

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 302**

51 Int. Cl.:

C07D 409/12 (2006.01)

C07D 417/12 (2006.01)

C09B 29/08 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

D06P 1/18 (2006.01)

D06P 3/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2008 E 08774873 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2167496**

54 Título: **Colorantes azoicos**

30 Prioridad:

20.07.2007 EP 07112861

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

24.11.2014

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**DREIER, ROMEO;
ARQUINT, ALFONS;
LAUK, URS y
NOWACK, PATRIC**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 523 302 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).

COLORANTES AZOICOS

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a colorantes dispersos que tienen un componente de acoplamiento de anilina sustituida con ftalimido, a un procedimiento para la preparación de tales colorantes y a su uso en la tintura o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y, especialmente, sintéticos, más especialmente materiales textiles.

10 Se conocen desde hace mucho tiempo colorantes azoicos dispersos que tienen un componente diazo de N-alkil-ftalimida y un componente de acoplamiento de anilina y se usan en la tintura de materiales de fibra hidrófobos.

El documento US-A 4 650 861 da a conocer colorantes azoicos que contienen un resto azo de 4-nitropirazol y un acoplador de anilina sustituido con un grupo 2-(N-ftalimido)etilo que producen matices rojos brillantes en fibras textiles hidrófobas.

Se conocen materias colorantes azoicas que contienen un grupo ftalimidoalquilo y al menos un sustituyente sulfo o sulfonilamino a partir del documento DE-A 2 640 764.

20 El documento US-A 3 491 082 describe colorantes azoicos basados en anilinas sustituidas con 2-(N-sacarinil)etilo como componentes de acoplamiento que producen matices de amarillos a azules en materiales textiles hidrófobos y presentan una buena solidez a la luz y a la sublimación. Se describe la preparación de este tipo de componentes de acoplamiento, por ejemplo, en el documento GB-A 1 288 397.

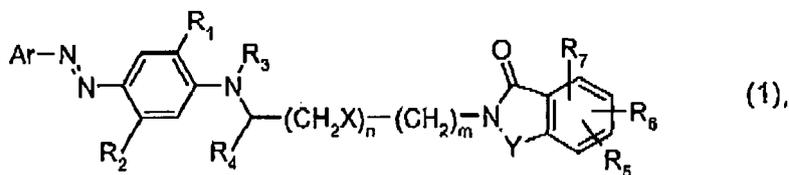
25 En el documento US-A 3 148 178, se dan a conocer colorantes azoicos adicionales derivados de N-[2-(N-ftalimido)etil]anilinas como acopladores que proporcionan tinturas de amarillas a violetas en materiales de fibra hidrófobos.

30 Sin embargo, se ha encontrado que las tinturas o las estampaciones obtenidas usando los colorantes conocidos en la actualidad, no cumplen en todos los casos los requisitos actuales, especialmente con respecto a sus propiedades de solidez respecto a la luz, al lavado y a la transpiración. Particularmente en el campo de los colorantes azules existe la necesidad de nuevos colorantes que proporcionen tinturas en matices brillantes que tengan buenas propiedades de solidez respecto a la luz, al lavado y a la transpiración.

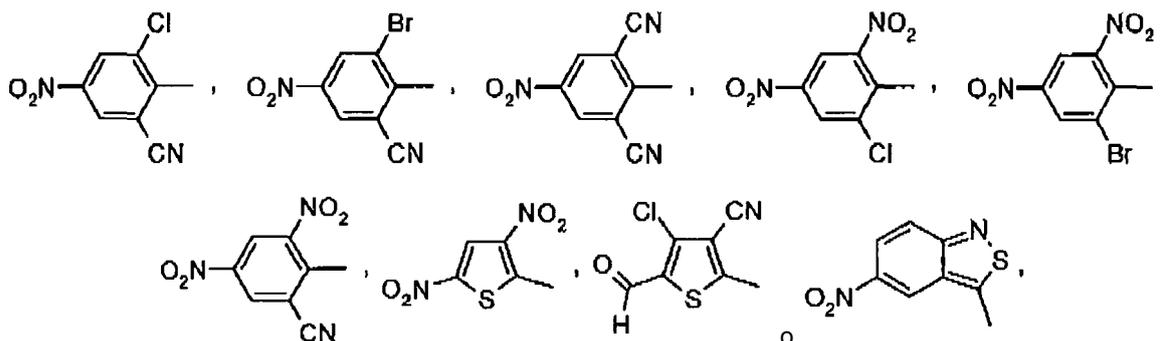
35 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los colorantes según la invención cumplen los criterios mencionados anteriormente en gran medida.

40 La presente invención se refiere por consiguiente a colorantes dispersos que proporcionan tinturas que tienen muy buena solidez a la luz, al lavado y a la transpiración y, además, presentan buena acumulación tanto en los procedimientos por agotamiento y Thermosol como en el estampado textil. Los colorantes también son adecuados para el estampado por corrosión.

Los colorantes según la invención corresponden a la fórmula



en la que Ar es un radical de fórmula



R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o halógeno,

5 R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, halógeno o -NHCOR₈, en el que R₈ es alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; arilo C₅-C₃₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₁₂, grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; o heteroarilo C₅-C₃₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₁₂, grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno,

10 R₃ es alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos -COOR₈, grupos -OCOR₈, en los que R₈ es tal como se definió anteriormente, o átomos de halógeno; alqueno C₂-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; o aralquilo C₆-C₃₆ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno,

15 R₄ es hidrógeno,

n es 0,

20 m es 2 ó 3,

Y es -CO-, y

25 R₆, R₈ y R₇ son cada uno independientemente de los otros, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂, halógeno, -CN, -NO₂, -CF₃, -COOR₉ o -CONHR₉, en los que R₉ es alquilo C₁-C₁₂, arilo C₅-C₃₀ o heteroarilo C₅-C₃₀.

Cuando cualquiera de los radicales R₁ - R₉ es alquilo, ese radical o esos radicales pueden ser de cadena lineal o ramificada. Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, isooctilo, n-decilo y n-dodecilo.

30 Grupos alquilo sustituidos son, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxiopropilo, 4-hidroxibutilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 4-aminobutilo, cianometilo, 2-cianoetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo y 4-clorobutilo.

35 Ejemplos de grupos alcoxilo son metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo, n-pentiloxilo, neopentiloxilo, n-hexiloxilo, n-heptiloxilo, n-octiloxilo, isooctiloxilo, n-deciloxilo y n-dodeciloxilo.

Sustituyentes halógeno adecuados son flúor y especialmente cloro y bromo.

40 Los radicales arilo designados como R₈ y R₉, tienen preferiblemente desde 5 hasta 24 átomos de carbono, especialmente desde 6 hasta 14 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos arilo adecuados son fenilo, toliilo, mesitilo, isitilo, 2-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, 4-aminofenilo, 4-metoxifenilo, 4-etoxifenilo, naftilo y fenantrilo.

45 Grupos aralquilo como R₃ tienen preferiblemente desde 6 hasta 30 átomos de carbono, especialmente desde 7 hasta 12 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos aralquilo adecuados son bencilo, 2-feniletilo, tolimetilo, mesitilmetilo y 4-clorofenil-metilo.

50 Un heteroarilo como R₅, R₆, R₇ o R₈ contiene preferiblemente 4 ó 5 átomos de carbono y uno o dos heteroátomos del grupo O, S y N. Puede ser, por ejemplo, pirrolilo, furilo, tiofenilo, oxazolilo, tiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, purinilo o quinolilo.

55 En la fórmula (1), R₁ es preferiblemente hidrógeno, metilo o metoxilo, especialmente hidrógeno.

También se prefieren colorantes de fórmula (1) en los que R₂ es hidrógeno, metilo, cloro, acetilamino, propionilamino o metoxiacetilamino.

