



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 354 500**

⑯ Int. Cl.:

C09B 29/036 (2006.01)

C09B 29/09 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02711819 .9**

⑯ Fecha de presentación : **29.01.2002**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1358273**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

④ Título: **Colorantes azoico de ftalimidilo, procedimiento para la preparación del mismo y el uso del mismo.**

⑯ Prioridad: **07.02.2001 EP 01810128**

⑦ Titular/es: **HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (Switzerland) GmbH**
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH

⑤ Fecha de publicación de la mención BOP: **15.03.2011**

⑦ Inventor/es: **Clement, Antoine; Wilhelm, Jean-Claude; Arquint, Alfons y Lauk, Urs**

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **15.03.2011**

⑦ Agente: **Zuazo Araluce, Alexander**

ES 2 354 500 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

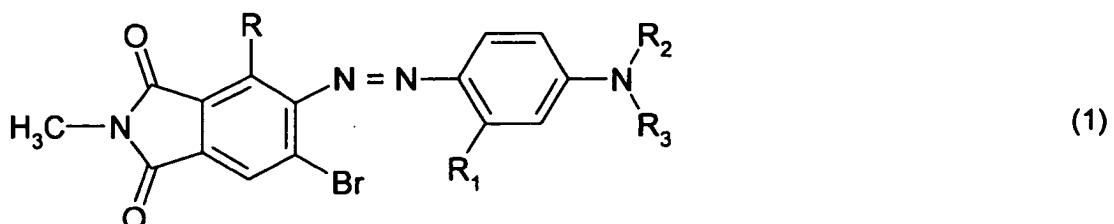
La presente invención se refiere a colorantes dispersos que tienen un componente de N-metil-ftalimida-diazo y un componente de acoplamiento de anilina, a procedimientos para la preparación 5 de tales colorantes y al uso de los mismos en la tinción o la estampación de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y en especial sintéticos, sobre todo de materiales textiles.

Los colorantes azoicos dispersos que tienen un componente de N-alquil-ftalimida-diazo y un componente de acoplamiento de 10 anilina se conocen desde hace mucho tiempo, por ejemplo de la patente estadounidense N.º 3.980.634 o del documento WO 00/40656, y se usan en la tinción de materiales de fibra hidrófobos. Sin embargo, se ha encontrado que las tinciones o los estampados obtenidos usando los colorantes conocidos 15 actualmente no satisfacen en todos los casos las necesidades actuales, especialmente con respecto a la solidez al lavado y la solidez a la transpiración. Por tanto, existe una necesidad de nuevos colorantes que tengan especialmente buenas propiedades de solidez al lavado.

20 Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que los colorantes según la invención cumplen los criterios facilitados anteriormente en un grado considerable.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a colorantes dispersos que producen tinciones que tienen un alto 25 grado de solidez al lavado y a la transpiración y que, además, tienen buenas características de fijación tanto en los procedimientos de termosol y agotamiento como en la estampación textil. Los colorantes también son adecuados para la estampación por corrosión.

30 Los colorantes según la invención corresponden a la fórmula



en los que

R es hidrógeno o bromo,

R₁ es hidrógeno, metilo o -NHCO-alquilo C₁-C₄,

R₂ es alquilo C₁-C₄ sustituido por alcoxilo C₁-C₄ y

5 R₃ tiene, independientemente de R₂, cualquiera de los significados de R₂.

R₁ es preferiblemente -NHCO-alquilo C₁-C₄.

Alquilo C₁-C₄ en el radical -NHCO-alquilo C₁-C₄ es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o 10 terc-butilo, especialmente metilo.

