



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 693**

51 Int. Cl.:
C09B 45/16 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777808 .4**
96 Fecha de presentación : **17.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910473**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Tintes de complejo de cromo.**

30 Prioridad: **21.07.2005 EP 05106692**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2009

73 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Nusser, Rainer**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 326 693 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

Tintes de complejo de cromo.

5 La presente invención se relaciona con tintes de complejo de cromo 1:2 novedosos, procesos para su preparación y su uso para teñir o imprimir materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.

10 La FR 1 486 227 A y EP 0 175 324 A describen tintes de complejo de cromo 1:2 que contienen un cromóforo monoazo que comprende como componente de acoplamiento un ácido naftosulfónico que se puede sustituir por un grupo fenilamino.

La invención se relaciona con un tinte de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I)

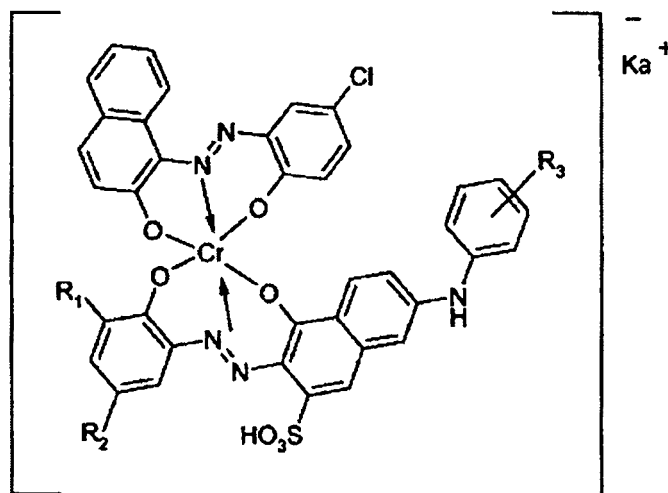
15

20

25

30

35



en donde

40

R_1 es H, Cl, Br o NO_2 ,

R_2 es H, Cl, Br, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ o $-\text{SO}_3\text{H}$

45

R_3 es $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OR}_4$ o $(\text{CH}_2)_n\text{OR}_4$,

R_4 es H; alquilo C_{1-4} lineal; alquilo C_{3-4} ramificado o $-\text{SO}_3\text{H}$.

n es 1, 2, 3 o 4 y

50

Ka^+ es un catión

así como también mezclas de los mismos y/o sales de los mismos.

55

Los grupos alquilo lineales o ramificados se pueden sustituir o no sustituir. Los sustituyentes adecuados pueden ser por ejemplo hidroxilo, halógenos, tales como Cl o Br o un grupo sulfo.

En compuestos preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_4 es H; alquilo C_{1-3} o $-\text{SO}_3\text{H}$, y n es 1, 2, 3 o 4, por preferencia R_4 es H o alquilo C_{1-3} , y n es 1, 2, 3 o 4.

60

En compuestos preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_3 está en la posición para con relación al átomo de nitrógeno.

En compuestos preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_1 significa independientemente H o NO_2 , por preferencia R_1 significa NO_2 .

65

En compuestos preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_2 significa independientemente NO_2 o SO_2NH_2 , por preferencia R_2 significa NO_2 .

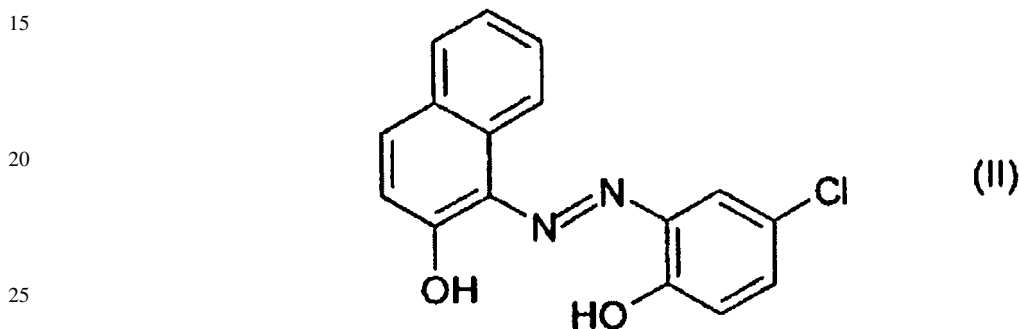
ES 2 326 693 T3

En compuestos más preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_4 es H; CH_3 o CH_2CH_3 , y n es 2, 3 o 4.