60 Se prefieren especialmente colorantes de fórmula (1) en los que R₂ es metilo o acetilamino.

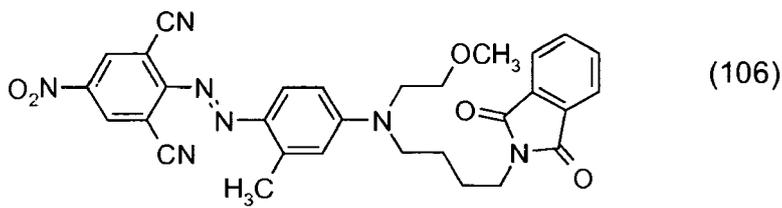
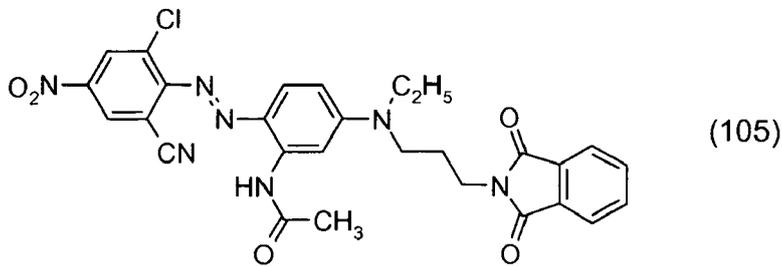
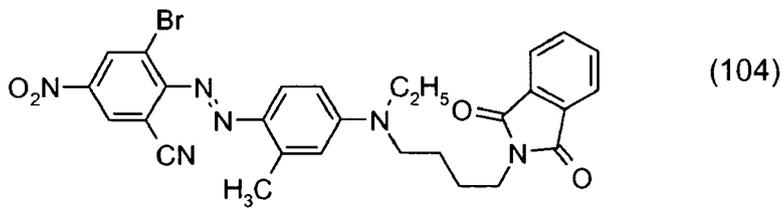
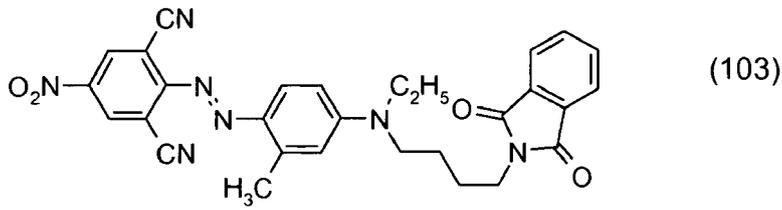
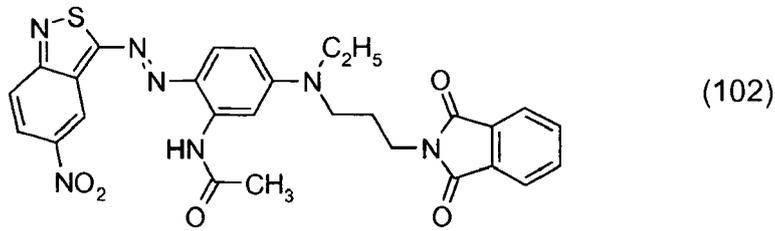
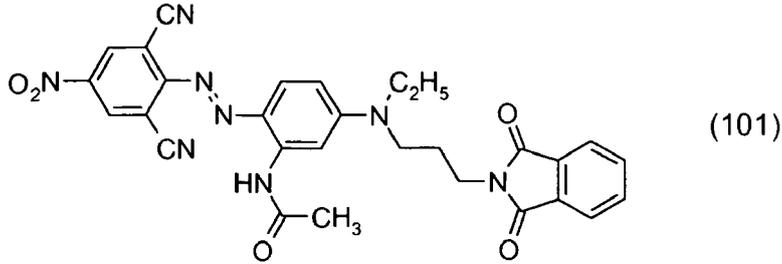
En la fórmula (1), R₃ es preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, alilo, 1-metoxicarboniletilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-cianoetilo, 2-metoxicarboniletilo o 2-etoxicarboniletilo.

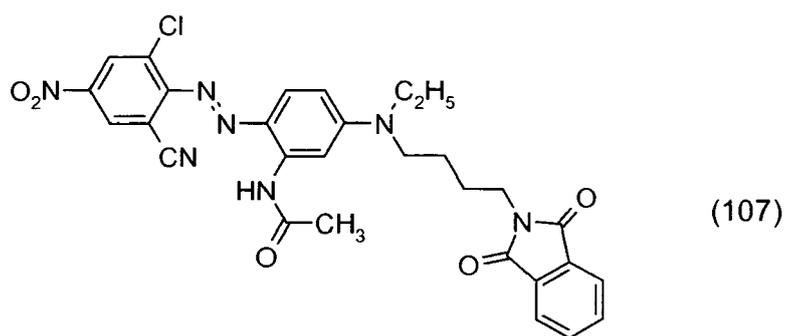
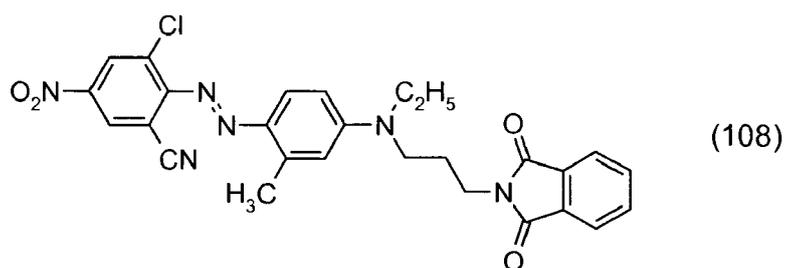
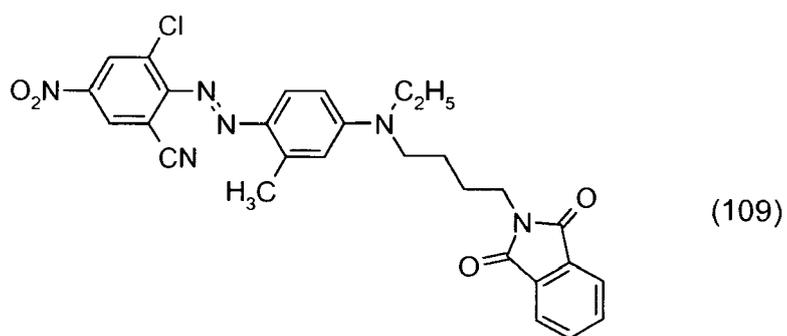
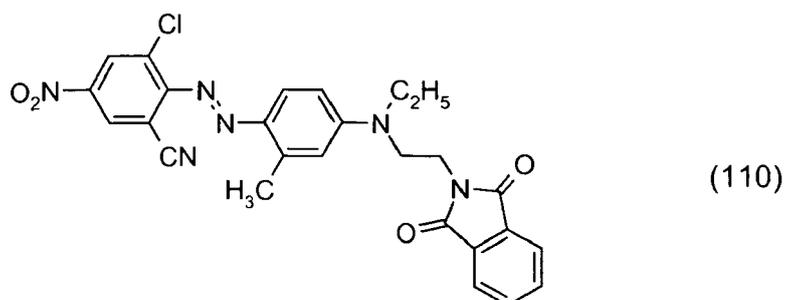
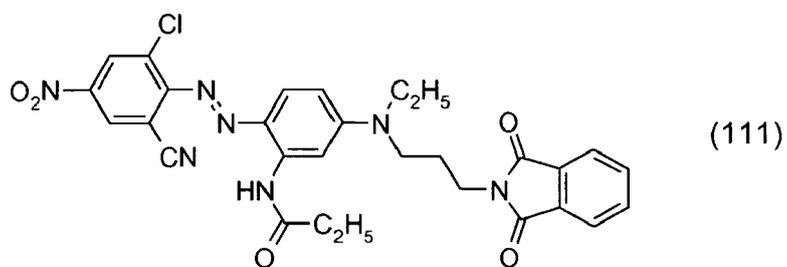
65 Se da preferencia especial a colorantes de fórmula (1) en los que R₃ es etilo o 2-metoxietilo.

También se prefieren colorantes de fórmula (1) en los que R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

El radical Ar en la fórmula (1) se deriva de las aminas Ar-NH₂ adecuadas para diazotización. Componentes diazo Ar-NH₂ adecuados para la preparación de colorantes azoicos se conocen bien por el experto en la técnica.

