



(10) ES	(11) NUMERO 455376	(10) A I
(12) FECHA DE PRESENTACION 27 ENE. 1977		

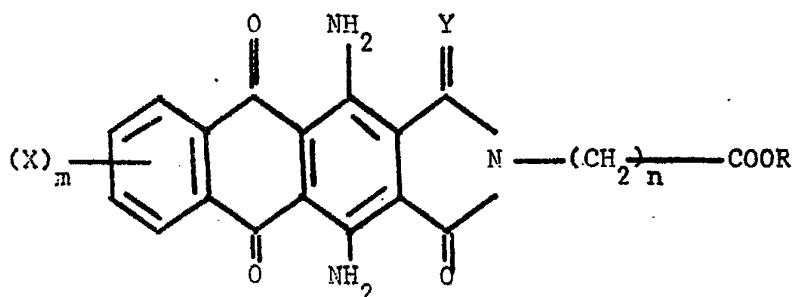
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 3284/76			(32) FECHA de 28 de enero de 1.976	(33) PAIS Inglaterra.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/006P	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE ANTRAQUINONA.				
(71) SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1, Inglaterra.				
(72) INVENTOR (ES) ANDREW HUNTER MORRIS RENFREW STEPHEN BERNARD BOSTOCK.				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.				

**POOR
QUALITY**

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar colorantes de antraquinona dispersados que son valiosos para colorear materiales textiles sintéticos en particular, materiales textiles de poliéster aromático.

De acuerdo con la invención se proveen colorantes de antraquinona dispersados, libres de grupos de ácido sulfónico, que tienen la fórmula:



donde X es un átomo de cloro o bromo, m es 0 o un entero de 1 a 4, Y es O o NH, n es un entero de por lo menos 3, y R es un radical hidrocarbonado opcionalmente sustituido.

De preferencia n es un entero de 3 a 5.

Los radicales hidrocarbonados opcionalmente sustituidos representados por R son de preferencia radicales de anillo monocíclico, cicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido. Los radicales alquilo representados por R son de preferencia radicales alquilo que contienen hasta 10 átomos de carbono tales como radicales n -hexilo, n -octilo, 2-etil- n -hexilo y n -decilo, pero más especialmente radicales alquilo inferior tales como radicales metilo, etilo, n -propilo, isopropilo y n -butilo. Los radicales alquilo sustituido representados por R son de preferencia radicales de alquilo infe-

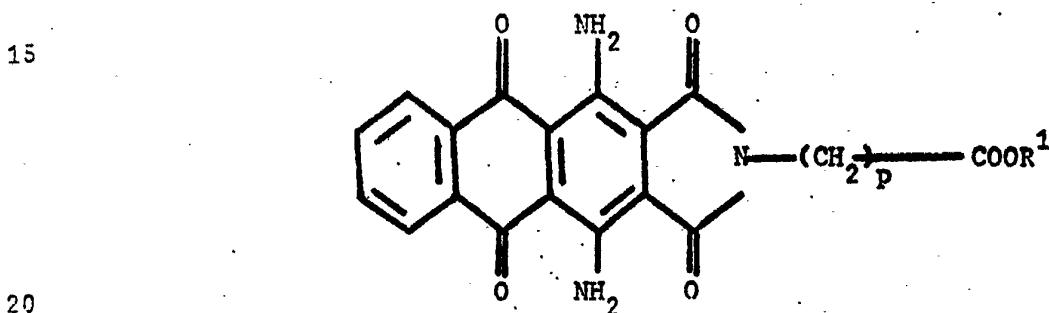
20

25

30

rrior substituído, por ejemplo, fenil alquilo inferior, tal como bencilo y beta-feniletilo, alquilo inferior, alcoxi inferior tal como beta-etoxietilo y gamma-metoxipropilo, y alquilo inferior alcoxi inferior alquilo inferior tal como beta-
5 (beta'-metoxietoxi)etoxi. Como ejemplos de radicales cicloalquilo representados por R pueden mencionarse ciclopentilo y ciclohexilo. Como ejemplos de radicales arilo monocíclicos opcionalmente substituídos representados por R pueden mencionarse fenilo, tolilo, xililo, bromofenilo, clorofenilo, anisilo y nitrofenilo.
10

Una clase preferida de colorantes de la invención comprende los colorantes de la fórmula:



