-amino-4-anilinoantraquinona, y 15 g. de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se calentó a 75 - 80°C., durante 4 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, la masa de reacción se filtró para separar el producto, el cual se lavó después con agua fría. Se obtuvieron de esta manera 23 g. de 1-metilsulfonilamino-4-anilinoantraquinona pura como una torta húmeda. Los 23 g. de colorante puro obtenidos según se describió anteriormente, se molieron en un molino de bolas durante 24 horas con 6 g. de ligninsulfonato de sodio, disponible comercialmente como "Marasperse H", 6 g. de agente humectante, y 57 cc. de agua. Se obtuvieron de esta manera 92 g. de una pasta azulosa-violeta al 25%.

EJEMPLO II

25 El material colorante del Ejemplo I se valoró como un color para tereftalato de polietileno, como sigue:

30 Se hizo una solución coloidal del color disperso del Ejemplo I, disolviendo un gramo de color disperso normalizado con un medio que contiene 25 ml. de /Igepon T^{III} al 10% (descrito por su fabricación como C₁₇H₂₂CON(CH₂)C₂H₄SO₃Na) y 475 ml. de agua a 90 - 95°C.



5 El baño colorante se preparó como sigue: A un
recipiente de acero inoxidable se cargaron 190 ml. de agua
a 70°C. A continuación se añadieron 5 ml. de solución al
1% de "Igepon T", y 5 ml. de vehículo disolvente autoemul-
sificable modificado. de resistencia al 10%. Al baño se le
añadieron lentamente con agitación, 50 ml. de la solución
coloidal previamente preparada de color dispersado. Se aña-
dieron varias madejas de 5 m g. de tereftalato de polieti-
10 leno al baño, y las fibras se revolvieron en el baño de
teñido. La temperatura de cada baño se elevó a 95°C, duran-
te un periodo de 15 minutos, y se mantuvo ahí durante 1
hora. Las madejas del tereftalato de polietileno se separa-
ron después y se lavaron en un litro de agua a 95°C, que
contiene jabón y detergente. Después de 10 minutos de la-
15 vado, las madejas se separaron y se lavaron con agua calien-
te. A continuación se secaron en un horno de a 80 -90°C.

Las muestras de tereftalato de polietileno se
valoraron visualmente para valor de color, y se probaron
para fijeza a la luz y sublimación de conformidad con las
20 pruebas normales de la AATCC mencionadas anteriormente. La
fijeza a la luz se midió utilizando un "Fadeómetro de Arco
de Carbón Atlas Tipo FDAR" (Atlas Carbon Arc Fade-O-Meter
Type FDAR") de conformidad con el Método de Prueba Normal
16A-1957. Se hicieron observaciones a intervalos de 20 ho-
25 ras para un cambio provocado por el marchitamiento del co-
lor. Una hora en el "Fadeómetro" representa aproximadamen-
te 5 días de exposición a la luz solar. Un cambio definido
en el color antes de un tiempo de exposición de 20 horas
se considera pobre. Un ligero cambio a 20 horas se valora
30 como regular, y un cambio entre 20 y 60 horas muestra que



la fijez a la luz es buena para la mayoría de los propósitos. Si la muestra resiste más de 60 horas de exposición sin un cambio en el color, la fijez a la luz se considera que es excelente. El producto del Ejemplo I se caracteriza por excelente fijez a la luz ya que la muestra de prueba parece muy buena después de 80 horas de exposición. El producto también muestra muy buena resistencia a la sublimación cuando se somete a temperaturas de 135 - 204°C. utilizando la técnica de sublimación en seco.

5

10

Ejemplos III - VII

Se obtienen materiales colorantes azul a azuloso violeta que tienen excelente substantividad y fijez a la luz y sublimación, de conformidad con el procedimiento del Ejemplo I, empleando las siguientes arilaminas por la anilina utilizada en el Ejemplo I.

15

C U A D R O I

<u>Ejemplo núm.</u>	<u>Arilamina</u>	<u>Color del Producto</u>
III		
IV	p-cloroanilina	Azul-violeta
V	p-Toluidina	Azul-Violeta
VI	o-Anisidina	Violeta-Azul
VII	P-Hidroximetilanilina	Azul

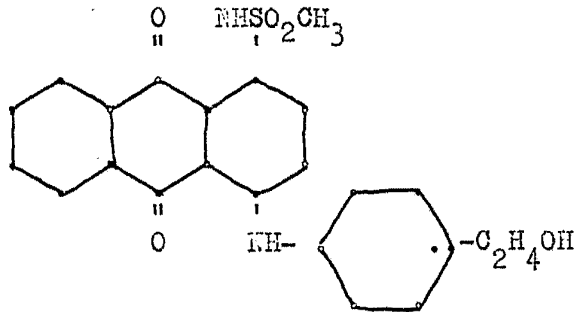
20

25

Se obtienen también materiales colorantes excelentes utilizando cloruro de etansulfonilo, o cloruro de butansulfonilo por el cloruro de metansulfonilo utilizado en el Ejemplo I.

30

346771



7.- Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas.

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

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

Madrid, 4 NOV. 1967

P.A. Alberto de Elzaburu

346771