

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 174**

51 Int. Cl.:

D06P 1/16 (2006.01)

D06P 5/30 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07802857 .8**

96 Fecha de presentación: **24.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2069435**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Colorantes de antraquinona azules, su preparación y su uso**

30 Prioridad:
31.08.2006 DE 102006040801

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
**DyStar Colours Distribution GmbH
Industriepark Höchst, Gebäude B 598
65926 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:
**JORDAN, Hartwig y
ENDRES, Andreas**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 382 174 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 de antraquinona azules, su preparación y su uso

- 5 Para colorear fibras de poliéster para su uso para telas de funda de automóviles en tonos azules se usan por regla general colorantes de antraquinona que se describen en gran número.

De ese modo se conocen también ya colorantes de antraquinona halogenados por ejemplo por los documentos DE 1955071, DE 1963357, DE 2021521, DE 2318783, DE 3 208 326, DE 1 619 646 y DE 3035277.

- 10 Ciertos compuestos clorados y bromados en el núcleo de antraquinona se describen además en el documento JP 40-22953. Los ejemplos allí expuestos presentan, sin embargo, defectos con respecto a solidez a la luz en caliente y parcialmente también con respecto a la capacidad de formación.

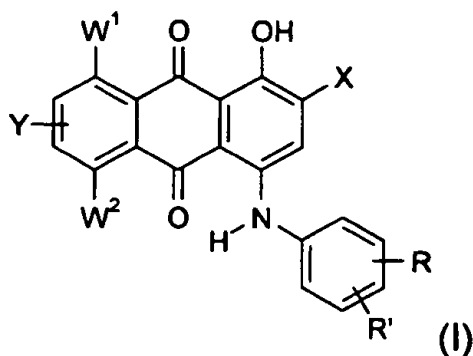
- 15 En los documentos JP 48-103875, EP 0 735 110, WO 2005 071016 y el documento JP 47-38928 se describen mezclas de colorantes nitro con sustituyentes amino de este tipo, que tienen un anillo de fenilamino varias veces halogenado. Si bien se destaca la buena capacidad de absorción de estas mezclas en fibras sintéticas, sin embargo no es suficiente la solidez a la luz en caliente.

- 20 Además se conocen por el documento JP 51-27673 colorantes del tipo descrito anteriormente, en los que el anillo de fenilamino contiene en la posición para un grupo hidroxietilo. Sin embargo estos colorantes necesitan mejorarse igualmente con respecto a la solidez a la luz en caliente y la capacidad de absorción.

- 25 Los colorantes para colorear o imprimir telas de funda de automóviles deben cumplir altos requerimientos en la solidez a la luz, particularmente en la solidez a la luz en caliente, particularmente también como componente de tricromías, es decir en combinaciones de colorantes de dispersión azules, amarillos y rojos. En este caso depende de que los componentes individuales de la tricromía se decoloren en igual medida, para que no se llegue a modificaciones del tono con la acción de la luz. También con respecto a esto existe la necesidad de colorantes azules mejorados.

- 30 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar colorantes de dispersión azules que no presenten los inconvenientes descritos anteriormente y que particularmente sean superiores a los colorantes anteriores con respecto a la solidez a la luz en caliente, particularmente en combinación con colorantes amarillos y rojos en una tricromía.

- 35 Sorprendentemente se encontró que este objetivo se soluciona mediante los colorantes definidos a continuación. Por consiguiente, la presente invención se refiere a colorantes de fórmula general I



- 40 en la que

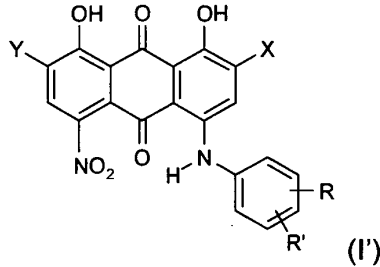
- X e Y representan hidrógeno, bromo o cloro, pero no simultáneamente representan hidrógeno;
 R representa F, COOR¹ o CF₃;
 45 R' representa H o F;
 R¹ representa alquilo C₁-C₆; y

- uno de los restos W¹ y W² significa hidroxilo y el otro nitro e Y siempre se encuentra en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo.

- 50 El alquilo C₁-C₆ representado por R¹ puede ser de cadena lineal o ramificado y significa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo y n-hexilo. Sin embargo, R¹ representa preferentemente metilo o etilo.

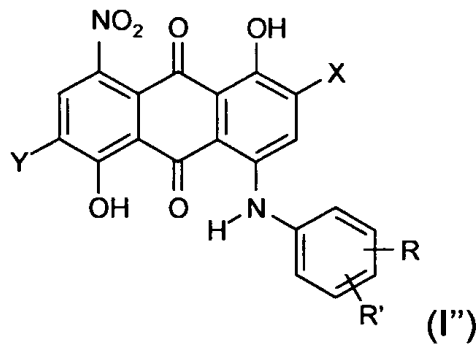
Cuando R' representa F, entonces R representa de manera igualmente preferente F.

Los compuestos de fórmula general (I) preferidos tienen las fórmulas generales (I')



5

o (I'')



10

en las que X, Y, R y R' están definidos tal como se indica anteriormente.

15

Los colorantes según la invención de fórmula general I pueden usarse ventajosamente junto con otro o varios otros colorantes, tales como los que se usan habitualmente para colorear fibras de poliéster o materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles.

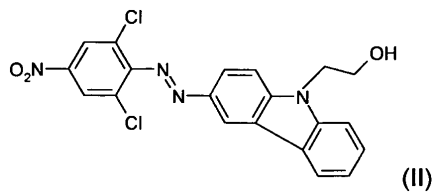
20

Por consiguiente, la presente invención se refiere también a mezclas de colorantes, que contienen al menos un colorante de fórmula general I y al menos otro colorante, que puede usarse para colorear materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles.

25

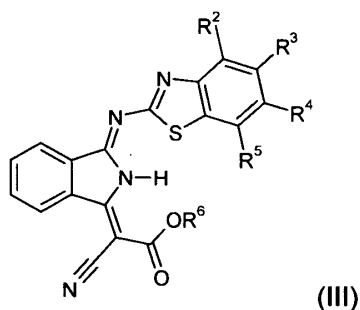
Ciertos colorantes, que pueden usarse para colorear materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles, son particularmente colorantes azoicos, disazoicos, de antraquinona, nitro-colorantes y de naftalimida, que se conocen en sí por el experto.

