

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	46 1977	

15 MAR. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
32485/76	4.8.76	INGLATERRA

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

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS DISPERSOS.

71 SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, London SW1, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

Andrew John LOGAN., Ronald Wynford KENYON

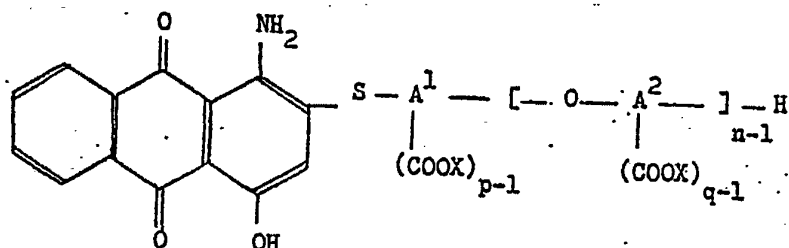
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

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 ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:



10 en la que A^1 y A^2 son cada uno independientemente radicales alquilenos con 2 a 6 átomos de carbono, X es un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido, n es 1 ó 2 y p y q son cada uno independientemente números enteros, a condición de que el colorante contenga al menos un grupo $-COOX$, y en donde cuando más de un grupo $-COOX$ está presente, los grupos X pueden ser
 15 entonces iguales o diferentes.

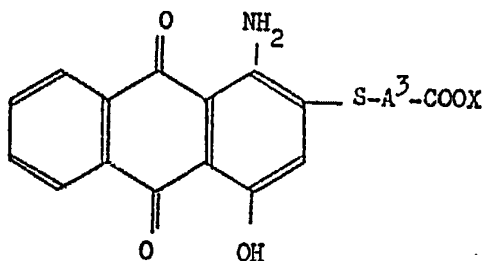
Como ejemplos de radicales alquilenos representados por A^1 y A^2 se mencionan: etileno, trimetileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, alfa,beta-dimetileno y hexametileno.

20 Los radicales hidrocarburo opcionalmente sustituidos representados por X son con preferencia radicales alquilo, cicloalquilo o fenilo, opcionalmente sustituidos. Como ejemplos de radicales fenilo sustituidos representados por X, pueden mencionarse tolilo, xililo, clorofenilo, bromofenilo y anisilo.
 25 Como ejemplos de radicales cicloalquilo representados por X,

pueden mencionarse ciclopentilo y ciclohexilo. Sin embargo, es preferible que X sea un radical alquilo opcionalmente sustituido y, sobre todo, un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido. Como ejemplos de radicales alquilo representados por X, pueden mencionarse 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 alquilo inferior sustituido representados por X, pueden mencionarse hidroxialquilo inferior, tal como beta-hidroxietilo, alcoxi(inferior)alquilo inferior, tal como beta-etoxietilo y gamma-metoxipropilo y fenilalquilo inferior, tal como bencilo y beta-feniletilo.

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

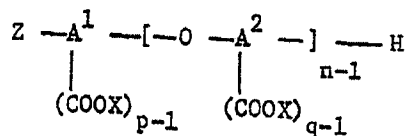
Una clase preferida de los colorantes obtenidos por el procedimiento de la invención, es aquella que tiene la fórmula:



en la que X se define como anteriormente y A³ es un radical alquileno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, los citados colorantes antraquinónicos se preparan haciendo reaccionar 1-amino-2-mercapto-4-hidroxiantraquinona con un compues

to halogenado de fórmula:



5 en la que Z es cloro o bromo y A¹, A², n, p y q se definen como anteriormente, a condición de que el compuesto halogenado contenga al menos un grupo -COOX, y en donde cuando está presente mas de un grupo -COOX, los grupos X pueden ser iguales o diferentes.

10 El procedimiento de la invención puede realizarse convenientemente por agitación de los dos reactantes entre sí en presencia de un agente aceptor de ácido y con preferencia en presencia de un líquido inerte que puede ser agua o un líquido orgánico o una mezcla de ambos, efectuándose la reacción a una temperatura entre 20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

15 El colorante resultante se aísla luego de forma convencional, por ejemplo por filtración del colorante precipitado, si es necesario después de añadir un líquido, tal como agua, para precipitar el colorante en el caso de que sea soluble en el medio de reacción.