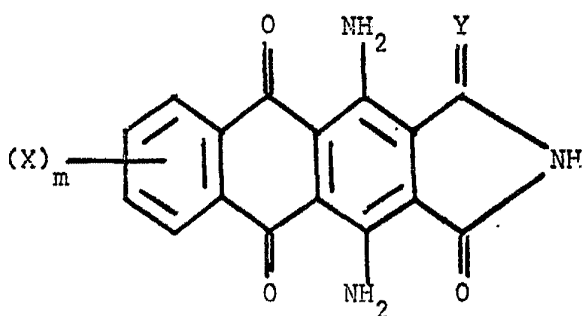
donde p es un entero de 3 a 5, y R^1 es alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, alquilo inferior substituído o arilo monocíclico opcionalmente substituído.

25 A través de toda esta descripción las expresiones "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se usan para denotar radicales alquilo y alcoxi respectivamente que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

30 De acuerdo con otra característica de la invención se provee un procedimiento para la preparación de los colo-

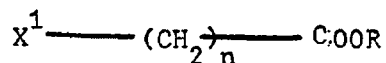
rantes de antraquinona dispersados, tal como se han definido,
que comprende hacer reaccionar un compuesto de antraquinona
de la fórmula:

5



con un éster de ácido carboxílico halógeno de la fórmula:

15



donde X, Y, R, m y n tienen los significados antes indicados
y X¹ es un átomo de cloro o bromo.

20

El procedimiento de la invención puede llevarse
convenientemente a cabo por ejemplo, agitando los dos
reactivos conjuntamente en un líquido orgánico inerte y en
presencia de un agente ligador de ácido; llevándose a cabo
la reacción de preferencia a una temperatura comprendida en-
tre 50°C y el punto de ebullición del medio de reacción.

25

Al finalizar la reacción el colorante resultante
se aísla de manera convencional, por ejemplo, por enfriamien-
to y separación por filtración del sólido precipitado.

30

Como ejemplos de líquidos orgánicos inertes, pueden
mencionarse clorobenceno, dimetilformamida, dimetilsulfóxido.

N-metilpirrolidona, sulfolan y nitrobenzeno. Si se desea líquido orgánico inerte pueda ser un líquido básico tal como piridina o quinolina, en cuyo caso no es esencial agregar adicionalmente un agente ligador de ácido.

5 Como ejemplos de agentes ligadores de ácido pueden mencionarse carbonato de sodio, carbonato de potasio, acetato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de calcio.

10 Como ejemplos específicos de ésteres de ácidos carboxílicos halógeno, pueden mencionarse el metilo, etilo, n-propilo, n-hexilo, 2-etilo-n-hexilo, beta-metoxietilo, y ésteres fenílicos de ácido gamma-(cloro- ó bromo-)butírico, y ésteres de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y beta-etoxietilo de ácido 5-(cloro- ó bromo-)pentanoico.

15 Los compuestos de antraquinona usados como materiales de partida en el procedimiento de la invención son compuestos conocidos en sí mismos.

20 Los colorantes de antraquinona de la invención en forma de dispersiones acuosas son valiosas para colorear materiales textiles sintéticos, tales como acetato de celulosa, nylon y especialmente materiales textiles de poliéster aromático, mediante procedimientos de teñido, estampado o impresión usando las condiciones de otros aditivos que se emplean convencionalmente para colorear tales como materiales textiles sintéticos. Al concluir tales procedimientos el material textil coloreado se enjuaga con agua y se le da de preferencia un tratamiento de clarificación para eliminar el colorante suelto desde la superficie del material textil. El tratamiento de clarificación se lleva a cabo de preferencia por inmersión del material textil coloreado durante unos

25

30

pocos minutos en una solución alcalina (tal como una solución de carbonato de sodio o hidróxido de sodio) de pH entre 8 y 12, y a una temperatura de entre 60 y 85°C.

5 Cuando se aplica de este modo se obtienen coloraciones turquesas en materiales textiles de excelente firmeza a los ensayos aplicados convencionalmente a los materiales textiles coloreados.

10 Los colorantes de la invención pueden usarse también para la coloración en masa de poliésteres aromáticos o pueden aplicarse también a materiales textiles sintéticos por el procedimiento de impresión por transferencia de color opcionalmente bajo vacío o bajo condiciones mojadas o de humedad.