Ciertos colorantes amarillos o anaranjados preferentes de este tipo son por ejemplo los colorantes enumerados en el índice de color C.I. amarillo disperso 23, 42, 51, 59, 65, 71, 86, 108, 122, 163, 182 y 211, C.I. disolvente amarillo 163, C.I. naranja disperso 29, 30, 32, 41, 44, 45, 61 y 73, C.I. pigmento naranja 70, C.I. disolvente marrón 53, así como el colorante de fórmula II



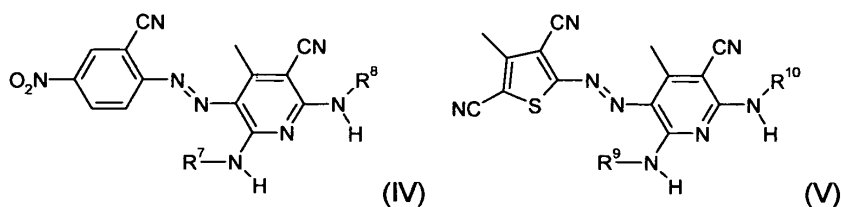
30

y colorantes de fórmula general (III)

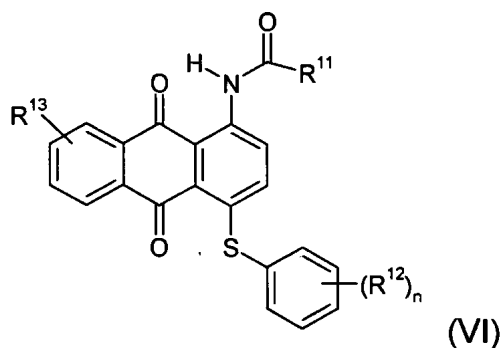


en la que

- 5 R^2 a R^5 independientemente entre sí representan hidrógeno, cloro, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, ciclohexilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, n-butoxilo, metoxi-etilo, etoxilo-etilo, butoxi-etilo o fenoxilo; y R^6 representa metilo, etilo, propilo, iso-propilo, alilo, n-butilo, iso-butilo, n- e iso-pentilo, hexilo, octilo, 2-etilo-hexilo, metoxi-etilo, etoxilo-etilo, butoxi-etilo o butoxi-etoxi-etilo.
- 10 Ciertos colorantes rojos preferentes de este tipo son por ejemplo los colorantes enumerados en el índice de color C.I. rojo disperso 60, 82, 86, 91, 92, 127, 134, 138, 159, 167, 191, 202, 258, 279, 284, 302 y 323, C.I. disolvente rojo 176, así como los colorantes de fórmulas generales IV, V y VI



15

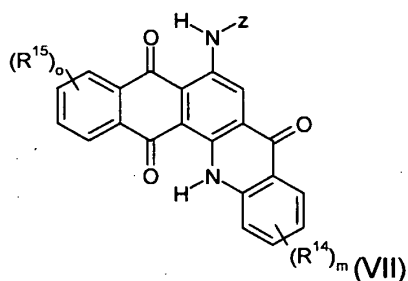


en la que

- 20 R^7 y R^8 independientemente entre sí representan hidroxietoxietilo o fenilo;
 R^9 y R^{10} independientemente entre sí representan hidrógeno, hidroxietoxietilo, hidroxibutoxipropilo, acetoxietoxietilo o acetoxibutoxipropilo;
 R^{11} representa alquilo (C_1-C_8), fenilo o fenilo que está sustituido con alquilo (C_1-C_4), hidroxilo o halógeno;
 R^{12} y R^{13} independientemente entre sí representan hidrógeno o halógeno; y
 25 n representa 0, 1 ó 2.

Ciertos colorantes azules o violetas preferentes de este tipo son por ejemplo los colorantes enumerados en el índice de color C.I. azul disperso 27, 54, 56, 60, 73, 77, 79, 79:1, 87, 266, 333 y 361, C.I. violeta disperso 27, 28, 57 y 95 así como los colorantes de fórmula VII

30



en la que

- 5 R^{14} y R^{15} independientemente entre sí representan alquilo (C_1-C_8), halógeno o hidroxilo;
 Z representa $-CO(CH_2)_3Cl$, $-CO$ fenilo eventualmente sustituido con alquilo (C_1-C_8), halógeno o hidroxilo o $-SO_2R^{16}$;
 R^{16} representa alquilo (C_1-C_8), fenilo o fenilo que está sustituido con alquilo (C_1-C_4), hidroxilo o halógeno; y
 m y o independientemente entre sí representan 0, 1 ó 2.

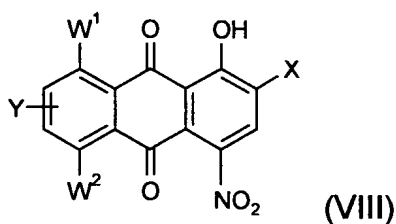
10 Las mezclas de colorantes según la invención preferentes contienen al menos un colorante de fórmula general (I) y al menos un colorante amarillo o anaranjado o rojo o azul.

15 Otras mezclas de colorantes según la invención preferentes contienen al menos un colorante de fórmula general (I) y al menos un colorante amarillo o anaranjado y al menos un colorante rojo.

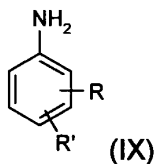
Otras mezclas de colorantes según la invención preferentes contienen al menos un colorante de fórmula general (I) y al menos otro colorante azul, así como al menos un colorante amarillo o anaranjado y/o al menos un colorante rojo.

20 En las mezclas de colorantes según la invención, las proporciones en colorante(s) de fórmula general I y otro(s) colorante(s), que puede(n) usarse para colorear materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles, dependen únicamente del tono de color que va a obtenerse y por consiguiente pueden variar en límites amplios. Por regla general están contenidos colorante(s) de fórmula general I en cantidades del 1% al 99% en peso y colorante(s), que puede(n) usarse para colorear materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles,
 25 en cantidades del 99% al 1% en peso.

