



420842

CO9B//DO6P

Int. Cl.²: _____

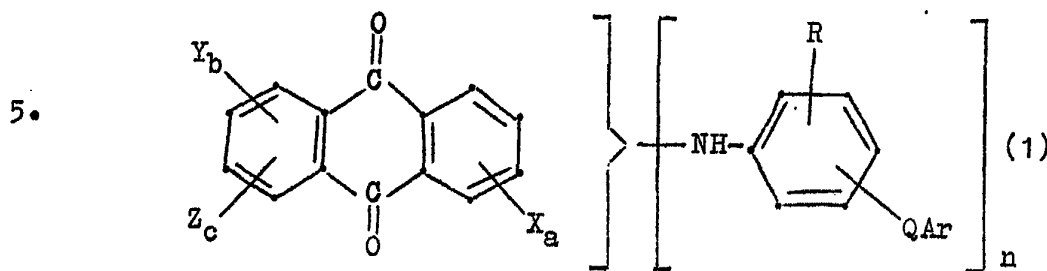
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TINCION DE POLIESTERES EN MASA"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BA-
SILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que los derivados antraquinó-
nicos de la fórmula



donde

10. Q significa uno de los miembros de puente -O-



o -CO-;

R significa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;

Ar significa un grupo arílico;

5. n significa un número por valor de 1 a 4;

X, Y y Z significan un grupo de amino, hidroxilo, alcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto, arilmercapto, arilamino o aroilamino o bien halógeno;

10.

y

a, b y c significan cada uno 0 o un número por valor del 1 a 4, aunque la suma de n + a + b + c es un número por valor de 1 a 6,

son extraordinariamente aptos para teñir los poliésteres en la masa.

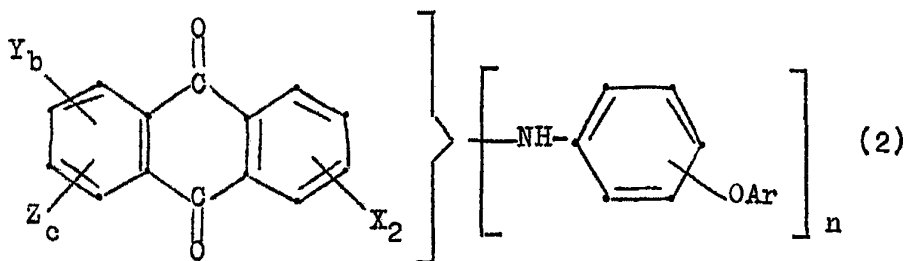
15.

Ar es preferentemente un grupo fenílico, naftílico o difenílico; el número de los átomos de carbono en el grupo alcoxi- y alquil-mercapto, preferentemente de 1 a 6; arilo, en el grupo ariloxílico, arilmercapto, arilamínico y aroilamínico, preferentemente fenilo; y halógeno, preferentemente cloro o bromo.

20.

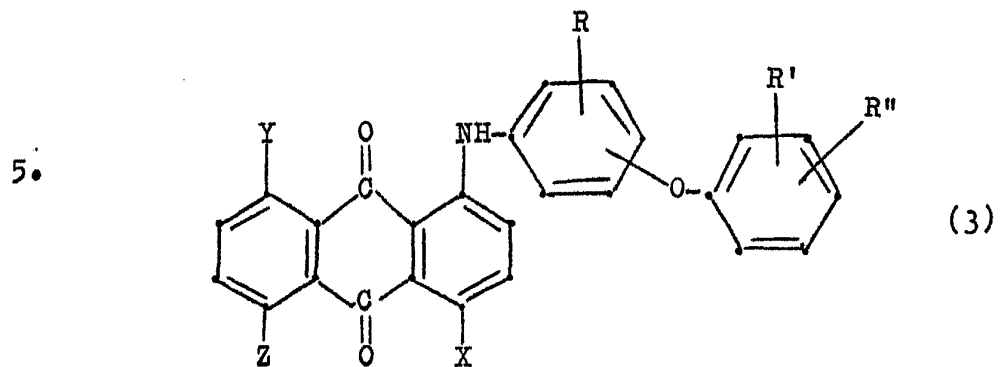
Tienen interés especial los derivados ariloxi-anilinoantraquinónicos de la fórmula

25.





y preferentemente los derivados de la fórmula

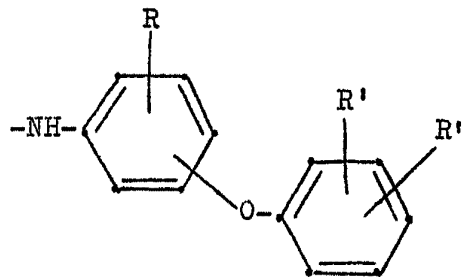


10. donde

X, Y y Z significan hidrógeno o un grupo de hidroxilo, benzoilamino, fenilamino o fenilmercapto

y uno de los radicales

15. X, Y y Z puede ser también



20.

