

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 925**

51 Int. Cl.:

**D06P 1/18** (2006.01)

**D06P 3/54** (2006.01)

**D06P 5/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09756760 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 2376579**

54 Título: **Mixturas de tintes dispersos**

30 Prioridad:

**11.12.2008 DE 102008054531**

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

**01.03.2013**

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH  
(100.0%)  
Industriepark Höchst, Gebäude B 598  
65926 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:

**MURGATROYD, ADRIAN;  
GRUND, CLEMENS;  
WANKEN, KLAUS-WILFRIED y  
JORDAN, HARTWIG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 396 925 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

Mixturas de tintes dispersos.

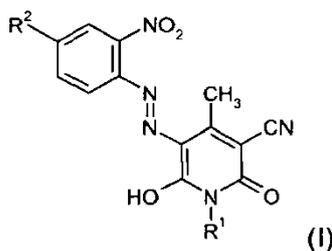
La presente invención pertenece al campo de los tintes dispersos para la tinción de materiales textiles hidrófobos.

JP 7-331104 y JP 10-077583 han descrito ya mixturas de tintes semiazóicos dispersos con tintes dispersos piridona-

5 azo.

Se ha encontrado ahora que las mixturas descritas a continuación, en comparación con las mixturas conocidas, exhiben propiedades mejoradas de resistencia al lavado y al contacto como tinciones de poliésteres y especialmente como tinciones de poliésteres-elastanos. Puede obtenerse una mejora adicional con mixturas descritas en el contexto del reforzamiento de las tinciones sobre materiales poliéster y poliéster-elastano.

10 La presente invención proporciona una mixtura de tintes que comprende al menos un tinte de la fórmula (I)

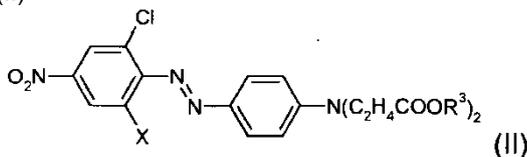


en la cual

R<sup>1</sup> es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo o (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo; y

R<sup>2</sup> es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi;

15 y al menos un tinte de la fórmula (II)



en la cual

X es cloro o bromo; y

R<sup>3</sup> es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo.

20 Los grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo pueden ser lineales o ramificados y son por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo. Se prefieren metilo y etilo. Comentarios similares son aplicables a los grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi, prefiriéndose así metilo y etoxi.

Ejemplos de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo son metoximetilo, etoximetilo, etoxietilo, metoxietilo, e isopropoxipropilo.

Con preferencia particular R<sup>1</sup> es etilo, R<sup>2</sup> es metoxi, y R<sup>3</sup> es metilo.

25 X es preferiblemente bromo.

Mixturas preferidas de tintes comprenden los tintes de las fórmulas (I) y (II) en cantidades cada uno de ellos 1% a 99% en peso, más preferiblemente en cantidades de 20% a 80% en peso de cada uno. Mixturas muy preferidas de tintes comprenden el tinte de la fórmula (I) en cantidades de 30% a 45% en peso y el tinte de la fórmula (II) en cantidades de 55% a 70% en peso.

30 En una realización preferida, las mixturas de tintes de la invención no comprenden ningún tinte distinto de los tintes de las fórmulas (I) y (II), o comprenden otros tintes únicamente en cantidades de hasta 2% en peso, más particularmente 0,01% a 2% en peso.

Las mixturas de tintes de la invención pueden prepararse por mezcladura mecánica de los tintes de las fórmulas (I) y (II). En tal caso, las cantidades se seleccionan más particularmente de tal modo que den mixturas con composiciones deseadas.

35

Los tintes de la fórmula (I) son conocidos y se describen por ejemplo en DE 1932806. Los tintes de la fórmula (II) son también conocidos y se describen por ejemplo en DE 2548052.

Las mixturas de tintes de la invención son extraordinariamente adecuadas para tinción y estampación de materiales hidrófobos, siendo notables las tinciones y estampaciones obtenidas por sus matices uniformes y su alta solidez en servicio. Características notables incluyen solidez satisfactoria al lavado y al contacto, así como propiedades excelentes de reforzamiento del color, especialmente sobre materiales poliéster y poliéster-elastano.

40

De acuerdo con lo anterior, la presente invención estipula también el uso de las mixturas de tintes de la invención para tinción y estampación de materiales hidrófobos, y proporciona métodos de tinción o estampación de dichos materiales en procedimientos convencionales, en los cuales se emplea como colorante una mixtura de tintes de la invención.

