



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 986**

51 Int. Cl.:  
**C09B 29/036** (2006.01)  
**C09B 29/09** (2006.01)  
**C09B 43/42** (2006.01)  
**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02719738 .3**  
96 Fecha de presentación : **29.01.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1358274**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Colorantes azoicos de ftalimidilo, procedimientos para la preparación de los mismos y uso de los mismos.**

30 Prioridad: **07.02.2001 EP 01810127**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.05.2011**

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

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

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 358 986 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).

**DESCRIPCION**

Colorantes azoicos de ftalimidilo, procedimientos para la preparación de los mismos y uso de los mismos.

La presente invención se refiere a colorantes dispersos que  
5 tienen un componente diazoico de N-butil-ftalimida y un  
componente de acoplamiento a anilina, a procedimientos para la  
preparación de tales colorantes y al uso de los mismos para  
teñir o imprimir materiales de fibra hidrófoba semisintética y  
especialmente sintética, especialmente materiales textiles.

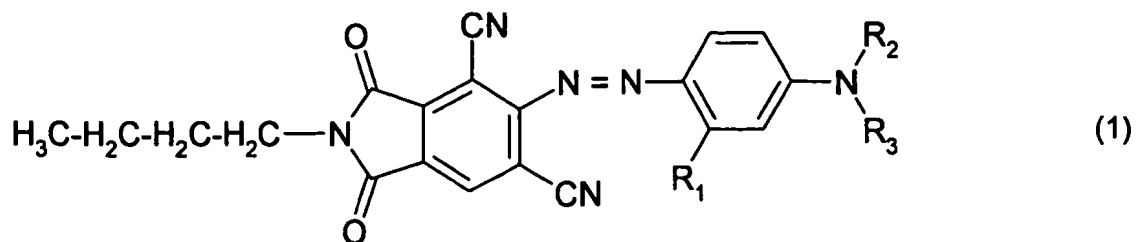
10 Desde hace mucho tiempo se conocen colorantes azoicos  
dispersos que tienen un componente diazoico de N-alkil-  
ftalimida y un componente de acoplamiento a anilina, por ejemplo  
de la patente estadounidense n.º 3.980.634, el documento EP-A  
443 984 o documento WO 00/40656, y se usan para teñir materiales  
15 de fibra hidrófoba.

Sin embargo, se ha encontrado que las tinturas o impresiones  
obtenidas usando los colorantes actualmente conocidos no  
satisfacen en todos los casos los requisitos de hoy en día,  
especialmente con respecto a la estabilidad frente al lavado y  
20 la estabilidad frente a la transpiración. Hay por tanto una  
necesidad de nuevos colorantes que especialmente tengan buenas  
propiedades de estabilidad frente al lavado.

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

Por consiguiente, la presente invención se refiere a  
colorantes dispersos que producen tinturas que tienen un alto  
grado de estabilidad frente al lavado y a la transpiración y  
que, además, tienen buenas características de formación en  
30 procedimientos tanto de termosol como de agotamiento y en la  
impresión de material textil. Los colorantes también son  
adecuados para la impresión por descarga.

Los colorantes según la invención corresponden a la fórmula



en la 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 de alquilo, desde  $C_2$  hacia arriba, se interrumpa opcionalmente por un átomo  
5 de oxígeno, y

$R_3$  tiene, independientemente de  $R_2$ , cualquiera de los significados de  $R_2$ .

$R_1$  es preferiblemente  $-NHCO$ -alquilo  $C_1-C_4$ .

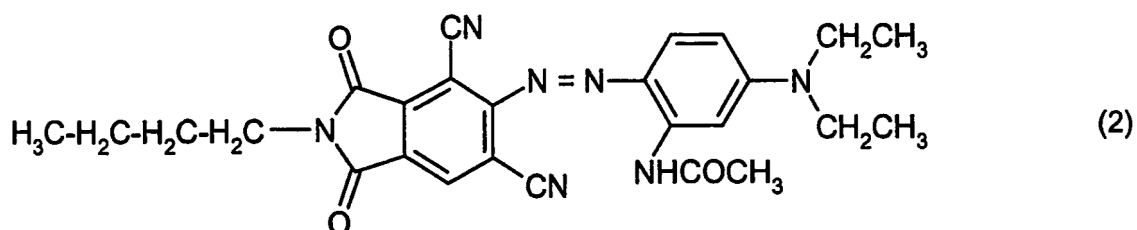
Alquilo  $C_1-C_4$  en el radical  $-NHCO$ -alquilo  $C_1-C_4$  es metilo,  
10 etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo, especialmente metilo.

