

415225



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd. 25094-SPAIN.

Int. Cl.	C09B
----------	------

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE  
COLORANTES ANTRAQUINONICOS DISPERSOS

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar composiciones de colorantes antraquinónicos  
dispersos, valiosas para teñir materiales textiles de poli-  
ésteres aromáticos.

5

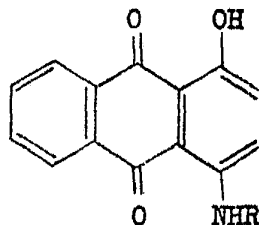
De acuerdo con la presente invención, se propor-



ciona un procedimiento para preparar dichas composiciones de colorantes antraquinónicos dispersos, que comprende mezclar:

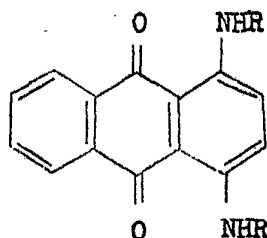
a) de 65 a 95 % en peso (basado en el peso total de colorante en la mezcla) de un colorante antraquinónico disperso de fórmula:

5.



Fórmula I

que puede contener hasta 30 %, de su propio peso, de un colorante antraquinónico disperso de fórmula:



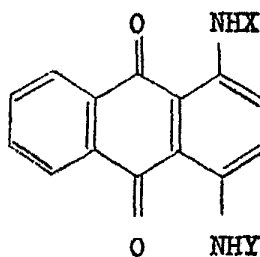
Fórmula II

10.

en donde R representa un radical fenilo que puede estar sustituido por 1 ó más átomos de cloro o bromo o por grupos hidroxilo, amino, alquilo inferior, alcoxi inferior, hidroxialcoxi inferior, N-alquilamino inferior, N:N-dialquilamino inferior, carboalcoxi inferior, alcóxicarboniloxi inferior o alquilcarboniloxi inferior;

15.

b) de 5 a 35 % en peso (basado en el peso total de colorantes presentes en la mezcla) de uno o más colorantes antraquinónicos dispersos de fórmula:



Fórmula III

41-5225



en donde X e Y representan independientemente un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o alcoxi(inferior)alquilo inferior, y

5. c) de 0 a 15 % en peso (basado en el peso total de colorantes presentes en la mezcla) de por lo menos un colorante disperso de color amarillo a rojo.

En toda esta memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" representan radicales alquilo y alcoxi que contienen respectivamente de 1 a 6 átomos de carbono.

10. Como ejemplos de los grupos que pueden estar presentes como sustituyentes en el radical fenilo representado por R, se mencionan: metilo, etilo, metoxi, etoxi,  $\beta$ -hidroxietoxi, propoxi, butoxi, metilamino, dimetilamino, dietilamino, carbometoxi, carboetoxi, metoxicarboniloxi, acetiloxi y propioniloxi.

15. Como ejemplos de radicales representados por X e Y, pueden mencionarse: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isopropilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ - ó  $\gamma$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -(metoxi ó etoxi)etilo, n-hexilo,  $\gamma$ -metoxipropilo, dihidroxipropilo y sec-butilo.

20. Las mezclas colorantes de la invención pueden obtenerse mezclando simplemente los diversos componentes entre sí en las proporciones requeridas. Sin embargo, puesto que dichas mezclas se han de utilizar para teñir materiales textiles de poliésteres aromáticos a partir de baños de tñido acuosos,
25. las mezclas contienen generalmente en adición uno o más de los agentes dispersantes que convencionalmente se utilizan para preparar formas comercialmente disponibles de colorantes dispersos, formando dichas mezclas una característica más de la
30. presente invención. Dichas mezclas pueden obtenerse molturando



5. o moliendo entre sí los diversos componentes colorantes en las proporciones establecidas, en presencia de uno o más agentes dispersantes y, si se desea, en presencia de agua, separando ulteriormente el agua de la dispersión resultante y/o normalizando la mezcla mediante la adición de diluyentes convencionales, tales como agentes dispersantes, agentes despolvantes y/o líquidos orgánicos solubles en agua.