- 5 Los materiales hidrófobos mencionados anteriormente pueden ser de origen sintético o semisintético. Materiales adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de celulosa secundario, triacetato de celulosa, poliamidas, polilactidas y, en particular, poliésteres de peso molecular alto. Los materiales fabricados a base de poliésteres de peso molecular alto son más particularmente los basados en poli(tereftalatos de etileno) o poli(tereftalatos de trimetileno). Se contemplan también telas mixtas y fibras mixtas tales como poliéster-algodón o poliéster-elastano, por ejemplo. Los
- 10 materiales sintéticos hidrófobos pueden tomar la forma de films o construcciones semejantes a láminas o hilos y pueden haber sido procesados, por ejemplo, en hilos o en géneros textiles tejidos o de punto. Se da preferencia a materiales textiles fibrosos, que pueden estar presentes también en la forma de microfibras, por ejemplo.

- La tinción de acuerdo con el uso proporcionado por la invención puede tener lugar de manera convencional, preferiblemente en dispersión acuosa, opcionalmente en presencia de vehículos, a una temperatura comprendida
- 15 entre 80 y aproximadamente 110°C por el proceso de agotamiento o por el proceso HT en un autoclave de tinción a 110 hasta 140°C, así como por el denominado proceso Thermofix, en el cual la tela se impregna en fular con el líquido de tinción y subsiguientemente se fija a una temperatura aproximada de 180 a 230°C.

- La estampación de los materiales mencionados anteriormente puede llevarse a cabo de una manera conocida per se por incorporación de las mixturas de tinte de la invención en una pasta de estampación y tratamiento de la tela
- 20 estampada con ella para fijar el tinte, opcionalmente en presencia de un vehículo, a temperaturas comprendidas entre 180 y 230°C, con vapor HT, vapor presurizado o calor seco.

- Para uso en líquidos de tinción, líquidos de impregnación en fular o pastas de estampación, las mixturas de tintes de la invención deben encontrarse en un estado de subdivisión muy fino. La subdivisión fina de los tintes se realiza de manera conocida per se por preparación de los mismos en forma de suspensión espesa junto con dispersantes en
- 25 un medio líquido, preferiblemente agua, y sometiendo la mixtura a la acción de fuerzas de cizallamiento, desmenuzándose mecánicamente las partículas de tinte presentes originalmente en tal grado que se alcance una superficie específica óptima y la sedimentación del tinte sea extremadamente baja. Esto se realiza en molinos adecuados, tales como molinos de bolas o de arena. El tamaño de partícula de los tintes está comprendido generalmente entre 0,1 y 5 µm, con preferencia aproximadamente 1 µm.

- 30 Los dispersantes que se utilizan en la operación de molienda pueden ser no iónicos o aniónicos. Dispersantes no iónicos son, por ejemplo, productos de reacción de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno u óxido de propileno, con compuestos susceptibles de alquilación, tales como alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alcohol-fenoles, y carboxamidas, por ejemplo. Dispersantes aniónicos son, por ejemplo, lignosulfonatos, alquil- o alquilarilsulfonatos o alquilaril-poliglicoléter-sulfatos.

- 35 Para la mayoría de las aplicaciones, las preparaciones de tinte obtenidas de este modo tienen que ser susceptibles de vertido. En estos casos, por consiguiente, existen límites en cuanto al contenido de tinte y el contenido de dispersante. Hablando en términos generales, las dispersiones se ajustan a un contenido de tinte de hasta 50% en peso y un contenido de dispersante de hasta aproximadamente 25% en peso. Por razones económicas, usualmente los contenidos de tinte no son inferiores a 15% en peso.

- 40 Las dispersiones pueden comprender además otros adyuvantes, siendo ejemplos aquéllos que actúan como agentes oxidantes, tales como m-nitrobenzenosulfonato de sodio, por ejemplo, o agentes fungicidas, tales como o-fenilfenóxido de sodio y pentaclorofenóxido de sodio, por ejemplo, y más particularmente los que se conocen como "donantes de ácido", tales como butirrolactona, monocloroacetamida, cloroacetato de sodio, dicloroacetato de sodio, la sal de sodio del ácido 3-cloropropiónico, monoésteres de ácido sulfúrico tales como sulfato de laurilo, por ejemplo
- 45 así como ésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados y propoxilados, tales como sulfato de butilglicol, por ejemplo.

Las dispersiones de tinte obtenidas de este modo pueden utilizarse con gran ventaja para la fabricación de líquidos de tinción y pastas de estampación.