$R_2$  y  $R_3$  como alquilo  $C_1-C_4$  son, cada uno independientemente entre sí, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo.

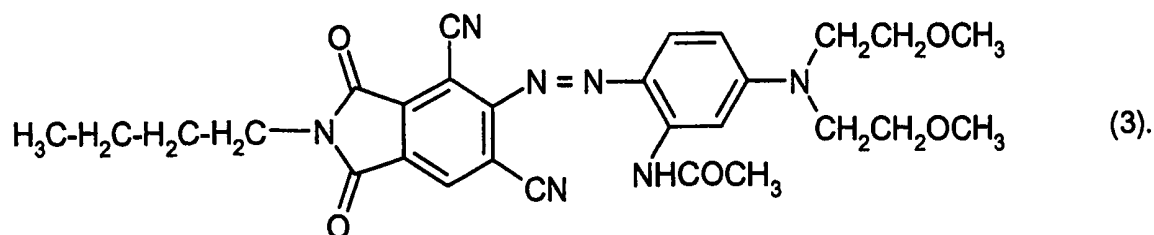
15  $R_2$  y  $R_3$  tienen preferiblemente el mismo significado.

$R_2$  y  $R_3$  son especialmente etilo o el radical  $-CH_2CH_2-OCH_3$ .

Se da especial preferencia a los colorantes de fórmulas



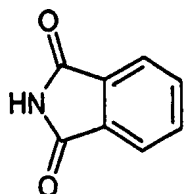
y



20

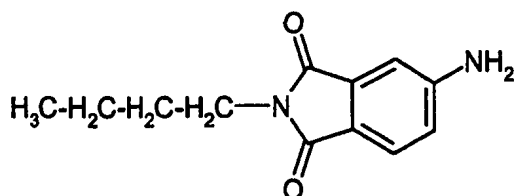
La presente invención se refiere también al procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (1) según la invención.

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



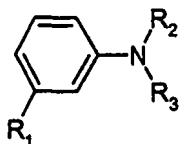
(50)

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



(51).

Usando procedimientos generalmente conocidos, se dihalogena el producto intermedio de fórmula (51) y entonces, en un medio ácido, se diazotiza y se acopla a un compuesto de fórmula



(52).

20 en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen las definiciones y los significados preferidos dados anteriormente. Los sustituyentes de halógeno se sustituyen entonces por ciano usando métodos conocidos de manera similar.

La halogenación se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (51) en primer lugar con acetato de sodio en ácido acético y después con bromo en el mismo medio para formar el correspondiente compuesto de dibromo.

5 La diazotización 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 diazotización puede llevarse a cabo también usando  
10 otros agentes de diazotización, por ejemplo con ácido nitrosilsulfúrico. En la diazotización, un ácido adicional puede estar presente 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  
15 de ácido propiónico y ácido acético. La diazotización se lleva a cabo de manera ventajosa a temperaturas de desde -10 a 30°C, por ejemplo desde -10°C hasta temperatura ambiente.

El acoplamiento del compuesto diazotizado de fórmula (51) al componente de acoplamiento de fórmula (52) se efectúa asimismo  
20 de manera conocida, por ejemplo en un medio ácido, acuoso o acuoso-orgánico, de manera ventajosa 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.

25 La reacción para formar los colorantes finales se lleva a cabo mediante sustitución de los dos átomos de halógeno 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, dimetilsulfóxido,  
30 dimetilacetamida, N-vinilpirrolidona, sulfolano o piridina.

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

La presente invención se refiere también a mezclas de colorantes que comprenden por lo menos dos colorantes azoicos estructuralmente diferentes de fórmula (1).

Se da preferencia a mezclas de colorantes que comprenden dos  
5 colorantes azoicos estructuralmente diferentes de fórmula (1).

Se da especial preferencia a mezclas de colorantes que comprenden los colorantes azoicos de fórmulas (2) y (3).