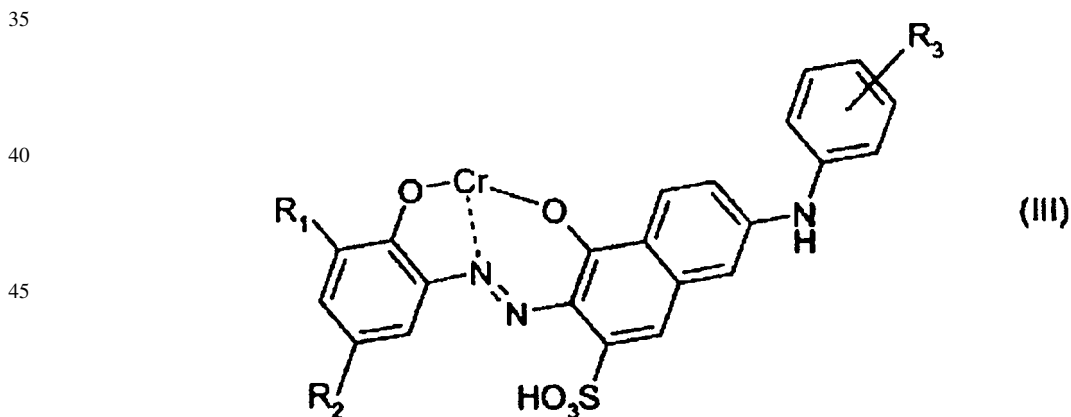
En compuestos más preferidos de acuerdo con la fórmula (I) R_4 es H y n es 2.

5 Cationes K_a adecuados son cationes de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, alcanolamónio o alquilamónio. El K_a también puede ser más de un catión, por ejemplo como en el caso de cationes monovalentes. Ejemplos de cationes correspondientes están los cationes de sodio, litio o amonio o cationes mono-, di- o trietanolamónio.

10 Una realización adicional de la presente invención es un proceso para la producción de compuestos de acuerdo con la fórmula (I), que comprende hacer reaccionar un compuesto azo de la fórmula (II)



30 con un compuesto de complejo de cromo 1:1 de la fórmula (III)



55 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se definen como se hizo anteriormente.

60 La reacción del compuesto azo de la fórmula (II) con el compuesto de complejo de cromo 1:1 de la fórmula (III) se lleva a cabo, por ejemplo, en un medio acuoso a una temperatura de, por ejemplo, 40°C a 130°C , en particular 70°C a 100°C , a un pH de, por ejemplo, 8 a 14, en particular a un pH de 10 a 13. La reacción se lleva a cabo ventajosamente en la presencia de un agente que neutraliza el ácido mineral o un agente alcalino, por ejemplo en la presencia de un carbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, siendo preferido el sodio como el metal alcalino.

Los compuestos de las fórmulas (II) y (III) se conocen o se pueden obtener análogamente con procesos conocidos.

65 Los compuestos de la fórmula (II) se pueden obtener mediante reacciones de diazotización y acoplamiento habituales. La diazotización es como una regla llevada a cabo por la acción de ácido nitroso en una solución de ácido mineral acuoso a una temperatura baja, por ejemplo 0°C a 20°C , y el acoplamiento se lleva a cabo ventajosamente a un pH alcalino, por ejemplo a un pH de 8 a 12.

ES 2 326 693 T3

Los compuestos de complejo de cromo 1:1 de la fórmula (III) se pueden así obtener de acuerdo con procesos de cromado habituales, en los que la reacción se puede llevar a cabo con la sal de cromo, por ejemplo en un medio acuoso, si es apropiado bajo presión, a una temperatura de, por ejemplo, 90°C a 130°C. Las sales de cromo son, por ejemplo, acetato de cromo (III), nitrato de cromo (III), cloruro de cromo (III), salicilato de cromo (III) o, en particular, sulfato de cromo (III).

Una realización adicional de la invención es un proceso para teñir o imprimir materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.

