

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NÚMERO 457201	(13) A 1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 23 MAR. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12018/76	25.3.76	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/D06P	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES ANTRAQUINONICOS DISPERSOS

(71) SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

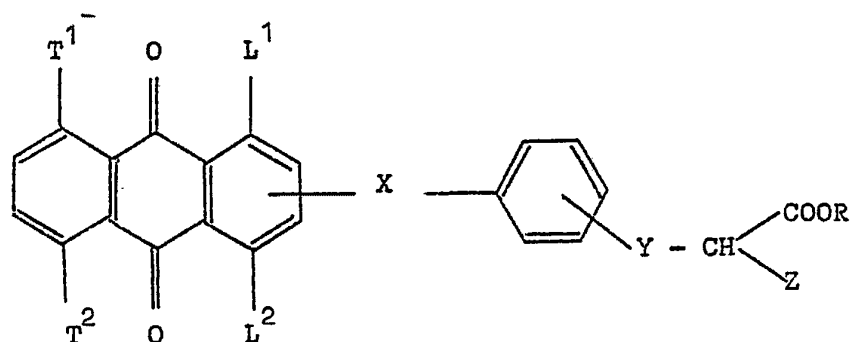
(72) INVENTOR (ES) ANDREW HUNTER MORRIS RENFREW., STEPHEN BERNARD BOSTOCK
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET
--

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos dispersos, que son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos.

5 Según la invención, se proporciona un procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos dispersos, libres de grupos ácidos sulfónico y ácido carboxílico, y que tienen la fórmula:



10 en la que T¹ y T² son independientemente hidrógeno, hidroxilo, amino o N-alquilamino inferior; L¹ y L² son independientemente hidroxilo, amino o N-alquilamino inferior; X es un enlace directo o un átomo de oxígeno; Y es un átomo de oxígeno o un grupo amino; R es un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido; Z es
15 un grupo -COOR, nitrilo o amida de ácido carboxílico; y el núcleo antraquinona puede contener hasta 3 átomos de cloro o bromo.

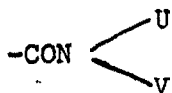
20 En toda esta memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para representar grupos alquilo y alcoxi que contienen respectivamente de 1 a 4 átomos de carbono.

Como ejemplos de grupos N-alquilamino inferior representados por T¹, T², L¹ y L², se pueden mencionar metilamino, etilamino, N-propilamino y N-butilamino.

Es preferible que tanto T^1 como T^2 sean átomos de hidrógeno.

Los radicales hidrocarburo opcionalmente sustituidos representados por R son con preferencia radicales alquilo, cicloalquilo o fenilo opcionalmente sustituidos. Como ejemplos de radicales fenilo sustituidos representados por R, se pueden mencionar toloilo, xililo, clorofenilo, bromofenilo y anisilo. Como ejemplos de grupos cicloalquilo representados por R, se pueden mencionar ciclopentilo y ciclohexilo. Sin embargo, es preferible que R sea un radical alquilo opcionalmente sustituido y, sobre todo, un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido. Como ejemplos de radicales alquilo representados por R, se pueden mencionar n-hexilo, 2-etil-n-hexilo, n-octilo y n-decilo, pero más especialmente alquilo inferior tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo. Como ejemplos de radicales alquilo inferior sustituidos representados por R, se pueden mencionar hidroxialquilo inferior tal como β -hidroxietilo, alcoxi inferior alquilo inferior tal como β -etoxietilo y γ -metoxipropilo, y fenilalquilo inferior tal como bencilo y β -feniletilo.

Los grupos amida de ácido carboxílico representados por Z son preferiblemente de fórmula:

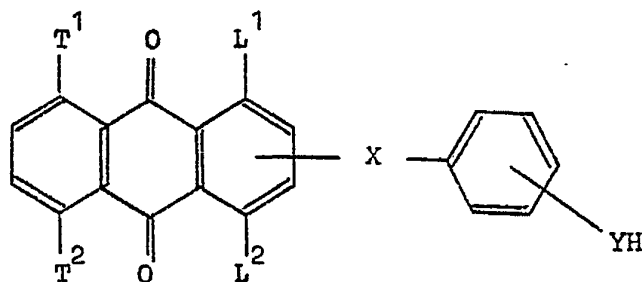


en donde U es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo y V es hidrógeno o alquilo inferior.

