

346817

P - 36.489

Case 64:443 C

346817

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 COLO-
READAS" (Clase Internacional C09b)

3.11.67

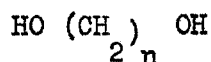
-1-

346817



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 que producen sobre las mismas matices rojos a amarillentos-rojos. En otro aspecto, se refiere al teñido de fibras de poliéster aromático, v. gr. tereftalato de polietileno o "Dacrón", con compuestos de antraquinona, para producir teñidos que tienen substantividad notable, fijeza a la luz y resistencia a la sublimación.

En años recientes ha habido un esfuerzo considerable consagrado en la industria de materiales colorantes, para encontrar materiales adecuados para colorear 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 1, pero que no excede de 10, con ácido isoftálico o tereftálico, o con un derivado del mismo formador de éster, por ejemplo, un éster alifático o arílico de hemiéster, 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 "Dacrón", 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 una dificultad considerable en encontrar materiales 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. Por ejemplo, ciertos de los materiales colorantes conocidos que tienen afinidad aceptable para fibras de poliéster, y que colorean a estos materiales de matices rojos que tienen una fijeza satisfactoria, razonable a la luz, dejan mucho que desear con respecto a su fijeza a la sublimación.

Se ha descubierto una nueva clase de materiales colorantes de antraquinona, que dá un funcionamiento global notable cuando se tiñe sobre fibras de poliéster aromático, particularmente sobre tereftalato de polietileno. La afinidad para la fibra, fijeza a la luz, y resistencia a la sublimación de los nuevos compuestos de antraquinona de la presente, es muy notable cuando se considera a la luz del funcionamiento de ciertos materiales estructuralmente similares. Se sabe bien que la 1-amino-2-metoxi-4-aminoantraquinona y 1-amino-2-bromo-4-aminoantraquinona y 1-amino-2-bromo-4-aminoantraquinona no tienen las propiedades de fijeza requeridas, particularmente con respecto a la sublimación. En la patente de los Estados Unidos 3.087.773, se describe una serie de materiales colorantes hechos haciendo reaccionar 1-amino-2, 4-dibromoantraquinona con un compuesto de bencensulfonamida. Estos colorantes producen sobre tereftalato de polietileno, matices rojos que tienen un tono azulado.

La sustentividad de los nuevos materiales colorantes de la presente, es también muy notable cuando se

346817

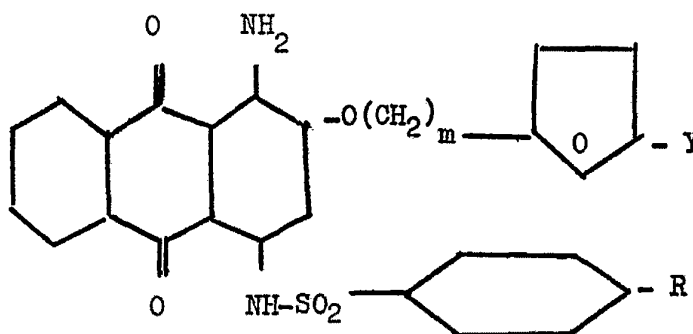


5 compara con la de la mayoría de los colorantes de antraquinona rojos conocidos. Sorprendentemente, los materiales colorantes de la presente proveen sobre el tereftalato de polietileno, una coloración que es notablemente mayor en resistencia tintórea. Además, los nuevos materiales colorantes de la presente proveen un color de amarillento a rojizo, un matiz que se prefiere sobre el tono azulado de la mayoría de los colorantes de antraquinona rojos conocidos, A diferencia de la mayoría de materiales colorantes que son adecuados para colorear tereftalato de polietileno, los nuevos materiales colorantes de la presente tienen también afinidad notable para el nylon.

10 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proveer una nueva clase de colores amarillentos-rojos para fibras de poliéster y poliamida.

15 De conformidad con la invención, se ha descubierto una nueva clase de materiales colorantes de antraquinona, que tienen la fórmula

20



30

en donde m es un número entero pequeño, que varía de 1 a 4, Y es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno y $-(CH_2)_n OH$, en donde n es un número entero

346817



pequeño que varía de 1 a 4, y R es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno y metilo.