Materiales de fibra son preferiblemente cualesquier materiales de fibra de poliamida de ocurrencia natural, por ejemplo seda o, en particular, lana, o materiales de fibra de poliamida sintética, por ejemplo poliamida 6 o poliamida 6,6, o tela combinada que contiene lana o poliamida. Los materiales de fibra de poliamida sintética son de particular interés aquí.

El material de fibra anterior puede estar en las formas de procesamiento más diversas, por ejemplo como fibra, hilado, tejido o tejido de punto, y en particular en la forma de alfombra.

El teñido o impresión se pueden llevar a cabo en aparatos de teñido e impresión habituales. Los licores de tinte o pastas para impresión pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación o agentes que influyen las propiedades del material textil, por ejemplo agentes de reblandecimiento, aditivos para proporcionar un terminado resistente a la llama o agentes repelentes a la tierra, agua y aceite, así como también agentes de suavizamiento en agua y espesantes de ocurrencia natural o sintética, por ejemplo alginatos y éteres de celulosa.

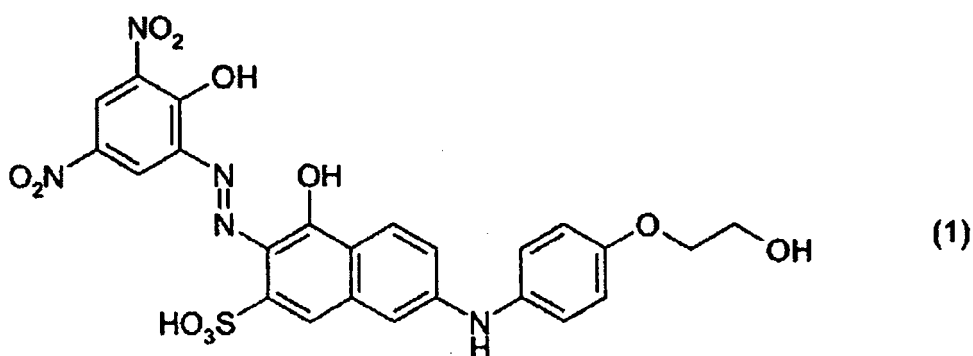
En un proceso de impresión preferido, se utiliza el método de material relleno, por ejemplo material de relleno de vapor, materia del relleno termoestablecido, material de relleno seco, material de relleno por tanda, material de relleno de plantilla y material de relleno de rollo. Alternativamente, la impresión se puede llevar a cabo utilizando los métodos de inyección a chorro de tinta.

Los tintes de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I) de acuerdo con la invención dan teñidos de nivel con buenas propiedades generales. Los tintes de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I) de acuerdo con la invención son también adecuados como un componente en una mezcla de teñido.

Los ejemplos adelante sirven para ilustrar la invención. A menos que se establezca de otra forma, los porcentajes son en peso, y los grados se dan en Celsius.

Ejemplo 1a

Se disuelve 195 partes de ácido 4-Hidroxi-7-[(4-(2'-hidroxietoxi)fenil)amino]-naftaleno-2-sulfónico, en 600 partes de agua y 45 partes al 30% de una solución de hidróxido de sodio. Luego se agregan 50 partes de urea a una temperatura de 25°C. Una solución de sal de diazonio, formada a 0-5°C y un pH de 1 a partir de una mezcla de 99.5 partes de 2-Amino-4,6-dinitro-1-hidroxibenceno y 125 partes por volumen de solución de nitrito de sodio 4N, se agrega ahora en 30 minutos. Durante la reacción de acoplamiento el pH se mantiene a 9 - 10 mediante a adición continua de 30% de una solución de hidróxido de sodio. Al final de la reacción el producto obtenido se le retira la sal y se filtra por succión. El compuesto así obtenido tiene la fórmula 1



El residuo todavía húmedo después de filtración por succión se agrega a una mezcla de 4000 partes de agua, 65 partes de ácido fórmico y 125 partes de sulfato de cromo (III) y se agita bien durante 5 horas a una temperatura de