- Existen ciertos campos de uso en los cuales se prefieren formulaciones de polvo. Estos polvos comprenden el tinte, dispersantes, y otros adyuvantes, tales como agentes humectantes, oxidantes, conservantes, y agentes a prueba de
- 50 polvo, por ejemplo, y los "donantes de ácido" arriba mencionados.

Un método preferido de producción de preparaciones de tinte en forma de polvo implica agotamiento del líquido de las dispersiones líquidas de tinte arriba descritas, mediante, por ejemplo, secado a vacío, liofilización, o por secado en secadores de tambor, pero preferiblemente por secado por aspersion.

- Los líquidos de tinción se producen por dilución de las cantidades requeridas de las formulaciones de tinte arriba descritas con el medio de tinción, preferiblemente con agua, en tal grado que se obtenga una ratio de líquido de 5:1
- 55 a 50:1 para la tinción. Adicionalmente, los líquidos se mezclan por regla general con otros adyuvantes de tinción, tales como dispersantes, agentes humectantes, y adyuvantes de fijación. Se añaden ácidos orgánicos e inorgánicos

tales como ácido acético, ácido succínico, ácido bórico o ácido fosfórico para ajustar un pH de 4 a 5, preferiblemente 4,5. Es ventajoso tamponar el pH que se ha ajustado y añadir una cantidad suficiente de un sistema tampón. Un sistema tampón ventajoso, por ejemplo, es el sistema ácido acético/acetato de sodio.

5 Cuando la mezcla de tintes debe utilizarse en estampación de tejidos, las cantidades requeridas de las formulaciones de tinte mencionadas anteriormente se amasan de manera convencional junto con espesantes, tales como alginatos de metal alcalino o análogos, por ejemplo, y, opcionalmente, con adyuvantes adicionales, tales como acelerantes de la fijación, agentes humectantes, y agentes oxidantes, por ejemplo, para formar pastas de estampación.

10 La presente invención proporciona también tintas para estampación digital de tejidos por el proceso de chorro de tinta, que comprenden una mezcla de tintes de la invención.

15 Los tintes de la invención son preferiblemente acuosos y comprenden mezclas de tinte de la invención en cantidades, por ejemplo, de 0,1% a 50% en peso, preferiblemente en cantidades de 1% a 30% en peso, y más preferiblemente en cantidades de 1% a 15% en peso, basadas en el peso total de la tinta. Adicionalmente, aquéllos comprenden en particular desde 0,1% a 20% en peso de un dispersante. Dispersantes adecuados son conocidos por una persona experta en la técnica, y están disponibles comercialmente, incluyendo, por ejemplo, ligninas sulfonadas o sulfometiladas, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de fenol sustituido o insustituido y formaldehído, poliácridatos y copolímeros correspondientes, poliuretanos modificados, y productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos alquilables, tales como alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, carboxamidas, y fenoles insustituídos o sustituidos, por ejemplo.

20 Las tintas de la invención pueden comprender adicionalmente los aditivos usuales, siendo ejemplos moderadores de viscosidad para ajustar las viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperatura de 20 a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas, siendo particularmente preferidas tintas con una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

25 Los moderadores de viscosidad adecuados incluyen aditivos reológicos, tales como polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona, y sus copolímeros, polieter-poliol, espesantes asociativos, poliurea, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano, y éteres de celulosa no iónicos, por ejemplo.

Como incorporaciones adicionales, las tintas de la invención pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar la tensión superficial entre 20 a 65 mN/m, que se adaptan en caso apropiado con función del proceso utilizado (tecnología térmica o piezoeléctrica).

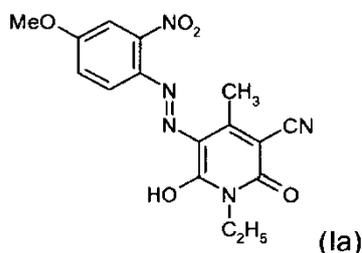
30 Ejemplos de sustancias tensioactivas adecuadas incluyen todo tipo de agentes tensioactivos, preferiblemente agentes tensioactivos no iónicos, butildiglicol, y 1,2-hexanodiol.

Las tintas pueden comprender adicionalmente adyuvantes habituales, tales como sustancias para inhibición del crecimiento fúngico y bacteriano, por ejemplo, en cantidades de 0,01% a 1% en peso, basadas en el peso total de la tinta.