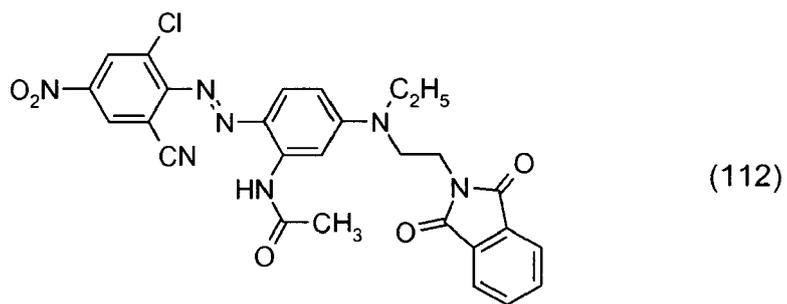
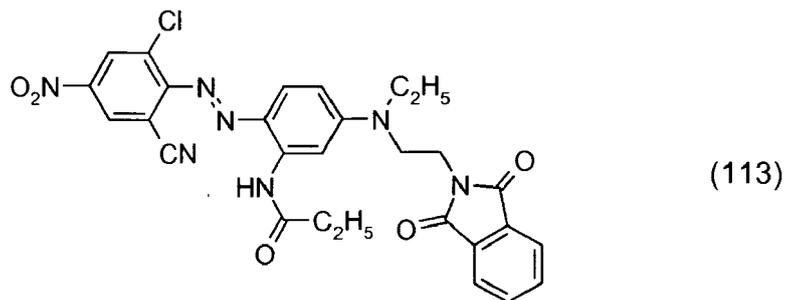
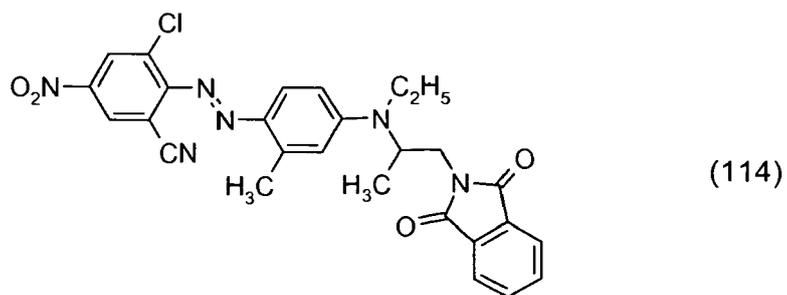
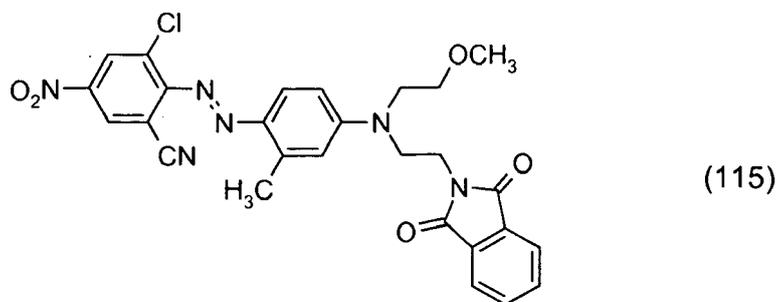
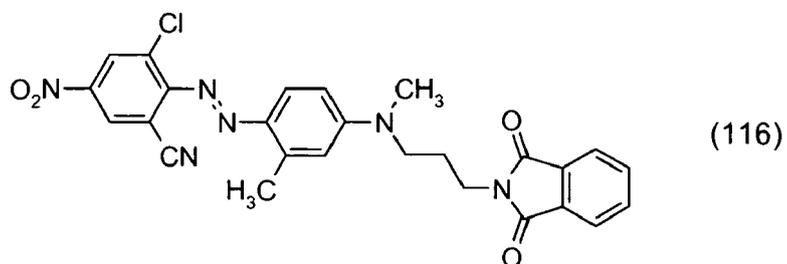
5 Ejemplos de colorantes adecuados de fórmula (1) son los compuestos de fórmulas (101) - (200) (λ_{\max} = longitud de onda de la máxima absorción):



 $\lambda_{\max} = 585 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 585 \text{ nm}$

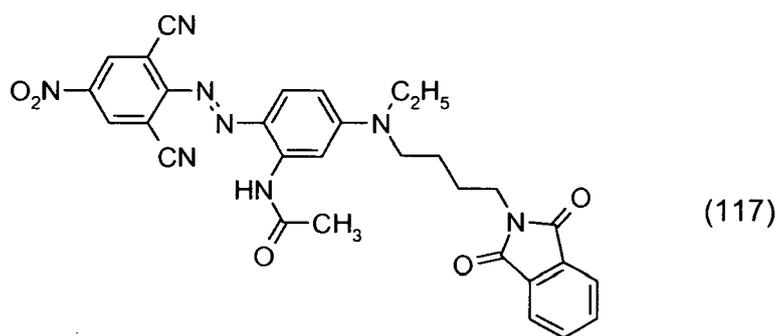
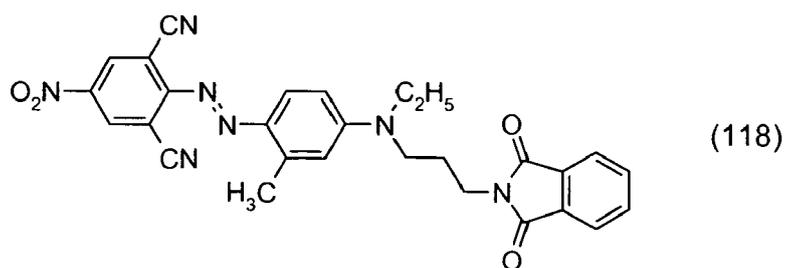
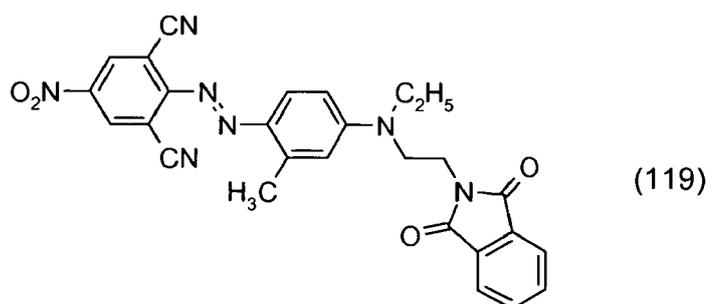
5

10

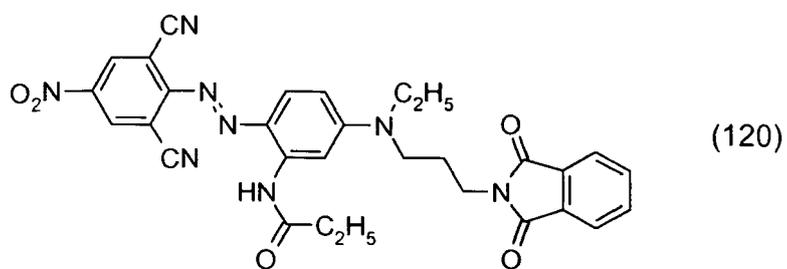
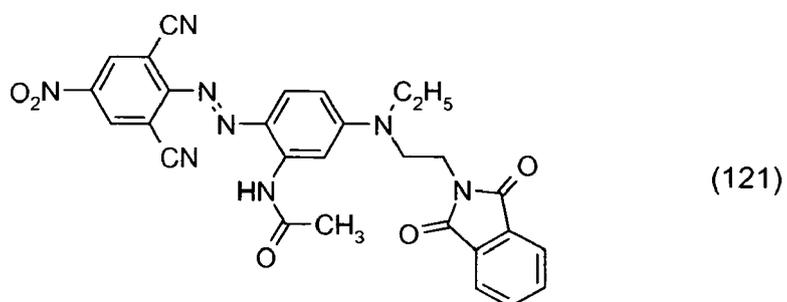
 $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 544 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$