ES 2 326 693 T3

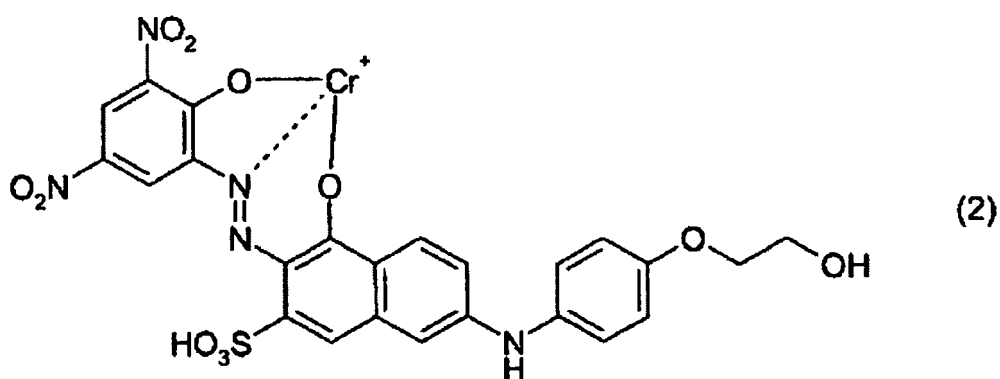
130°C y una presión de 2.105 Pa. Después que se completa la reacción el complejo de cromo 1:1 así formado se aísla mediante métodos convencionales y se filtra. El producto tiene la fórmula 2

5

10

15

20



Ejemplo 1b

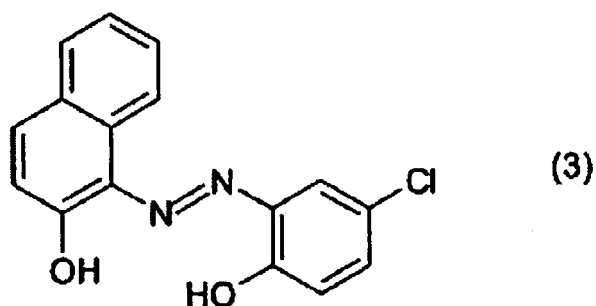
25

149.3 partes de que tiene la fórmula 3

30

35

40



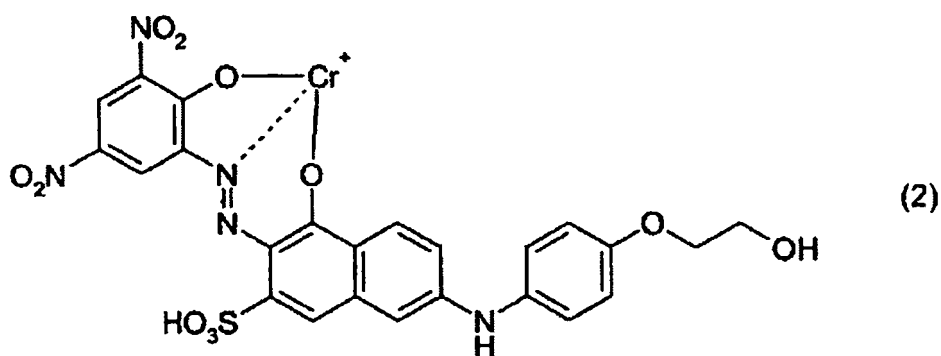
45

obtenido mediante métodos convencionales se suspende en 3000 partes de agua a 75-80°C y un pH de 8-9. A esta mezcla se agrega 318 partes del complejo de cromo 1:1 que tiene la fórmula (2)