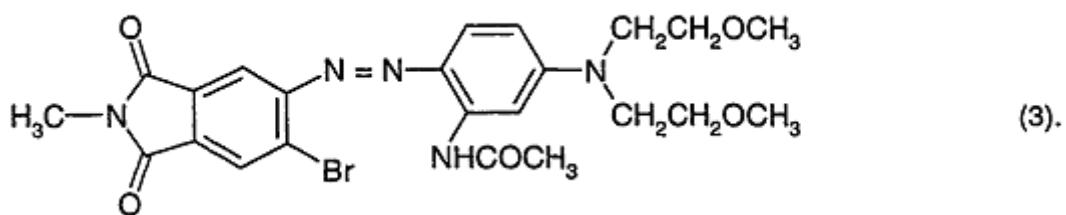
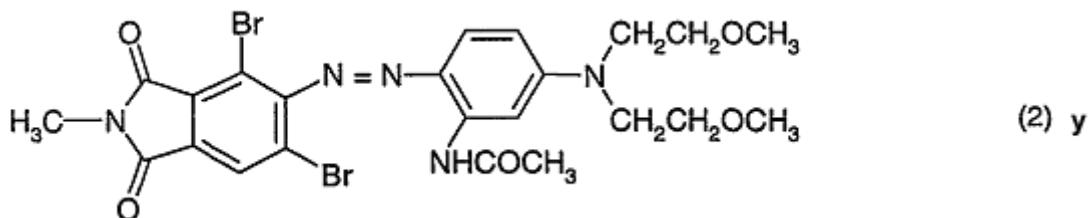
R₂ y R₃ como alquilo C₁-C₄ son, cada uno independientemente del otro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo.

R₂ y R₃ preferiblemente tienen el mismo significado.

15 R₂ y R₃ son especialmente etilo.

Alcoxilo C₁-C₄ como sustituyente de alquilo C₁-C₄ en R₂ y R₃ es, por ejemplo, metoxilo, etoxilo o propoxilo, especialmente metoxilo.

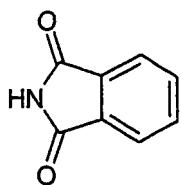
Se da especial preferencia a colorantes de fórmulas



20

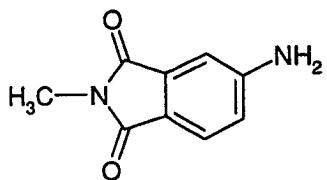
La presente invención también se refiere al procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (1) según la invención.

Los colorantes se preparan, por ejemplo, mediante la 25 nitración de una ftalimida de fórmula



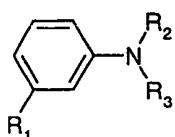
(50)

en el intervalo ácido, tal como se describe, por ejemplo, en la página 459 en *Organic Synthesis, Collective volumen 2*, (una 5 edición revisada de los volúmenes anuales X-XIX), J. Wiley & Sons, seguido por la alquilación del compuesto nitro resultante, por ejemplo según un método descrito en *Journal of Organic Chemistry* 32 (1967) en la página 1923, párrafo 3, y, por ejemplo tras el tratamiento reductor descrito en *Bull. Soc. Chim. de 10 France* 1957 en la página 569, se convierte en un producto intermedio de fórmula



(51).

Usando métodos conocidos en general, el producto intermedio de fórmula (51) se somete a mono- o di-halogenación y el compuesto resultante se somete entonces a diazotación, en un medio ácido, y se acopla a un compuesto de fórmula



(52)

en el que R_1 , R_2 y R_3 tienen las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente.

20 La halogenación se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (51) primero con acetato de sodio en ácido acético y después con bromo en el mismo medio para formar el compuesto de mono- o di-bromo correspondiente.

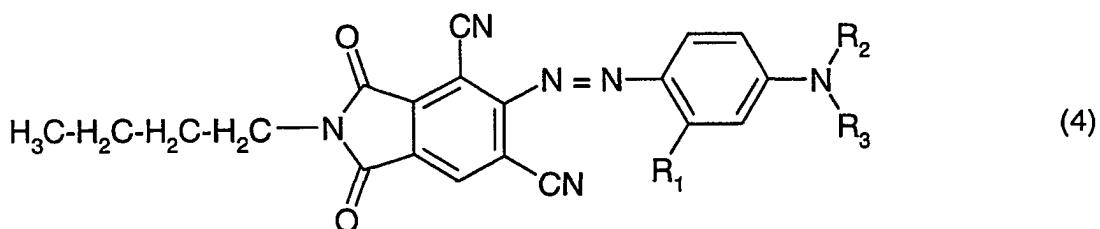
La diazotación del compuesto de fórmula (51) se lleva a cabo asimismo de una manera conocida *per se*, por ejemplo con nitrito de sodio en un medio acuoso ácido, por ejemplo que contiene ácido clorhídrico o que contiene ácido sulfúrico. Sin embargo,

la diazotación también puede llevarse a cabo usando otros agentes de diazotación, por ejemplo con ácido nitrosilsulfúrico. En la diazotación, puede estar presente un ácido adicional en el medio de reacción, por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, 5 ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico o mezclas de tales ácidos, por ejemplo mezclas 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.