15 Si se desea los colorantes de la invención pueden aplicarse a mezclas de fibras naturales y sintéticas, en particular uniones de poliéster aromático/celulosa, en conjunción con un colorante apropiado para las fibras naturales.

20 La invención se ilustra pero no se limita por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplo 1

25 Una mezcla de 6 partes de 1:4-diaminoantraquinona-2:3-dicarboximida, 12 partes de etil gamma-bromobutirato, 9 partes de carbonato de potasio y 100 partes de dimetilformamida se agitan durante 6 horas a 70°-80°C. El precipitado sólido se separa por filtración luego, se lava con dimetilformamida, y luego con agua, y finalmente se seca. El etil 1:4-diaminoantraquinona-2:3-dicarboximida N-butirato resultante tiene un punto de fusión de 195°C.

30 Se prepara una dispersión acuosa del colorante de ma-

nera convencional y se incorpora a una pasta de impresión que se aplica a un material textil de poliéster aromático a partir de un equipo de impresión convencional. El material textil imprimado se seca y el colorante se fija luego por vapor o por horneado. La imprimación resultante se enjuaga luego en una solución acuosa diluída de carbonato de sodio o hidróxido de sodio a 80°C y dicho tratamiento elimina cualquier colorante no fijado de la superficie del material textil. Se obtiene una imprimación en color turquesa profundo que tiene una excelente firmeza a la fricción, a la luz, a los tratamientos de calor en seco, los tratamientos con humedad y a la transpiración, y no tiene o tiene a penas manchas de las partes no imprimadas del material textil.

Ejemplo 2

Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-2,3-dicarboximida, 12 partes de beta-etoxietil-gamma-bromobutirato, 9 partes de carbonato de potasio y 50 partes de dimetilformamida se calientan durante 6 horas a 70°C. Por enfriamiento, el sólido que se separa se separa por filtración, se lava con agua y se seca para dar 5,3 partes del colorante p.f. 163-165°.

Se prepara beta-etoxietil-gamma-bromobutirato usando un método análogo al descrito en "Organic Syntheses" Collective Volumen V, página 545 con etil cellosolve en lugar de etanol.

Ejemplo 3

Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-2,3-dicarboximida, 12 partes de metil-gamma-clorobutirato, 9 partes de carbonato de potasio y 50 partes de dimetilformamida se calientan durante 6 horas a 70°C. Por enfriamiento el sólido se separa por filtración, se lava con agua y se

seca para dar 560 partes del colorante, p.f. 208°.

Ejemplo 4

Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-
2,3-dicarboximida, 12 partes de n-butil-gamma-bromobutirato,
5 9 partes de carbonato de potasio y 100 partes de dimetilfor-
mamida se calientan durante 6 horas a 70°. Por enfriamiento,
el sólido que se separa, se separa por filtración, se lava
con agua y se seca para dar 4,2 partes del colorante p.f. 180-
182°.

10 Ejemplo 5

Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-
2,3-dicarboximida, 12 partes de ciclohexil-gamma-bromobutira-
to, 9 partes de carbonato de potasio y 100 partes de cellosolve
se calientan durante 24 horas a 90°C. Por enfriamiento, el
15 sólido separado se separa por filtración, se lava con agua
y se seca para dar 6 partes del colorante, p.f. 181°.

Ejemplo 6

Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-
2,3-dicarboximida, 12 partes de isorpropil-epsilon-bromohexa-
20 noato, 9 partes de carbonato de potasio y 50 partes de dime-
tilformamida se calientan a 70° durante 6 horas. Por enfria-
miento, el sólido que se separa se separa por filtración, se
lava con agua y se seca para dar 5,5 partes del colorante
p.f. 154°.

25 Se prepara isopropil-epsilon-bromohexanoato a partir
de caprolactona, isopropanol y bromuro de hidrógeno usando
el método indicado en "Organic Syntheses" Collective Volumen
V, página 545.

Ejemplo 7

30 Una mezcla de 6 partes de 1,4-diaminoantraquinona-

2,3-dicarboximida, 12 partes de m-propil-gamma-bromobutirato, 9 partes de carbonato de potasio y 50 partes de dimetilformamida se calientan a 70° durante 6 horas. Por enfriamiento, el sólido que se separa es filtrado, se lava con agua y se
5 seca para dar 5,8 partes del colorante p.f. 185°.

