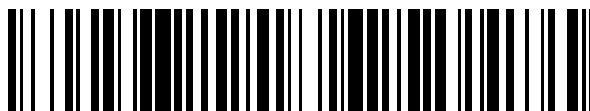


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 684**

51 Int. Cl.:

C09B 29/00 (2006.01)
C09B 29/36 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)
D06P 1/18 (2006.01)
D06P 1/20 (2006.01)
C09B 56/12 (2006.01)
C09B 29/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2013** **PCT/EP2013/059990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013** **WO13182391**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013** **E 13724553 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 2859051**

54 Título: **Colorantes azoicos de antraquinona**

30 Prioridad:

06.06.2012 EP 12170978

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2019

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Legal Services Department Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**PETERMANN, RALF;
LAUK, URS;
MURER, KEVIN y
PESEK, YVONNE**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 728 684 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colorantes azoicos de antraquinona

5 La presente invención se refiere a colorantes azoicos de antraquinona y al uso de los mismos en el teñido o estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos.

Los colorantes azoicos de antraquinona basados en 4-metil-5-ciano-6-hidroxi-2-piridonas como componentes de
10 acoplamiento que, en virtud de sus propiedades de resistencia a la luz y a la migración, pueden usarse en una diversidad de aplicaciones de pigmentos, tales como, por ejemplo, en pinturas y en la coloración de papel y plásticos, se describen en el documento EP-A 43 937.

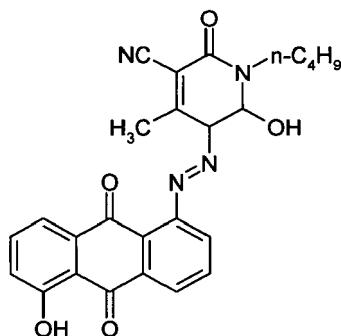
Tintes similares preparados a partir de 4-metil-5-ciano-6-hidroxi-2-piridonas como componente de acoplamiento y
15 1,6- o 1,7-antraquinonas como componentes diazoicos se conocen del documento JP 56-076458 A. Estos colorantes tienen fama de mostrar alta tasa de teñido en teñido a alta temperatura y baja sensibilidad al pH.

La patente estadounidense n.º 7.005.507 da a conocer colorantes preparados a partir de 3-ciano-4-metil-piridinas
20 sustituidas y componentes diazoicos de la serie de benceno, naftaleno, difenilo, azobenceno, tiofeno, benzotiazol, bencisotiazol, tiadiazol, indazol, benzotriazol, pirazol, antraquinona, imida del ácido naftólico, cromona, ftalimida u óxido de difenileno que producen teñidos o estampados en poliéster intensos de manera tintórea, estables a álcalis.

Se necesitan nuevos colorantes o mezclas de colorantes que se distingan por una muy buena capacidad de
25 acumulación y que produzcan teñidos o estampados intensos de manera tintórea en tonos de amarillo dorado a naranjas que tengan buenas propiedades en general y, en particular, propiedades de resistencia a la luz a alta temperatura.

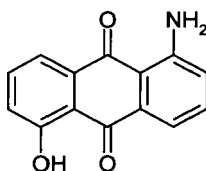
Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los colorantes azoicos según la invención cumplen los criterios
facilitados anteriormente en un grado considerable.

30 La presente invención por consiguiente se refiere a un colorante azoico de fórmula



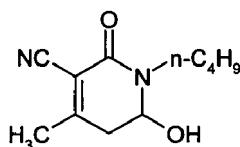
(101).

35 El colorante de fórmula (101) puede prepararse según métodos conocidos, por ejemplo sometiendo a diazotación la aminoantraquinona de fórmula



(5a)

40 según un procedimiento habitual y acoplando posteriormente la sal de diazonio resultante al componente de acoplamiento de fórmula



(6a).