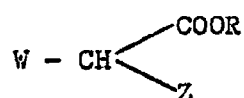
Preferiblemente, Z es un grupo -ZOR.

Según el procedimiento de la invención, los citados colorantes antraquinónicos se preparan haciendo reaccionar un

compuesto de antraquinona de fórmula:



con un éster halogenado de fórmula:



5 en donde T¹, T², L¹, L², X, Y, R y Z se definen como anterior-
mente, W es un átomo de cloro o de bromo y el núcleo antraqui-
nona puede contener hasta 3 átomos de cloro o bromo.

10 El procedimiento de la invención se puede efec-
tuar convenientemente, por ejemplo, calentando dicho compuesto
de antraquinona y el éster halogenado conjuntamente en presencia
de un agente aceptor de ácido y de un medio líquido inerte, el
cual puede ser agua o un líquido orgánico o una mezcla de ambos.
El colorante resultante se aísla entonces de forma convencional,
15 por ejemplo filtrando el colorante precipitado, o añadiendo
un líquido en el cual es insoluble el colorante, tras lo cual
se filtra dicho colorante.

20 Si se desea, el medio líquido puede comprender un
líquido orgánico básico tal como piridina o quinolina, en cuyo
caso no es necesario incluir adicionalmente un agente aceptor
de ácido.

Como ejemplos de agentes aceptores de ácido, se
pueden mencionar los carbonatos de sodio o potasio.

Como ejemplos de líquidos orgánicos se pueden mencionar clorobenceno, tolueno, xileno, diclorobenceno, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

5 Como ejemplos específicos de los ésteres halogenados se pueden mencionar cloromalonato de dietilo, bromomalonato de dimetilo, cloroacetoacetato de etilo, clorocianoacetato de metilo y clorocarboxamidoacetato de etilo.

10 Los compuestos de antraquinona utilizados como materiales de partida en el proceso de la invención son compuestos conocidos y se preparan por métodos convencionales de síntesis. Como ejemplos específicos de dichos compuestos se pueden mencionar:

15 1-(amino- ó hidroxil)-2-(p-hidroxifenoxi)-4-(amino- ó hidroxil)-antraquinona, 1-(amino-, metilamino- ó hidroxil)-2-(m- ó p-hidroxifenil)-4-(amino- ó hidroxil)-antraquinona, 1-(amino- ó hidroxil)-2-(m- ó p-aminofenoxi)-4-(amino- ó hidroxil)-6-(ó -7-) (cloro- ó bromo-)antraquinona y 1:5-dihidroxil-4:8-diamino-2-(p-hidroxifenil)antraquinona.

20 Alternativamente, los colorantes antraquinónicos de la invención que contienen de 1 a 3 átomos de cloro o de bromo se pueden obtener por cloración o bromación de los correspondientes colorantes que no contienen tales átomos. Dichos derivados clorados o bromados se pueden obtener tratando los correspondientes colorantes que no contienen tales átomos con cloro o bromo
25 en presencia de un catalizador de halogenación, tal como yodo, y en un medio líquido, tal como clorobenceno o nitrobenzoceno.

30 Los colorantes antraquinónicos obtenidos por el procedimiento de la invención, cuando se dispersan en medios acuosos, son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos (tales como materiales textiles de acetato de celulosa, poliamid-

da y poliéster aromático) mediante procesos de teñido acuoso, impregnación o estampación, utilizando los métodos y condiciones que se utilizan normalmente en el teñido de tales materiales textiles. Los colorantes antraquinónicos son especialmente valiosos para teñir materiales textiles de poliéster aromático, ya que los colorantes tienen excelentes propiedades de formación y de teñido sobre tales materiales textiles, y los teñidos resultantes tienen una solidez que oscila entre muy buena y excelente a los ensayos normalmente aplicados a tales materiales textiles, en particular a la luz, tratamientos en húmedo, transpiración y calor seco. Los colorantes tienen también la valiosa propiedad de que cualquier colorante sin fijar puede eliminarse fácilmente de la superficie del material textil por tratamiento en una solución acuosa de un álcali, por ejemplo una solución al 0,2 % p/p de hidróxido sódico, a una temperatura del orden de 80°C.

Dichos colorantes antraquinónicos pueden utilizarse también para el teñido en masa de materiales sintéticos o se pueden aplicar a materiales textiles sintéticos mediante el proceso de estampación por transferencia, efectuándose opcionalmente este último bajo condiciones húmedas o a presiones reducidas de aire.