Los colorantes según la invención de fórmula general (I) pueden prepararse debido a que se hace reaccionar un compuesto de fórmula general (VIII)



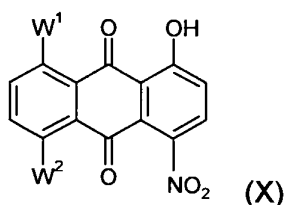
30 en la que X , Y , W^1 y W^2 están definidos tal como se indica anteriormente, con un compuesto de fórmula general (IX)



35 en la que R y R' están definidos tal como se indica anteriormente.

Esta reacción se realiza preferentemente en disolventes orgánicos, tales como por ejemplo metilglicol o nitrobenceno a temperaturas elevadas, preferentemente a 120 – 200°C.

40 Los compuestos de fórmula general (VIII), en los que X y/o Y representan bromo, pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto de fórmula general (X)



en la que W^1 y W^2 están definidos tal como se indica anteriormente, con un agente de bromación.

- 5 Como agentes de bromación pueden usarse por ejemplo bromo elemental o bromuro de sodio y peróxido de hidrógeno.

10 Como disolventes para estas reacciones se tienen en consideración por ejemplo disolución de hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, piridina o agua, que contiene emulsionantes. Según en cada caso la cantidad usada de agente de bromación se obtienen compuestos completamente bromados de fórmula general (VIII), es decir $X = Y =$ bromo o sus mezclas con compuestos monobromados de fórmula general (VIII), es decir $X =$ bromo e $Y =$ hidrógeno o $X =$ hidrógeno e $Y =$ bromo. Eventualmente puede estar contenido también compuesto de fórmula general (X) que aún no ha reaccionado.

- 15 El grado de bromación puede variar, por tanto, en amplios límites, prefiriéndose especialmente un grado de bromación de 0,5 a 1,5 átomos de bromo por molécula. Los compuestos de fórmula general (VIII), en los que X y/o Y representan cloro, pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto de fórmula general (X) con un agente de cloración, particularmente cloro elemental. Sin embargo, en caso de esta reacción se realiza, además de la introducción de uno a dos átomos de cloro en la molécula, la reducción de un grupo nitro para dar un grupo nitroso.
- 20 Este último debe reoxidarse en una etapa de síntesis adicional de nuevo para dar grupo nitro. A este respecto se usan los agentes de oxidación habituales, ventajosamente peróxido de hidrógeno y cantidades catalíticas de peroxowolframatofosfato de tris(cetilpiridinio), tal como se describen en la bibliografía (S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, J. Org. Chem. 1993, 58, 3633-3638). También en caso de la cloración del compuesto de fórmula general (X) pueden obtenerse, según en cada caso el proceso de reacción, productos con distinto grado de cloración. Un grado de cloración de 0,5 a 1,5 átomos de cloro por molécula se prefiere especialmente.
- 25

Las mezclas de colorantes según la reacción pueden prepararse debido a que se mezclan mecánicamente los componentes individuales en las proporciones de mezcla deseadas.

- 30 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención son adecuados de manera excelente para colorear e imprimir materiales sintéticos hidrófobos, presentando los colores e impresiones obtenidos una extraordinariamente alta solidez a la luz y solidez a la luz en caliente, de modo que los materiales textiles así coloreados pueden usarse para los espacios interiores de automóviles.

- 35 Por consiguiente, la presente invención se refiere también al uso de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención para colorear e imprimir materiales hidrófobos o al procedimiento para colorear o imprimir tales materiales en un modo de procedimiento en sí y por sí habitual, en el que se usa uno o varios colorantes según la invención o una mezcla de colorantes según la invención como agente de coloración.

- 40 Los materiales hidrófobos mencionados pueden ser de origen sintético o semisintético. Se tienen en consideración por ejemplo 21/2-acetato de celulosa, triacetato de celulosa, poliamidas y particularmente poliésteres de alto peso molecular. Los materiales de poliésteres de alto peso molecular son particularmente aquéllos a base de tereftalatos de polietilenglicol.

- 45 Los materiales sintéticos hidrófobos pueden encontrarse en forma de estructuras planas o en forma de hilos y por ejemplo procesarse para dar hilos o materiales textiles tejidos, tejidos de punto de trama o de punto. Se prefieren materiales textiles en forma de hilos que pueden encontrarse por ejemplo también en forma de microfibras.

- 50 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención son muy especialmente adecuados para colorear e imprimir fibras de poliéster y materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles. A este respecto se prefiere realizar la coloración y la impresión en presencia de absorbentes UV, por ejemplo aquéllos a base de benzofenona, fenitriazol o benzotriazol. Ciertos detalles para colorear e imprimir telas de funda para automóviles se conocen por el experto y se describen en la bibliografía pertinente.

- 55 Además pueden colorearse e imprimirse ventajosamente con los colorantes y mezclas de colorantes según la invención sin embargo materiales sintéticos hidrófobos previstos también para otros fines de uso, así por ejemplo fibras de poliéster alcalinizadas, microfibras de poliéster o materiales que no se encuentran en forma de fibras.

La coloración según el uso según la invención puede realizarse de manera en sí conocida, preferentemente a partir de dispersión acuosa, eventualmente en presencia de vehículos, entre 80°C y aproximadamente 110°C según el procedimiento de extracción o según el procedimiento de alta temperatura en el autoclave para colorear a de 110°C a 140°C, así como según el denominado procedimiento de termofijación, en el que se fularda el artículo con el baño de coloración y a continuación se fija a aproximadamente de 180°C a 230°C.

La impresión de los materiales mencionados puede realizarse de manera en sí conocida, de modo que los colorantes o las mezclas de colorantes según la invención se incorporan a una masa de estampación y el artículo impreso con ello se trata con vapor a alta temperatura, vapor a presión o calor seco para fijar el colorante, eventualmente en presencia de un vehículo, a temperaturas entre 180°C y 230°C.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención deben encontrarse en su aplicación en baños de coloración, baño de fulardado o masas de estampación en distribución lo más fina posible.

