

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 943 652**

51 Int. Cl.:

C09B 29/01 (2006.01)
C09B 29/08 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
D06P 3/48 (2006.01)
D06P 3/52 (2006.01)
D06P 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2018** **PCT/EP2018/062523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019** **WO19001832**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2018** **E 18722617 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2023** **EP 3645632**

54 Título: **Colorantes azo dispersados**

30 Prioridad:

28.06.2017 EP 17178280

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

15.06.2023

73 Titular/es:

**HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS (SWITZERLAND)
GMBH (100.0%)
Klybeckstr. 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**LAUK, URS;
NOWACK, PATRIC y
DREIER, ROMEO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 943 652 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 azo dispersados

5 La presente invención se refiere a colorantes dispersados que presentan un componente de acoplamiento anilina sustituido con acetilamino, a un procedimiento para la preparación de dichos colorantes y a su utilización en el teñido o impresión de materiales semisintéticos y, especialmente, materiales sintéticos de fibra sintética, más especialmente materiales textiles.

10 Los colorantes azo dispersados que se derivan de un componente diazo nitroanilina y un componente de acoplamiento acetilaminoanilina se han conocido desde hace mucho tiempo, por ejemplo a partir de la patente n.º FR 2008404, y se utilizan en el tintado de materiales de fibra hidrofóbicos. Sin embargo, se ha encontrado que los teñidos o impresiones obtenidos mediante la utilización de los colorantes que se conocen actualmente no cumplen en todos los casos los requisitos actuales, especialmente con respecto a sus propiedades de estabilidad frente a luz, lavado y transpiración.

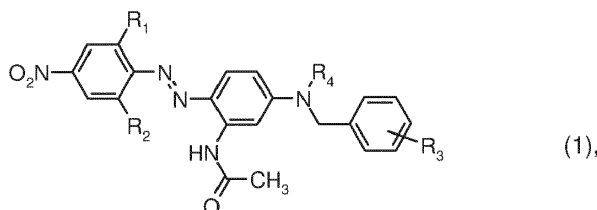
15 Particularmente en el campo de los colorantes azules, existe una necesidad de nuevos colorantes que proporcionen teñidos en tonos brillantes, presenten buenas propiedades de estabilidad frente a luz, lavado y transpiración.

Los documentos n.º US 2014/041134 A1 y n.º US 4 678 476 A también dan a conocer colorantes azo dispersados que se derivan de componentes diazo nitroanilina y componentes de acoplamiento alcanilaminoanilina.

20 Inesperadamente se ha encontrado ahora que los colorantes según la invención cumplen en gran medida los criterios indicados anteriormente.

25 De acuerdo con lo anterior, la presente invención se refiere a colorantes dispersados que rinde teñidos con muy buena estabilidad frente a la luz, al lavado y a la transpiración y, además, muestran buena acumulación en los procedimientos por agotamiento y termosol, y en la impresión textil.

Los colorantes según la invención corresponden a la fórmula siguiente:



en la que:

R₁ es ciano;

R₂ es cloro;

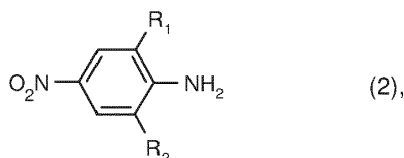
R₃ es hidrógeno, cloro, bromo, metoxi, trifluorometilo, nitro o ciano, y

R₄ es metilo, etilo, n-propilo, 2-metoxietilo, metoxycarbonilmetilo o 2-metoxycarboniletilo.

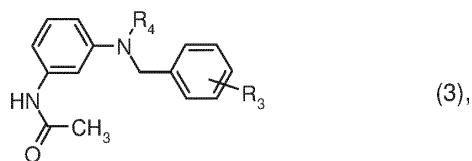
Resultan especialmente preferentes los colorantes de fórmula (1) en la que R₃ es hidrógeno.

R₄ en la fórmula (1) es preferentemente metilo, etilo, metoxycarbonilmetilo o 2-metoxycarboniletilo.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) tal como se ha definido anteriormente, que comprende diazotizar un compuesto de la fórmula siguiente:



y acoplar el compuesto diazonio obtenido de esta manera con un componente de acoplamiento de la fórmula siguiente:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 presentan los significados proporcionados para la fórmula (1), anteriormente.