10 El acoplamiento del compuesto diazotado de fórmula (51) al componente de acoplamiento de fórmula (52) 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 15 usados son ácido clorhídrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Los componentes diazoicos de fórmula (51) y los componentes de acoplamiento de fórmula (52) se conocen o pueden prepararse de una manera conocida *per se*.

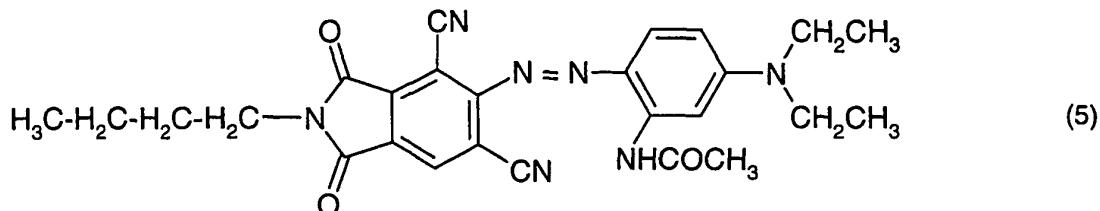
20 La presente invención también se refiere a mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante azoico de fórmula (1) y al menos un colorante azoico de fórmula



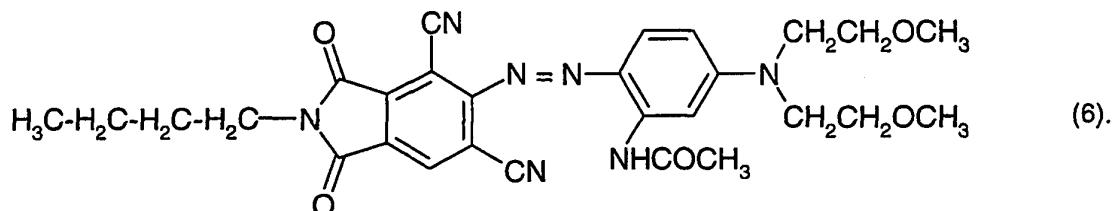
en el que

25 R_1 es hidrógeno, metilo o $\text{NHCO-alkilo C}_1\text{-C}_4$, R_2 es alquilo $C_1\text{-C}_4$, siendo posible que la cadena alquílica, desde C_2 en adelante, se interrumpa opcionalmente por un átomo de oxígeno, y R_3 tiene, independientemente de R_2 , cualquiera de los significados de R_2 .

30 Se da preferencia a mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante azoico de fórmula (1) y los colorantes azoicos de fórmulas



Y



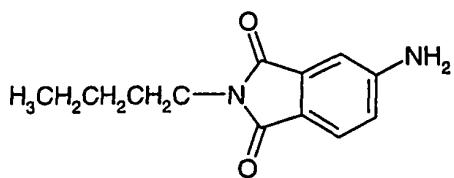
Se da especial preferencia a mezclas de colorantes que
 5 comprenden los colorantes azoicos de fórmulas (2), (5) y (6).

Los colorantes azoicos de fórmulas (4), (5) y (6) pueden prepararse de manera análoga a compuestos conocidos usando generalmente métodos conocidos.

Los colorantes azoicos de fórmula (4) usados según la
 10 invención se preparan, por ejemplo, mediante la nitración de una ftalimida de fórmula

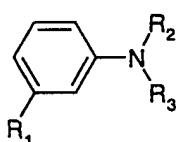


en el intervalo ácido, tal como se describe, por ejemplo, en la página 459 en *Organic Synthesis, Collective volumen 2*, (una
 15 edición revisada de los volúmenes anuales X-XIX), J. Wiley & Sons, seguido por la alquilación del compuesto nitro resultante, por ejemplo según un método descrito en *Journal of Organic Chemistry* 32 (1967) en la página 1923, párrafo 3, y, por ejemplo tras el tratamiento reductor descrito en la página 569 en *Bull. Soc. Chim. de France* 1957, se convierte en un producto intermedio de fórmula



(53).