La distribución fina de los colorantes se realiza de manera en sí conocida debido a que se suspende el colorante que se produce en la fabricación junto con agentes de dispersión en un medio líquido, preferentemente en agua, y la mezcla se somete a la acción de fuerzas de cizallamiento, triturándose mecánicamente las partículas de colorante presentes originariamente tanto que se obtiene una superficie específica óptima y la sedimentación del colorante es lo más reducida posible. Esto se realiza en molinos adecuados, tales como molinos de bolas o de arena. El tamaño de partícula de los colorantes se encuentra generalmente entre 0,5 y 5 µm, preferentemente a aproximadamente 1 µm.

Los agentes de dispersión usados conjuntamente en el proceso de molienda pueden ser no ionógenos o anión-activos. Los agentes de dispersión no ionógenos son por ejemplo productos de reacción de óxidos de alquileo, tales como por ejemplo óxido de etileno o propileno con compuestos que pueden alquilarse, tales como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles y amidas de ácidos carboxílicos. Los agentes de dispersión anión-activos son por ejemplo sulfonatos de lignina, sulfonatos de alquilo o alquilarilo o sulfatos de alquil-aril-poliglicoléter.

Las preparaciones de colorantes así obtenidas deben poder fundirse para determinadas aplicaciones. El contenido en colorante y agente de dispersión está, por tanto, en estos casos limitado. Generalmente se ajustan las dispersiones hasta un contenido en colorante de hasta un 50 por ciento en peso y un contenido en agente de dispersión de hasta aproximadamente un 25 por ciento en peso. Por motivos económicos no deben superarse en la mayoría de los casos contenidos en colorante del 15 por ciento en peso.

Las dispersiones pueden contener también aún otros coadyuvantes, por ejemplo aquéllos que actúan como agentes de oxidación, tales como por ejemplo m-nitrobenzenolsulfonato de sodio o agentes fungicidas, tales como por ejemplo o-fenil-fenolato de sodio y pentaclorofenolato de sodio y particularmente los denominados "donadores de ácido", tales como por ejemplo butirolactona, monocloroacetamida, cloroacetato de sodio, dicloroacetato de sodio, la sal de Na del ácido 3-cloropropiónico, semiésteres del ácido sulfúrico tales como por ejemplo sulfato de laurilo, así como ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes oxietilados y oxipropilados, tales como por ejemplo sulfato de butilglicol.

Las dispersiones de colorante así obtenidas pueden usarse de manera muy ventajosa para preparar baños de coloración y masas de estampación.

Para ciertos campos de uso se prefieren aplicaciones en polvo. Estos polvos contienen el colorante, agentes de dispersión y otros coadyuvantes, tales como por ejemplo humectantes, agentes de oxidación, conservantes y agentes de desempolvamiento y los "donadores de ácido" mencionados anteriormente.

Un procedimiento de preparación preferido para preparaciones de colorantes en forma de polvo consiste en que a las dispersiones de colorante líquidas descritas anteriormente se les extrae el líquido, por ejemplo mediante secado a vacío, liofilización, mediante secado en secadores de cilindro, sin embargo preferentemente mediante secado por pulverización.

Para preparar los baños de coloración se diluyen las cantidades necesarias de las aplicaciones de colorantes anteriormente descritas con el medio de coloración, preferentemente con agua, tanto que se obtiene para la coloración una razón de baño de 1:5 a 1:50. Adicionalmente se añaden a los baños generalmente otros coadyuvantes de coloración, tales como coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de humectación y coadyuvantes de fijación. Mediante la adición de ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido acético, ácido succínico, ácido bórico o ácido fosfórico se ajusta un valor de pH de 4 a 5, preferentemente 4,5. Es ventajoso tamponar el valor de pH ajustado y añadir una cantidad suficiente de un sistema de tamponamiento. Un sistema de tamponamiento ventajoso es por ejemplo el sistema ácido acético/acetato de sodio.

Si el colorante o la mezcla de colorantes debe usarse en la estampación de material textil, entonces se amasan las cantidades necesarias de las aplicaciones de colorante mencionadas anteriormente de manera en sí conocidas junto

con agentes de espesamiento, tales como por ejemplo alginatos alcalinos o similares, y eventualmente otros aditivos, tales como por ejemplo aceleradores de la fijación, humectantes y agentes de oxidación, para dar masas de estampación.

5 La presente invención se refiere también a tintas para la estampación textil digital según el procedimiento de chorro de tinta, que se caracterizan por que contienen un colorante según la invención o una mezcla de colorantes según la invención.

10 Las tintas según la invención son preferentemente acuosas y contienen los colorantes según la invención o la mezcla de colorantes según la invención, por ejemplo en cantidades del 0,1% al 50% en peso, preferentemente en cantidades del 1% al 30% en peso y de manera especialmente preferente en cantidades del 1% al 15% en peso con respecto al peso total de la tinta.

15 Además contienen particularmente del 0,1% al 20% en peso de un agente de dispersión. Ciertos agentes de dispersión adecuados se conocen por el experto, pueden obtenerse comercialmente e incluyen por ejemplo ligninas sulfonadas o sulfometiladas, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de fenol eventualmente sustituido y formaldehído, poliacrilatos y copolímeros correspondientes, poliuretanos modificados y productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos que pueden alquilarse, tales como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, amidas de ácidos carboxílicos y
20 eventualmente fenoles sustituidos.

Además, las tintas según la invención pueden contener los aditivos habituales, tales como por ejemplo moderadores de la viscosidad, para ajustar viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperatura de 20°C a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas y las tintas especialmente preferidas
25 tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

Como moderadores de la viscosidad son adecuados aditivos reológicos, tales como por ejemplo polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona así como sus copolímeros, poliéterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, alginatos de sodio, galactomananos modificados, poliéterurea, poliuretano y éteres de celulosa no ionógenos.
30

Como aditivos adicionales, las tintas según la invención pueden sustancias tensioactivas para ajustar tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan eventualmente dependiendo del procedimiento usado (termo- o piezotecnología).

35 Como sustancias tensioactivas son adecuadas por ejemplo tensioactivos de todo tipo, preferentemente tensioactivos no ionógenos, butildiglicol y 1,2-hexanodiol.

Además, las tintas pueden contener aún aditivos habituales, tales como por ejemplo sustancias para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias en cantidades del 0,01% al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta.