Los componentes diazo de fórmula (2), así como los componentes de acoplamiento de fórmula (3), son conocidos o pueden prepararse de una manera conocida *per se*. Algunos se encuentran disponibles comercialmente.

La diazotización se lleva a cabo de una manera conocida *per se*, por ejemplo con nitrito sódico en un ácido, p. ej., medio acuoso que contiene ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Sin embargo, la diazotización también puede llevarse a cabo utilizando otros agentes de diazotización, por ejemplo mediante la utilización de ácido nitrosilsulfúrico. En la diazotización, puede encontrarse 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 dichos ácidos, por ejemplo una mezcla de ácido propiónico y ácido acético. La diazotización se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de entre -10°C y 30°C , por ejemplo de entre -10°C y la temperatura ambiente.

El acoplamiento del compuesto diazotizado con el componente de acoplamiento de fórmula (3) de manera similar se lleva a cabo de manera conocida, por ejemplo en un medio ácido, acuoso o acuoso-orgánico, ventajosamente a temperaturas de entre -10°C y 30°C , especialmente inferiores a 10°C . Son ejemplos de ácidos utilizados el ácido clorhídrico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico.

La presente invención se refiere, además, a una mezcla de colorantes que comprende por lo menos un colorante de fórmula (1) tal como se ha definido anteriormente y por lo menos un colorante adicional del grupo que consiste en C.I. Azul Disperso 60, C.I. Azul Disperso 79:1, C.I. Azul Disperso 72:2, C.I. Azul Disperso 148, C.I. Azul Disperso 149, C.I. Azul Disperso 165, C.I. Azul Disperso 165:1, C.I. Azul Disperso 207, C.I. Azul Disperso 284, C.I. Azul Disperso 295, C.I. Azul Disperso 316, C.I. Azul Disperso 337, C.I. Azul Disperso 354, C.I. Azul Disperso 366, C.I. Azul Disperso 367, C.I. Azul Disperso 368, C.I. Azul Disperso 376, C.I. Azul Disperso 378, C.I. Azul Disperso 380, C.I. Verde Disperso 9, C.I. Violeta Disperso 107.

Se da a conocer, además, una mezcla de colorantes que comprende por lo menos un colorante de fórmula (1) tal como se ha definido anteriormente y por lo menos un colorante adicional seleccionado del grupo que consiste en los compuestos (101) a (179) descritos en el documento n.º WO 2014/016072, los compuestos de fórmulas (101) a (106) descritos en el documento n.º WO 2009/013122 y los compuestos de fórmulas II-2, II-3, II-4 y III-1 a III-8 descritos en el documento n.º CN 101955691.

Las mezclas de colorantes según la invención pueden prepararse, por ejemplo, simplemente mezclando los colorantes individuales.

La cantidad de los colorantes individuales en las mezclas de colorantes según la invención puede variar dentro de un amplio intervalo.

Las mezclas de colorantes según la invención contienen ventajosamente por lo menos 20 % en peso, preferentemente por lo menos 30 % en peso y especialmente por lo menos 40 % en peso, de uno o más colorantes de fórmula (1).

Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención pueden utilizarse en el teñido o impresión de materiales de fibra hidrofóbica semisintética y, especialmente, sintética, más especialmente materiales textiles. Los materiales textiles compuestos de mezclas que contienen dichos materiales de fibra hidrofóbica semisintética y/o sintética de manera similar pueden teñirse o imprimirse mediante la utilización de colorantes o mezclas de colorantes según la invención.

Los materiales de fibra semisintética que pueden considerarse son, especialmente, acetato 2½ de celulosa y triacetato de celulosa.

Los materiales de fibra hidrofóbica sintética 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-difeilmetano y fosgeno, y de fibras basadas en cloruro de polivinilo y en poliamida.