La diazotación del compuesto de fórmula (5a) se lleva a cabo de una manera conocida por sí misma, por ejemplo

- con nitrito de sodio en un medio acuoso ácido, por ejemplo que contiene ácido clorhídrico o que contiene ácido sulfúrico. La diazotación, sin embargo, puede llevarse a cabo también usando otros agentes de diazotación, por ejemplo ácido nitrosilsulfúrico. Durante la diazotación, puede estar presente un ácido adicional en el medio de reacción, por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido propiónico o ácido clorhídrico o una mezcla de tales ácidos, por ejemplo una mezcla de ácido propiónico y ácido acético. La diazotación se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de desde -10 hasta 30°C, por ejemplo desde -10°C hasta temperatura ambiente.
- El acoplamiento del compuesto diazotado de fórmula (5a) con el componente de acoplamiento de fórmula (6a) se efectúa asimismo de una manera conocida, por ejemplo en un medio ácido, acuoso o acuoso-orgánico, ventajosamente a temperaturas de desde -10 hasta 30°C, especialmente por debajo de 10°C. Ejemplos de ácidos usados son ácido clorhídrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
- El compuesto de fórmula (5a) se conoce o puede prepararse de una manera conocida por sí misma. Puede sintetizarse 1-hidroxi-5-amino antraquinona según el documento DE 148875.
- El componente de acoplamiento de fórmulas (6a) también se conoce o puede prepararse de una manera conocida por sí misma.
- El colorante azoico según la invención puede combinarse ventajosamente con otros colorantes azoicos de antraquinona amarillos específicos proporcionando por tanto mezclas de colorantes que muestran características de acumulación destacadas y producen teñidos o estampados en un tono amarillo dorado deseado que tienen buenas propiedades de resistencia, en particular propiedades de resistencia frente a la luz a alta temperatura.
- El colorante azoico según la invención puede usarse en el teñido y el estampado de materiales de fibra semisintéticos y, especialmente, de materiales de fibra hidrófobos sintéticos, más especialmente materiales textiles. Materiales textiles compuestos por combinaciones que contienen tales materiales textiles hidrófobos semisintéticos y/o sintéticos pueden asimismo teñirse o estamparse usando los colorantes azoicos o mezclas de colorantes según la invención.
- Los materiales textiles semisintéticos que se toman en consideración son especialmente acetato secundario de celulosa y triacetato de celulosa.
- Los materiales textiles hidrófobos sintéticos consisten especialmente en poliésteres aromáticos, lineales, por ejemplo los de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano; de policarbonatos, por ejemplo los de α,α -dimetil-4,4-dihidroxi-difenilmetano y fosgeno, y de fibras basadas en poli(cloruro de vinilo) y en poliamida.
- La aplicación del colorante azoico según la invención a los materiales textiles se efectúa según procedimientos de teñido conocidos. Por ejemplo, los materiales de fibra de poliéster se tiñen en el procedimiento por agotamiento a partir de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes habituales aniónicos o no iónicos y opcionalmente agentes de hinchamiento habituales (portadores) a temperaturas de desde 80 hasta 140°C. El acetato secundario de celulosa se tiñe preferiblemente a aproximadamente desde 65 hasta 85°C y el triacetato de celulosa a temperaturas de hasta 115°C.
- El colorante azoico según la invención no coloreará lana y algodón presentes al mismo tiempo en el baño de colorante o coloreará tales materiales sólo ligeramente (muy buena reserva), de forma que también puede usarse satisfactoriamente en el teñido de tejidos de combinación de fibras de poliéster/lana y de poliéster/celulósicas.
- Los colorantes azoicos según la invención son adecuados para el teñido según el procedimiento termosol, en el procedimiento por agotamiento y continuo, y para procedimientos de estampado. Se prefiere el procedimiento por agotamiento. La razón de baño depende de la naturaleza del aparato, el sustrato y la forma de acumulación. Sin embargo, puede seleccionarse dentro de un intervalo amplio, por ejemplo desde 1:4 hasta 1:100, pero es preferiblemente desde 1:6 hasta 1:25.
- Dicho material textil puede estar en una diversidad de formas de procesamiento, por ejemplo en forma de fibras, hilos o no tejidos, en forma de materiales textiles tejidos o materiales textiles de punto.
- Es ventajoso convertir el colorante azoico según la invención en una preparación de colorante antes de su uso. Para este fin, los colorantes azoicos se trituran de modo que su tamaño de partícula es en promedio de desde 0,1 hasta 10 micrómetros. La trituración puede llevarse a cabo en presencia de dispersantes. Por ejemplo, el colorante azoico secado se tritura con un dispersante o se amasa en forma de pasta con un dispersante y luego se seca a vacío o mediante atomización. Las preparaciones así obtenidas pueden usarse, después de la adición de agua, para preparar pastas de estampado y baños de colorante.
- Para estampado, se usarán los espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma británica, goma arábica, goma cristal, harina de semilla de algarroba,

tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, poli(ácido acrílico) o copolímeros del mismo, o poli(alcoholes vinílicos).