5

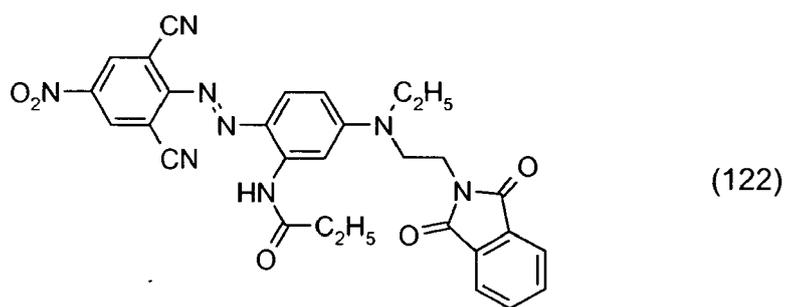
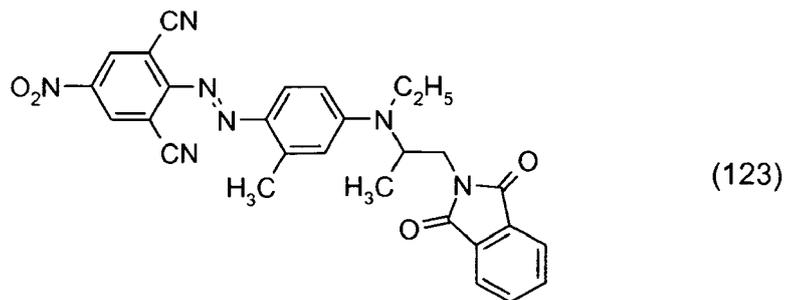
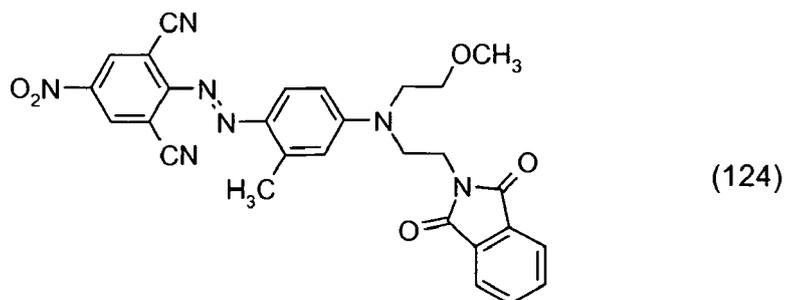
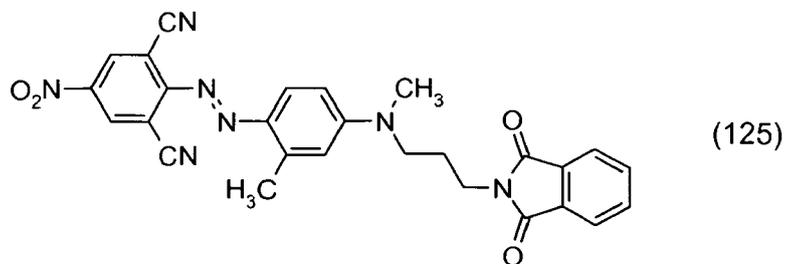
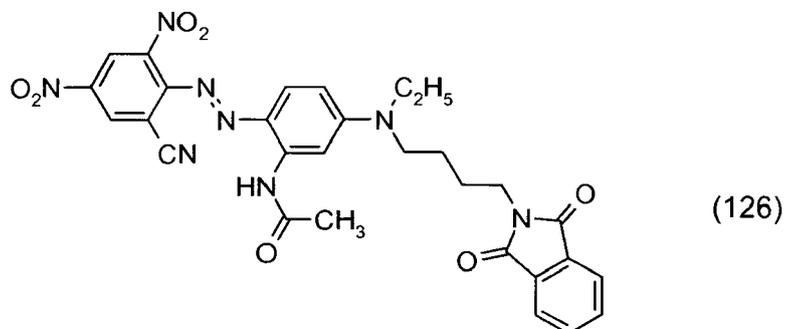
10

 $\lambda_{\max} = 619 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 582 \text{ nm}$

5

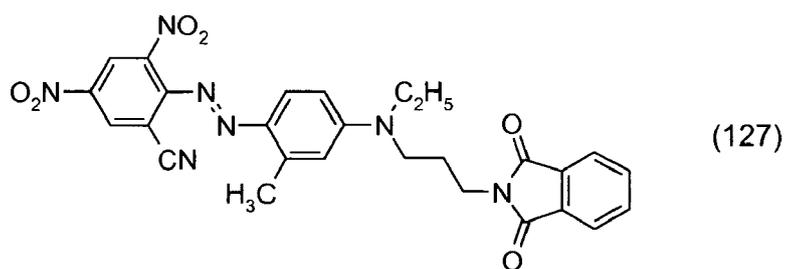
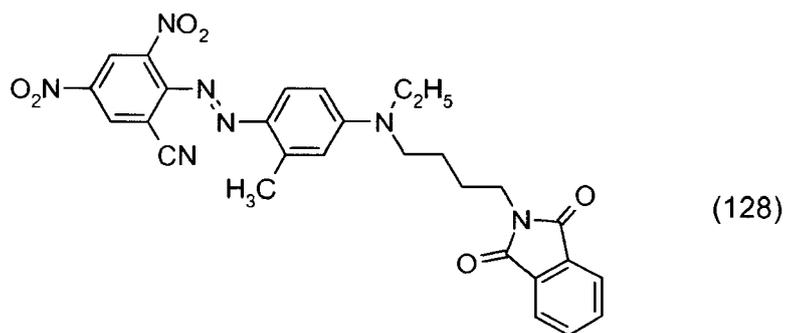
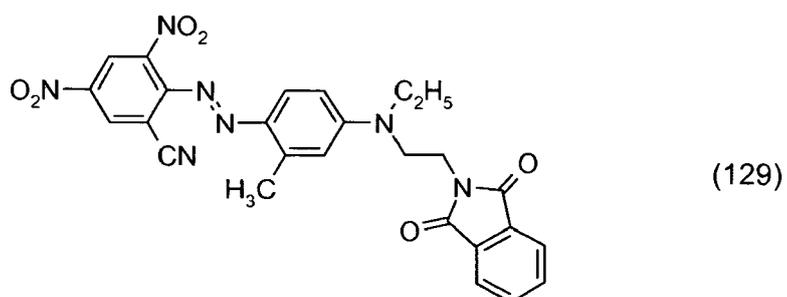
 $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$

10

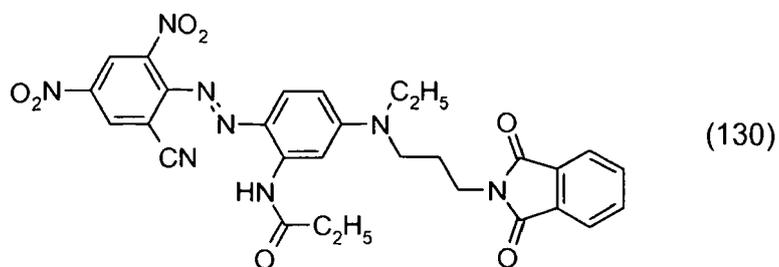
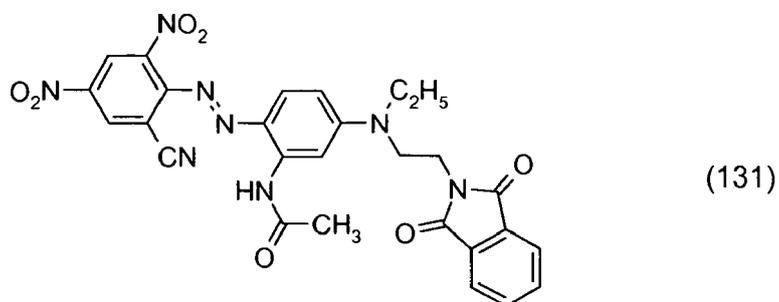
 $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 581 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 614 \text{ nm}$

5

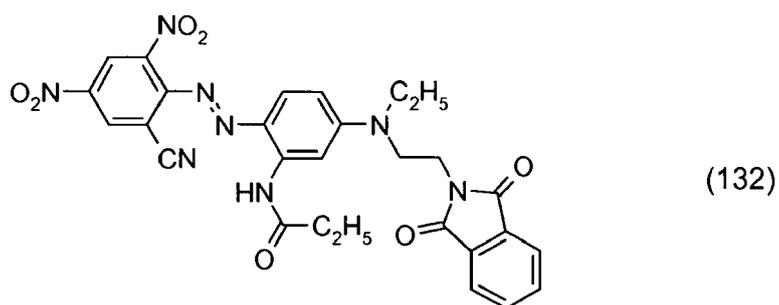
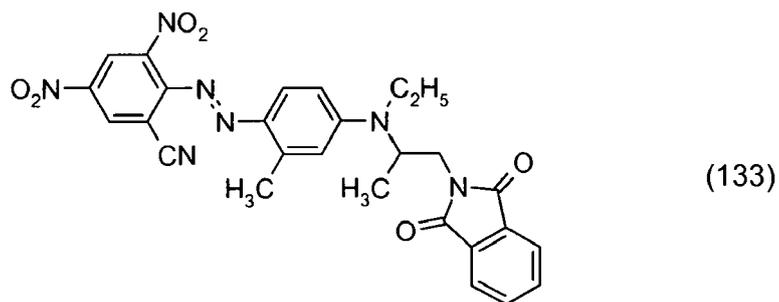
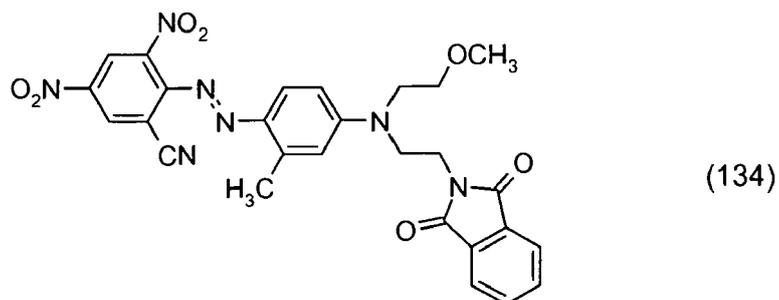
10