Otros ejemplos de colorantes de acuerdo con la presente invención se dan en la tabla siguiente, en cuya columna los encabezamientos R, n, Y, X y m tienen los significados
10 indicados antes. Estos colorantes se preparan por métodos similares a los descritos en los ejemplos precedentes.

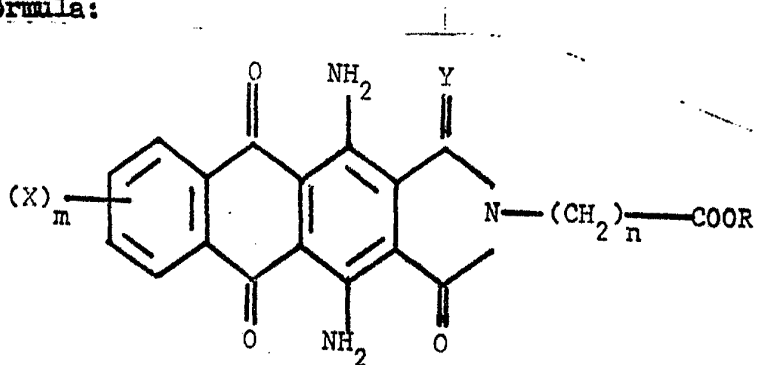
Ej. No.	R	n	Y	m	X
8	Beta-metoxietilo	3	0	1	Br
9	Etilo/metilo (1:1)	3	0	0	-
10	Metilo/etilo/etilo/propilo (1:1:1)	3	0	0	-
15	11 Fenilo	3	0	0	-
	12 n-propilo	3	NH	0	-
	13 2-etilhexilo	3	0	0	-
	14 Beta-metoxietilo Beta-etoxietilo (1:1)	3	0	0	-
20	15 Isopropilo	3	NH	0	-
	16 Metoxietoxietilo	3	0	0	-
	17 Alilo	3	0	0	-
	18 Bencilo	3	0	0	-
	19 Tolilo	3	0	0	-
25	20 Metilo	5	0	0	-

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 al-
30 teren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

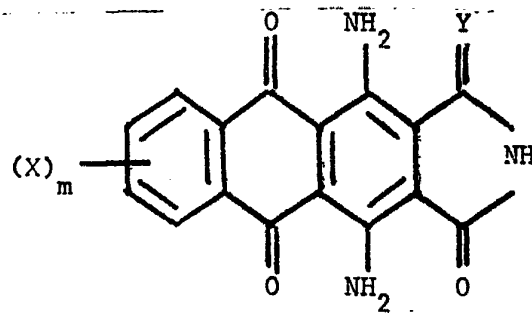
1.- Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona dispersos, libres de grupos de ácido sulfónico, de fórmula:

5

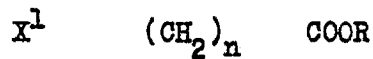


donde X es un átomo de cloro o bromo, m es 0 ó un entero de 1 a 4, Y es O ó NH, n es un entero de por lo menos 3, y R es un radical hidrocarbonado opcionalmente sustituido, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de antraquinona de la fórmula:

10



con un éster halocarboxílico de fórmula:



donde X, Y, R, m y n tienen los significados antes indicados y X¹ es un átomo de cloro o bromo.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo por agitación de los dos reactivos conjuntamente en un líquido orgánico inerte y en presencia de un agente ligador de ácido.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una temperatura entre 50°C y el punto de ebullición del medio de reacción.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo por agitación de los dos reactivos conjuntamente en un líquido orgánico básico inerte en ausencia de un agente ligador de ácido.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 50°C y el punto de ebullición del medio de reacción,

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque n es un entero de 1 a 5.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el radical hidrocarbonado opcionalmente sustituido representado por R es un radical arilo monocíclico, cicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los radicales alquilo representados por R contienen hasta 10 átomos de carbono.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-

racterizado porque los radicales alquilo representados por R son radicales alquilo inferior.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los radicales alquilo sustituido representados por R son radicales alquilo inferior sustituido.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque n es un entero de 3 a 5, m = 0, Y = O y R es un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical alquilo inferior sustituido o un radical arilo monocíclico opcionalmente sustituido.

12.- Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