10. Los colorantes de fórmula I pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la condensación de una mezcla de quinizarina y leucoquinizarina con una arilamina de fórmula  $R-NH_2$ , en donde R se define como anteriormente, en presencia de ácido bórico y de un líquido tal como agua y/o un líquido orgánico miscible en agua. A pesar de que se obtiene el producto de condensación inicial (es decir, fórmula I), se presenta normalmente alguna bis-condensación de modo que el producto comprende una mezcla de los colorantes de fórmula I y II. Sin embargo, la reacción se efectúa bajo tales condiciones que la formación del colorante de fórmula II se mantiene en un mínimo y en ningún caso excede del 30 % y de hecho es con preferencia inferior al 20 %, en peso del colorante de fórmula I.

15. Los colorantes de fórmula III pueden obtenerse condensando una mezcla de quinizarina y leucoquinizarina con una o dos aminas alifáticas diferentes de fórmula  $XNH_2$ , en donde X se define como anteriormente, efectuándose la reacción en agua y/o en un líquido orgánico soluble en agua, y opcionalmente en presencia de ácido bórico. Cuando se emplea una mezcla de dichas aminas, entonces el producto resultante es una mezcla de los dos colorantes simétricos y del colorante asimétrico.

20. Los colorantes dispersos de color amarillo hasta rojo

415225



que pueden estar presentes en las mezclas colorantes de la invención, pueden ser cualquiera de los colorantes dispersos de color amarillo hasta rojo que convencionalmente se utilizan en el teñido de materiales textiles de poliésteres aromáticos.

5. Dichos colorantes se describen, por ejemplo, en la tercera edición del Colour Index que fué publicado por The Society of Dyers and Colourists en 1971 o en las Patentes británicas Nos. 1.256.093, 1.256.355 y 1.256.714.

10. Las mezclas colorantes de la invención pueden aplicarse a materiales textiles de poliésteres aromáticos mediante procesos de teñido, impregnación o estampación, empleando los métodos que se utilizan normalmente en el teñido de dichos materiales textiles. Los citados materiales textiles pueden encontrarse en forma de fibras o filamentos o como artículos tejidos o tejidos por punto. Dichos materiales textiles son
15. con preferencia materiales textiles de tereftalato de polietileno.

- Las mezclas colorantes tienen una excelente afinidad y propiedades de formación sobre materiales textiles de poliésteres aromáticos, proporcionando tonalidades que van desde el azul marino hasta el negro, con buena solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo y en seco.
- 20.

- Aunque los componentes (b) son conocidos por proporcionar tonalidades azul verdosas brillantes sobre materiales textiles de poliésteres aromáticos, dichos componentes no son
25. de interés técnico ya que poseen unas propiedades de solidez a la luz muy pobres. Sorprendentemente, mientras que el empleo de mezclas de componentes (a) y (b), como antes se ha descrito, permite la obtención fácil de tonalidades fuertes y profundas,
30. la presencia del componente (b) posee poco o ningún efecto



perjudicial sobre la solidez a la luz del componente (a), de modo que los tejidos resultantes poseen unas propiedades bastante buenas de solidez a la luz.

5. La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes son en peso:

EJEMPLO 1

10. Se mezclan intimamente entre sí, 4 partes de una mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona, en una proporción de 85:15, y una parte de 1:4-di(isopropilamino)antraquinona.

15. Cuando se dispersa en un medio acuoso la mezcla anterior, tiñe los materiales textiles de poliésteres aromáticos en tonalidades azul marino que poseen una solidez a la luz de 6 (en una escala standard de 1 a 8).

20. La mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona, empleada en el ejemplo anterior, se obtuvo calentando una mezcla de 81 partes de quinizarina, 27 partes de leucoquinizarina, 378 partes de etanol, 126 partes de agua, 54 partes de ácido bórico y 63 partes de anilina, durante 12 horas, hasta la ebullición. Se añadieron 36 partes de hidróxido sódico y 18 partes de n-nitrobencenosulfonato de sodio y la mezcla se calentó a ebullición durante 1 hora más. La mezcla fué enfriada y el sólido se filtró, se lavó con

25. agua y se secó.

EJEMPLO 2

30. Se mezclan intimamente entre sí, 7 partes de una mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona, empleada en el ejemplo 1, y 3 partes de 1-metilamino-4-( $\beta$ -hidroxi-etilamino)antraquinona conteniendo en to-

- 415225



tal hasta un 30 % de 1:4-di(metilamino)antraquinona y 1:4-di-( $\beta$ -hidroxietilamino)antraquinona.

5. Cuando se dispersa en un medio acuoso, la mezcla anterior tinte los materiales textiles de poliésteres aromáticos en tonalidades azul marino que tienen una solidez a la luz de 6.