R' o R'' significan átomos de hidrógeno o grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono;

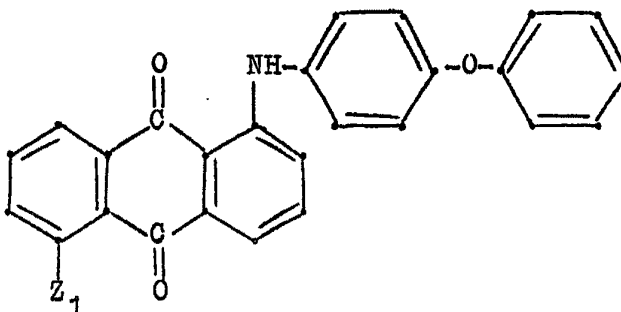
y

25. R'' significa también el grupo fenílico cuando R y R' son átomos de hidrógeno;

y en particular los de la fórmula



5.



donde

10. Z_1 es un grupo de benzoilamino, fenilmercapto o 4-fenoxianilino.

15. La 1,4-di-(4'-fenoxianilino)-antraquinona y un procedimiento para prepararla a partir de 1,4-dihalo-gen-antraquinona y éter aminodifenílico se conocen ya por la patente alemana 706.608. Sirve para teñir la lana después de la sulfonación.

20. En la patente alemana 1.128.066 se describen diarilcetonas ligadas por medio de un grupo amínico a derivados antraquinónicos. En ella se las propone para teñir en la hilatura el acetato de celulosa, la viscosa, el poli-acrilonitrilo, el poliestireno y la poliamida.

La 1-(2'-benzoilamino)- y la 1,5-bis-(2'-benzoilamino)-antraquinona fueron descritas por F. Meyer y W. Freund en Ber. 55, (1922), pág. 2055.

25. Los derivados antraquinónicos empleados según este invento pueden prepararse condensando un derivado antraquinónico que además de los substituyentes X, Y y Z contiene a lo menos un halógeno móvil, de preferencia en posición alfa, con éter 4-aminofenilarílicos o cetonas 4-aminofenilarílicas en presencia de un agente aceptor de



ácido (como un carbonato o acetato alcalino) y de un catalizador de cobre en un disolvente de punto de ebullición más alto.

En calidad de derivados antraquinónicos halogenados aptos para la condensación cabe señalar, por ejemplo:

- 5. la 1-cloroantraquinona
- la 1,4-, 1,5- o 1,8-dicloroantraquinona
- la 1,4,5,8-tetracloroantraquinona
- la 1-cloro-4; 5- o 8-benzoilaminoantraquinona
- 10. la 1-bromo-4-benzoilaminoantraquinona
- la 1,5-dibromo-4,8-dibenzoilaminoantraquinona
- la 1-cloro-4 ó 5-hidroxi antraquinona
- la 1,4-dicloro-5,8-dihidroxi antraquinona y
- la 1,5-dicloro-4,8-dihidroxi antraquinona.

15. Sin embargo, los derivados antraquinónicos empleados según este invento se logran preferentemente por condensación de éteres cloro- o bromo-fenilarílicos o cetonas cloro- o bromo-fenilarílicas con un derivado amino-antraquinónico que contenga a lo menos un grupo amínico,
20. preferentemente en posición alfa, junto a los substituyentes X, Y y Z, haciendo reaccionar ambos componentes en un diluyente de punto de ebullición más alto, en presencia de un agente aceptor de ácido y de un catalizador de cobre, a temperatura entre 140 y 220° C, y preferentemente entre
25. 160 y 200° C.

Como variante especialmente favorable de la segunda modalidad de preparación, existe la posibilidad, en el caso de la reacción con derivados de éter monobromodifenílico, de formar éstos antes de la condensación en



5. el mismo medio por monobromación de los respectivos derivados de éter difenílico a temperaturas del orden de -10 a 60° C, y preferentemente de 0 a 30° C, eventualmente en presencia de un catalizador de la halogenación, y a continuación, después de la adición del agente aceptor de ácido, de la aminoantraquinona (en particular, de una monoaminoantraquinona) y del catalizador de cobre, efectuar la condensación que da la fenoxianilinoantraquinona, en cuyo caso la preparación se desarrolla por el método de crisol único.