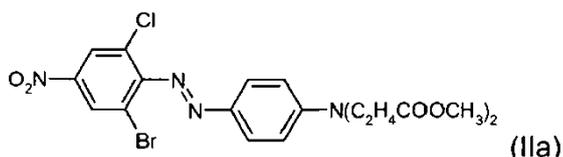
35 Las tintas de la invención se pueden preparar de manera convencional por mezcla de los componentes en agua.

**Ejemplo 1**

a) 38,7 partes del tinte (Ia)



40 y 61,3 partes del tinte (IIa)

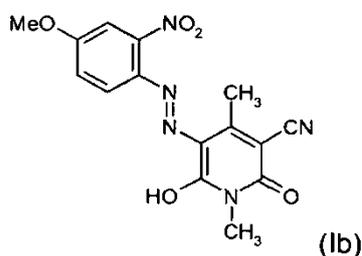


en la forma de tortas prensadas húmedas se mezclan en 150 ml de agua con 70 g de una sal de sodio de lignosulfonato, y se ajustan con ácido sulfúrico a un pH de 6 a 8. Esto va seguido por trituración en un molino de cuentas a un tamaño de partícula (diámetro) de 0,1-5 micrómetros. Esta dispersión se estandariza con 65 g adicionales de un lignosulfonato y se seca en un secador de aspersion.

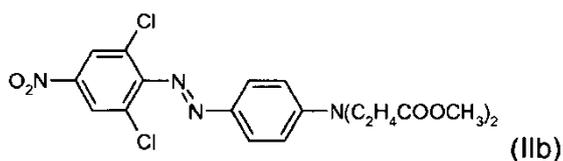
- 5 b) 2 g de la mezcla de tintes obtenida en a) se dispersan a 40-50°C en 100 ml de agua. Se prepara un baño de tinción a partir de 11,5 ml de esta dispersión acuosa, 57,5 ml de agua desionizada, y 1,2 ml de solución tampón (pH 4,5), y se introduce en ella una porción de 5 g de poliéster. Después de calentar a 130°C, se mantiene a 130°C en una máquina de tinción a temperatura elevada Werner Mathis durante 45 minutos.
- 10 Después de enjuagado con agua y de un post-aclarado reductor, el material poliéster está teñido en un matiz amarillo-pardo con solidez excelente al lavado. Una propiedad particularmente interesante de esta mezcla es el reforzamiento excelente sobre poliéster y poliéster-microfibra. Sobre poliéster-microfibra es necesario utilizar proporcionalmente más cantidad de la mezcla que sobre poliéster convencional para alcanzar una intensidad de color comparable.

**Ejemplo 2**

- 15 38,7 partes del tinte (Ib)



y 61,3 partes del tinte (IIa)



- 20 en la forma de las tortas prensadas húmedas se mezclan en 150 ml de agua con 70 g de un dispersante basado en un producto de condensación de naftalenosulfonato de sodio y formaldehído, y se ajustan con ácido sulfúrico a un pH de 6 a 8. Esto va seguido por molienda en un molino de cuentas a un tamaño de partículas (diámetro) de 0,1-5 micrómetros. Esta dispersión se estandariza con 65 g adicionales de un dispersante basado en un producto de condensación de naftalenosulfonato de sodio y formaldehído, y se seca en un secador de aspersion.

- 25 La mezcla de tintes obtenida de este modo puede utilizarse para tinción por el método especificado en el ejemplo 1b).

Del mismo modo que los ejemplos 1 y 2, es posible obtener también las mezclas y poliésteres de tinción siguientes.

| Ejemplo | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | X  | Ratio de mezcla tinte (I):(II) |
|---------|----------------|----------------|----------------|----|--------------------------------|
| 3       | Metoximetilo   | Metoxi         | Metilo         | Cl | 30 : 70                        |
| 4       | Etilo          | Etoxi          | Etilo          | Cl | 45 : 55                        |
| 5       | n-Propilo      | Metoxi         | Metilo         | Br | 20 : 80                        |
| 6       | Etilo          | Metoxi         | n-Propilo      | Cl | 40 : 60                        |
| 7       | n-Propilo      | Etoxi          | Etilo          | Br | 75 : 25                        |
| 8       | Metilo         | n-Propoxi      | Metilo         | Br | 80 : 20                        |