Los materiales colorantes se hacen utilizando como uno de los reactivos 1-amino-4-bencensulfonamido (o 4-p-toluensulfonamido) antraquinona, que contiene un grupo halógeno, sulfo o fenoxi en la posición 2. De esta manera, incluyen intermediarios de antraquinona útiles 1-amino-2-cloro-4-p-toluensulfonamidoantraquinona, 1-amino-2-bromo-4-p-toluensulfonamidoantraquinona, 1-amino-2-cloro-4-bencensulfonamidoantraquinona, 1-amino-2-sulfo-4-p-toluen-sulfonamidoantraquinona, 1-amino-2-fenoxi-4-bencensulfonamidoantraquinona, y similares. Los intermediarios de 2-halogenoantraquinona útiles, se hacen convenientemente condensando una 1-amino-2-halógeno-4-bromoantraquinona con para-toluensulfonamida o bencensulfonamida, en un solvente inerte, en presencia de acetato de sodio y acetato de cobre.

El intermediario de antraquinona se hace reaccionar con una sal de metal alcalino de un mono-o-di-alcanol de tetrahidrofurano, tal como alcohol tetrahidrofurfúrico, 2,5-bis (hidroximetil) tetrahidrofurano, 2-(beta-hidroxietil) tetrahidrofurano, 2,5-bis (beta-hidroxietil) tetrahidrofurano, 2-(gamma-hidroxipropil)-tetrahidrofurano, 2,5-bis (gama-hidroxipropil) tetrahidrofurano, y similares.

Convenientemente, la reacción se efectúa mezclando al intermediario de antraquinona con un exceso substancial del alcohol de tetrahidrofurano. El alcohol de tetrahidrofurano se convierte a su sal de metal alcalino antes de que tenga lugar la reacción. Esto se logra calentando el alcohol de tetrahidrofurano en presencia de hidróxido de

3.11.67



sodio o hidróxido de potasio, o carbonato de sodio o carbonato de potasio en una cantidad suficiente para convertir el grupo hidroxialquilo inferior a la sal de sodio o potasio del mismo. La mezcla de intermedio de antraquinona y alcohol se calienta a por lo menos 125° C. preferiblemente a 130 - 140° C y se mantiene a esta temperatura hasta que la reacción se completa, lo que generalmente requiere de 10 a 20 horas.

Después de que se completa la reacción, se añade gota a gota un ácido mineral alcohólico o un ácido orgánico, tal como ácido acético glacial, previamente diluido, a la masa, para convertir el producto de reacción al alcohol. El producto se recupera por filtración, y se lava con agua fría hasta que se liberan de ácido materiales inorgánicos y exceso de solvente. El procedimiento anterior puede modificarse operando la reacción en un solvente orgánico inerte más bien que un exceso del alcohol de tetrahidrofurano. En este caso debe utilizarse por lo menos una mol de alcohol, con base en el peso del intermedio de antraquinona. Incluyen solventes adecuados dioxano, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, y similares.

El material colorante se aplica a fibras de poliéster aromático en la forma de un polvo de color dispersado o pasta que se obtiene mediante 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 ligninsulfonato de sodio, y un agente humectante. La

346817



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

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 a 2% en peso de material colorante.

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

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

La fijeza a la luz de una fibra teñida se mide convenientemente por métodos de prueba de laboratorio acelerados, que involucran exponer la tela coloreada a una fuente artificial de luz solar. El Fadeómetro de Arco de Carbón Atlas Tipo FDAR ("Atlas Carbon Arc Fade-O-Meter-Type FDAR"), un aparato comercialmente disponible para este propósito, es muy adecuado para obtener tales mediciones. El procedimiento de prueba recomendado es el método

346817

6 NOV:



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) (Technical Manual of the American Association of textile Chemists and Colorists, 35 (1959)). Para fibras de 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 ningún cambio de color en 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 el 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 aún a un tiempo de exposición de 40 horas, y mayor.