40 Las tintas según la invención pueden prepararse de manera habitual mezclando los componentes en agua.

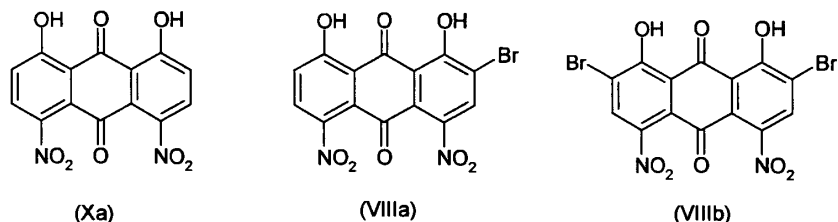
La invención se explica mediante los siguientes ejemplos.

45 Ejemplo 1 (no según la invención)

a) Se mezclan con agitación 46,4 partes de dinitrocisazina (1,8-dihidroxi-4,5-dinitroantraquinona) en 137 partes de piridina sin agua y se enfrían hasta -5°C. A esta temperatura se gotea una disolución de 22,6 partes de bromo en 48,1 partes de piridina (sin agua). Para mejorar la agitabilidad se añaden otras 68 partes de piridina (sin agua). Se
50 agita posteriormente durante 2,5 h a -5°C y se descarga la mezcla de reacción entonces en 1760 partes de agua. Se acidifica con ácido clorhídrico, se agita posteriormente durante 1 h y se filtra. La torta del embudo Büchner se lava con agua de manera neutra y se seca a 40°C a vacío.

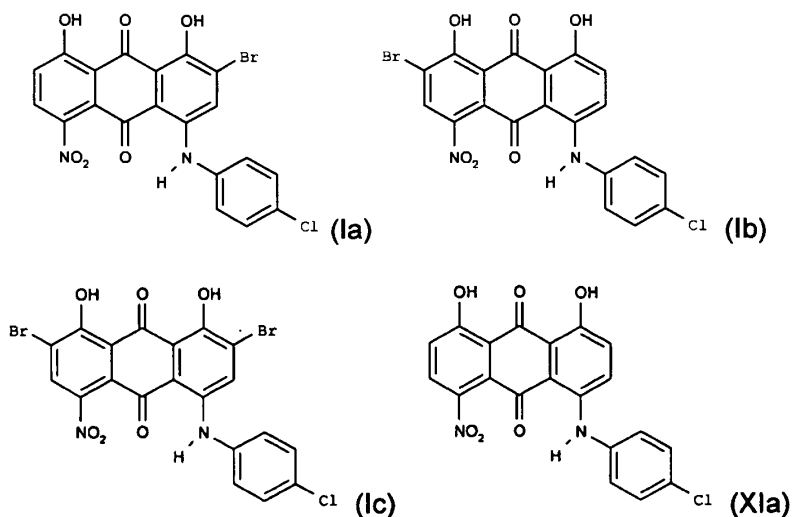
Rendimiento: 55,5 partes de una mezcla de los compuestos (Xa), (VIIIa) y (VIIIb)

55



Composición según HPLC: 20% del compuesto de fórmula (Xa)
51% del compuesto de fórmula (VIIIa)
29% del compuesto de fórmula (VIIIb)

- 5 b) Se disponen 4,1 partes de la mezcla obtenida según a) en 54 partes de nitrobenzeno y se incorporaron 5,21 partes de p-cloroanilina. Se agitó durante 7,5 h a 150°C y se dejó enfriar entonces hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se descarga en 158 partes de metanol y se mezcla con agitación durante 30 min. Se separa por filtración con succión, se lava con metanol y se seca a 40°C a vacío.
- 10 Rendimiento: 3,75 partes de un colorante azul ($\lambda_{\text{máx}} = 629 \text{ nm}$ (DMF)), que contiene los compuestos según la invención (Ia), (Ib) y (Ic) y además el compuesto (XIa) que se produce a partir del compuesto de fórmula (Xa).



15

Ejemplos 2 a 9

- 20 a) Se mezclan con agitación 33 partes de dinitrocrisazina en 900 partes de disolución de hidróxido de sodio al 0,89%. A temperatura ambiente se gotean 32 partes de bromo. Entonces se calienta hasta 40-50°C y se agita durante 2 h a esta temperatura. A continuación se gotean otras 9,6 partes de bromo y se agitan posteriormente durante 2 h a 40-50°C. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra y se lava con agua de manera neutra. Tras secar se obtienen 46,3 partes del compuesto de fórmula (VIIIb) (94,9% de la teoría).
- 25 b) Si se hace reaccionar el compuesto de fórmula (VIIIb) obtenido según a) tal como se indica en el ejemplo 1b) con anilinas sustituidas de manera diversa, se obtienen los siguientes compuestos según la invención

Ejemplo ¹⁾	W ¹	W ²	X	Y	R	$\lambda_{\text{máx}}$ en DMF [nm]
2 (nsi)	OH	NO ₂	Br	Br	m-Cl	628
3 (nsi)	OH	NO ₂	Br	Br	m-Br	629
4	OH	NO ₂	Br	Br	m-COOMe	630
4 ^a	OH	NO ₂	Br	Br	p-F	630

¹⁾ nsi = no según la invención

De manera análoga pueden obtenerse también los siguientes compuestos

30

Ejemplo ¹⁾	W ¹	W ²	X	Y	R	$\lambda_{\text{máx}}$ en DMF [nm]
5 (nsi)	NO ₂	OH	Br	Br	m-Cl	646
6 (nsi)	NO ₂	OH	Br	Br	m-Br	635
7 (nsi)	NO ₂	OH	Br	Br	p-Cl	636
8 (nsi)	NO ₂	OH	Br	Br	p-Br	636
9 (nsi)	NO ₂	OH	Br	Br	o-Br	609