## ES 2 396 925 T3

| Ejemplo | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | X  | Ratio de mezcla tinte (I):(II) |
|---------|-------------------|----------------|----------------|----|--------------------------------|
| 9       | n-Butilo          | Metoxi         | Metilo         | Br | 65 : 35                        |
| 10      | Etilo             | n-Butoxi       | Etilo          | Cl | 35 : 65                        |
| 11      | Etilo             | Metoxi         | n-Butilo       | Cl | 45 : 55                        |
| 12      | 2-Etilhexilo      | Metoxi         | Metilo         | Cl | 37 : 63                        |
| 13      | Isopropoxipropilo | Metoxi         | Metilo         | Br | 39 : 61                        |
| 14      | Etilo             | Metoxi         | Metilo         | Br | 40 : 60                        |
| 15      | Etilo             | Metoxi         | Metilo         | Cl | 39 : 61                        |
| 16      | Isopropoxipropilo | Metoxi         | Metilo         | Cl | 38 : 62                        |
| 17      | 2-Etilhexilo      | Metoxi         | Metilo         | Br | 35 : 65                        |
| 18      | Isopropoxipropilo | Etoxi          | Metilo         | Br | 20 : 80                        |
| 19      | n-Butilo          | Etoxi          | Metilo         | Br | 55 : 45                        |
| 20      | Isopropoxipropilo | Metoxi         | Etilo          | Cl | 37 : 63                        |
| 21      | 2-Etilhexilo      | Etoxi          | Metilo         | Cl | 34 : 66                        |
| 22      | n-Butilo          | Metoxi         | Metilo         | Cl | 38 : 62                        |
| 23      | 2-Etoxihexilo     | Etoxi          | Metilo         | Br | 33 : 67                        |
| 24      | n-Propilo         | Metoxi         | Metilo         | Cl | 55 : 45                        |

### Ejemplo 25

5 Una tela tejida que comprende poliéster se trata por impregnación en fular con un líquido que comprende 50 g/l de una solución de alginato de sodio de 8% de concentración, 100 g/l de una solución etérea de harina de algarroba de 8-12% de concentración y 5 g/l de fosfato monosódico en agua, y se seca luego. La absorción en húmedo es 70%.

El tejido así pretratado se estampa con una tinta acuosa preparada de acuerdo con el procedimiento arriba descrito y que contiene

10 3,5% de la mezcla de tintes del Ejemplo 1,  
2,5% de dispersante DisperByk 190,  
30% de 1,5-pentanodiol,  
5% de monometiléter de dietilenglicol,  
0,01% de biocida Mergal K9N, y  
58,99% de agua,

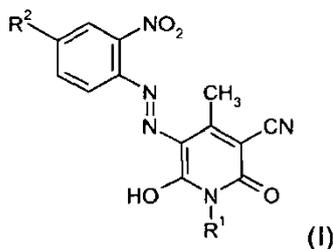
15 utilizando un cabezal de estampación por chorro de tinta de goteo a demanda (piezo). El estampado se seca completamente.

La fijación tiene lugar por medio de vapor sobrecalentado a 175°C durante 7 minutos.

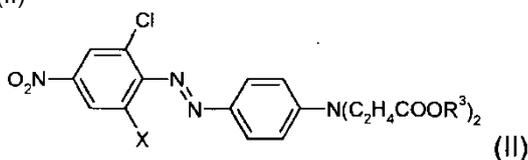
Después de ello se somete el estampado a un post-aclarado reductor alcalino, se enjuaga con agua, y se seca finalmente.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de tintes que comprende al menos un tinte de la fórmula (I)



5 en la cual  
 $R^1$  es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo o (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo; y  
 $R^2$  es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxi;  
 y al menos un tinte de la fórmula (II)



10 en la cual  
 $X$  es cloro o bromo; y  
 $R^3$  es (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo.

2. Una mezcla de tintes de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual  $R^1$  es etilo,  $R^2$  es metoxi, y  $R^3$  es metilo.

3. Una mezcla de tintes de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, en la cual  $X$  es bromo.

15 4. Una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual los tintes de las fórmulas (I) y (II) están presentes en cantidades de 1% a 99% en peso de cada uno.

5. Una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual los tintes de las fórmulas (I) y (II) están presentes en cantidades de 20% a 80% en peso de cada uno.

20 6. Una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual los tintes de la fórmula (I) están presentes en cantidades de 30% a 45% en peso y los tintes de la fórmula (II) están presentes en cantidades de 55% a 70% en peso.

7. Un proceso para preparación de una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar mecánicamente los tintes de las fórmulas (I) y (II).

8. El uso de una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6 para tinción y estampación de materiales hidrófobos.

25 9. Una tinta para estampación digital de tejidos por el proceso de chorro de tinta, que comprende una mezcla de tintes de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6.