Las mezclas de colorantes según la invención que comprenden al menos dos colorantes azoicos estructuralmente diferentes de  
10 fórmula (1) pueden prepararse, por ejemplo, mezclando simplemente los colorantes individuales, por ejemplo mezclando los colorantes de fórmulas (2) y (3).

Las cantidades de los colorantes individuales en las mezclas de colorantes según la invención pueden variar dentro de un  
15 amplio intervalo, por ejemplo desde 95:5 hasta 5:95 partes en peso, especialmente desde 70:30 hasta 30:70 partes en peso, más especialmente desde 55:45 hasta 45:55 partes en peso de los colorantes individuales en una mezcla de colorantes que comprende dos colorantes azoicos según la invención.

20 Se da muy especial preferencia a mezclas de colorantes que comprenden los colorantes de fórmulas (2) y (3) en una razón en peso de desde 1,1:0,9 hasta 0,9:1,1, especialmente en una razón en peso de 1:1.

Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención  
25 pueden usarse para teñir o imprimir materiales de fibra hidrófoba semisintética y especialmente sintética, especialmente materiales textiles. Materiales textiles compuestos por mezclas de tejidos que comprenden tales materiales de fibra hidrófoba semisintética o sintética pueden también teñirse o imprimirse  
30 usando los colorantes o mezclas de colorantes según la invención.

Materiales de fibra semisintética que se toman en consideración son, especialmente, acetato de celulosa  $2\frac{1}{2}$  y triacetato de celulosa.

Los materiales de fibra hidrófoba sintética consisten especialmente en poliésteres aromáticos, lineales, por ejemplo aquellos de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano; de policarbonatos, por ejemplo aquellos de  $\alpha,\alpha$ -dimetil-4,4-dihidroxi-difenilmetano y fosgeno, y de fibras a base de poli(cloruro de vinilo) y de poliamida.

La aplicación de los colorantes y mezclas de colorantes según la invención a los materiales de fibra se efectúa según métodos de tintura conocidos. Por ejemplo, se tiñen materiales de fibra de poliéster en el procedimiento de agotamiento a partir de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes aniónicos o no iónicos habituales y, opcionalmente, agentes de hinchamiento habituales (portadores) a temperaturas de desde 80 hasta 140°C. El acetato de celulosa 2½ se tiñe preferiblemente a desde 65 hasta 85°C y el triacetato de celulosa a temperaturas desde 65 hasta 115°C.

Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención no teñirán la lana y el algodón presentes al mismo tiempo en el baño de tintura o teñirán tales materiales sólo ligeramente (muy buena reserva) de manera que pueden usarse también satisfactoriamente en la tintura de tejidos de mezcla de fibras de poliéster/lana y poliéster/celulosa.

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

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

Es ventajoso convertir los colorantes o mezclas de colorantes según la invención en una preparación de colorante antes de su uso. Para este fin, se muele el colorante de manera que su tamaño de partícula esté en un promedio de desde 0,1 hasta 10 micras. La molienda puede llevarse a cabo en presencia

de dispersantes. Por ejemplo, se muele el colorante seco junto con un dispersante o se amasa dando una forma de pasta junto con un dispersante y después se seca *in vacuo* o por atomización. Después de añadir agua, las preparaciones resultantes pueden  
5 usarse para preparar pastas de impresión y baños de tintura.

Para la impresión, se usarán los espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma británica, goma arábiga, goma cristal, harina de semilla algarroba, tragacanto, carboximetilcelulosa,  
10 hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, poli(ácido acrílico) o copolímeros de los mismos, o poli(alcoholes vinílicos).

Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención confieren a dichos materiales, especialmente a materiales de  
15 poliéster, tonos de color nivelados que tienen muy buenas propiedades de estabilidad en uso tales como, especialmente, buena estabilidad frente a la luz, estabilidad frente a la fijación por calor, estabilidad frente al plisado, estabilidad frente al cloro, y estabilidad frente a la humedad, por ejemplo  
20 estabilidad frente al agua, a la transpiración y al lavado; las tinturas terminadas se caracterizan adicionalmente por una muy buena estabilidad al roce. Debe darse especial énfasis a las buenas propiedades de estabilidad de las tinturas obtenidas con respecto a la transpiración y, especialmente, al lavado.