La aplicación de los colorantes y mezclas de colorantes según la invención en los materiales de fibra se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos de teñido conocidos. Por ejemplo, los materiales de fibra de poliéster se tiñen en el procedimiento de agotamiento a partir de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes aniónicos o no iónicos

habituales y opcionalmente agentes de hinchazón habituales (portadores) a temperaturas de entre 80°C y 140°C. El acetato 2 1/2 de celulosa se tiñó preferentemente entre 65°C y 85°C, y el triacetato de celulosa a temperaturas de entre 65°C y 115°C.

5 Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención no teñirán la lana y el algodón presentes simultáneamente en el baño de tinción o teñirán dichos materiales solo ligeramente (muy buena reserva), por lo que también pueden utilizarse satisfactoriamente en el teñido de poliéster/lana y tejidos de mezcla de fibra de poliéster/celulósica.

10 Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención resultan adecuados para el teñido de acuerdo con el procedimiento termosol, en el procedimiento de agotamiento y para los procedimientos de impresión, como la serigrafía o la impresión por chorro de tinta.

Dichos materiales de fibra pueden encontrarse en una diversidad de formas de procesamiento, p. ej., en la forma de fibras, hilos o no tejidos, en la forma de tejidos tejidos o de tejidos de punto.

15 Resulta ventajoso convertir los colorantes y mezclas de colorantes según la invención en una preparación de colorante previamente a la utilización. Con este fin, el colorante se muele de manera que su tamaño de partícula de media sea de entre 0,1 y 10 micrómetros. La trituración puede llevarse a cabo en presencia de dispersantes. Por ejemplo, el colorante seco se tritura con un dispersante o se amasa en forma de pasta con un dispersante y después se seca al vacío o mediante atomización. Las preparaciones obtenidas de estas maneras pueden utilizarse, después de la adición de agua, para preparar pastas de impresión y baños de tinción.

20 Para la impresión, se utilizarán los espesantes habituales, p. ej., productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo, alginatos, goma británica, goma arábiga, goma cristal, harina de algarrobo, tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo, poliacrilamidas, ácido poliacrílico o copolímeros de los mismos, o alcoholes polivinílicos.

30 Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención proporcionan a los materiales mencionados, especialmente los materiales de poliéster, escalas de tonos de color con propiedades de estabilidad en uso muy buenas, tales como, especialmente, buena estabilidad frente a la luz, a la termofijación, al plisado, al cloro y al remojo, tal como estabilidad frente al agua, a la transpiración y al lavado; los teñidos acabados también se distinguen por una muy buena estabilidad frente al frote. Debe hacerse especial mención de las buenas propiedades de estabilidad de los teñidos resultantes con respecto a la luz, la transpiración y, especialmente, el lavado.

35 Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención también pueden utilizarse satisfactoriamente en la preparación de tonos mixtos junto con otros colorantes.

Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención también resultan muy adecuados para teñir materiales de fibra hidrofóbica con aplicación de CO₂ supercrítico.

40 La presente invención se refiere, además, al uso anteriormente indicado de los colorantes y mezclas de colorantes según la invención, así como a un procedimiento para el teñido o impresión de materiales de fibra hidrofóbica semisintética o sintética, especialmente materiales textiles, en los que se aplica un colorante según la invención en dichos materiales o se incorpora en dichos materiales. Dichos materiales de fibra hidrofóbica preferentemente son materiales textiles de poliéster. Pueden encontrarse anteriormente, en la descripción detallada de la utilización de los colorantes según la invención, sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención, así como las condiciones de procedimiento preferentes.

50 La invención se refiere, además, a materiales de fibra hidrofóbica, especialmente materiales textiles de poliéster, teñidos o impresos mediante dicho procedimiento.

Los colorantes según la invención también resultan adecuados para procedimientos modernos de reproducción, por ejemplo la impresión mediante termotransferencia.