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

EJEMPLO 1

Una mezcla de 13,8 partes de 1-amino-2-(p-hidroxifenoxi)-4-hidroxi-antraquinona, 5,6 partes de carbonato potásico y 15 partes de agua, se calienta durante 2 horas a 150°C, mientras se destila el agua. Se añaden 15 partes de dimetilformamida y la mezcla se agita durante 15 minutos a 100°C. Por último se añaden 9,6 partes de cloromalonato de dietilo y se continúa la

agitación durante 1 hora a 100°C. La mezcla se enfría a 10°C, se añaden 400 partes de metanol y el sólido precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

5 Después de la cristalización en acetato de etilo, la 1-amino-2- $\left[\text{p} \text{-(bis}\left\{ \text{etoxicarbonil} \right\} \text{metoxi}) \text{fenoxi} \right]$ -4-hidroxiantraquinona funde a 122°C.

10 Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante tiñe a los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades rojas, y cualquier colorante sin fijar sobre la superficie del material textil se elimina fácilmente mediante lavado en una solución acuosa al 0,2 % de hidróxido sódico a 80°C. El material textil teñido resultante tiene una solidez que oscila entre muy buena y excelente a los ensayos convencionalmente aplicados a tales materiales textiles.

15 EJEMPLO 2

Una mezcla de 25 partes de 1-amino-2-p-hidroxifenoxi-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona, 4,32 partes de carbonato potásico y 100 partes de agua, se calienta, con agitación, durante 2 horas a 150°C, mientras se destila el agua. El sólido resultante se enfría a 65°C, se añaden 70 partes de dimetilformamida y por último 12,2 partes de cloromalonato de dietilo. La temperatura se eleva a 85°C durante 2 horas, se enfría entonces a 55°C y se añaden 150 partes de metanol. El precipitado así formado se filtra, se lava con metanol y con agua y se seca para dar 24,5 partes de 1-amino-2- $\left[\text{p} \text{-bis}(\text{etoxicarbonil}) \text{metoxi} \right]$ -fenoxi-4-p-toluenosulfonamidoantraquinona, p.f. 170°C.

25 La hidrólisis de este producto se efectúa en ácido sulfúrico al 98 % p/p, a 20°C, para dar la deseada 1,4-diamino-2- $\left[\text{p} \text{-bis}(\text{etoxicarbonil}) \text{metoxi} \right]$ -fenoxiantraquinona, p.f. 92-95°C.

30 Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante

tiñe al material textil de poliéster aromático en tonalidades rojo azuladas y cualquier colorante sin fijar sobre la superficie del material textil se elimina fácilmente mediante lavado en una solución acuosa al 0,2 % p/p de hidróxido sódico a 80°C. El material textil teñido resultante tiene una solidez muy buena a los ensayos normalmente aplicados a tales materiales textiles.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 17,9 partes de 1-amino-2-(m-hidroxi)-fenoxi-4-hidroxiantraquinona, 3,5 partes de carbonato potásico y 20 partes de agua, se calienta durante 2 horas a 150°C, mientras se destila el agua. Se añaden 20 partes de dimetilsulfóxido y la mezcla se agita a 100°C durante 30 minutos. Por último se añaden 10 partes de clorocianoacetato de etilo y se continúa la agitación durante 1 hora a 100°C. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se añaden 400 partes de metanol y el sólido precipitado se filtra, se lava con agua y se seca para dar 12 partes de 1-amino-2-(m- α -etoxicarbonil-2-ciano)metoxi/fenoxi-4-hidroxiantraquinona como un sólido de color rojo oscuro.

Cuando se aplica a poliéster, en la forma descrita en el ejemplo 2, el colorante proporciona tonalidades rojo brillantes con buenas propiedades de solidez y limpieza con álcalis.

EJEMPLO 4

Una mezcla de 3,6 partes de 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-(p-hidroxifenil)antraquinona, 1,4 partes de carbonato potásico y 10 partes de agua, se calienta a 110-120°C durante 2 horas, se enfría luego a 95°C. Se añaden 6 partes de dimetilformamida y 3,9 partes de cloromalonato de dietilo y la mezcla de reacción se agita durante media hora. La solución se enfría a temperatura ambiente, se añaden 75 partes de metanol y el precipitado así formado se filtra, se lava con agua y se seca. Se ob-

5 tienen 2,9 partes de 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2- \sqrt{p} -bis(etoxicar-bonil)metoxi/7fenilanttraquinona, un sólido de color azul oscuro, p.f. 195-200°C.