10. La 1-metilamino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)antraquinona empleada en el ejemplo anterior, fué obtenida calentando una mezcla de 10 partes de quinizarina, 5 partes de leucoquinizarina, 5,9 partes de una solución acuosa al 40 % de metilamina, 5,9 partes de etanolamina, 0,5 partes de piperidina y 44 partes de etanol, durante 6 horas, a ebullición. Se añadieron 2,7 partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio y la mezcla se calentó durante 5 horas más a ebullición. La mezcla fué enfriada y el sólido se filtró, se lavó con agua y se secó.

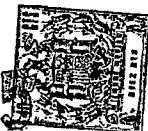
#### EJEMPLO 3

20. En lugar de la parte de 1:4-di(isopropilamino)antraquinona empleada en el ejemplo 1, se utiliza una parte de 1:4-di(isobutilamino)antraquinona o de 1:4-di(sec-butilamino)antraquinona o de 1:4-( $\gamma$ -metoxipropilamino)antraquinona, obteniéndose mezclas similares.

#### EJEMPLO 4

25. Se mezclan íntimamente entre sí, 4 partes de una mezcla de 1-hidroxí-4-(p- $\beta$ -hidroxietoxianilino)antraquinona y 1:4-di(p- $\beta$ -hidroxietoxianilino)antraquinona en la proporción de 85:15 y una parte de 1-metilamino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)antraquinona conteniendo cantidades menores de 1:4-di-metilamino-antraquinona y 1:4-di( $\beta$ -hidroxietilamino)antraquinona.

30. Cuando se dispersa en un medio acuoso, la mezcla



anterior tinte los materiales textiles de poliésteres aromáticos en tonalidades azul marino que tienen una solidez a la luz de 6 y buenas propiedades de solidez al calor.

5. La mezcla de 1-hidroxi-4-(p-β-hidroxietoxianilino)-antraquinona y 1:4-di(p-β-hidroxietoxianilino)antraquinona empleada en el ejemplo anterior, fué obtenida mediante el método descrito en el ejemplo 1, excepto que en lugar de anilina se utilizó 4-β-hidroxietoxianilina.

EJEMPLO 5

10. 4 partes de la mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona empleada en el ejemplo 1 y una parte de 1:4-di(isopropilamino)antraquinona, se molturan en presencia de agua y 5 partes de la sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il)metano. Se añaden otras 4,6 partes de esta sal disódica seguido por 5 partes de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico (el cual se encuentra comercialmente disponible como Reax 85A) y 0,4 partes de la sal sódica de un ácido diisopropilnaftaleno-2-sulfónico. Después de mezclarse totalmente, la mezcla se seca a 70°C para dar 20 partes de una composición colorante que se dispersa fácilmente cuando se añade a agua.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 6

25. Se molturan conjuntamente, en presencia de agua conteniendo 45 partes de la sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il)metano y 25 partes de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico, 23 partes de la mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona, empleada en el ejemplo 1, 5,7 partes de la 1-metilamino-4-(β-hidroxietilamino)antraquinona empleada en el ejemplo 2 y 1,3 partes de 1-fenil-3-ciano-4-metil-5-(p-clorofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona (el colorante
- 30.

del ejemplo 4 de la Patente británica 1.256.093). La mezcla se seca entonces a 70°C para dar una composición colorante que se dispersa fácilmente cuando se añade al agua.

5. Cuando se aplica a materiales textiles de poliésteres aromáticos, a partir de un baño de teñido acuoso, esta composición colorante proporciona fuertes tonalidades azul marino que tienen una solidez a la luz de 6.

EJEMPLO 7

10. Una mezcla de 8 partes de la mezcla colorante obtenida como se describe en el ejemplo 4 anterior, 0,5 partes del colorante del ejemplo 4 de la Patente británica No. 1.256.093 y 0,5 partes de 4-nitro-4'-anilinoazobenceno, se molió en agua conteniendo 10 partes de la sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il)metano. Se añaden otras 4,6 partes de esta sal disódica, 5 partes de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico y 0,4 partes de la sal sódica de un ácido diisopropilnaftaleno-2-sulfónico, mezclándose totalmente, y
15. la mezcla resultante se seca a 70°C. La composición colorante resultante se dispersa fácilmente en agua y cuando se
20. aplica a un material textil de poliéster aromático, en un baño de teñido acuoso, proporciona tonalidades negras.