Los colorantes azoicos según la invención confieren a los materiales mencionados, especialmente al material de poliéster, tonos de color igualados que tienen muy buenas propiedades de resistencia en uso, tales como, especialmente, buena resistencia a la luz, más especialmente muy buena resistencia a la luz a alta temperatura, resistencia al termofijado, al plisado, al cloro y a la humectación, tal como resistencia a agua, transpiración y lavado; los teñidos acabados también se distinguen por una buena resistencia al roce.

El colorante azoico según la invención también puede usarse satisfactoriamente en la preparación de tonos mixtos junto con otros colorantes.

Además, el colorante azoico según la invención puede usarse como componente adecuado en un teñido tricromático o técnica de estampado.

Los colorantes azoicos según la invención también son muy adecuados para teñir material textil hidrófobo a partir de CO₂ supercrítico.

La presente invención se refiere también al uso mencionado anteriormente del colorante azoico según la invención así como a un procedimiento para el teñido o estampado de material de fibra hidrófobo semisintético o sintético, especialmente material textil, procedimiento que comprende aplicar el colorante azoico o las mezclas de colorantes según la invención a dicho material o incorporarlos en ese material. Dicho material de fibra hidrófobo es preferiblemente material de poliéster textil. Sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención y también condiciones de procedimiento preferidas pueden encontrarse anteriormente en la descripción detallada del uso del colorante azoico según la invención. La invención se refiere también a material de fibra hidrófobo, especialmente material textil de poliéster, teñido o estampado mediante dicho procedimiento.

Los colorantes azoicos según la invención son también adecuados para procedimientos de reproducción modernos, por ejemplo estampado por termotransferencia.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. Las temperaturas se dan en grados Celsius. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre gramos y centímetros cúbicos.

I. Ejemplos de síntesis

I.1 Preparación de 1-hidroxi-5-amino-6,8-dicloroantraquinona

Se disuelven 28,7 g de 1-hidroxi-5-aminoantraquinona en 128,5 g de N-metilpirrolidona (NMP). Se hace pasar gas cloro a través de la disolución durante tres horas a una temperatura de 0-5°C. La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de eso la disolución resultante se elimina mediante filtración y la torta del filtro se recrystaliza en NMP.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ = 12,32 (s, 1H), 7,97 (s, 1H), 7,80 (t, 1H), 7,71 (dd, 1H), 7,35 (dd, 1H).

I.2 Preparación de 1-hidroxi-5,7-dicloro-8-aminoantraquinona

Se disuelven 28,7 g de 1-hidroxi-8-aminoantraquinona en 177 g de NMP. Se hace pasar gas cloro a través de la disolución durante tres horas a una temperatura de 0-5°C. La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de eso la disolución resultante se elimina mediante filtración y la torta del filtro se recrystaliza en NMP.

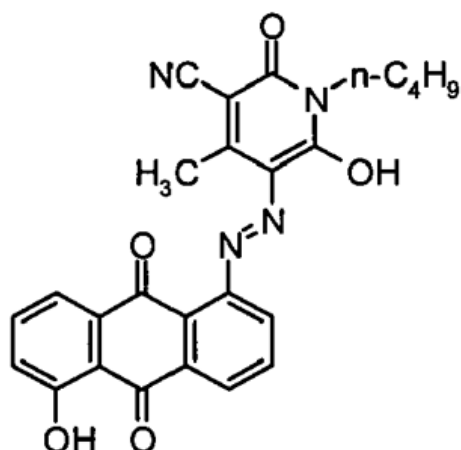
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ = 12,42 (s, 1H), 7,89 (s, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,56 (dd, 1H), 7,30 (dd, 1H).