20 Como ejemplos de agentes aceptores de ácido que pueden usarse en el procedimiento de la invención, se pueden mencionar carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico e hidróxido sódico.

25 Como ejemplos de líquidos orgánicos, pueden mencionarse dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, sulfolano y caprolactama.

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 dichos compuestos halogenados, se pueden mencionar:

- 5. β -(cloro- o bromo)propionato de metilo o etilo,
- γ -bromobutirato de β -etoxietilo,
- β -(β' -bromoetoxi)propionato de etilo,
- α -(γ' -bromo-n-propil)malonato de dietilo,
- γ -bromobutirato de β -metoxietilo,
- 10 γ -bromobutirato de β -n-butoxietilo y
- ω -bromohexanoato de metilo.

Los colorantes antraquinónicos obtenidos por el procedimiento de la invención, cuando se dispersan en un medio acuoso, son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos (tales como materiales textiles de acetato de celulosa, poli-
15 amida y poliéster aromático) mediante teñido acuoso, impregnación o estampación empleando los métodos y condiciones que se usan convencionalmente en el teñido de tales materiales textiles. Dichos colorantes antraquinónicos son especialmente
20 valiosos para teñir materiales textiles de poliéster aromático ya que los colorantes tienen excelentes propiedades de formación y teñido sobre tales materiales textiles, teniendo los teñidos resultantes una solidez desde muy buena a excelente a los ensayos aplicados convencionalmente a tales materiales
25 textiles, en particular a la luz, a los tratamientos en húmedo, a la transpiración y a los ensayos de 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% de hidróxido sódico, a una temperatura del orden de 80°C.

Pueden emplearse mezclas de colorantes.

5 Los colorantes antraquinónicos de la invención en combinación con colorantes reactivos, son también valiosos para teñir uniones de poliéster aromático/celulosa.

10 Los citados colorantes antraquinónicos pueden usarse también para teñir en masa materiales sintéticos, o pueden aplicarse a los materiales textiles sintéticos por el proceso de estampación por transferencia, realizándose éste opcionalmente 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.

15 EJEMPLO 1

Una mezcla de 2,71 partes de 1-amino-2-mercapto-4-hidroxi-antraquinona, 9,5 partes de dimetilformamida, 1,27 partes de carbonato sódico y 2 partes de agua, se agita durante una hora a 100°C y luego durante una hora a 100-110°C con separación de cualquier material volátil. Se añaden 9,5 partes de dimetilformamida, se enfría la mezcla a 25°C, se añaden 2,87 partes de γ -bromobutirato de β -etoxietilo y la mezcla se agita durante 16 horas a 25°C. Se añaden 16 partes de metanol y el colorante precipitado se filtra, se lava con metanol y luego con agua y por último se seca. Se obtienen 3,1 partes de 1-amino-2- γ -(β -etoxietoxicarbonil)propiltio-4-hidroxi-antraquinona.

25 Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante tiñe a los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades rojo azuladas y cualquier colorante sin fijar sobre la

30

superficie del material textil se separa fácilmente por lavado en una solución acuosa al 0,2% de hidróxido sódico a 80°C. El material textil tejido resultante tiene una solidez desde muy buena hasta excelente a los ensayos aplicados convencionalmente a tales materiales textiles.

EJEMPLO 2

En lugar de las 2,87 partes de γ -bromobutirato de β -etoxietilo usado en el ejemplo 1, se usan 2,17 partes de γ -bromobutirato de metilo o 2,98 partes de γ -bromobutirato de ciclohexilo o 3 partes de α -(γ' -bromo-n-propil)malonato de dietilo, obteniéndose resultados similares.