Las características de sublimación se determinan generalmente de conformidad con el Método de Prueba Tentativo 5-1957, que aparece en la página 100 del manual Técnico de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles, 35 (1959) (American Association of Textile Chemists and Colorists, 35 (1959)). Este método, la así llamada técnica de "sublimación en seco", involucra colocar la tela teñida entre dos piezas de muestra no teñidas, y aplicar una plancha caliente a las mismas durante un corto periodo de tiempo. Poca o ninguna transferencia de color a las piezas de muestra no teñidas indica excelente resistencia a la sublimación. Según se ha notado, la resistencia a la sublimación es una de las propiedades notables

346817



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:

5

EJEMPLO I

A un matraz de 500 ml. se cargaron 250 g. de alcohol amílico (p. e. 138²⁶) 25 g. de p-toluensulfonamida, 35 g. de l-amino-2-cloro-4-bromoantraquinona, 12 g. de acetato de sodio anhidro, y 1 g. de acetato de cobre. La mezcla se llevó a reflujo durante un período de 6 horas a 122- 125°C. Después de enfriamiento a 30°C, la masa de reacción se filtró y la torta se lavó con 50 g. de alcohol etílico, y después con agua. Después se secó a 75 - 80°C. Se obtuvo de esta manera l-amino-2-cloro-4-p-toluensulfonamidoantraquinona en un rendimiento que corresponde a 85% del teórico.

10

15

EJEMPLO II

A un matraz de 500 ml. se cargaron 200 g. de alcohol tetrahidrofurfurílico, 36 g. de l-amino-2-cloro-4-p-toluensulfonamidoantraquinona obtenida según se describió en el Ejemplo I, 38 g. de fenol, y 33 g. de carbonato de potasio. La mezcla se calentó a 130 - 135°C. El agua formada durante la reacción se destiló, y la temperatura de la reacción se mantuvo durante un periodo de 16 horas. La masa se enfrió después a 60°C, y se añadió a la misma una solución que contiene 300 g. de alcohol etílico y 50 g. de ácido acético glacial. El producto así obtenido se aisló por filtración a 30°C, se lavó con agua fría y se

25

30

346817



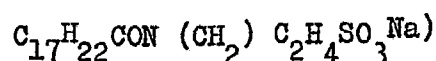
5
secó. Se obtuvieron de esta manera 30 g. de colorante rojo puro que corresponden a un rendimiento de 76% del teórico.

5
El colorante se molió en un molino de bolas durante 24 horas con 8 g. de ligninsulfonato de sodio, disponible comercialmente como " Marasperse N" 8 g. de agente humectante y 154 cc. de agua. Se obtuvieron de esta manera 200 g. de una pasta roja al 15%.

10 EJEMPLO III

Se valoró el material colorante del Ejemplo II como un color para tereftalato de polietileno como sigue:

15 Se hizo una solución coloidal del color disperso del Ejemplo I, disolviendo 1 g. de color disperso normalizado en un medio que contiene 25 ml. de "Igepon T" al 10% (descrito por su fabricante como



20 y 475 ml. de agua a 90 - 95° C.

25 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 una solución al 1% de "Igepon T" y 5 ml. de un vehículo disolvente autoemulsificable, 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 añadieron varias madejas de 5 g. de tereftalato de polietileno al baño, y las fibras se revolviéron
30 en el baño colorante. La temperatura de cada baño se ele-

346817



vó a 95°C. durante un periodo de 15 minutos, y se mantuvo ahí durante 1 hora. Las madejas del tereftalato de polietileno se separaron y se lavaron en 1 litro de agua que contiene jabón y detergente a 95°C. Después de 10 minutos de lavado, las madejas se separaron y se lavaron con agua caliente. A continuación se secaron en un horno a 80 - 90° C.

Las muestras de tereftalato de polietileno se valoraron visualmente para valores de color, y se probaron para fijeza a la luz y sublimación de conformidad con las 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 horas para un cambio provocado por el marchitamiento del color. Una hora en el "fadeómetro" representa aproximadamente 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 cambio ligero a 20 horas se toma como regular, y un cambio entre 20 y 60 horas muestra que la fijeza 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 fijeza a la luz se consideró que es excelente. El producto del Ejemplo 1, se caracteriza por excelente fijeza a la luz.