50

55

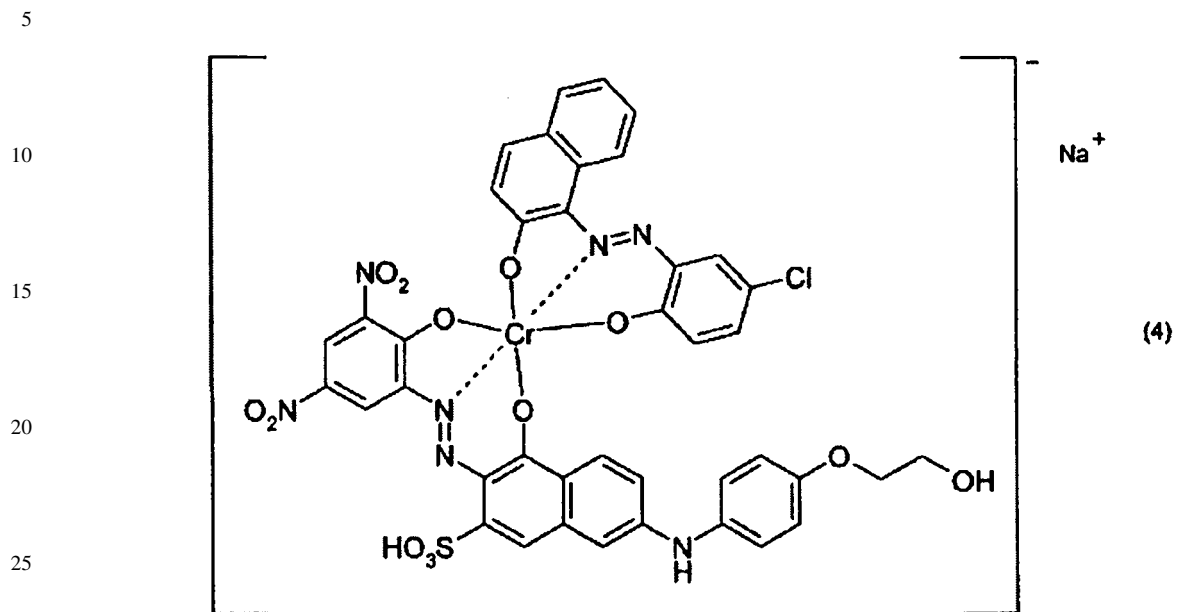
60



65

obtenido por el método descrito en el Ejemplo 1a, mientras que se agita. Al mismo tiempo el pH se mantiene a 10 mediante la adición de 30% de una solución de hidróxido de sodio. Después que se completa la reacción el complejo

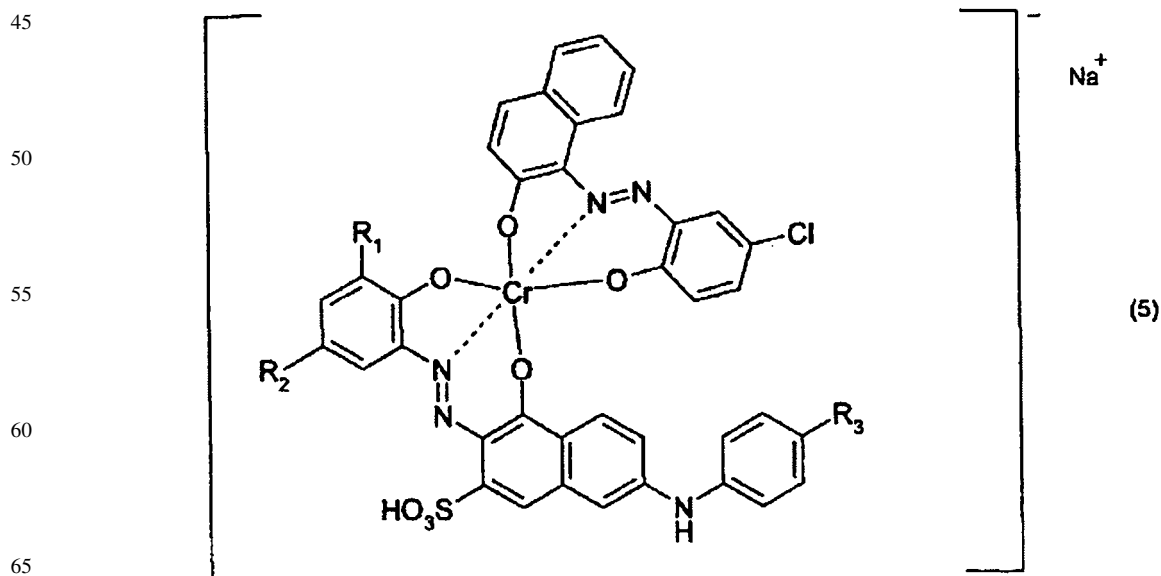
de cromo 1:2 resultante se le retira la sal utilizando métodos convencionales, se filtra y se seca a 60°C bajo vacío. El producto final conforma la fórmula (4)



y tintes para lana y poliamidas sintéticas para una sombra azul. Los teñidos así obtenidos exhiben excelentes propiedades de solidez a la luz y la humedad.

Ejemplos 2-15

La Tabla 1 describe varios colorantes (sustituyentes de acuerdo con la fórmula (5)) que se forman de acuerdo con el método análogo a aquel descrito en los Ejemplos 1a a 1b que emplean materiales de partida correspondientes. En todos los casos el colorante obtenido para tintes de lana y poliamidas sintéticas para una sombra azul y teñidos así obtenidos exhiben excelentes propiedades de resistencia a la luz y la humedad.



