



11) Número de publicación: 2 368 845

51 Int. Cl.:

C09B 29/085 (2006.01) C09B 67/22 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01)

12)	TRADUCCION DE PATENTE EUROPE

T3

96) Número de solicitud europea: 04765275 .5

(96) Fecha de presentación: **16.09.2004** 

Número de publicación de la solicitud: 1668079
 Fecha de publicación de la solicitud: 14.06.2006

(54) Título: COLORANTES DISPERSOS ORGÁNICOS ADSORBIBLES AZUL MARINO Y NEGROS LIBRES DE HALÓGENO (AOX).

30 Prioridad: 25.09.2003 US 505773 P

(73) Titular/es:

DyStar Colours Deutschland GmbH Industriepark Höchst 65926 Frankfurt am Main, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 22.11.2011

72 Inventor/es:

HIMENO, Kiyoshi

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: 22.11.2011

(74) Agente: Ungría López, Javier

ES 2 368 845 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 dispersos orgánicos adsorbibles azul marino y negros libres de halógeno (AOX).

5 La presente invención se refiere a tinturas azoicas dispersas.

10

15

20

25

30

35

Las tinturas dispersas libres de AOX tienen un interés cada vez mayor debido a razones ecológicas. Las tinturas dispersas libres de AOX y su uso para teñir poliéster y sus mezclas con otras fibras tales como celulosa, elastano, nylon y lana por tinción normal de escape, teñido continuo y técnicas de teñido directo ya se conocen, por ejemplo, de los documentos DE 30 04 655, EP 827 988 o DE 26 23 251. Sin embargo, tienen ciertos defectos de aplicación, tales como, por ejemplo, propiedades relativamente pobre de nivelación/migración, una dependencia demasiado grande del rendimiento de color de la variación de los parámetros de tinción en el proceso de tinción o una formación de color insuficiente sobre poliéster (buena conformación del color que resulta de la capacidad de una tintura de proporcionar una tinción proporcionalmente más fuerte cuando se usa en mayores concentraciones en el baño de tinción) o propiedades de resistencia insatisfactorias.

Así, hay una necesidad de tinturas dispersas que proporcionan tinturas de propiedades de resistencia mejorada, es decir, propiedades de levado y resistencia a la luz de poliéster teñido o sus mezclas con otras fibras tales como celulosa, elastano, nylon y lana, libres de sustituyentes halogenados debido a razones ecológicas.

El documento GB 952.468 A revela tinturas dispersas monoazoicas de la serie de los azobencenos y su uso en la tinción, relleno e impresión de fibras de poliéster.

El documento GB 1.008.176 A revela tinturas monoazoicas insolubles en agua y un proceso de su preparación.

El documento GB 2.030.169 A revela mezclas de tinturas dispersas con propiedades mejoradas respecto de las tinturas individuales.

El documento GB 1.037.164 A revela tinturas monoazoicas dispersas insolubles en agua y un proceso para prepararlas.

Entonces, la presente invención proporciona tinturas monoazoicas dispersas libres de AOX que producen buena propiedad de nivelación y una baja dependencia del rendimiento de color sobre diversos parámetros en el proceso de teñido y proporciona tinturas de muy buenas propiedades de resistencia a la humedad y resistencia a la luz sobre material textil sintético o sus mezclas con otras fibras.

Conforme a ello, la invención proporciona tinturas de la fórmula (I) indicada y definida más abajo en la presente

$$O_{2}N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{3} \longrightarrow O$$

$$R^{3} \longrightarrow O$$

$$(1)$$

en donde

40  $R^1$  es alquilo  $C_1$  a  $C_4$   $R^2$  es alquil  $C_1$  a  $C_4$ —oxicarbonilo o ciano,  $R^3$  es metilo o etilo y  $n = 3 \circ 4$ .

- El alquilo para R¹ puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada y es alquilo C₁–C₄, tales como metilo, etilo, n–propilo, isopropilo, n–butilo, isobutilo, sec–butilo o ter–butilo. Se prefieren etilo y n–propilo. El alcoxicarbonilo para R² puede ser alcoxicarbonilo lineal o ramificado tales como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n–propoxicarbonilo, i–propoxicarbonilo, n–butoxicarbonilo o i–butoxicarbonilo.
- Se prefiere alquil  $C_1$ – $C_4$ –oxicarbonilo  $C_1$  y  $C_2$ . n es preferentemente 3.