EJEMPLO 8

25. En lugar de las 7 partes de la mezcla de 1-hidroxi-4-anilinoantraquinona y 1:4-dianilinoantraquinona empleada en el ejemplo 2, se utilizan 7 partes de cada uno de los productos que se obtienen por reacción de una mezcla de quinizarina y leucoquinizarina con las siguientes arilaminas, empleando las condiciones especificadas en el último párrafo del ejemplo 1, excepto que las 63 partes de anilina son reemplazadas por la cantidad equivalente de las arilaminas indi-
- 30.



das, y la reacción se efectúa durante un tiempo tal (normalmente 4 a 18 horas) que la cantidad de di-condensado es inferior al 30 % en peso:

- 5. 4-aminofenol
- 3-cloroanilina
- 4-bromoanilina
- 4-fenilendiamina
- 2-, 3- ó 4-toluidina
- 4-anisidina
- 10. 4-fenetidina
- 4-( $\beta$ -hidroxietoxi)anilina
- 4-( $\beta$ -hidroxietyl)anilina
- 4-aminobenzoato de metilo
- 4-n-butylanilina

15. En cada caso, se obtienen composiciones colorantes que, cuando se aplican a un material textil de poliéster aromático, en un baño de tefido acuoso, proporcionan tonalidades azul marino de buenas propiedades de solidez a la luz.

EJEMPLO 9

20. En lugar de la parte de 1:4-di(isopropilamino)antraquinona empleada en el ejemplo 1, se utiliza 1 parte de

- (a) 1:4-di( $\beta$ -hidroxietylamino)antraquinona
- (b) 1:4-di( $\gamma$ -metoxipropilamino)antraquinona, ó
- (c) 1:4-di(sec-butylamino)antraquinona,

25. obteniéndose composiciones colorantes similares.

N O T A

=====

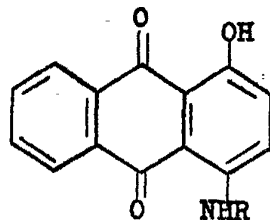
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su

129

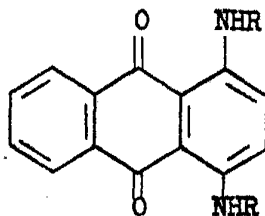


principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 25.859/72 de 2 de junio de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS DISPERSOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de colorantes antraquinónicos dispersos, caracterizado porque comprende las etapas de (a) calentar conjuntamente una mezcla de quinizarina y leucoquinizarina con una arilamina de fórmula  $R-NH_2$ , en donde R se define como más abajo, en presencia de ácido bórico y un líquido elegido entre agua y un líquido orgánico miscible con agua o una mezcla de ambos, bajo condiciones tales que el producto es un colorante de fórmula:



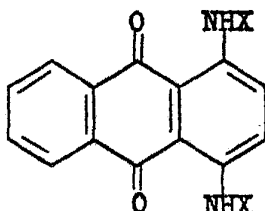
que puede contener hasta 30% en peso de un colorante de fórmula:



en donde R representa un radical fenilo que puede estar sustituido por 1 ó más átomos de cloro o bromo o por grupos hidroxilo, amino, alquilo inferior, alcoxi inferior, hidroxial-



coxi inferior, N-alquilamino inferior, N:N-dialquilamino infe-  
 rior, carboalcoxi inferior, alcoxicarboniloxi inferior o al-  
 quilcarboniloxi inferior; y (b) mezclar entre si de 65 a 95%  
 en peso (basado en el peso total de los colorantes en la mez-  
 5 cla final) del producto de la etapa (a), con 5 a 35% en peso  
 de uno o más colorantes antraquinónicos dispersos de fórmula:



en donde X e Y representan independientemente un radical alqui-  
 lo inferior, hidroxialquilo inferior o alcoxi (inferior)- al-  
 quilo inferior, y 0 a 15% en peso de por lo menos un colorante  
 disperso de color amarillo a rojo.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
 terizado porque los diversos componentes, en las proporciones  
 requeridas, se molturan o muelen conjuntamente en presencia  
 de un agente dispersante.

20 3.- Procedimiento para la obtención de composiciones  
 de colorantes antraquinónicos dispersos, tal y como queda sus-  
 tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina  
 por una sola cara.

Madrid, 16 OCT. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GONZALEZ AGUIRRE Y MOJER  
 P. Firmador L. García Ferrández

5

10

15

20

25