ES 2 326 693 T3

TABLA 1

	Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃
5	2	-NO ₂	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OH
	3	-NO ₂	-SO ₂ NH ₂	-CH ₂ OH
	4	-H	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
10	5	-H	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
	6	-NO ₂	-NO ₂	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃
	7	-NO ₂	-NO ₂	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
15	8	-NO ₂	-SO ₂ NH ₂	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃
	9	-NO ₂	-SO ₂ NH ₂	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
	10	-NO ₂	-NO ₂	-OCH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
	11	-NO ₂	-SO ₂ NH ₂	-OCH ₂ CH ₂ OH
20	12	-Cl	-NO ₂	-OCH ₂ CH ₂ OH
	13	-NO ₂	-Cl	-OCH ₂ CH ₂ OH
	14	-H	-Cl	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃
25	15	-H	-NO ₂	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃

Ejemplo de aplicación A

30 Un baño de tinte a 40°C, que consiste de 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación activo de catión débil que se basa en una aminopropil amida de ácido graso etoxilatada y que tiene afinidad para tinte, 1.5 partes del tinte del Ejemplo 1 y se ajusta a pH 6 con 0.5 partes de 40% de ácido acético se introduce con 100 partes de tela de nylon 6. Después de 10 minutos a 40°C, el tinte de baño se calienta a 98°C a una velocidad de 1°C por minuto y luego se deja en la ebullición durante 45-60 minutos. Posteriormente este se enfría a 70°C durante 15 minutos. Se remueve el teñido del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de poliamida gris que posee muy alta resistencia a la luz.

40 Ejemplo de aplicación B

Un baño de tinte a 40°C, que consiste de 4000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente anfotérico que se basa en una aminopropil amida de ácido graso sulfatada, etoxilatada y que tiene afinidad para tinte, 2 partes del tinte del Ejemplo 1 y se ajusta a pH 6 con 0.5 partes de 40% de ácido acético se introduce con 100 partes de tela de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el tinte de baño se calienta a ebullición a una velocidad de 1°C por minuto y luego se deja en la ebullición durante 45-60 minutos. Posteriormente este se enfría a 70°C durante 20 minutos. Se remueve el teñido del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de lana gris que posee muy alta solidez a la luz.

50 Ejemplo de aplicación C

100 partes de un material de nylon 6 tejido se rellenan con un licor a 50°C que consiste de
 40 partes del tinte del Ejemplo 1, 100 partes de urea,
 20 partes de un solubilizador no iónico basado en butildiglicol,
 15-20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),
 10 partes de un agente de nivelación activo de catión débil que se basa en una aminopropil amida de ácido graso etoxilatada y que tiene afinidad para tinte y
 810-815 partes de agua (para hacer hasta 1000 partes de licor de relleno de material).

65 El material así impregnado se enrolla y se deja reposar en una cámara de vapor bajo condiciones de vapor saturadas a 85-98°C durante 3-6 horas para fijación. Luego el teñido se enjuaga con agua caliente y fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de nylon gris que tiene buena nivelación en la pieza y buena solidez a la luz.

ES 2 326 693 T3

Ejemplo de aplicación D

Una hoja de pila de corte textil compuesta de nylon-6 y que tiene una tela de base sintética se rellena con un licor que contiene por 1000 partes

5

2 partes de tinte del Ejemplo 1

4 partes de un espesante comercialmente disponible basado en goma garrofín en éter

10

2 partes de un aducto de óxido de etileno no iónico de una alquilfenol mayor

1 parte de 60% ácido acético.

Esto se sigue por la impresión con una pasta que contiene por 1000 partes los siguientes componentes:

15

20 partes de alquilamina grasa alcoxilata disponible comercialmente (producto de desplace)

20 partes de un espesante disponible comercialmente basado en goma garrofín en éter.