5 Cuando se dispersa en medios acuosos, el colorante tiñe al material textil de poliéster aromático en tonalidades azul rojizas que exhiben propiedades de solidez muy buenas.

La invención se ejemplifica adicionalmente por los colorantes mostrados en la Tabla 1, los cuales se preparan mediante el procedimiento de la presente invención.

10 Los encabezamientos de la Tabla T, T², L¹, L², X, Y, R y Z tienen los significados anteriormente establecidos.

TABLA I

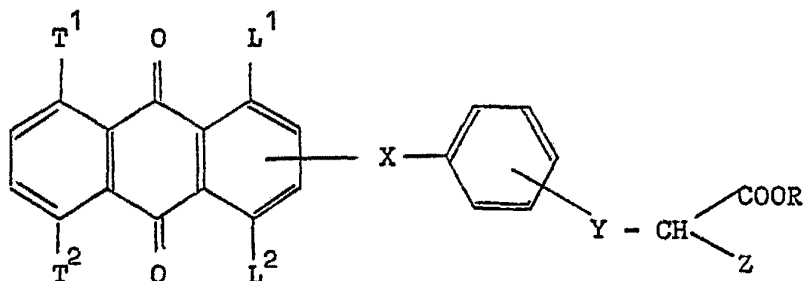
Ej. No.	T ¹	T ²	L ¹	L ²	X	Y	R	Z	Tonalidad
5	H	H	NH ₂	OH	O	para O	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Rojo
6	H	H	NH ₂	OH	O	para O	fenilo	CO ₂ -fenilo	Rojo
7	H	H	NH ₂	OH	O	meta O	n-C ₃ H ₇	CO ₂ $\frac{n}{3}$ C ₃ H ₇	Rojo
8	H	H	NH ₂	NH ₂	O	para O	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Rojo azulado

20 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 principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos dispersos, libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, y de fórmula:

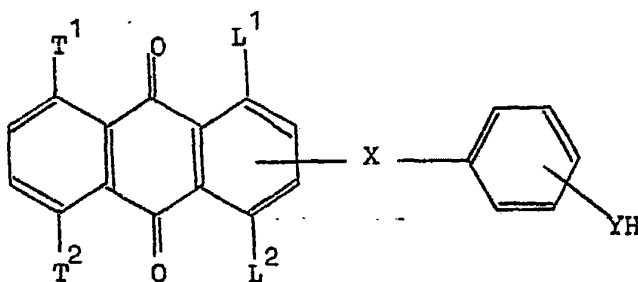
5



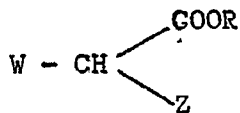
10

en la que T¹ y T² son independientemente hidrógeno, hidroxilo, amino ó N-alquilamino inferior; L¹ y L² son independientemente hidroxilo, amino o N-alquilamino inferior; X es un enlace directo o un átomo de oxígeno; Y es un átomo de oxígeno o un grupo amino; R es un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido; Z es un grupo -COOR, nitrilo o amida de ácido carboxílico; y el núcleo antraquinona puede contener hasta 3 átomos de cloro o bromo; caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de antraquinona de fórmula:

15



con un éster halogenado de fórmula:



en donde T^1 , T^2 , L^1 , L_2 , X, Y, R y Z se definen como anteriormente y W es un átomo de cloro o de bromo, y el núcleo antraquinona puede contener hasta 3 átomos de cloro o bromo.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de antraquinona y el éster halogenado se hacen reaccionar por calentamiento conjunto en presencia de un agente aceptor de ácido y de un medio líquido inerte, o en presencia de un líquido orgánico básico.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el medio líquido inerte es agua o un líquido orgánico o una mezcla de ambos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el agente aceptor de ácido es carbonato sódico o potásico.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para preparar los colorantes anteriormente definidos, que contienen hasta 3 átomos de cloro o bromo en el núcleo antraquinona, se someten a cloración o bromación los correspondientes colorantes que no contienen tales átomos de
20 cloro o de bromo en el núcleo antraquinona.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los colorantes que no contienen átomos de cloro o de bromo en el núcleo antraquinona se tratan con cloro o bromo en presencia de un catalizador de halogenación y en un medio líquido.

7.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos dispersos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 23 MAR 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOUET

By p. Firmador L. Gaeta Fernández