 $\lambda_{\max} = 591 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 593 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 589 \text{ nm}$

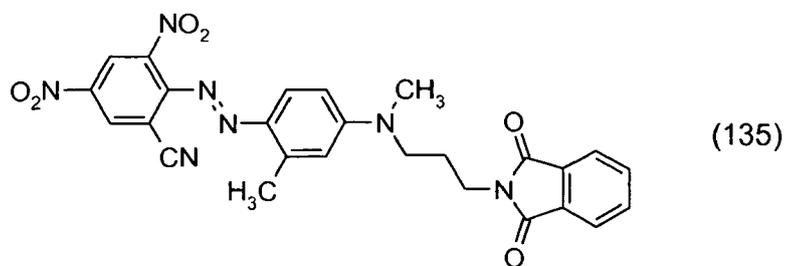
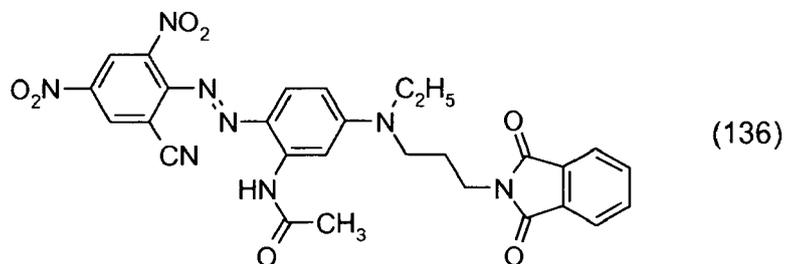
5

 $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$

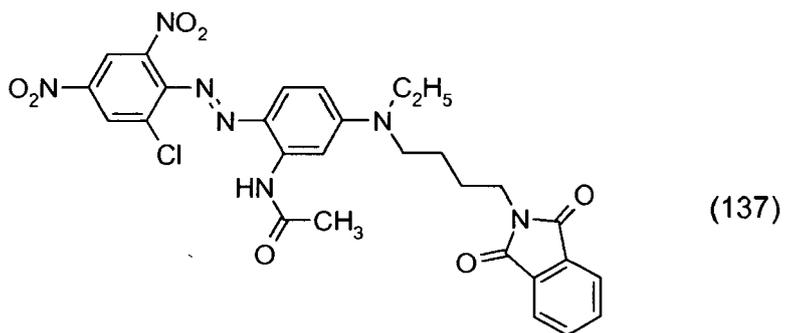
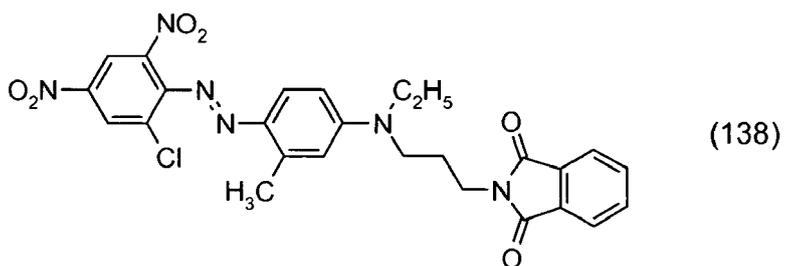
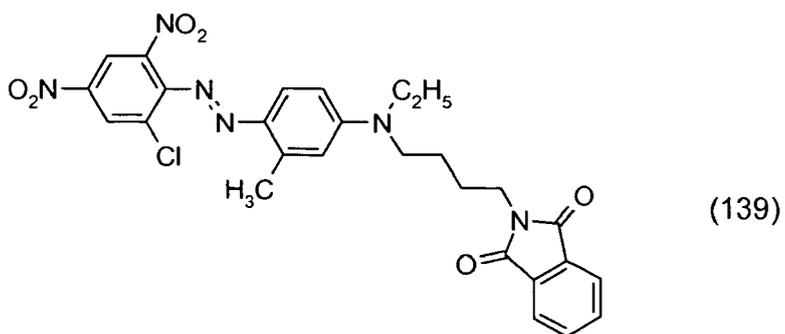
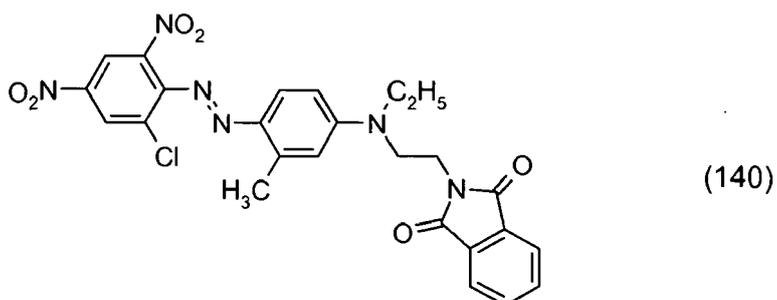
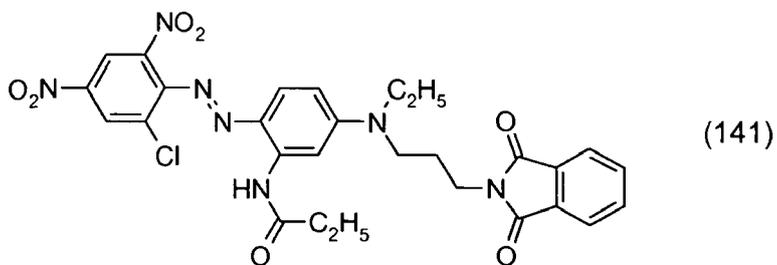
10

 $\lambda_{\max} = 611 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 587 \text{ nm}$

5

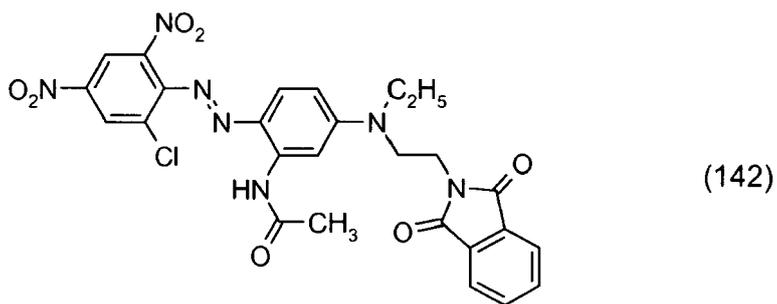
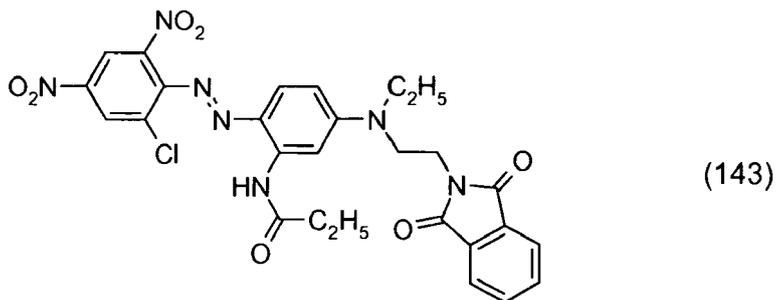
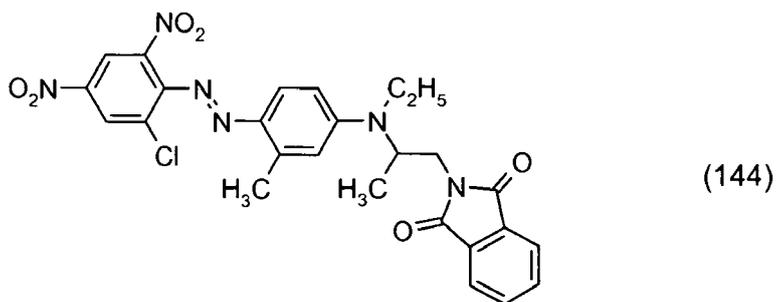
 $\lambda_{\max} = 587 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$