25 Los colorantes y mezclas de colorantes según la invención pueden usarse también satisfactoriamente para producir mezclas de tonos junto con otros colorantes.

Además, los colorantes y mezclas de colorantes según la invención son también bastante adecuados para teñir materiales  
30 de fibra hidrófoba a partir de CO<sub>2</sub> supercrítico.

La presente invención se refiere al uso mencionado anteriormente de los colorantes y mezclas de colorantes según la invención así como a un procedimiento para la tintura o  
impresión de materiales de fibra hidrófoba semisintética o  
35 sintética, especialmente materiales textiles, procedimiento en



el que se aplica un colorante según la invención a dichos materiales o se incorpora en los mismos. Dichos materiales de fibra hidrófoba son preferiblemente materiales textiles de poliéster. Sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención y condiciones de procedimiento preferidas pueden encontrarse anteriormente en la descripción más detallada del uso de los colorantes según la invención.

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

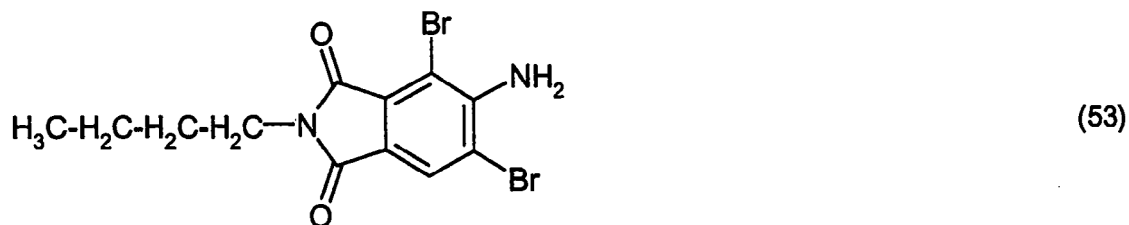
Los colorantes según la invención son, además, adecuados para procedimientos de reproducción modernos, por ejemplo impresión por termotransferencia.

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

20

Ejemplo 1:

A. Se introducen 26,25 g de ácido acético glacial en un aparato de reacción de laboratorio y, a lo largo del transcurso de 3 minutos, se introducen 1,78 g del compuesto de fórmula



25

a temperatura ambiente. Se agita la suspensión verdosa resultante durante 5 minutos y entonces, a lo largo del transcurso de 7 minutos, se añaden 0,54 g de ácido sulfúrico al 98%; la agitación se lleva a cabo durante 10 minutos. Entonces, a lo largo del transcurso de 20 minutos, con enfriamiento a 15-20°C, se añaden gota a gota 1,86 g de ácido nitrosilsulfúrico al

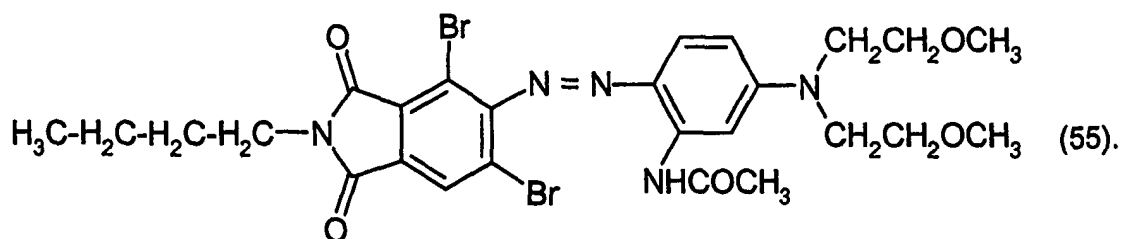
30

40% a la mezcla de reacción y se lleva a cabo agitación durante 1 hora a esa temperatura. Después de que la reacción está completa, se añade gota a gota la mezcla, a lo largo del 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 solución acuosa al 31,1% del compuesto de fórmula



a una temperatura de 0-5°C y se agita durante 120 minutos. Entonces, a lo largo del 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.