Se preparan tinturas monoazoicas de la fórmula (1), por ejemplo, por diazotación de dinitroanilina de acuerdo con un método convencional, seguido de acoplamiento con una anilina de la siguiente fórmula (2):

$$\begin{array}{c}
O - CH_3 \\
(CH_2)_{n} - R \\
R^1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
HN \\
R^3
\end{array}$$
(2)

5

10

20

25

30

50

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y n son como se definieron con anterioridad.

El material textil sintético se puede seleccionar de poliéster aromático, en especial tereftalato de polietileno, poliamida, en especial polihexametilenadipamida, acetato de celulosa secundario, triacetato de celulosa y materiales textiles naturales, en especial materiales celulósicos y lana. Un material textil de especial preferencia es un poliéster aromático o una mezcla de fibras con fibras de cualquiera de los materiales textiles mencionados. Las mezclas de fibras de especial preferencia incluyen aquellas de poliéster—celulosa, tales como poliéster—algodón y poliéster—lana. Los materiales textiles o sus mezclas pueden estar en forma de filamentos, fibras sueltas, tejidos de hilo o telas tejidas o tejidos de punto.

En particular, entre las fibras de poliéster, se pueden mencionar no sólo las fibras ordinarias de poliéster (fibras de denier regulares) sino también microfibras (fibras de denier finas, que son menores que 0,6 denier) como fibras que se pueden teñir exitosamente con la tintura monoazoica de esta presente invención.

Cuando la tintura monoazoica de la presente invención se usa para el teñido, la tintura monoazoica de la fórmula (1) se dispersa en un medio acuosa por medio de un agente dispersante y un agente humectante en la forma usual para preparar un baño de tinción para teñido o una pasta de impresión para impresión de textiles.

Los ejemplos típicos de agentes dispersantes son lignosulfonatos, condensados de ácido naftalensulfónico / formaldehído y condensados de fenol/cresol/ácido sulfanílico/formaldehído, los ejemplos típicos de agentes humectantes son etoxilatos de alquilarilo que se pueden sulfonar o fosfatar y el ejemplo típico de otros ingredientes que pueden estar presentes son sales inorgánicas, antiespumantes tales como un aceite mineral o nonanol, líquidos orgánicos y tampones. Los agentes dispersantes pueden estar presentes del 10% al 200% en peso de la tintura. Los agentes humectantes se pueden usar del 0% al 20% en peso de la tintura.

Por ejemplo, en el caso de la tinción, las fibras de poliéster y los productos de mezcla de fibras tales como tejidos de hilo mixtos de productos de tela unidos que comprenden fibras de poliéster se pueden teñir con buena resistencia de color por métodos de teñido comunes, tales como un método de teñido a alta temperatura, un método de teñido con portador y un método de teñido con Thermosol. En algunos casos, la adición de una sustancia ácida a baño de tinción puede dar como resultado un teñido más exitoso.

35 Las condiciones de proceso apropiadas se pueden seleccionar de los siguientes:

- (i) teñido de escape a un pH de 4 a 8,5, a una temperatura de 125 °C a 140 °C durante 10 a 120 minutos y a una presión de 1 a 2 bar, añadiendo opcionalmente un secuestrante;
- (ii) teñido continuo a un pH de 4 a 8,5, a una temperatura de 190 °C a 225 °C durante 15 segundos a 5 minutos, añadiendo opcionalmente un inhibidor de la migración;
- (iii) impresión directa a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 160 °C a 185 °C durante 4 a 15 minutos para vapor a alta temperatura o a una temperatura de 190 °C a 225 °C durante 15 segundos a 5 minutos para la fijación de cocción con calor seco o a una temperatura de 120 °C a 140 °C y 1 a 2 bar de 10 a 45 minutos para vapor a presión, agentes humectantes y espesantes (tales como alginatos) de 5 a 100% en peso, añadiendo opcionalmente la tintura; (iv) impresión por descarte (rellenando la tintura sobre el material textil, secando y sobreimprimiendo) a un pH de 4 a 6,5, añadiendo opcionalmente inhibidores de la migración y espesantes;
  - (v) teñido con portador a un pH de 4 a 7,5, a una temperatura de 95 °C a 100 °C usando un portador tales como metilnaftaleno, difenilamina o 2–fenilfenol, añadiendo opcionalmente secuestrantes; y
  - (vi) teñido atmosférico de acetato, triacetato y nylon a un pH de 4 a 7,5, a una temperatura de 85 °C para el acetato o a una temperatura de 90 °C para el triacetato y nylon durante 15 a 90 minutos, añadiendo opcionalmente secuestrantes.