10

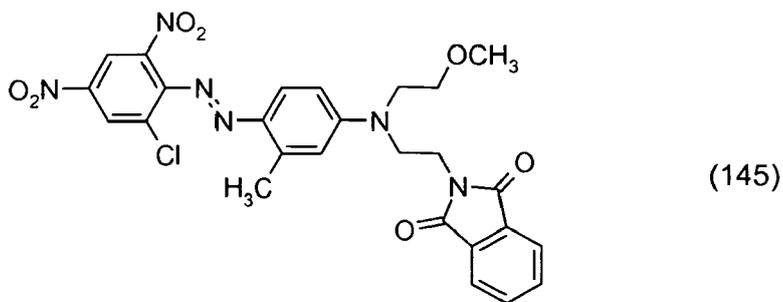
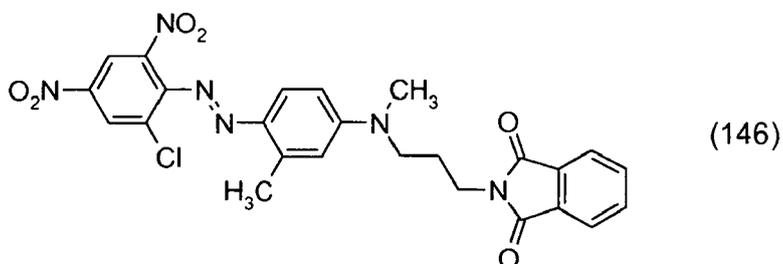
 $\lambda_{\max} = 559 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 544 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 557 \text{ nm}$

5

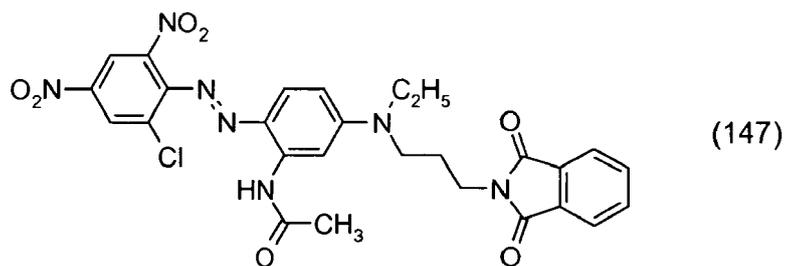
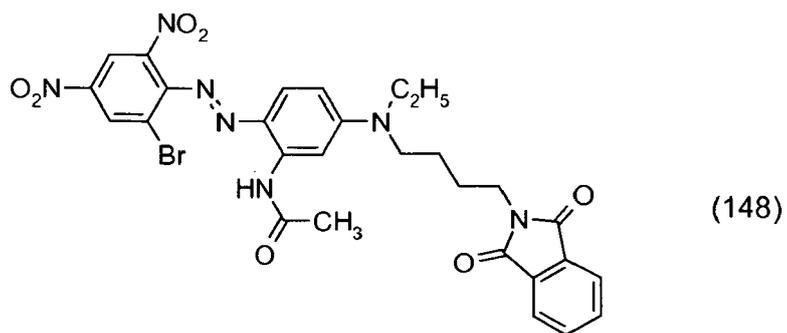
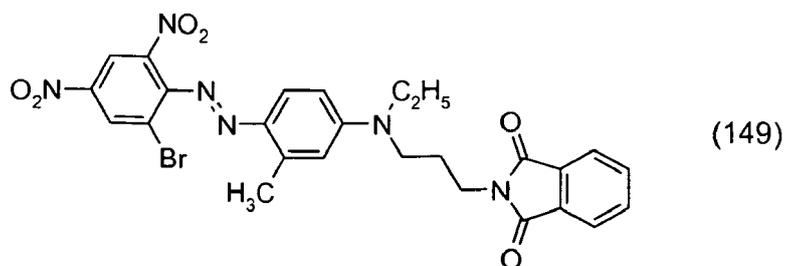
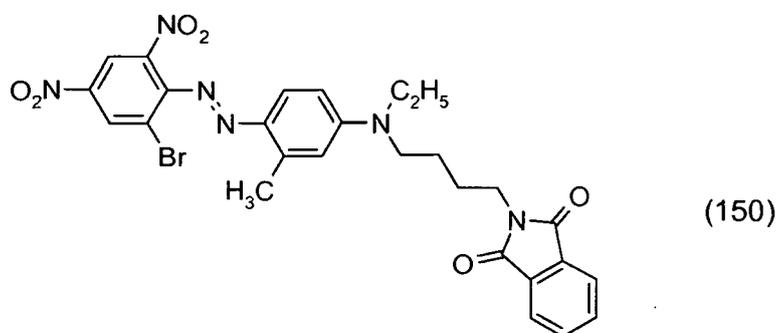
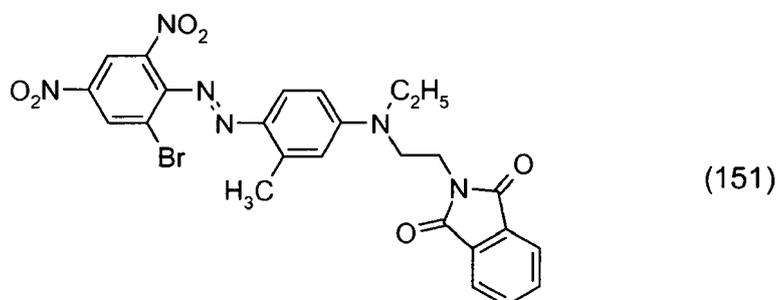
10

 $\lambda_{\max} = 555 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 555 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$

5

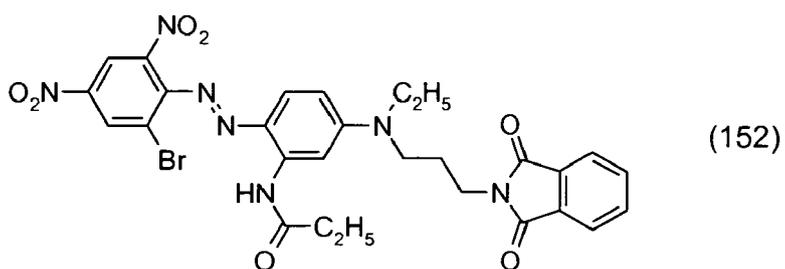
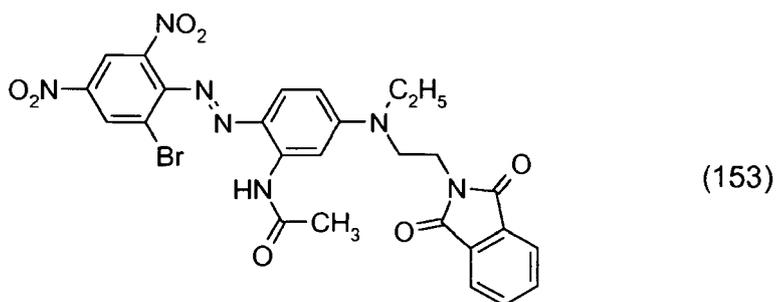
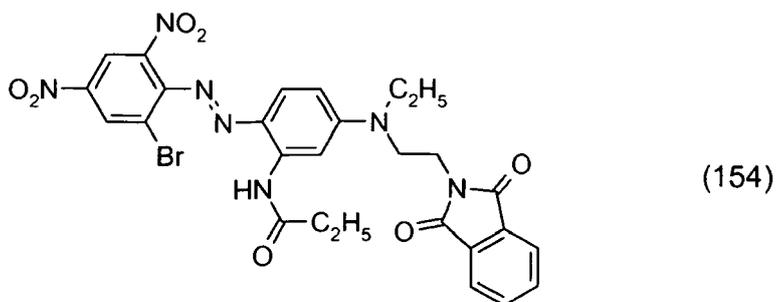
 $\lambda_{\max} = 539 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$