10. Las mezclas aquí formadas, que fundamentalmente constan de los respectivos derivados 4-fenoxianilinoantraquinónicos o isómeros y que además pueden contener pequeñas cantidades de productos de dicondensación que se derivan de productos de dibromación del derivado difenilético utilizado, tienen a causa de su mayor solubilidad y menor tendencia a la cristalización, excepcional aptitud como cuerpos colorantes para teñir las masas de poliéster y se distinguen respecto a los productos de dicondensación puros por mejores propiedades de solidez.

15. En calidad de derivados de éter difenílico que pueden emplearse según la variante anterior del crisol único para la condensación con las aminoantraquinonas, cabe citar, por ejemplo :

20. el éter difenílico
el éter 2-, 3- ó 4-metildifenílico
el éter 2,3-, 2,4- 2,5-, 2,6- 3,4- o 3,5-dimetildifenílico
25. el éter 2,2'- 2,3'-, 3,3'- ó 3,4'-dimetildifenílico



- el 2- ó 4-etildifenílico o las mezclas isoméricas,
como las que se obtienen en la etilación del éter
difenílico,
- el éter 2- ó 4-tercibutildifenílico o las mezclas iso -
5. méricas como las que se obtienen en la tercibutila-
ción del éter difenílico;
- y
- el éter 2-, 3- ó 4-fenildifenílico.

- Aminoantraquinonas apropiadas para la condensa-
ción con derivados de éter monobromodifenílico son, por
10. ejemplo, las siguientes :
- la 1-amino-antraquinona,
la 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- ó 1,8-diaminoantraquinona,
la 1,4,5,8-tetraamino-antraquinona,
15. la 4-, 5- ó 8-amino-1-anilinoantraquinona,
la 4-, 5- ó 8-amino-1-(4'-cloroanilino)-antraquinona,
la 4-, 5- ó 8-amino-1-(2',4'-dicloroanilino)-antraquinona,
la 4-, 5- ó 8-amino-1-(4'-metoxi- o metilanilino)-antra-
quinona,
20. la 6- y 7-cloro-1-amino-antraquinona,
la 6,7-dicloro-1-aminoantraquinona,
la 2-cloro-1,5-diamino-antraquinona,
la 4-, 5- ó 8-amino-1-benzoilamino-antraquinona,
la 5-amino-1,4-dibenzoilamino-antraquinona,
25. la 4- ó 5-amino-1-(2'- o 3'-clorobenzoilamino)-antraqui-
nona,
la 4- ó 5-amino-1-hidroxi-antraquinona,
la 4,8-diamino-1-hidroxi-antraquinona,
la 4,5,8-triamino-1-hidroxi-antraquinona,



- la 5-amino-1,4-dihidroxi-antraquinona,
- la 5,8-diamino-1,4-dihidroxi-antraquinona,
- la 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona,
- la 4,5-diamino-1,8-dihidroxi-antraquinona,
- 5. la 8-amino-1,4,5-trihidroxi-antraquinona,
- la 4-amino-1-metoxi-antraquinona,
- la 1-amino-4-hidroxi-2-fenoxi-antraquinona,
- la 4-amino-1-hidroxi- o -metoxi-antraquinona,
- la 1-amino-4-, -5-, -6- ó -8-fenilmercaptoantraquinona.

10. Para la condensación de una diaminoantraquinona se emplean preferentemente los derivados de éter monobromodifenílico o respectivamente monobromoalquildifenílico puros, como, por ejemplo, el éter 4-bromodifenílico o el éter 4-bromo-4'-metildifenílico.

15. Para la condensación con la 2- ó 3-clorobenzo-fenona es apta sobre todo la 1,5-diaminoantraquinona.

Como poliéteres para teñir cabe señalar particularmente los que se obtienen por policondensación del ácido tereftálico o sus ésteres con glicoles de la fórmula

20. $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (donde n significa un número por valor de 2 a 10) o con 1,4-di-(hidroximetil)-ciclohexano, o bien por policondensación de éteres glicólicos de ácidos hidroxibenzoicos (por ejemplo, de ácido p-(beta-hidroxi-etoxi)-benzoico). El concepto de poliésteres lineales comprende

25. también los copoliésteres que se obtienen mediante sustitución parcial del ácido tereftálico por otro ácido dicarboxílico y/o mediante sustitución parcial del glicol por otro diol.