La fijeza a la sublimación se determinó generalmente de conformidad con el método de prueba tentativo 5-1957 de la AATCC. Se colocó una pieza de tela de terei-

346817



5 talato de polietileno teñida entre una pñeza de terefta-
lato de polietileno no teñida, y una pieza de tela de ra-
yón de acetato no teñida. La tela se enrolló después y
se clasificó según su longitud conjuntamente. A continua-
ción se envolvió en una toalla de papel, y se colocó en
una caldera de vapor durante 15 minutos a 6,81 kg. de
presión. Después de la separación de la caldera de vapor,
los artículos de muestra se colocaron entre dos piezas
de tela de algodón y se plancharon. Después se hicieron
10 observaciones del color, que se encontró sobre el rayón
de acetato y el tereftalato de polietileno no teñido. Una
sublimación exeelente es aquella en la cual ambas telas
no teñidas permanecen completamente libres de color. El
material colorante de Ejemplo I, tuvo excelentes propie-
15 dades de sublimación.

EJEMPLO IV

Se obtiene un material colorante rojo similar
si se repite el procedimiento del Ejemplo II, utilizando
20 1-amino-2-cloro-4-bencensulfonamidoantraquinona como el
intermediario de 2-halogenoantraquinona.

EJEMPLO V

25 Se hace un material colorante rojo excelente
empleando 200 ml. de tetrahidrofuranodimetanol (2,5-bis
(hidroximetil) tetrahidrofurano) por el alcohol de te-
trahidrofurfurilo utilizado en el Ejemplo II. Los teñi-
dos hechos a partir de este producto son muy similares
a aquellos obtenidos en el Ejemplo III.

30

346917



EJEMPLO VI

El tetrahidrofuranodimetanol puede reemplazarse con el correspondiente derivado de bis-hidroxietilo. Se obtiene un material colorante que provee propiedades igualmente buenas sobre dacrón y nylon.

N O T A

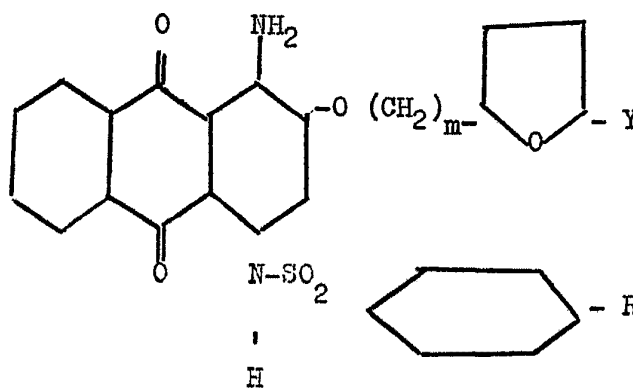
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España por VEINTE años son los siguientes:

15

1.- Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas, caracterizado por la incorporación de un compuesto de la fórmula:

20



25

en donde m es un entero que tiene un valor de 1 a 4, Y es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno y $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en donde n es un entero que tiene

30

3.11.67

346817

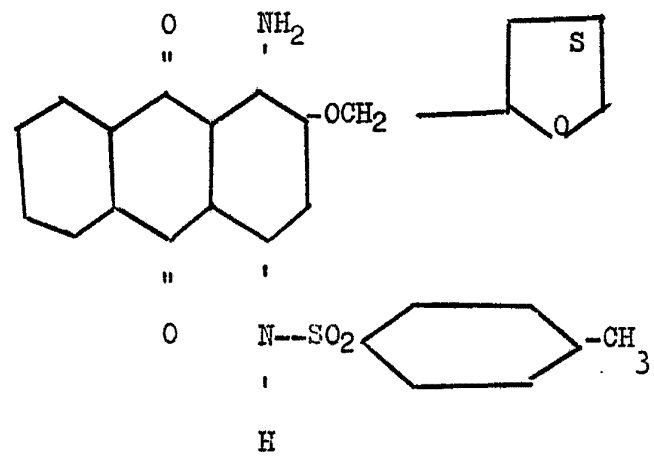


un valor de 1 a 4, y R es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno y metilo.