Usando métodos conocidos en general, el producto intermedio de fórmula (53) se somete a dihalogenación y después, en un medio ácido, se somete a diazotación y se acopla a un compuesto 5 de fórmula



(54),

en el que R_1 , R_2 y R_3 tienen las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente.

La reacción para formar los colorantes finales se lleva a 10 cabo mediante la sustitución de los dos átomos de bromo por grupos ciano usando métodos conocidos *per se*, por ejemplo usando CuCN o mezclas de CuCN y un cianuro de metal alcalino en un disolvente, por ejemplo dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, dimetilacetamida, N-vinilpirrolidona, sulfolano o piridina.

15 La halogenación se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (53) primero con acetato de sodio en ácido acético y después con bromo en el mismo medio para formar el compuesto de di-bromo correspondiente.

La diazotación del compuesto de fórmula (53) se lleva a cabo 20 asimismo de una manera conocida *per se*, por ejemplo con nitrito de sodio en un medio acuoso ácido, por ejemplo que contiene ácido clorhídrico o que contiene ácido sulfúrico. Sin embargo, la diazotación también puede llevarse a cabo usando otros agentes de diazotación, por ejemplo con ácido nitrosilsulfúrico.

25 En la diazotación, puede estar presente un ácido adicional en el medio de reacción, por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico o mezclas de tales ácidos, por ejemplo mezclas 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 (53) al componente de acoplamiento de fórmula (54) se efectúa asimismo de 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.

10 Los componentes diazoicos de fórmula (53) y los componentes de acoplamiento de fórmula (54) se conocen o pueden prepararse de una manera conocida *per se*.

15 Las mezclas de colorantes según la invención que comprenden los colorantes azoicos definidos anteriormente en el presente documento pueden prepararse, por ejemplo, mezclando simplemente los colorantes individuales, por ejemplo mezclando los colorantes azoicos de fórmulas (2), (5) y (6).

20 Las cantidades de los colorantes individuales en las mezclas de colorantes según la invención pueden variar dentro de un intervalo amplio, por ejemplo de desde 30 hasta 55 partes en peso, especialmente desde 34 hasta 50 partes en peso, del colorante azoico de fórmula (1), hasta desde 45 hasta 70 partes en peso, especialmente desde 50 hasta 66 partes en peso, del colorante azoico de fórmula (4), basándose en 100 partes en peso 25 de la mezcla de colorantes según la invención.

Las mezclas de colorantes según la invención contienen preferiblemente desde el 34 hasta el 50% en peso del colorante azoico de fórmula (2), desde el 25 hasta el 33% en peso del colorante azoico de fórmula (5) y desde el 25 hasta el 33% en 30 peso del colorante azoico de fórmula (6), basándose en el 100% en peso de la mezcla de colorantes según la invención.

35 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención pueden usarse para teñir o estampar materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y en especial sintéticos, sobre todo materiales textiles. Los materiales textiles compuestos de

tejidos combinados que comprenden tales materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos también pueden teñirse o estamparse usando los colorantes o mezclas de colorantes según la invención.

5 Los materiales de fibra semisintética que hay que tener en cuenta son, especialmente, (2,5)-acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

Los materiales de fibra hidrófobos sintéticos consisten especialmente en poliésteres aromáticos, lineales, por ejemplo 10 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.

15 La aplicación de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención a los materiales de fibra se efectúa según métodos de tinción conocidos. Por ejemplo, los materiales de fibra de poliéster se tiñen en el procedimiento por agotamiento de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes no iónicos 20 o aniónicos tradicionales y, opcionalmente, agentes de hinchamiento tradicionales (vehículos) a temperaturas de desde 80 hasta 140°C. El (2,5)-acetato de celulosa se tiñe preferiblemente a desde 65 hasta 85°C y el triacetato de celulosa a temperaturas de desde 65 hasta 115°C.