En todos los procesos anteriores, la tintura se aplica como una dispersión que comprende del 0,001% al 20%, con preferencia del 0,005 al 16%, de la mezcla de tintura en un medio acuoso.

Además de los procesos de aplicación antes mencionados, la tintura se puede aplicar a materiales textiles sintéticos

y mezclas de fibras por impresión a chorro de tinta, pretratando opcionalmente los sustratos para ayudar a la impresión. Para las aplicaciones a chorro de tinta, el medio de aplicación puede comprender agua y un solvente orgánico hidrosoluble, con preferencia en una relación en peso de 1:99 a 99:1, con mayor preferencia, de 1:95 a 50:50 y en especial en el rango de 10:90 a 40:60. El solvente orgánico hidrosoluble preferentemente comprende un alcanol C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, en especial metanol o etanol, una cetona, en especial acetona o metiletilcetona, 2–pirrolidona o N–metilpirrolidona, un glicol, en especial etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, butano–2,3–diol, tiodiglicol o dietilenglicol, un glicoléter, en especial etilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonometiléter, urea, una sulfona, en especial bis–(2–hidroxietil)sulfona o mezclas de ellos.

La tintura también se puede aplicar la materiales textiles usando dióxido de carbono supercrítico, en cuyo caso los agentes de formulación de tinturas pueden omitirse opcionalmente.

Los productos teñidos obtenidos por tinción o impresión de textiles con la tintura monoazoica de la presente invención son excelentes en no sólo la resistencia del color al lavado, resistencia a la luz y resistencia a la sublimación, sino también a la propiedad de nivelación y formación.

Ahora se describirán las formas de realización de la presente invención con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyas partes son en peso, a menos que se establezca otra cosa.

Por otra parte, en particular, las propiedades de teñido de la tintura monoazoica de esta presente invención se comparan con la tintura conocida mencionada en la solicitud de patente japonesa 58038754 y la solicitud de patente japonesa 51150530 en las que se incluyen los productos químicos similares en el ejemplo comparativo.

## Ejemplo 1

15

25

30

40

Se añadieron 33,5 g de 40% de ácido nitrosilsulfúrico a la mezcla de 18,3 g de 2,4–dínitroanilina y 40 g de ácido sulfúrico al 98% entre 20–25 °C y se mantuvieron durante 3 h a la temperatura. Luego se añadió la solución diazoica resultante a la solución de 32,2 g de 2–metoxi–5–acetilamino–N– $\gamma$ -etoxicarbonilpropil–N–etilanilina en 100 ml de metanol y 500 g de agua helada a 0 °C y la mezcla se agitó durante 3 h a 0 °C.

La mezcla de reacción se neutralizó por hidróxido de sodio al 25% a 0 °C antes de filtrar.

La tintura precipitada de la fórmula (3):

$$O_{2}N \longrightarrow OMe$$

$$O_{2}N \longrightarrow OMe$$

$$O_{2}H_{5}$$

$$C_{3}H_{6}COOC_{2}H_{5}$$

$$COCH_{3}$$

$$OMe$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{3}H_{6}COOC_{2}H_{5}$$

35 se filtró, se lavó y se secó.

1,0 g de una tintura monoazoica de la fórmula (3) así obtenida y 2,0 g de un condensado de ácido naftalensulfónico-formaldehído se añadieron a 20 ml de agua y se trituraron en un molino de arena hasta reducir a un tamaño de partícula medio de tintura de 0,5–3 µm, antes de diluir hasta 1000 ml con agua. 100 ml de una tintura líquida triturada así obtenida y 10 g de prenda de poliéster se introdujeron en el baño de tinción ajustado a pH 4,5 por ácido acético y acetato de sodio en 200 ml de agua a temperatura ambiente y la temperatura se elevó luego hasta 135 °C y se mantuvo durante 30 min en una máquina de teñido presurizada. Tras enjuagar y secar, la prenda se tiñó con tintes verde militar con muy buena resistencia al lavado, la luz y la sublimación.