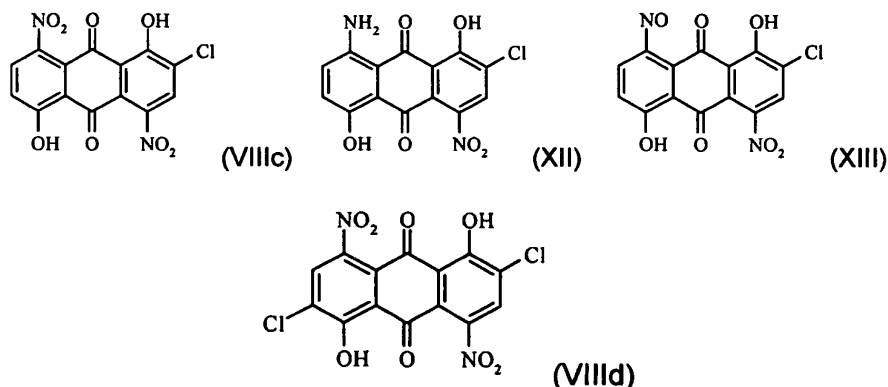
¹⁾ nsi = no según la invención

Ejemplo 10 a 12

- 35 a) Se incorporan 78,4 partes de dinitroantraquinona (1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinona) en una mezcla de 1153 partes de ácido sulfúrico monohidratado y 152 partes de óleum. A esto se añaden 1,4 partes de yodo. Se introducen durante aproximadamente 3 h cloro hasta saturación, aumentando la temperatura hasta 28-30°C. Se descarga en

4400 partes de agua helada, se agita durante 30 minutos y se separa por filtración con succión. Se lava con agua de manera neutra y se seca a vacío. Se obtienen 77,9 partes de producto bruto que comprende los compuestos de fórmulas (VIIIc), (XII), (XIII) y (XIV)

5



10 Composición: 5% del compuesto de fórmula (VIIIc)
15% del compuesto de fórmula (XII)
55% del compuesto de fórmula (XIII)
25% del compuesto de fórmula (VIIId)

15 el átomo de cloro en los compuestos (XII) y (XIII) puede estar unido también en la posición orto con respecto al otro grupo hidroxilo respectivamente. Puede realizarse una purificación, agitándose en 630 partes de etanol durante 3 h a reflujo, separándose por filtración con succión caliente y lavándose con etanol. Tras secar se obtienen 64,2 partes de producto, lo que corresponde al 77,6% de la teoría. Según esto, el compuesto de fórmula (XII) se ha reducido drásticamente.

20 b) Se calientan 22,5 partes de la mezcla obtenida según a) en 124 partes de terc-butanol y 146 partes de peróxido de hidrógeno al 35% durante 2 h a reflujo. Entonces se añaden a ello 9 partes de peroxowolframato de tris(cetilpiridinio) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3\text{-}\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}$. Se agita durante otras 2 h a reflujo, se deja llegar hasta temperatura ambiente y se separa por filtración con succión. Se lava con algo de terc-butanol y entonces con agua. Tras secar se obtienen 20,9 partes de una mezcla de la siguiente composición:

25 5% del compuesto de fórmula (XII)
65% del compuesto de fórmula (VIIIc)
30% del compuesto de fórmula (VIIId)

30 c) Se hace reaccionar la mezcla obtenida según b) tal como se indica en el ejemplo 1b) con anilinas sustituidas de distinta manera, se obtienen los siguientes compuestos según la invención

Ejemplo ¹⁾	W ¹	W ²	X	Y	R	$\lambda_{\text{máx}}$ en DMF [nm]
10 (nsi)	NO ₂	OH	Cl	H	m-Cl	626
11 (nsi)	NO ₂	OH	Cl	H	p-Br	632
12	NO ₂	OH	Cl	H	m-COOMe	620

¹⁾ nsi = no según la invención

Las indicaciones X = Cl e Y = H significa que en promedio aproximadamente un átomo de cloro está unido al núcleo de antraquinona.

35

Ejemplos 13 a 31

De manera análoga a los modos de procedimiento descritos en los ejemplos anteriores pueden obtenerse también los siguientes compuestos

40

Ejemplo ¹⁾	W ¹	W ²	X	Y	R(+R')	$\lambda_{\text{máx}}$ en DMF [nm]
13 (nsi)	OH	NO ₂	Cl	H	m-Cl	624
14 (nsi)	OH	NO ₂	Cl	H	m-Br	626
15	OH	NO ₂	Cl	H	m-COOMe	625
16	OH	NO ₂	Br	H	o-COOMe	629
17	OH	NO ₂	Br	H	m-COOEt	627
18	OH	NO ₂	Br	H	p-COOEt	629
19	OH	NO ₂	Br	H	m-COOMe	628
20 (nsi)	OH	NO ₂	Br	H	m-Cl	621

Ejemplo 1)	W1	W2	X	Y	R(+R')	$\lambda_{\text{máx}}$ en DMF [nm]
21 (nsi)	OH	NO ₂	Br	H	m-Br	623
22 (nsi)	OH	NO ₂	Br	H	p-Br	627
23	OH	NO ₂	Br	H	o-F	610
24	OH	NO ₂	Br	H	p-F	612
25	OH	NO ₂	Br	H	3,4-di-F	624
26	OH	NO ₂	Br	H	2,5-di-F	616
27	OH	NO ₂	Br	H	m-CF ₃	620
28 (nsi)	NO ₂	OH	Br	H	m-Cl	623
29 (nsi)	NO ₂	OH	Br	H	m-Br	627
30 (nsi)	NO ₂	OH	Br	H	p-Br	630
31	NO ₂	OH	Br	H	m-COOMe	624
1) nsi = no según la invención						

Ejemplo 32

5 Se mezclan 30 g del colorante obtenido según el ejemplo 1 (en forma de una torta prensada humedecida con agua) en 200 ml de agua con 63 g de ligninsulfonato de sodio y 3 g de un agente de dispersión no ionógeno (producto de adición del ácido abiético y 50 equivalentes-mol de óxido de etileno) y se ajusta con ácido sulfúrico al 25% hasta un valor de pH de 7. A continuación se muele durante 1 h a temperatura ambiente en el molino de perlas (90% < 1 μm), se tamiza y se seca en la secadora por pulverización.

10 Se dispersan 2 g del polvo así obtenido en 1000 g de agua. La dispersión se mezcla con de 0,5 a 2 g por l de baño de una agente de dispersión comercial en el comercio a base de un producto de condensación de sal de sodio de ácido naftalensulfónico y formaldehído, de 0,5 a 2 g por l de baño de fosfato de monosodio y 2 g por l de baño de un coadyuvante igualador habitual en el comercio y se ajusta con ácido acético hasta un valor de pH de 4,5 a 5,5. En el

15 baño de coloración así obtenido se introducen 100 g de tejido de poliéster texturizado a base de tereftalato de polietilenglicol y se colorea durante 60 min. a 130°C. Tras purificar posteriormente de manera reductora se obtiene una coloración azul de solidez a la luz y solidez a la luz en caliente excelente y muy buena resistencia a la sublimación.