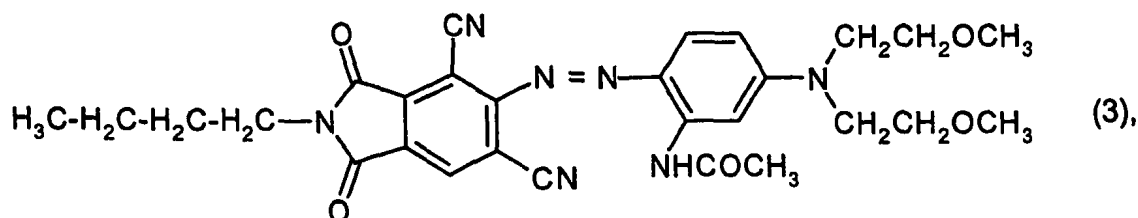
Se obtienen 2,20 g del compuesto de fórmula



15 B. Se introducen 1,30 g del compuesto de fórmula (55) y 10 ml de dimetilsulfóxido en un aparato de reacción de laboratorio y se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente. Entonces, a lo largo del transcurso de 10 minutos, se introducen 0,10 g de cianuro de sodio y 0,36 g de cianuro de cobre (I) y se agita la mezcla durante 60 minutos. Entonces, a lo largo del transcurso de 10 minutos, se añaden otros 0,10 g de cianuro de sodio y 0,36 g de cianuro de cobre (I) se agregan y se lleva a cabo agitación durante 10 minutos; entonces se aumenta la temperatura hasta 25 50°C a lo largo del transcurso de 4 minutos. Se agita la mezcla de reacción durante 5 minutos a esa temperatura y entonces se enfría hasta temperatura ambiente; se añaden 2,00 g de agua a lo

largo del transcurso de 10 minutos y se lleva a cabo agitación durante 30 minutos adicionales. Entonces se filtra con succión la suspensión, y se lava con agua caliente (50°C) y se lleva a cabo el secado.

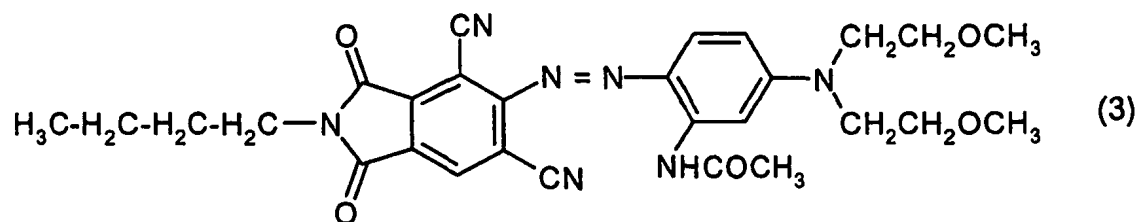
5 Se obtienen 0,85 g del colorante azoico de fórmula



que tiñe al poliéster con un tono azul.

10 Ejemplo 2:

Se muele 1 parte en peso del colorante de fórmula



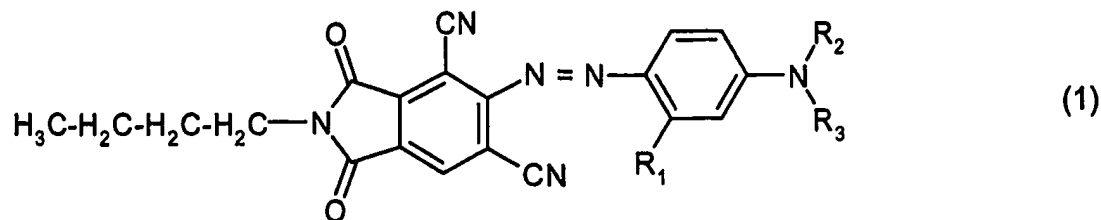
en un molino de arena, junto con 17 partes en peso de agua y 2 partes en peso de un dispersante comercialmente disponible del tipo dinaftilmetanodisulfonato, y se convierte en una dispersión acuosa al 5%.

Usando esa formulación, se produce una tintura al 1% (basándose en el colorante y el sustrato) en material textil de poliéster tejido mediante el procedimiento de agotamiento a alta temperatura a 130°C y se limpia de manera reductiva. La tintura azul obtenida de esa manera tiene muy buenas propiedades de estabilidad en uso, especialmente excelente estabilidad frente al lavado.

Pueden lograrse las mismas buenas propiedades de estabilidad cuando se tiñe material textil de poliéster tejido en el procedimiento termosol (10 g/litro de colorante, 50% de captación del baño, temperatura de fijación 210°C).