Tienen interés especial, sin embargo, los teref-



talatos de polietileno.

5. Los poliésteres que se han de teñir, de conveniencia en forma de polvos, recortes o granulados, se mezclan íntimamente con el colorante. Esto puede realizarse, por ejemplo, rebozando las partículas de poliéster con el polvo de colorante, seco y finamente dividido, o tratando las partículas de poliéster con una solución o dispersión del colorante en un disolvente orgánico y eliminando luego el disolvente.

10. Por último, puede añadirse también el colorante directamente al poliéster fundido, o aún agregarse antes de la policondensación del tereftalato de polietileno o durante esta policondensación.

15. La relación de colorante a poliéster puede variar dentro de amplios límites según la intensidad de colorido que se desee. En general se recomienda el empleo de 0,01 a 2 partes de colorante por 100 partes de poliéster.

20. Las partículas de poliéster así tratadas se funden en la extrusora, según métodos conocidos, y se exprimen para formar objetos, en particular láminas o fibras, o se cuelan en placas.

25. Se obtienen artículos teñidos uniforme e intensamente, con gran solidez a la luz. Las fibras teñidas aseguibles por este procedimiento se distinguen además por extraordinaria resistencia a la humedad y a la limpieza en seco.

Una ventaja especial de los colorantes utilizables según este invento consiste en disolverse en la



fusión del poliéster y resistir temperaturas asombrosamente altas, hasta 300° C, sin descomponerse, por lo que dan tinturas notablemente más nítidas que cuando se emplean pigmentos insolubles.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso.

EJEMPLO 1

10. a) Se agita durante cuatro horas a temperatura de ebullición, mientras se destila el agua que se va formando durante la reacción, una mezcla de 25 partes de éter 4-bromo-difenílico, 11,8 partes de 1,5-diaminoantraquinona, 7,5 partes de carbonato sódico anhidro, 0,5 partes de cobre en polvo y 0,5 partes de cloruro de cobre I en 150 partes de nitrobenceno.
15. Después del enfriamiento, se separa el producto cristalino de la reacción, y se le lava con un poco de nitrobenceno, luego con alcohol y por último con agua caliente. Para eliminar el cobre, se trata el producto húmedo en ácido clorhídrico al 5 %, a 60° C, se vuelve a filtrar, se lava a fondo con agua caliente y se seca en vacío,
20. a 90° C. Se obtienen 20 partes de 1,5-bis-(4-fenoxianilino)-antraquinona violado oscura.

El producto se obtiene con rendimiento casi cuantitativo si en lugar de filtrar se elimina el disolvente con vapor de agua.

25.

b) En una máquina sacudidora se sacude durante 15 minutos un granulado de tereftalato de polietileno no mateado, apropiado para la fabricación de fibras, junto con 1 % en peso de 1,5-bis-(4'-fenoxi-anilino)-antraqui



5. nona, dentro de un recipiente cerrable. Los gránulos del granulado, teñidos uniformemente, se hilan en una máquina hiladora de fusión (285° C ± 3° C; tiempo de permanencia en la máquina: unos 5 minutos) y los hilos se estiran en una instalación estiradora de torcidos y se devanan. Por la solubilidad del colorante en el tereftalato de polietileno, se obtiene una tintura violada viva e intensa, que se distingue por extraordinaria solidez a la luz, excelente resistencia al lavado, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a la sublimación y gran resistencia al blanqueo con clorito.
- 10.

EJEMPLOS 2 a 5

15. Si en lugar de 1,5-diaminoantraquinona se condensan con éter 4-bromodifenílico, por el procedimiento del Ejemplo 1, cantidades equivalentes de las diaminoantraquinonas reseñadas en la tabla que sigue, se obtienen las respectivas bis-(4'-fenoxianilino)-antraquinonas, las cuales tiñen las fibras de poliéster, por el procedimiento de hilatura en fusión descrito en el Ejemplo 1, con los matices que se indican
- 20.

25.