25 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención no colorearán lana y algodón presentes al mismo tiempo en el baño de colorante o colorearán tales materiales sólo ligeramente (muy buena reserva) de manera que también pueden usarse satisfactoriamente en la tinción de poliéster/lana y 30 materiales textiles combinados de fibras de poliéster/celulósicas.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención son adecuados para teñir según el procedimiento termosol, en el procedimiento por agotamiento y para 35 procedimientos de estampación.

En tales procedimientos, dichos materiales de fibra pueden estar en una variedad de formas de elaboración, por ejemplo en la forma de fibras, hilos o materiales textiles no tejidos, tejidos o de punto.

5 Resulta ventajoso convertir los colorantes o mezclas de colorantes según la invención en una preparación de colorante antes de su uso. Para este fin, el colorante se muele de manera que su tamaño de partícula sea como promedio de desde 0,1 hasta 10 micras. El molido puede llevarse a cabo en presencia de 10 dispersantes. Por ejemplo, el colorante seco se muele junto con un dispersante o se amasa en una forma de pasta junto con un dispersante y después se seca *a vacío* o mediante atomización. Tras la adición de agua, las preparaciones resultantes pueden usarse para preparar pastas de estampación y baños de colorante.

15 Para la estampación, se usarán los espesantes tradicionales, por ejemplo productos naturales no modificados o modificados, por ejemplo alginatos, dextrina comercial (*British gum*), goma arábiga, goma cristal, harina de algarrobo, tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos 20 sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, poli(ácido acrílico) o copolímeros de los mismos, o poli(alcoholes vinílicos).

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención confieren a dichos materiales, especialmente a los materiales de poliéster, tonos de color uniformes que tienen muy 25 buenas propiedades de solidez en uso tales como, especialmente, buena solidez a la luz, solidez a la termofijación, solidez al plisado, solidez al cloro, y solidez en húmedo, por ejemplo solidez al agua, a la transpiración y al lavado; los colorantes terminados se caracterizan adicionalmente por muy buena solidez 30 al frotamiento. Debe hacerse especial hincapié en las buenas propiedades de solidez de los colorantes obtenidos con respecto a la transpiración y, especialmente, al lavado.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención también pueden usarse satisfactoriamente en la 35 producción de tonos mixtos junto con otros colorantes.

Además, los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención también son muy adecuados para teñir materiales de fibra hidrófobos en CO₂ supercrítico.

La presente invención se refiere a los usos mencionados 5 anteriormente de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención, así como a un procedimiento para la tinción y la estampación de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos, sobre todo de materiales textiles, en el que se aplica un colorante según la invención a dichos 10 materiales o se incorpora a ellos. Dichos materiales de fibra hidrófobos son preferiblemente materiales textiles de poliéster. Otros sustratos que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención y las condiciones preferidas del procedimiento pueden encontrarse anteriormente en la descripción 15 más detallada del uso de los colorantes según la invención.

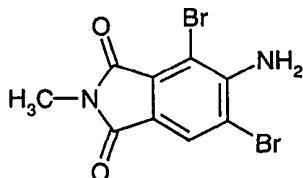
La invención también se refiere a materiales de fibra hidrófobos, preferiblemente materiales textiles de poliéster, teñidos o estampados mediante dicho procedimiento.

Los colorantes según la invención son adecuados además para 20 procedimientos de reproducción modernos, por ejemplo la estampación por termotransferencia.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención. Las partes en ellos son partes en peso y los porcentajes son 25 porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Las temperaturas se facilitan en grados Celsius. La relación entre las partes en peso y las partes en volumen es la misma que entre gramos y centímetros cúbicos.