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

TA=Temperatura ambiente

60 I. Ejemplos de preparación

Ejemplo ilustrativo I.1

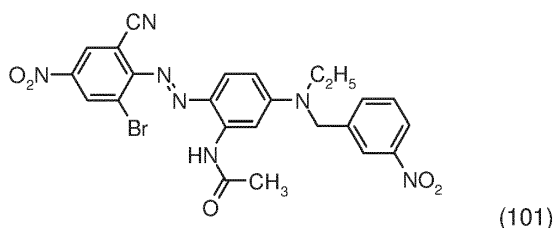
A. Diazotización

Se introdujeron 20 g de ácido sulfúrico conc. en un aparato de reacción de laboratorio. Tras la adición de 5 g de hielo, la solución se enfrió hasta la TA. A dicha temperatura se añadieron 6,01 g de 2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina. Tras someter a agitación durante 30 minutos a TA y enfriar hasta 10°C, se añadieron gota a gota 8,2 g de ácido nitrosilsulfúrico al 40 %. La mezcla de reacción se sometió a agitación durante 60 minutos adicionales a 10°C. Después, el exceso de nitrito se destruyó mediante la adición de ácido sulfámico.

B. Acoplamiento

Se suspendieron 7,83 g de N-3-nitrobenzil-N-etil-3-acetilaminoanilina molida en polvos finos preparada según el método descrito en el Ejemplo ilustrativo 1a del documento n.º FR 2008404, en 10 ml de etanol, y se mezclaron con 20 g de hielo.

Bajo agitación se añadió gota a gota en 60 minutos la solución de la sal diazonio obtenida en la etapa A. La mezcla de reacción se sometió a agitación a TA durante la noche. Tras filtrar, lavar y secar, se obtuvieron 11,75 g (83 %) del colorante de fórmula (101).



Los colorantes (102) a (148) listados en la Tabla 1 se prepararon análogamente al procedimiento descrito en el Ejemplo ilustrativo I.1.

Tabla 1:

(1),					
$(\lambda_{\max} = \text{longitud de onda del máximo de absorción})$					
Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
101	CN	Cl	m-NO ₂	-CH ₃	
102	CN	Cl	m-NO ₂	-C ₂ H ₅	
103	CN	Cl	m-NO ₂	n-C ₃ H ₇	
104	CN	Cl	m-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
105	CN	Cl	m-NO ₂	-CH ₂ CO-OCH ₃	
106	CN	Cl	m-CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
107	CN	Cl	m-CF ₃	-CH ₃	
108	CN	Cl	m-CF ₃	-C ₂ H ₅	
109	CN	Cl	m-CF ₃	n-C ₃ H ₇	
110	CN	Cl	m-CF ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
111	CN	Cl	m-CF ₃	-CH ₂ CO-OCH ₃	
112	CN	Cl	m-CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
113	CN	Cl	p-OCH ₃	-CH ₃	
114	CN	Cl	p-OCH ₃	-C ₂ H ₅	
115	CN	Cl	p-OCH ₃	n-C ₃ H ₇	
116	CN	Cl	p-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
117	CN	Cl	p-OCH ₃	-CH ₂ CO-OCH ₃	

(continuación)

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
118	CN	Cl	p-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
119	CN	Cl	p-CN	-CH ₃	
120	CN	Cl	p-CN	-C ₂ H ₅	
121	CN	Cl	p-CN	n-C ₃ H ₇	
122	CN	Cl	p-CN	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
123	CN	Cl	p-CN	-CH ₂ CO-OCH ₃	
124	CN	Cl	p-CN	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
125	CN	Cl	p-Cl	-CH ₃	
126	CN	Cl	p-Cl	-C ₂ H ₅	
127	CN	Cl	p-Cl	n-C ₃ H ₇	
128	CN	Cl	p-Cl	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
129	CN	Cl	p-Cl	-CH ₂ CO-OCH ₃	
130	CN	Cl	p-Cl	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
131	CN	Cl	p-Br	-CH ₃	
132	CN	Cl	p-Br	-C ₂ H ₅	
133	CN	Cl	p-Br	n-C ₃ H ₇	
134	CN	Cl	p-Br	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
135	CN	Cl	p-Br	-CH ₂ CO-OCH ₃	
136	CN	Cl	p-Br	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	
137	CN	Cl	p-NO ₂	-CH ₃	
138	CN	Cl	p-NO ₂	-C ₂ H ₅	
139	CN	Cl	p-NO ₂	n-C ₃ H ₇	
140	CN	Cl	p-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
141	CN	Cl	p-NO ₂	-CH ₂ CO-OCH ₃	550
142	CN	Cl	p-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	565
143	CN	Cl	H	-CH ₃	578
144	CN	Cl	H	-C ₂ H ₅	585
145	CN	Cl	H	n-C ₃ H ₇	590
146	CN	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	577
147	CN	Cl	H	-CH ₂ CO-OCH ₃	560
148	CN	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	570