Ejemplo	Diaminoantraquinona	Matiz
2	1,4-diaminoantraquinona	verde
3	1,8-diaminoantraquinona	violado
4	1,5-diamino-4,8-dihidroxiantraquinona	azul
5	1,5-diamino-4-hidroxiantraquinona	"



EJEMPLOS 6 a 13

5. Se condensa como en el Ejemplo 1 una mezcla de 12 partes de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, 13 partes de éter 4-bromodifenílico, 5 partes de acetato sódico anhidro, 0,2 partes de cobre en polvo y 0,2 partes de cloruro de cobre I en 100 partes de nitrobenzono, durante 26 horas.

10. Después del enfriamiento hasta 70°, se trata la mezcla reaccional con 200 partes de alcohol y se la deja enfriar por completo. Luego se separa el producto de reacción precipitado en forma cristalina, se le lava con alcohol y se le trata finalmente como en el Ejemplo 1.

15. Se obtienen 15 partes de 1-(4'-fenoxianilino)-4-hidroxi-antraquinona, que por el procedimiento de hilatura en fusión tinte el poliéster con matices azules sólidos.

Se obtienen de manera análoga los cuerpos colorantes siguientes si se condensan con éter 4-bromodifenílico los derivados aminoantraquinónicos respectivos hasta el final de la reacción:

20.

Ejemplo	Cuerpo colorante	Matiz en el poliéster
7	1-(4'-fenoxianilino)-4-anilino-antraquinona	verde
8	1-(4'-fenoxianilino)-4-benzoil-aminoantraquinona	azul
25. 9	1-(4'-fenoxianilino)-5-benzoil-aminoantraquinona	burdeos
10	1-(4'-fenoxianilino)-4-metoxi-antraquinona	violado
11	1-(4'-fenoxianilino)-4-fenil-mercaptoantraquinona	"



1 - AGO 1972

5.

Ejem plo	Cuerpo colorante	Matiz en el poliéster
12	1-(4'-fenoxianilino)-5-fenil-mer- captoantraquinona	rojo
13	1-(4'-fenoxianilino)-antraquinona	burdeos

EJEMPLO 14

De manera análoga a la indicada en el Ejemplo 6, se condensan 12 partes de 1-amino-4-hidroxi antraquinona con 13,8 partes de éter 4-bromo-4'-metildifenílico y se elabora el producto. Se obtiene así 1-(4'-p-toluiloxiani-
lino)-4-hidroxi antraquinona, que por el método de la hila-
tura en fusión tinte el poliéster con matices azules sólidos.

10.

EJEMPLOS 15 a 22

Si se condensa el éter 4-bromo-4'-metil-difení-
lico con las mono- o di-aminoantraquinonas indicadas en
la tabla que sigue, siguiendo las indicaciones de los Ejem-
plos 6 y 1, se obtienen colorantes que por el sistema de
la hilatura en fusión tinen las fibras de poliéster con
los matices indicados en la tabla.

15.

20.

Ejem plo		Matiz
15	1-amino-4-benzoilaminoantraquinona	azul
16	1-amino-5-benzoilaminoantraquinona	burdeos
17	1-amino-4-anilinoantraquinona	verde
18	1-amino-5-fenilmercaptoantraquinona	rojo
19	1,4-diaminoantraquinona	verde
20	1,5-diaminoantraquinona	violado
21	1,5-diamino-4-hidroxi antraquinona	azul
22	1,5-diamino-4,8-dihidroxi antraquinona	"

25.



EJEMPLOS 23 a 33

5. A una solución de 18,7 g de éter difenílico en 150 partes de nitrobenceno se hace afluir, después de añadirle 0,01 parte de yodo, una solución de 16 partes de bromo en 50 partes de nitrobenceno, agitando y en el curso de una hora. Se agita luego la mezcla reaccional por otra hora todavía, se le añaden 20 partes de acetato sódico anhidro, 23,9 partes de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, 0,5 g de cloruro de cobre I y 0,5 g de cobre en polvo y se agita la mezcla a 200-210° durante 24 horas mientras se destila el ácido acético formado. Después del enfriamiento hasta 70°, se añaden 1000 partes de alcohol y se procede al acabado como en el Ejemplo 6.

10. Se obtiene una mezcla azul de cuerpos colorantes constituidos fundamentalmente por 1-(4'-fenoxyanilino)-4-hidroxi-antraquinona y algo de éter 4,4'-di-(4"-hidroxi-1"-antraquinonilamino)-difenílico. Con ella se tñen las fibras de poliésteres en tonos azules sólidos adoptando el método de la hilatura de fusión. Las tinturas se distinguen particularmente por buena resistencia al frote después de la termofijación del material teñido.