I.3 Preparación de 1,4-dihidroxi-5-nitro-8-aminoantraquinona

Se disuelven 5,0 g de ácido bórico en 150 g de ácido sulfúrico. Posteriormente, se añade 1,4-dihidroxi-5-aminoantraquinona a temperatura ambiente. Después de eso, se añaden 13,0 g de ácido de nitración (ácido nítrico al 52% en ácido sulfúrico) y, más tarde, 50 g de ácido sulfúrico gota a gota a una temperatura de 6-10°C. Después de 8 d agitando a temperatura ambiente a la mezcla de reacción se le proporcionan 500 g de hielo, 200 g de agua y 10 g de ácido sulfámico. La suspensión resultante se retira por filtración y se lava con ácido acético y agua.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ = 12,83 (s, 1H), 8,60 (d, 1H), 7,68 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,31 (d, 1H).

Ejemplo I.4: Compuesto de fórmula (101)



(101),

 $\lambda_{\text{máx}} = 472 \text{ nm}$

Se hacen reaccionar 2,4 g de 5-amino-1-hidroxiantraquinona con 3,2 g de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 18 g de ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de desde 18 hasta 20°C. La diazotación se finaliza después de 18 h. La disolución resultante se hace gotear en una disolución de 2,1 g de 1-butil-3-ciano-6-hidroxi-2-piridona en 4 g de NaOH acuoso al 10% que se enfría con un baño de hielo para mantener la temperatura a 10-20°C. El valor de pH se mantiene entre 1 y 2 añadiendo 37 g de NaOH acuoso al 30%. Tras completarse la reacción, la mezcla se separa por filtración. El residuo se lava con una mezcla de etanol/agua y se seca a vacío.

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 16,4 (s, 1H), 12,50 (s, 1H), 8,40 (dd, 1H), 8,28 (dd, 1H), 8,02 (dd, 1H), 7,90 (t, 1H), 7,74 (t, 1H), 7,36 (dd, 1H), 4,09 (t, 2H), 2,68 (s, 3H), 1,67 (m, 2H), 1,44 (m, 1H), 0,98 (t, 3H).

II. Ejemplos de aplicación

II.1 Teñido por agotamiento de poliéster

Se sumergen 100 g de material textil de poliéster a temperatura ambiente, a una razón de baño de 1:20, en una solución de tintura que contiene 0,5 g del colorante azoico de fórmula (101),

1 g/l de sulfato de amonio y

0,5 g/l de un agente igualador comercial,

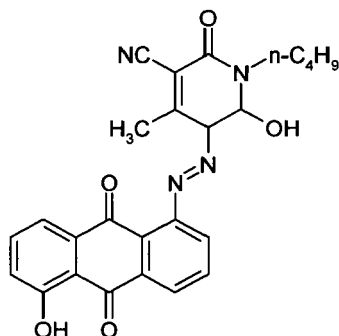
habiéndose ajustado la solución de tintura a un valor de pH de desde 4,5 hasta 5 usando ácido fórmico al 80%. La solución de tintura se calienta luego en primer lugar a una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto hasta 60°C y luego a una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto hasta 135°C.

A 135°C, se lleva a cabo el teñido durante 60 minutos. La solución de tintura se enfría luego hasta 40°C, y el material textil de poliéster teñido se lava con agua y se limpia de manera reductora a desde 70 hasta 80°C, durante 20 minutos, en un baño que contiene 5 ml/l de disolución de hidróxido de sodio al 30%, 2 g/l de disolución de ditionito de sodio al 85% y 1 g/l de un detergente comercial. El teñido terminado se lava luego con agua y se seca.

Se obtiene un teñido naranja intenso de manera tintórea que tiene propiedades de resistencia en general buenas, especialmente propiedades de resistencia a la luz a alta temperatura que son excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Colorante azoico de la fórmula



(101).

2. Procedimiento para el teñido o estampado de material de fibra hidrófobo semisintético o sintético, en el que un colorante azoico de fórmula (101) según la reivindicación 1 se aplica a dicho material o se incorpora en ese material.
3. Uso de un colorante de fórmula (101) según la reivindicación 1 en el teñido o estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos.
4. Material de fibra hidrófobo semisintético o sintético teñido o estampado mediante el procedimiento según la reivindicación 2.