10

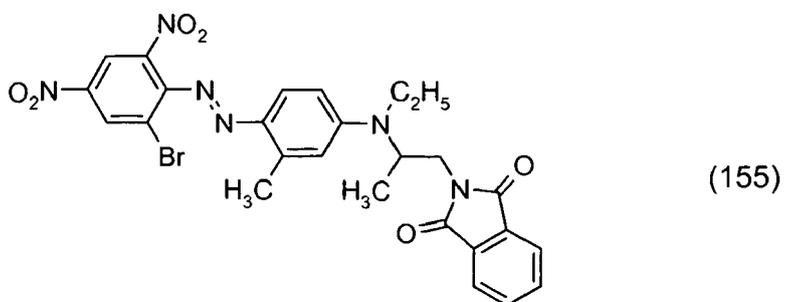
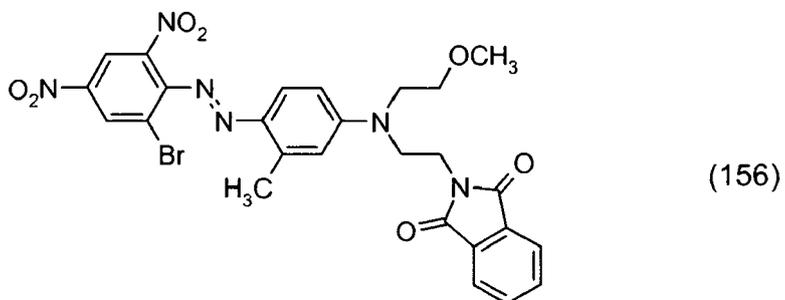
 $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$

5

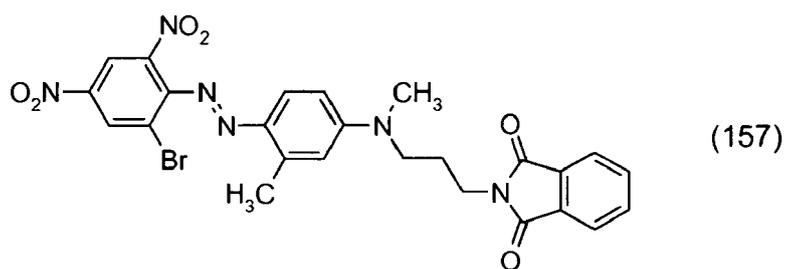
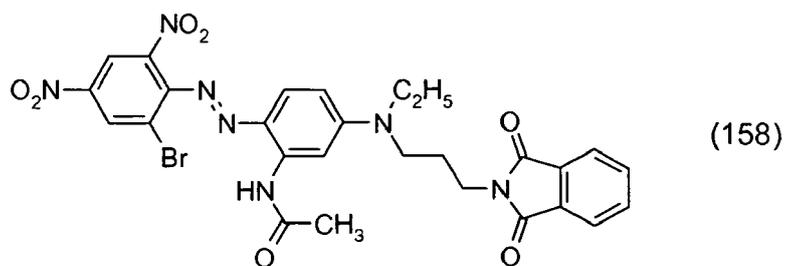
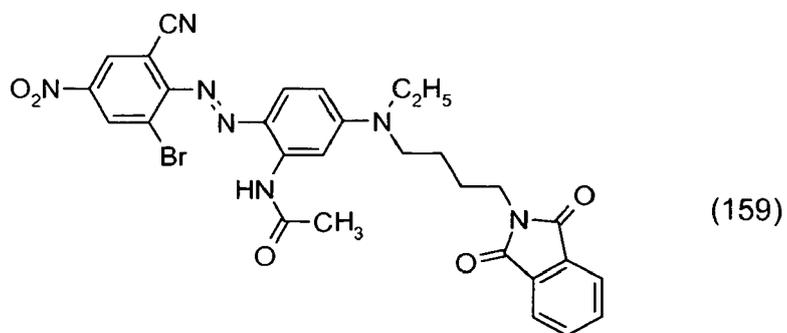
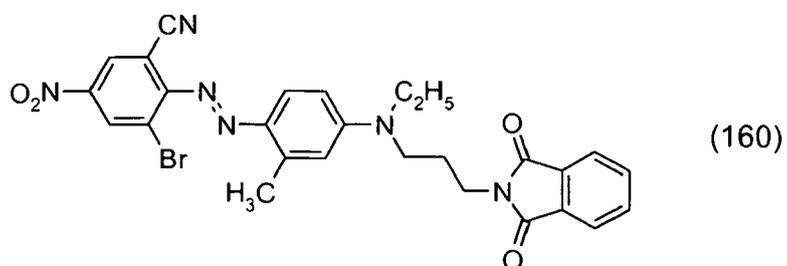
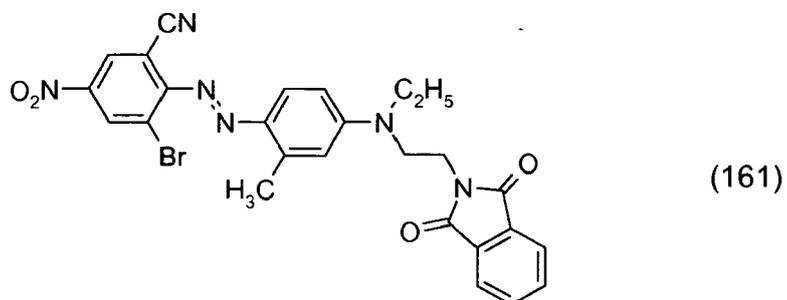
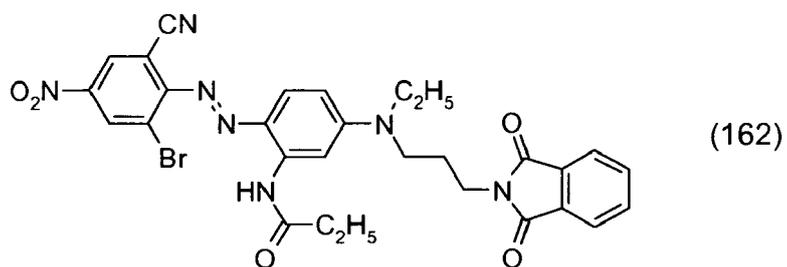
10

 $\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$

5

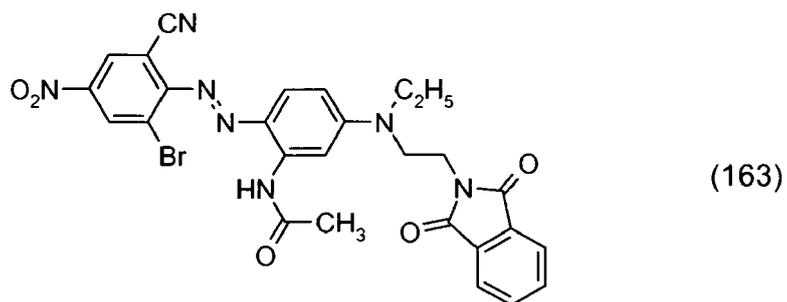
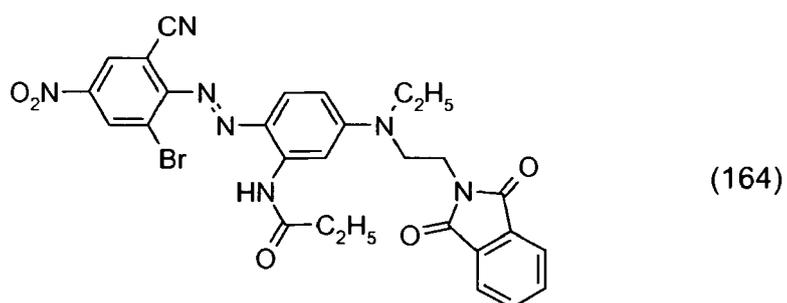
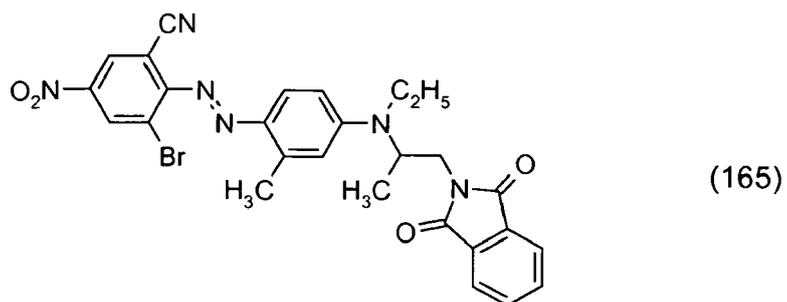
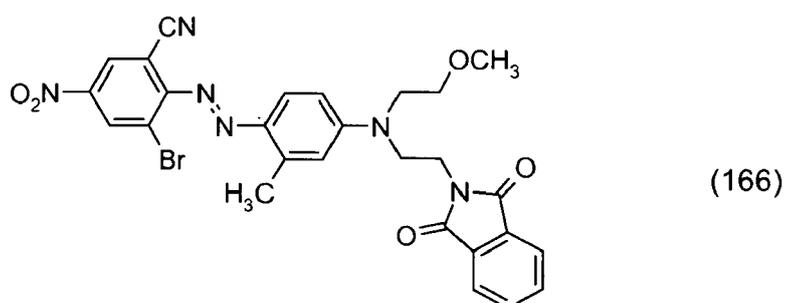
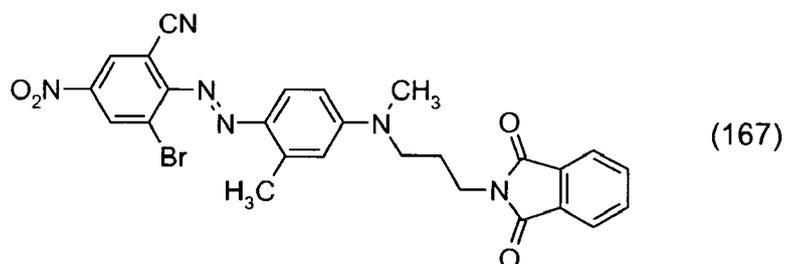
 $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$