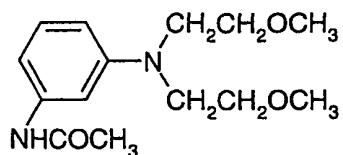
Ejemplo 1:

30 Se introducen 26,25 g de ácido acético glacial en un aparato de reacción de laboratorio y, en el transcurso de 3 minutos, se introducen 1,67 g del compuesto de fórmula



(55)

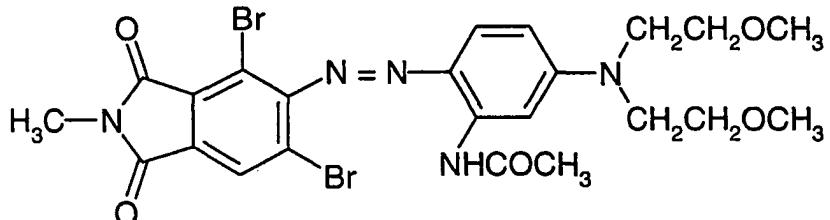
a temperatura ambiente. Se agita la suspensión verdosa resultante durante 5 minutos y después, en el transcurso de 7 minutos, se añaden 0,54 g de ácido sulfúrico al 98%; se lleva a 5 cabo la agitación durante 10 minutos. Después, en el transcurso de 20 minutos, con enfriamiento a 15-20°C, se añaden gota a gota 1,86 g de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a la mezcla de reacción y se lleva a cabo la agitación durante 1 hora a esa temperatura. Una vez completa la reacción, se añade gota a gota la mezcla, en 10 el transcurso de 10 minutos, a una mezcla que consiste en 6,30 g de ácido acético glacial, 0,58 g de ácido clorhídrico al 32%, 11,00 g de agua helada y 5,00 g de una disolución acuosa al 31,1% del compuesto de fórmula



(56)

15 a una temperatura de 0-5°C y se agita durante 120 minutos. Después, en el transcurso de 10 minutos, se añaden gota a gota 15,00 g de agua helada; se filtra con succión la suspensión roja resultante, se lava con agua desionizada y se seca.

Se obtienen 2,10 g del colorante de fórmula



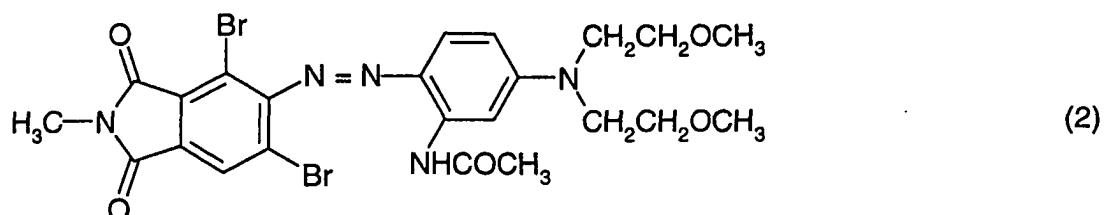
(2),

20

que tiñe el poliéster en un tono marrón rojizo.

Ejemplo 2:

Se muele 1 parte en peso del colorante de fórmula



en un molino de arena, junto con 17 partes en peso de agua y 2 partes en peso de un dispersante disponible comercialmente del tipo dinaftilmelanodisulfonato, y se convierte en una dispersión 5 acuosa al 5%.

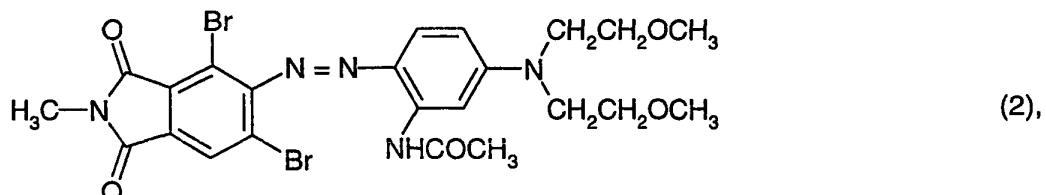
Usando esa formulación, se produce una tinción (basándose en el colorante y el sustrato) al 1% sobre el material textil tejido de poliéster mediante el procedimiento por agotamiento a alta temperatura a 130°C y se limpia de manera reductora. La 10 tinción marrón rojiza obtenida de esta manera tiene muy buenas propiedades de solidez en uso, especialmente excelente solidez al lavado.

Pueden alcanzarse las mismas buenas propiedades de solidez cuando se tiñe material textil tejido de poliéster en el 15 procedimiento termosol (10 g/litro de colorante, recogida de líquido del 50%, temperatura de fijación 210°C).