20 Si se procede de ese modo con los colorantes de los ejemplos 2 a 31, se obtienen igualmente coloraciones azules de solidez a la luz en caliente excelente.

Ejemplo 33

25 Se disuelven 0,093 g del colorante del ejemplo 15 en 10 ml de DMF en caliente, a ello se añade 1 ml de Levegal® DLP concentrado (Levegal es una marca registrada de la empresa Lanxess Deutschland GmbH) así como 290 ml de agua. Con agitación se añaden 0,2 g de amarillo disperso 71 (como artículo formado al 33,7%) y 0,13 g de rojo disperso 86 (como artículo formado al 34,9%). Con ácido acético/acetato de sodio se ajusta hasta pH 4,5 y con respecto a 1 l de este baño se añade 1 g de Levegal DLP.

30 De esta disolución madre se toma un volumen que contiene 0,00465 g de colorante del ejemplo 15, se rellena con agua hasta 100 ml y se añaden a ello 5 g de terciopelo de poliéster. Se colorea durante 45 min. a 135°C con una velocidad de calentamiento de 1 grado/min. Tras enfriar se enjuaga en caliente y en frío. Tras purificar posteriormente de manera reductora se obtiene una coloración gris de solidez a la luz en caliente excelente.

35 Si se realiza esta coloración con la adición de 0,100 g de un absorbedor UV a base de feniltriazinas o benzotriazoles, entonces se obtiene igualmente coloraciones grises de solidez a la luz en caliente excelente, siendo la solidez a la luz en caliente, en caso de la feniltriazina, aún algo superior que sin el uso de un absorbedor UV.

Ejemplo 34

40 Se disuelven 0,082 g del colorante del ejemplo 15 en 10 ml de DMF en caliente, a ello se añade 1 ml de Levegal DLP concentrado así como 290 ml de agua. Con agitación se añaden 0,27 g de disolvente amarillo 163 (como artículo formado al 30,7%) y 0,041 g de un colorante de fórmula (IV) con R⁷ = fenilo y R⁸ = hidroxietoxietilo en forma

45 de mezcla isomérica con R⁷ y R⁸ intercambiados (como artículo formado al 23,4%). Con ácido acético/acetato de sodio se ajusta hasta pH 4,5 y con respecto a 1 l de este baño se añade 1 g de Levegal DLP.

50 De esta disolución madre se toma un volumen que contiene 0,0041 g del colorante del ejemplo 15, se rellena con agua hasta 100 ml y se añaden a ello 5 g de terciopelo de poliéster. Se colorea durante 45 min. a 135°C con una velocidad de calentamiento de 1 grado/min. Tras enfriar se enjuaga en caliente y en frío. Tras purificar

posteriormente de manera reductora se obtiene igualmente una coloración gris de solidez a la luz excelente.

- 5 Si se realiza esta coloración con la adición de 0,150 g de un absorbedor UV a base de feniltriazinas o de 0,100 g de un absorbedor UV a base de benzotriazoles, entonces se obtiene igualmente coloraciones grises de solidez a la luz en caliente excelente, siendo la solidez a la luz en caliente, en caso de la feniltriazina, aún algo superior que sin el uso de un absorbedor UV.

Ejemplo 35 (no según la invención)

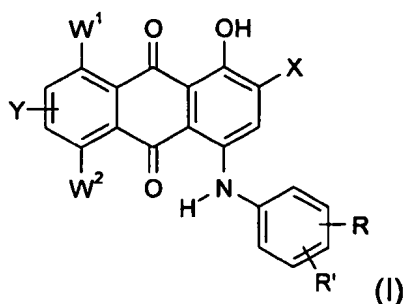
- 10 Una estructura plana textil, compuesta por poliéster se fularda con un baño compuesto por 50 g/l de una disolución de alginato de sodio al 8%, 100 g/l de una disolución al 8-12% de éster de flor de harina y 5 g/l de fosfato de monosodio en agua y entonces se seca. La absorción de baño asciende al 70%.

- 15 En el material textil así pretratado se imprime una tinta acuosa preparada según el modo de procedimiento descrito anteriormente, que contiene

- 20 un 3,5% del colorante según el ejemplo 1,
un 2,5% de agente de dispersión Disperbyk 190,
un 30% de 1,5-pentanodiol,
un 5% de dietilenglicolmonometiléter,
un 0,01 % de biocida Mergal K9N y
un 58,99% de agua
con una cabeza de impresión de chorro de tinta por demanda de gota (piezotecnología). La estampación se seca completamente. La fijación se realiza por medio de vapor sobrecalentado a 175°C durante 7 minutos. A continuación
25 se somete la estampación a un tratamiento posterior reductor de manera alcalina, se enjuaga en caliente y entonces se seca.

REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula general I



5

en la que

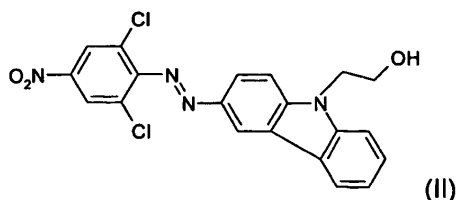
10 X e Y representan hidrógeno, bromo o cloro, pero no simultáneamente representan hidrógeno;
 R representa F, COOR¹ o CF₃;
 R' representa H o F;
 R¹ representa alquilo C₁-C₆; y

15 uno de los restos W¹ y W² significa hidroxilo y el otro nitro e Y siempre se encuentra en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo.

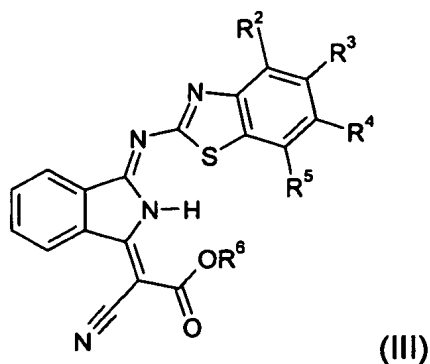
2. Colorante según la reivindicación 1, **caracterizado por que** R representa F.