15. Se obtienen cuerpos colorantes o mezclas de cuerpos colorantes semejantes si en lugar de éter difenílico se utilizan cantidades equivalentes de uno de los derivados de éter difenílico reseñados en la tabla que sigue para la bromación y la condensación consecutiva con 1-amino-4-hidroxi-antraquinona.

20.

25.



1 - A60. 1974

Ejemplo	Derivado de éter difenílico	Matiz del producto de la condensación en el poliéster
5. 24	éter 4-metildifenílico	azul
25	éter 3-metildifenílico	"
26	éter 2,4-dimetildifenílico	"
27	éter 2,5-dimetildifenílico	"
28	éter 3,4-dimetildifenílico	"
10. 29	éter 2,4'-dimetildifenílico	"
30	éter 4-etildifenílico	"
31	éter 4-terciobutildifenílico	"
32	éter 2-fenildifenílico	"
33	éter 4-fenildifenílico	"

15. EJEMPLOS 34 a 40

Empleando para teñir las fibras de poliéster los compuestos que se citan a continuación; se obtienen los matices indicados en la tabla :

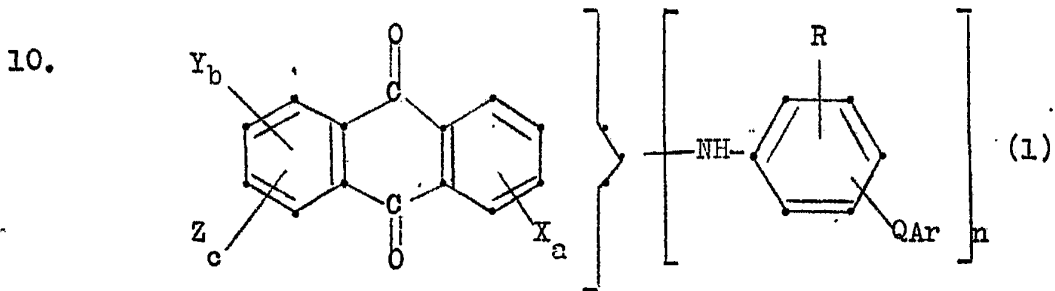
Ejemplo	Colorante	Matiz
20. 34	1,5-bis-(2'-p-fenilbenzoilanilino)-antraquinona	burdeos
35	1,5-bis-(2'-benzoilanilino)antraquinona	"
36	1,5-bis-(3'-p-fenilbenzoilanilino)-antraquinona	"
25. 37	1,5-bis-(2'-p-metilbenzoilanilino)-antraquinona	"
38	1,5-bis-(3'-benzoilanilino)-antraquinona	"
39	1,5-bis-(4'-metil-3'-benzoilanilino)-antraquinona	"
40	1-(2'-p-fenilbenzoilanilino)-antraquinona	"



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11224/73 del 2.8.73.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes derivados antraquinónicos, aptos para la tinción en masa de poliésteros, cuyos colorantes responden a la fórmula general (1)



15. en la que

Q significa uno de los miembros de puente -O- o -CO-;

R significa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;

20. Ar significa un grupo arílico;

n significa un número por valor de 1 a 4;

X, Y y Z significan un grupo de amino, hidroxilo, alcóxilo, arilóxilo, alquilmercapto, arilmercapto, arilamino o aroilamino o bien halógeno;

25.

y

a, b y c significan cada uno 0 o un número por valor

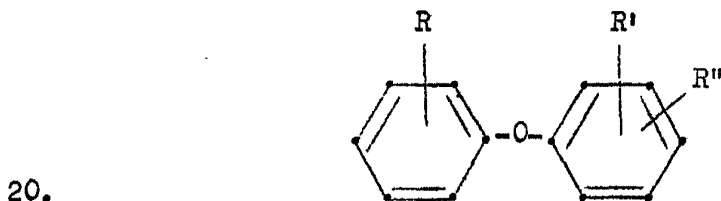


de 1 a 4, aunque la suma de n + a + b + c es un número por valor de 1 a 6,

caracterizado por condensarse ésteres o cetonas cloro- o bromo-fenilarílicos con un derivado aminoantraquinónico

5. que contenga a lo menos un grupo amínico, preferentemente en posición alfa respecto a los sustituyentes X, Y y Z, los que, a su vez, tienen el mismo significado expresado antes; conduciéndose la reacción en presencia de un agente aceptor de ácido y de un catalizador de cobre.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque, en una variante de su realización, se efectúa la condensación con una monoaminoantraquinona, consecutivamente, sobre la masa de monobromación de un derivado de éter difenílico, por el método del crisol único, en especial cuando se parte de un derivado de éter difenílico de la fórmula



en la que R tiene el mismo significado que en la reivindicación 1, y

25. R' y R'' pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o bien, cuando R y R' son átomos de hidrógeno, R'' significa también el grupo fenílico.