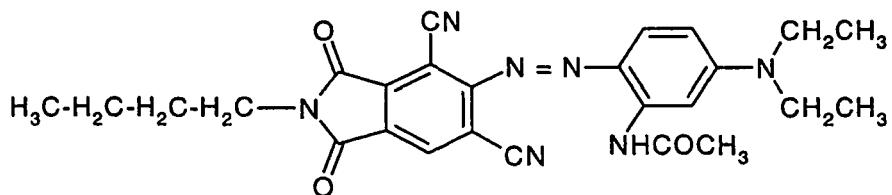
Ejemplo 3:

Se muele 1 parte en peso de una mezcla de colorantes que 20 comprende

0,42 partes en peso del colorante de fórmula

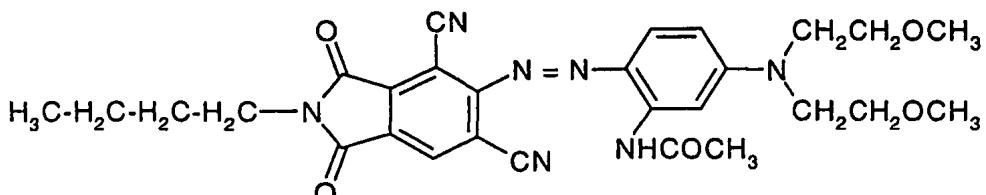


0,29 partes en peso del colorante de fórmula



(5) and

0,29 partes en peso del colorante de fórmula



(6)

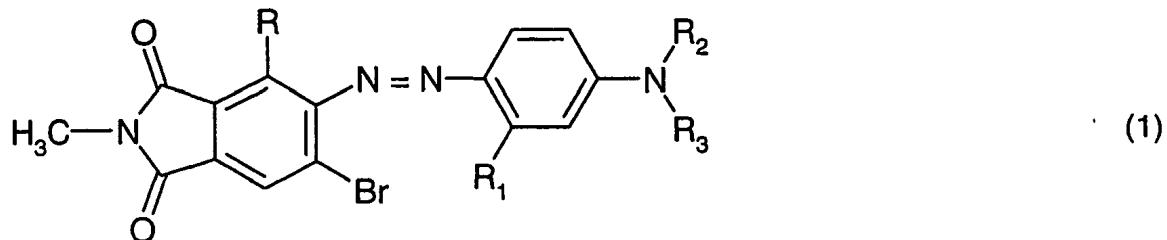
en un molino de arena, junto con 17 partes en peso de agua y 2
 5 partes en peso de un dispersante disponible comercialmente del tipo dinaftilmelanodisulfonato, y se convierte en una dispersión acuosa al 5%.

Usando esa formulación, se produce una tinción (basándose en el colorante y el sustrato) al 1% sobre un material textil
 10 tejido de poliéster mediante el procedimiento por agotamiento a alta temperatura a 130°C y se limpia de manera reductora. La tinción marrón negruzca obtenida de esta manera tiene muy buenas propiedades de solidez en uso, especialmente excelente solidez al lavado.

15 Pueden alcanzarse las mismas buenas propiedades de solidez cuando se tiñe un material textil tejido de poliéster en el procedimiento termosol (10 g/litro de colorante, recogida de líquido del 50%, temperatura de fijación 210°C).

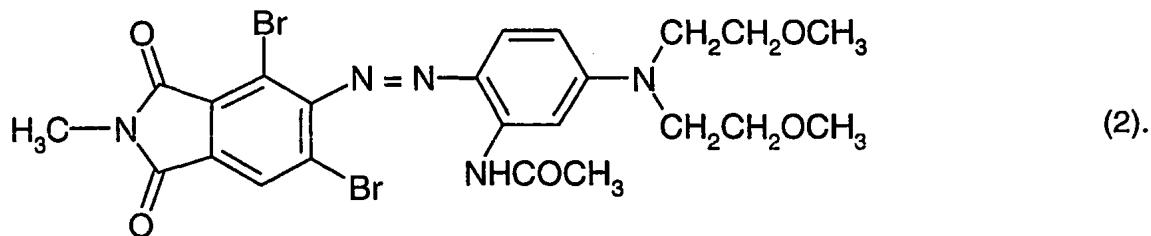
REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula

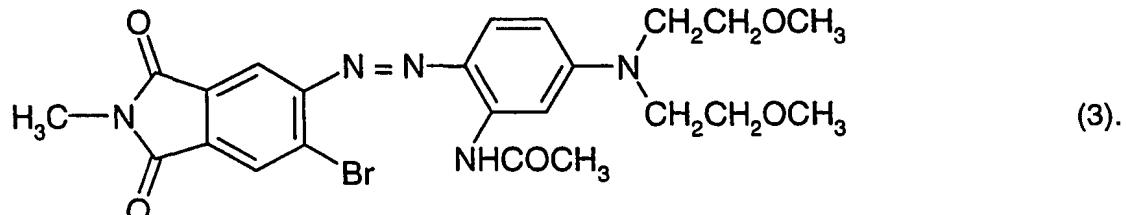


en el que R es hidrógeno o bromo, R₁ es hidrógeno, metilo o -NHCO-alquilo C₁-C₄, R₂ es alquilo C₁-C₄ sustituido por alcoxilo C₁-C₄ y R₃ tiene, independientemente de R₂, cualquiera de los significados de R₂.

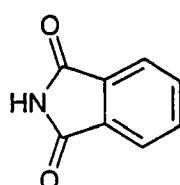
- 5 2. Colorante según la reivindicación 1, en el que R₁ es -NHCO-alquilo C₁-C₄.
- 10 3. Colorante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R₂ y R₃ tienen el mismo significado y son el radical -CH₂CH₂-OCH₃.
4. Colorante según la reivindicación 1, de fórmula



- 15 5. Colorante según la reivindicación 1, de fórmula

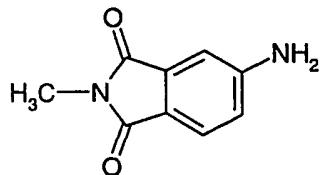


6. Procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que una ftalimida de fórmula



(50)

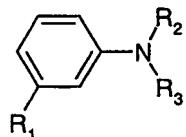
se somete a nitración en el intervalo ácido, el compuesto nitro resultante se somete entonces a alquilación y, por medio del tratamiento reductor, se convierte en un producto intermedio de fórmula



(51),

5

el producto intermedio de fórmula (51) se somete a mono- o di-halogenación en un medio ácido, y el compuesto resultante se somete entonces a diazotación y se acopla a un compuesto de fórmula

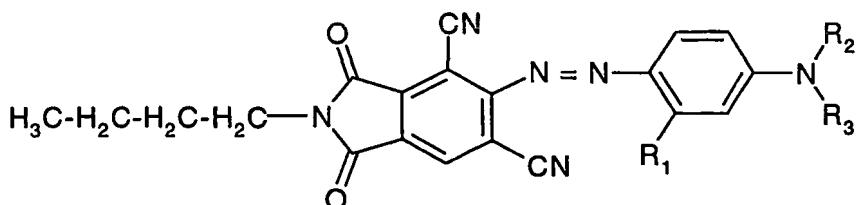


(52)

10

en el que R_1 , R_2 y R_3 son tal como se definieron para la fórmula (1).

7. Mezcla de colorantes que comprende al menos un colorante azoico de fórmula (1) según la reivindicación 1 y al menos un colorante azoico de fórmula



(4)

20

en el que R_1 es hidrógeno, metilo o $-NHCO-$ alquilo C_1-C_4 , R_2 es alquilo C_1-C_4 , siendo posible que la cadena alquílica, desde C_2 en adelante, se interrumpa opcionalmente por un átomo de oxígeno, y R_3 tiene, independientemente de R_2 , cualquiera de los significados de R_2 .

25

8. Procedimiento para teñir o estampar materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos, en el que se aplica un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 o una mezcla de colorantes según la reivindicación 7 a dichos materiales o se incorpora a ellos.

9. Uso de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en la tinción o la estampación de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y en especial sintéticos, sobre todo de materiales textiles.
- 5 10. Material de fibra hidrófobo semisintético o en especial sintético, sobre todo un material textil, teñido o estampado mediante el procedimiento según la reivindicación 8.