20

Se fija la impresión durante 6 minutos en vapor saturado a 100°C, se enjuaga y se seca. El resultado obtenido es un material cubierto coloreado de nivel que tiene un patrón gris y blanco.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un tinte de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I)

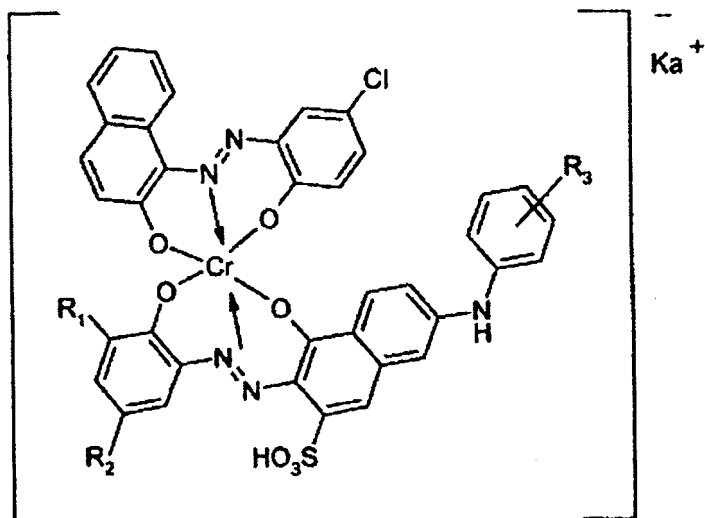
5

10

15

20

25



30 en donde

R₁ es H, Cl, Br o NO₂,

R₂ es H, Cl, Br, -NO₂, -SO₂NH₂ o -SO₃H

35

R₃ es O(CH₂)_nOR₄ o (CH₂)_nOR₄,

R₄ es H; alquilo C₁₋₄ lineal; alquilo C₃₋₄ ramificado o -SO₃H,

40

n es 1, 2, 3 o 4 y

Ka⁺ es un catión

así como también mezclas de los mismos y/o sales de los mismos.

45

2. Un tinte de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₃ está en la posición para con relación al átomo de nitrógeno y R₄ es H; CH₃ o CH₂CH₃ y n es 2, 3 o 4, así como también mezclas de los mismos y/o sales de los mismos.

50

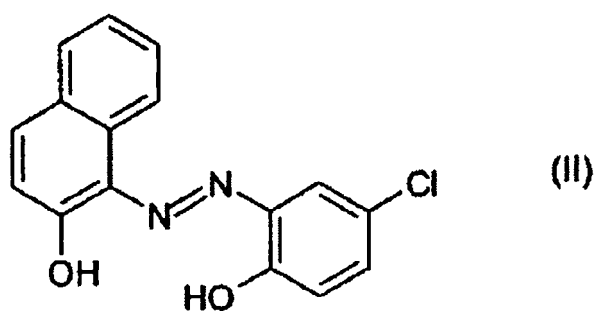
3. Un tinte de complejo de cromo 1:2 de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₁ significa H o NO₂ y R₂ significa NO₂ o SO₂NH₂.

4. Un proceso para la producción de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado** por hacer reaccionar un compuesto azo de la fórmula (II)

55

60

65

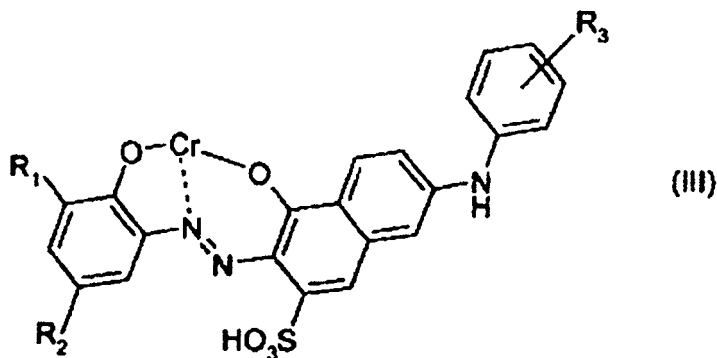


con un compuesto de complejo de cromo 1:1 de la fórmula (III)

5

10

15



20

en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ se definen como se hizo anteriormente.

5. Un proceso para la preparación de tintes de chorro de tinta que comprende el uso de un colorante o una mezcla de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3.

25

6. Un proceso para teñir o imprimir materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno en donde se desarrolla el teñido o impresión con compuestos de acuerdo con la fórmula (I), sus sales o mezclas de los mismos.

30

7. Materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno **caracterizados** porque se tiñen o imprimen los materiales de fibra con compuestos como se define en la reivindicación 1, 2 o 3, sus sales o mezclas de los mismos.

35

40

45

50

55

60

65