20 3. Mezcla de colorantes, que contiene al menos un colorante de fórmula general I según la reivindicación 1 y al menos otro colorante, que puede usarse para colorear materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles.

25 4. Mezcla de colorantes según la reivindicación 3, **caracterizada por que** contiene como colorante adicional un colorante amarillo o anaranjado de la serie de los colorantes C.I. amarillo disperso 23, 42, 51, 59, 65, 71, 86, 108, 122, 163, 182 y 211, C.I. disolvente amarillo 163, C.I. naranja disperso 29, 30, 32, 41, 44, 45, 61 y 73, C.I. pigmento naranja 70, C.I. disolvente marrón 53, del colorante de fórmula II



30 y del colorante de fórmula general (III)

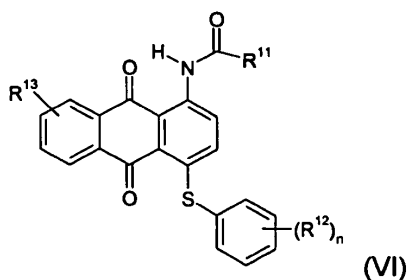
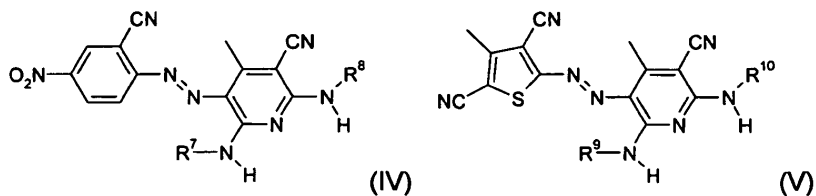


en la que

35 R² a R⁵ independientemente entre sí representan hidrógeno, cloro, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, ciclohexilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, n-butoxilo, metoxi-etilo, etoxietilo, butoxi-etilo o fenoxilo; y

R⁶ representa metilo, etilo, propilo, iso-propilo, alilo, n-butilo, iso-butilo, n- e iso-pentilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, metoxi-etilo, etoxilo-etilo, butoxi-etilo o butoxi-etoxi-etilo.

5. Mezcla de colorantes según la reivindicación 3, **caracterizada por que** contiene como colorante adicional un colorante rojo de la serie de los colorantes C.I. rojo disperso 60, 82, 86, 91, 92, 127, 134, 138, 159, 167, 191, 202, 258, 279, 284, 302 y 323, C.I. disolvente rojo 176 y de los colorantes de fórmulas generales IV, V y VI



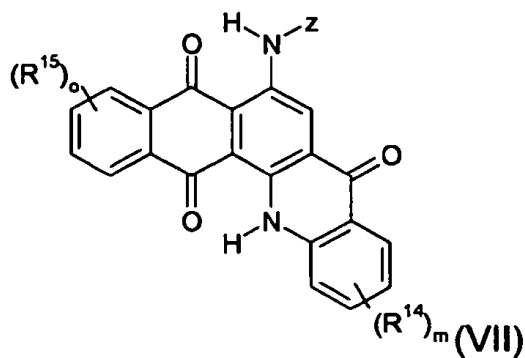
10

en la que

- 15 R⁷ y R⁸ independientemente entre sí representan hidroxietoxietilo o fenilo;
 R⁹ y R¹⁰ independientemente entre sí representan hidrógeno, hidroxietoxietilo, hidroxibutoxipropilo, acetoxietoxietilo o acetoxibutoxipropilo;
 R¹¹ representa alquilo (C₁-C₈), fenilo o fenilo que está sustituido con alquilo (C₁-C₄), hidroxilo o halógeno;
 R¹² y R¹³ independientemente entre sí representan hidrógeno o halógeno; y
 n representa 0, 1 ó 2.

20

6. Mezcla de colorantes según la reivindicación 3, **caracterizada por que** contiene como colorante adicional un colorante azul o violeta de la serie de los colorantes C.I. azul disperso 27, 54, 56, 60, 73, 77, 79, 79:1, 87, 266, 333 y 361, C.I. violeta disperso 27, 28, 57 y 95 y de los colorantes de fórmula VII

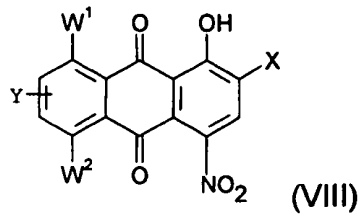


25

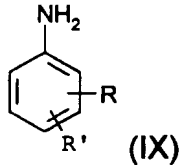
en la que

- 30 R¹⁴ y R¹⁵ independientemente entre sí representan alquilo (C₁-C₈), halógeno o hidroxilo;
 Z representa -CO(CH₂)₃Cl, -COfenilo eventualmente sustituido con alquilo (C₁-C₈), halógeno o hidroxilo o -SO₂R¹⁶;
 R¹⁶ representa alquilo (C₁-C₈), fenilo o fenilo que está sustituido con alquilo (C₁-C₄), hidroxilo o halógeno; y
 m y o independientemente entre sí representan 0, 1 ó 2.

- 35 7. Procedimiento para preparar un colorante de fórmula general (I) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se hace reaccionar un compuesto de fórmula general (VIII)



en la que X, Y, W¹ y W² están definidos tal como se indica anteriormente, con un compuesto de fórmula general (IX)



5

en la que R está definido tal como se indica anteriormente.

10 8. Uso de un colorante de fórmula general I según una de las reivindicaciones 1 a 2 o de una mezcla de colorantes según una de las reivindicaciones 3 a 6 para colorear e imprimir materiales hidrófobos.

9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado por que** se colorean o se imprimen fibras de poliéster y materiales textiles de poliéster para telas de funda de automóviles.

15 10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado por que** se colorea o se imprime en presencia de absorbedores UV.

20 11. Tinta para la estampación textil digital según el procedimiento de chorro de tinta, **caracterizada por que** contiene un colorante de fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 2 o una mezcla de colorantes según una de las reivindicaciones 3 a 6.