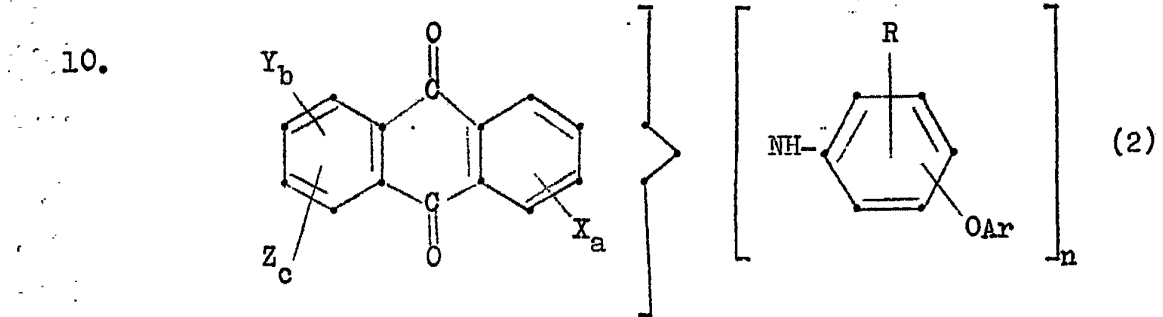
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, carac-

RM



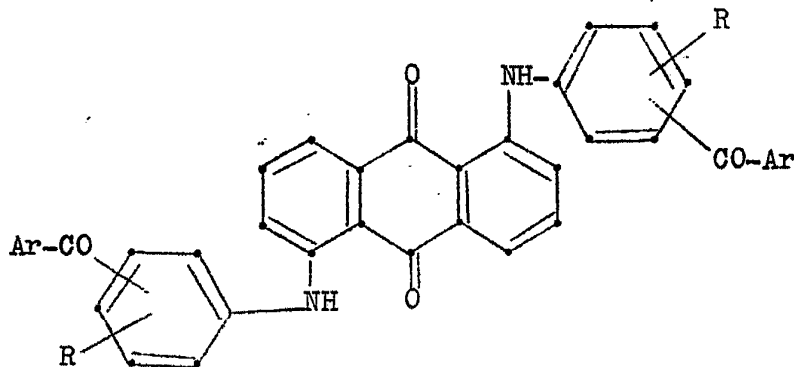
terizado porque en calidad de monoaminoantraquinona se selecciona preferentemente en la preparación la 1-amino-4-hidroxi-antraquinona.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse en su realización como colorantes derivados antraquinónicos los que responden a la fórmula general (1), con la estructura
- 5.



15. en la que los sustituyentes tienen el mismo significado que ya se les atribuyó en la reivindicación 1.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo se seleccionan en la preparación los colorantes de la fórmula general (1), con la estructura
- 20.





en la que

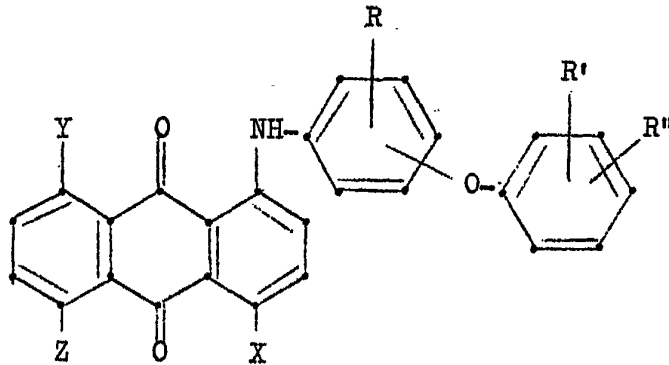
R y Ar tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

y los radicales

- 5. -CO-Ar se hallan en posición orto o meta respecto a los grupos imínicos.

- 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, del mismo modo selectivo, se eligen como colorantes antraquinónicos los de la fórmula general (1) con la estructura

10.