EJEMPLO 3

En lugar de las 2,87 partes de γ -bromobutirato de β -etoxietilo usado en el ejemplo 1, se emplean partes equivalentes de:

- γ -bromobutirato de fenilo,
- γ -bromobutirato de p-tolilo,
- γ -bromobutirato de m-tolilo,
- γ -bromobutirato de p-clorofenilo,
- γ -bromobutirato de p-bromofenilo,
- γ -bromobutirato de p-metoxifenilo,
- β -bromobutirato de etilo,
- γ -bromopentanoato de etilo,
- δ -bromopentanoato de metilo,
- δ -bromopentanoato de etilo,
- ϵ -bromohexanoato de metilo,
- ϵ -bromohexanoato de etilo,
- ϵ -bromohexanoato de n-propilo,
- ϵ -bromohexanoato de isopropilo,
- ϵ -bromohexanoato de n-butilo,

ϵ -bromohexanoato de β -metoxietilo ó
 ϵ -bromohexanoato de β -etoxietilo,
para obtener colorantes rojo-azulados similares.

EJEMPLO 4

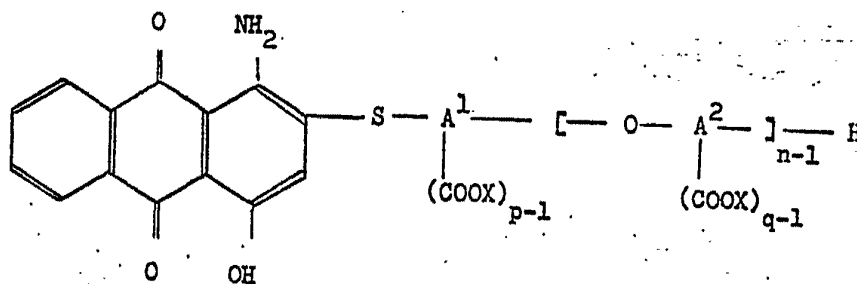
5 En lugar de las 2,87 partes de γ -bromobutirato de
 β -etoxietilo usado en el ejemplo 1, se emplean 2,17 partes
del éster etílico de ácido β -(β' -cloroetoxi)propiónico y en
lugar de agitar durante 16 horas a 25°C, se agita la mezcla
a 90-100°C durante 3 horas, para obtener 3,7 partes de 1-amino-
10 -2-[β -(β' -etoxicarboniletoxi)etiltio]-4-hidroxi-antraquinona
que tife a los materiales textiles de poliéster en tonalidades
rojo-azuladas similares.

Si en lugar del éster de etilo se emplean cantidades
equivalentes de los ésteres de metilo, n-propilo, isopropilo,
15 n-butilo, isobutilo, sec-butilo, β -metoxietilo o β -etoxietilo
de ácido β -(β' -cloroetoxi)propiónico, se obtienen colorantes
rojo-azulados similares.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
20 constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental.

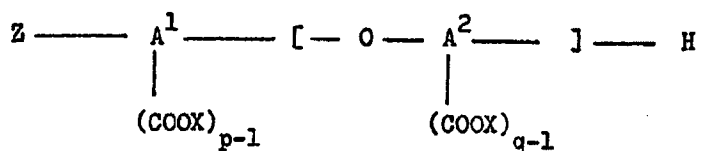
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de colorantes antraquinónicos dispersos, de fórmula:



5 en la que A¹ y A² son cada uno independientemente radicales alquileno con 2 a 6 átomos de carbono, X es un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido, n es 1 ó 2 y p y q son cada uno independientemente números enteros, con la condición de que el colorante contiene al menos un grupo -COOX y cuando esté presente más de un grupo -COOX, los grupos X pueden ser iguales o diferentes; caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1-amino-2-mercapto-4-hidroxi-antraquinona con un compuesto halogenado de fórmula:

10



en la que Z es cloro o bromo y A¹, A², n, p y q se definen como anteriormente, a condición de que el compuesto halogenado contenga al menos un grupo -COOX y cuando está presente más de un grupo -COOX, los grupos X pueden ser iguales o distintos.

20

2.- Procedimiento de obtención de colorantes antraquinónicos dispersos, tal y como queda sustancialmente descrito

en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 AGO. 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

[Handwritten signature]
L. J. GARCIA DIAZ

5

149