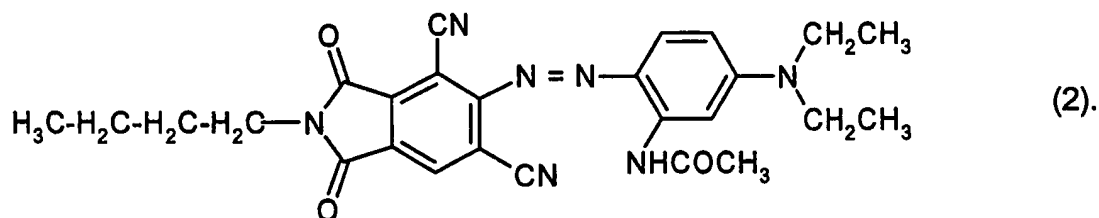
REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula

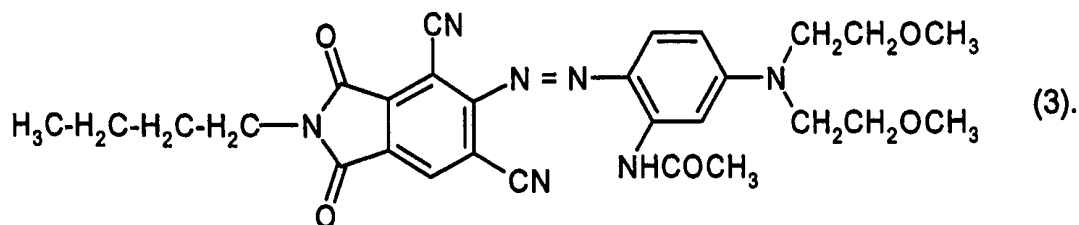


en el que  $R_1$  es hidrógeno, metilo o  $-NHCO-$ alquilo  $C_1-C_4$ ,  $R_2$  es alquilo  $C_1-C_4$ , siendo posible que la cadena de alquilo, desde  $C_2$  hacia arriba, se interrumpa opcionalmente por un átomo de oxígeno, y  $R_3$  tiene, independientemente de  $R_2$ , cualquiera de los significados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

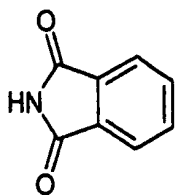
2. Colorante según la reivindicación 1, en el que  $R_1$  es  $-NHCO-$ alquilo  $C_1-C_4$ .
3. Colorante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado y son etilo o el radical  $-CH_2CH_2-OCH_3$ .
4. Colorante según la reivindicación 1, de fórmula



5. Colorante según la reivindicación 1, de fórmula

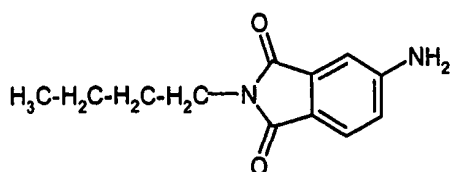


6. Procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, procedimiento en el que se nitra una ftalimida de fórmula



(50)

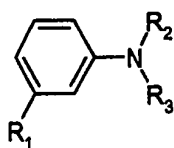
en el intervalo ácido, entonces se alquila el nitrocompuesto resultante y, por medio de tratamiento reductor, se convierte en un producto intermedio de fórmula



(51),

5

el producto intermedio de fórmula (51) se dihalogena en un medio ácido y entonces se diazotiza y se acopla a un compuesto de fórmula



(52),

10 en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tal como se define para la fórmula (1), y los sustituyentes de halógeno se sustituyen entonces por ciano.

7. Mezcla de colorantes que comprende al menos dos colorantes estructuralmente diferentes de fórmula (1) según la reivindicación 1.

15 8. Procedimiento para teñir o imprimir materiales de fibra hidrófoba semisintética o sintética, procedimiento 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 en los mismos.

20 9. Uso de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, para teñir o imprimir materiales de fibra hidrófoba semisintética y especialmente sintética, especialmente materiales textiles.

25

10. Material de fibra hidrófoba semisintética o especialmente sintética, especialmente material textil, teñido o estampado por el procedimiento según la reivindicación 8.