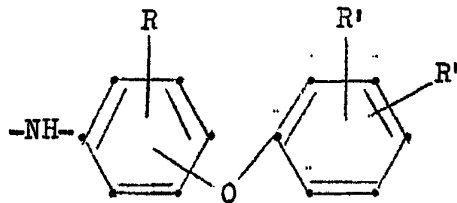


15.

20. en la que

X, Y y Z significan hidrógeno o un grupo de hidroxilo, benzoilamino, fenilamino o fenilmercapto y uno de ellos puede ser también

25.



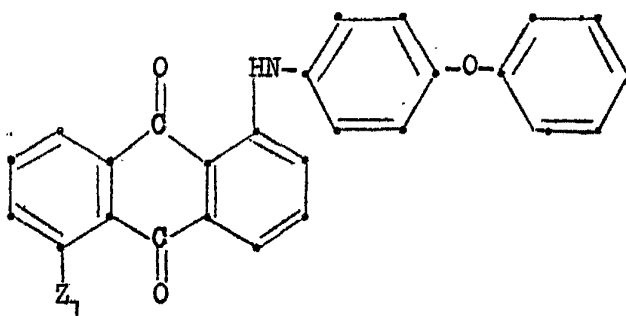
y donde R, R' y R'' tienen el mismo significado dado en la



reivindicación 2.

7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también en su realización, los colorantes de la fórmula general (1) con la estructura

5.



10.

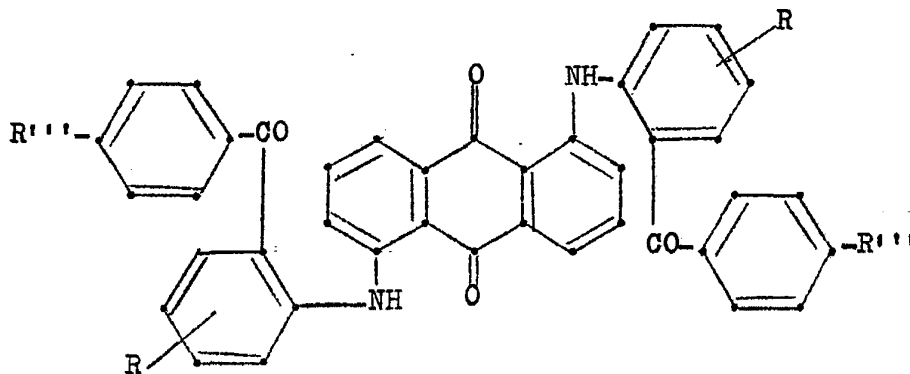
en la que

Z₁ es un grupo de benzoilamino, fenilmercapto o 4-fenoxianilino.

15.

8. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque también se seleccionan para su realización los colorantes antraquinónicos de la fórmula general (1) con la estructura

20.



25.



en la que

R' significa hidrógeno o el radical fenílico

y

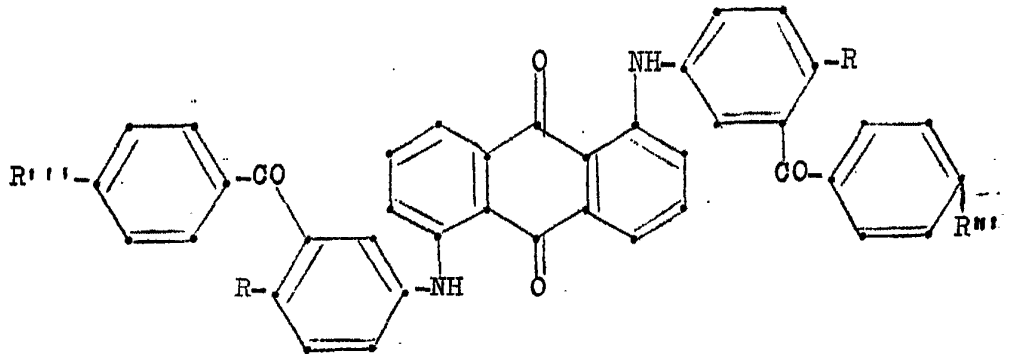
R tiene el mismo significado que en la rei-

5.

vindicación 1.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque de un modo particular se elige en calidad de colorante, para su realización, el que responde a la estructura

10.



15.

en la que los substituyentes tienen el mismo significado dado en dicha reivindicación 8.

10. Procedimiento para la preparación de colorantes derivados antraquinónicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1. Agosto 1974

P.a.

JAYME BERN
P. B.

Firmado: JOSE L. MORAN