2.-Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas, caracterizado por la incorporación de un compuesto de la fórmula:

5

10

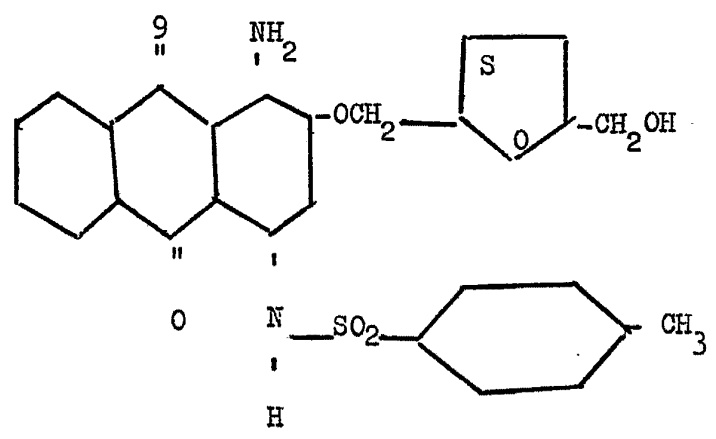


15

3.- Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas, caracterizado por la incorporación de un compuesto de la fórmula

20

25



30

348817

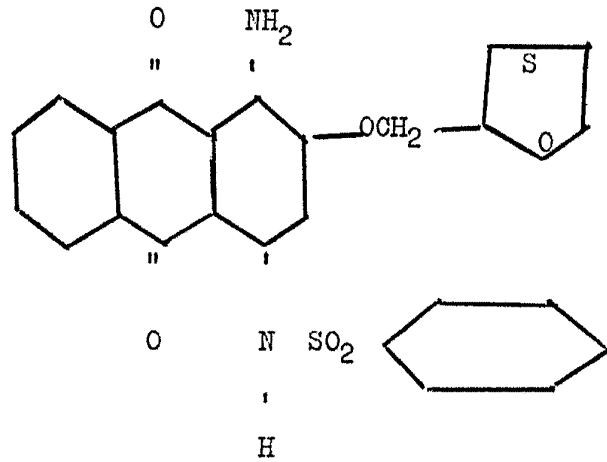
6 NOV 1967



4.-Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas, caracterizado por la incorporación de un compuesto de la fórmula:

5

10

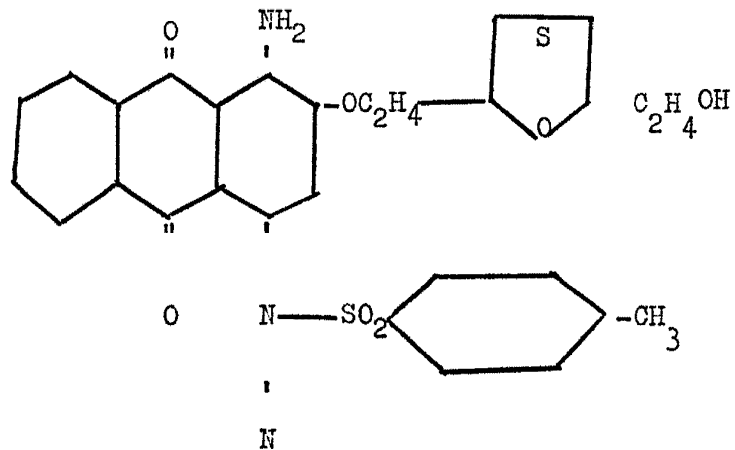


15

5.-Un método para preparar fibras de poliéster coloreadas, caracterizado por la incorporación de un compuesto de la fórmula

20

25



30

346817

3.11.67

6 NOV



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

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

5

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 NOV. 1967

Athenio de Elizaburu
Por Poder.

346817

3.11.67

JMS/.

-16-