# 45 **Ejemplo comparativo 1**

La siguiente tintura de la fórmula (5) descrita en el ejemplo 34 de la patente japonesa 58038754;

$$O_{2}N \longrightarrow OMe$$

$$CH_{2}-CH=CH_{2}$$

$$C_{3}H_{6}COOC_{2}H_{5}$$

$$COCH_{3}$$

$$(5)$$

se trituró y se tiñó tal como se describió en el ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 2

La siguiente tintura de la fórmula (6) descrita en el ejemplo (k) de la patente japonesa 51150530;

$$O_2N$$
 $NO_2$ 
 $OMe$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $C_3H_6COOCH_3$ 
 $C_3H_6COOCH_3$ 
 $C_3H_6COOCH_3$ 
 $OOCH_3$ 
 $OOCH_3$ 
 $OOCH_3$ 

se trituró y se secó tal como se describió en el ejemplo 1.

10 Los resultados de las tinturas comparativas se brindan en la tabla 1:

Tabla 1:

5

Tabla 1.						
	(1) Nivelación (ensayo de tinción irregular)	(2) Potencia de tinción	(3) Estabilidad del pH			
Ejemplo 1	3	100	100			
Ejemplo comparativo 1	1	85	100			
Ejemplo comparativo 2	3	85	60			

Los métodos de ensayo usados son los siguientes:

## Nivelación (ensayo de tinción irregular)

10 ml de una tintura líquida triturada así obtenida y 10 g de tafeta de poliéster que cubre el soporte de envoltura con un pequeño agujero se introdujeron en el baño de tinción a pH 4,5 por ácido acético y acetato de sodio en 300 ml de agua a temperatura ambiente y la temperatura se elevó rápidamente hasta 120 °C con una velocidad en aumento de 4 °C por minuto e inmediatamente se enfrió de 120 °C a 90 °C sin mantener 120 °C durante un momento en una máquina de teñido presurizada (máquina de teñido multicolor Pretema). Después de finalizar el teñido, la tafeta de poliéster se enjuaga y se seca. La llamada tinción irregular se juzgó desde el estado de nivelación de la tafeta teñida a aquella parte en la que el sustrato de inscribió con un portasustratos y se expresó de acuerdo con el siguiente grado de cinco:

25 5.º grado (excelente)–1er. grado (pobre).

## (2) Potencia de tinción

La prenda de poliéster teñida de acuerdo con el método indicado en el ejemplo 1 se mide en el valor K/S del método de Kubelka–Munk.

#### (3) Estabilidad del pH

La prenda de poliéster teñida de acuerdo con el método dado en el ejemplo 1 se compara con una prenda de poliéster teñida de acuerdo con el mismo método descrito en el ejemplo 1, pero a diferente pH. El valor se describe como la siguiente fórmula: 100 es excelente.

35

30

15

20

Potencia de tinción a pH 8.5 X 100 = valor de la estabilidad del pH Potencia de tinción a pH 4.5

La tintura monoazoica de esta invención, Ejemplo 1, muestra propiedades significativamente mejoradas en la propiedad de nivelación, potencia de tinción y estabilidad del pH.

## Ejemplo 2 (no inventivo)

Si se reemplaza la 2-Metoxi-5-acetilamino-N-etoxicarbonilpropil-N-etilanilina usada en el Ejemplo 1 por la 2-Metoxi-5-acetilamino-N-y-acetiloxipropil-N-etilanilina, la tintura obtenida tiene la fórmula (4):

$$O_2N$$
 $NO_2$ 
 $N=N$ 
 $N=$ 

La tintura monoazoica así obtenida se trituró y se tiñó tal como se indica en el Ejemplo 1. La prenda se tiñó de tintes verde militar con muy buena resistencia a la luz, al lavado y a la sublimación.

Otras tinturas inventivas y no inventivas aplicadas al poliéster en condiciones de tinción de escape descritas en los Ejemplos 1 y 2 se brindan en la tabla 2. Nuevamente después de tratamientos normales de aclarado, las tinturas obtenidas tenían tintas verdes militar y dieron una excelente resistencia a la luz. Todas las tinturas exhibieron buen rendimiento de nivelación/migración durante el proceso de tinción.