II. Ejemplos de aplicación

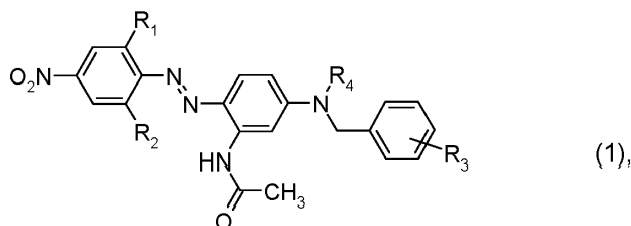
5 II.1: teñido de poliéster

Se molió conjuntamente 1 parte en peso del colorante de fórmula (101) preparado en el Ejemplo ilustrativo I.1 con cuatro partes de un agente dispersante disponible comercialmente y 15 partes de agua. Mediante la utilización de esta formulación, se produjo un teñido al 1 % (basado en el colorante y el sustrato) de poliéster teñido mediante un procedimiento de agotamiento a alta temperatura, a 135°C.

Resultados del ensayo: la estabilidad frente a la luz del teñido era excelente, así como los resultados en los ensayos AATCC 61 e ISO 105. Las propiedades de acumulación del colorante eran muy buenas.

REIVINDICACIONES

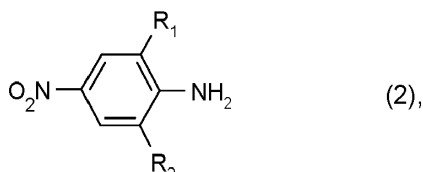
1. Colorante de la fórmula siguiente:



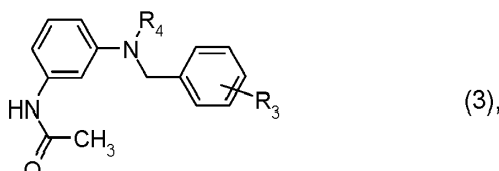
en la que:

R₁ es ciano;
 R₂ es cloro;
 R₃ es hidrógeno, cloro, bromo, metoxi, trifluorometilo, nitro o ciano y
 R₄ es metilo, etilo, n-propilo, 2-metoxietilo, metoxycarbonilmetilo o 2-metoxycarboniletilo.

2. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que R₃ es hidrógeno.
3. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 o 2, en el que R₄ es metilo, etilo, metoxycarbonilmetilo o 2-metoxycarboniletilo.
4. Procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende diazotizar un compuesto de la fórmula siguiente:



y acoplar el compuesto diazonio obtenido de esta manera con un componente de acoplamiento de la fórmula siguiente:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan los significados proporcionados para la fórmula (1) en la reivindicación 1.

5. Mezcla de colorantes que comprende por lo menos un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 y por lo menos un colorante adicional seleccionado del grupo que consiste en C.I. Azul Disperso 60, C.I. Azul Disperso 79:1, C.I. Azul Disperso 72:2, C.I. Azul Disperso 148, C.I. Azul Disperso 149, C.I. Azul Disperso 165, C.I. Azul Disperso 165:1, C.I. Azul Disperso 207, C.I. Azul Disperso 284, C.I. Azul Disperso 295, C.I. Azul Disperso 316, C.I. Azul Disperso 337, C.I. Azul Disperso 354, C.I. Azul Disperso 366, C.I. Azul Disperso 367, C.I. Azul Disperso 368, C.I. Azul Disperso 376, C.I. Azul Disperso 378, C.I. Azul Disperso 380, C.I. Verde Disperso 9, C.I. Violeta Disperso 107.
6. Procedimiento de teñido o impresión de material de fibra hidrofóbica sintética o semisintética, en particular material textil, que comprende aplicar o incorporar en el material citado por lo menos un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 o una mezcla de colorantes según la reivindicación 5.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el material hidrofóbico, preferentemente material textil, contiene fibras de poliéster.
8. Material teñido o impreso según la reivindicación 6 o la reivindicación 7.