Table (2)

20

Tabla (2)							
Ejemplo	R¹	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	n	Tinte	λ <sub>máx</sub> (nm) en acetona	Resistencia a la luz
3	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	3	militar	574	5
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH₃	CH₃	3	verde militar	584	5
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	CH₃	3	verde militar	586	5
6 (no inventivo)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	3	verde militar	584	5
7	C₂H₅	COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	CH₃	3	verde militar	585	5
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	CH₃	3	verde militar	585	5
9 (no inventivo)	n–C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCOCH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	verde militar	585	5
10	n–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH₃	CH₃	3	verde militar	588	5
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	3	militar	577	5–6
12 (no inventivo)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	CH₃	4	verde militar	590	5
13	i–C₃H <sub>7</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	3	verde militar	585	5

14 (no inventivo)	i–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH₃	CH₃	3	verde militar	586	5
15	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	CH₃	4	verde militar	580	5
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	militar	577	5–6
17 (no inventivo)	Н	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	3	militar	570	5–6
18 (no inventivo)	C₂H₅	Н	CH₃	0	militar	573	5–6

Adicionalmente, los resultados del ensayo acerca de las propiedades de resistencia de las prendas teñidas con tinturas de los Ejemplos 1 y 2 se resumen en la Tabla 3, así como su propiedad de nivelación, comparando con los resultados de las tinturas con C.I. Disperse Blue 291.1 que se aplica ampliamente al tinte militar y que contiene un sustituyente de halógeno.

La resistencia al lavado se determinó de acuerdo con el método AATCC 61 2A.

CA: tinción con acetato en multifibra

10 PA: tinción con poliamida en multifibra

El grado de tinción se describió de acuerdo con la escala de grises para la tinción de color.

La resistencia a la luz se determinó de acuerdo con la norma ISO 105-B02.

El grado de decoloración se describió de acuerdo con la escala de los azules.

La resistencia a la sublimación se determinó de acuerdo con la norma ISO 105-PO1.

15 El grado de tinción con poliéster advacente se describió de acuerdo con la escala de grises para la tinción de color.

Tabla 3

5

_ Tabla 5						
	Resistencia al lavado	Resistencia a la luz	Sublimación	Propiedad de nivelación		
	CA/PA					
Ejemplo 1	4/3	5	4	3		
Ejemplo 2 (no inventivo	4/3+	5	4	3		
C.I. Disperse Blue 291.1	4/3	4	4	1–2		

Ambas tinturas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 mostraron excelentes propiedades de resistencia y nivelación, en comparación con la tintura convencional C.I. Disperse Blue 291.1.

### **REIVINDICACIONES**

1. Tintura monoazoica o mezcla de tinturas monoazoicas de la fórmula (1)

$$O_{2}N \xrightarrow{NO_{2}} N \xrightarrow{N} O \xrightarrow{(CH_{2})_{n} R^{2}}$$

$$O_{2}N \xrightarrow{R^{3}} O$$

$$(CH_{2})_{n} R^{2}$$

$$(1)$$

5 en donde

 $R^1$  es alquilo  $C_1$  a  $C_4$ 

 $R^2$  2s alquil  $C_1$  a  $C_4$ –oxicarbonilo o ciano,

R<sup>3</sup> es metilo o etilo y

n es 3 ó 4.

10

2. Método para la preparación de una tintura monoazoica de acuerdo con la reivindicación 1 por diazotación de dinitroanilina según un método convencional, seguido de posterior acoplamiento con una anilina de la fórmula (2):

$$\begin{array}{c}
O-CH_3 \\
(CH_2)_n-R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
HN \\
R^3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O\\
R^1
\end{array}$$
(2)

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y n son como se definieron en la reivindicación 1.

15

- 3. Una preparación de tintura que comprende al menos una tintura de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un agente dispersante, tensioactivo o agente humectante.
- 4. Un proceso para colorear un material textil sintético o una mezcla de fibras que comprende la aplicación sobre él de una tintura o una mezcla de tinturas de acuerdo con la reivindicación 1.
  - 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el material sintético o mezcla de fibras es un poliéster o una mezcla poliéster–celulosa o poliéster–lana.

25