10

 $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$

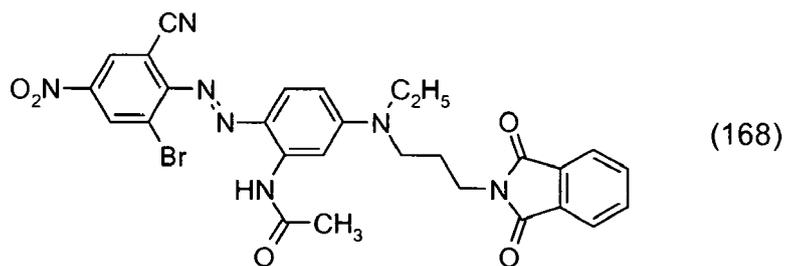
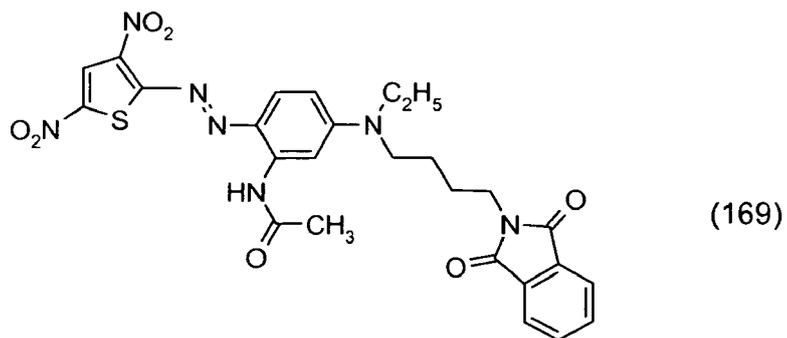
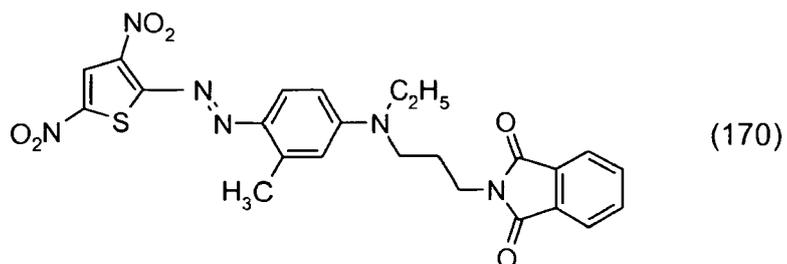
5

10

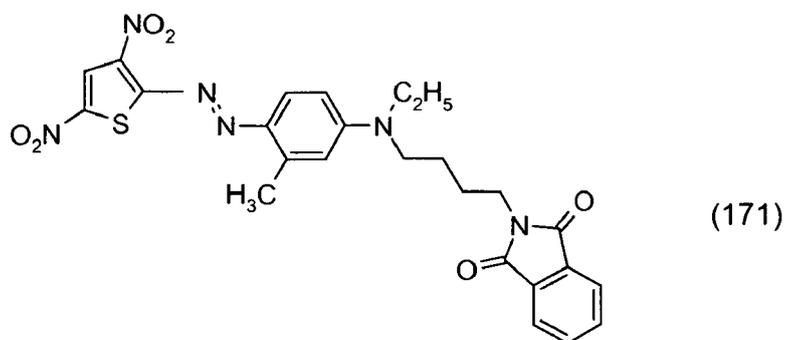
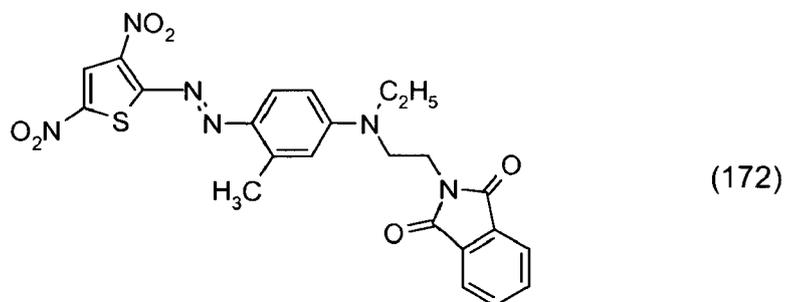
 $\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 544 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$

5

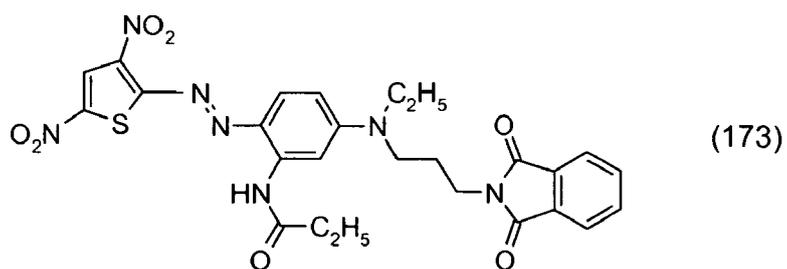
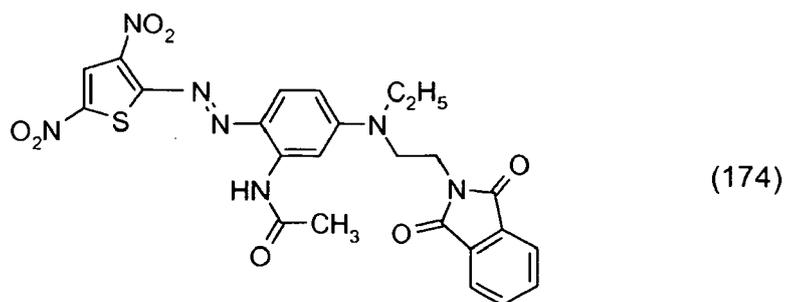
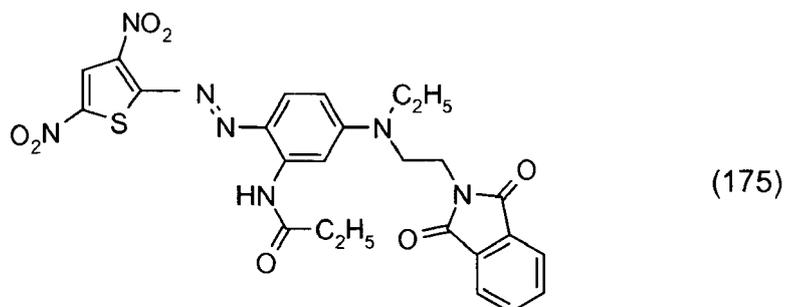
10

 $\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 638 \text{ nm}$

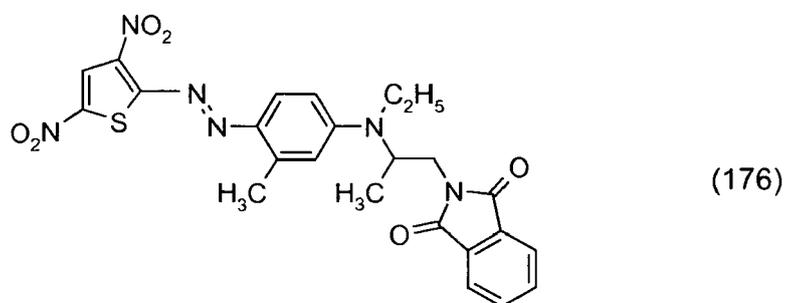
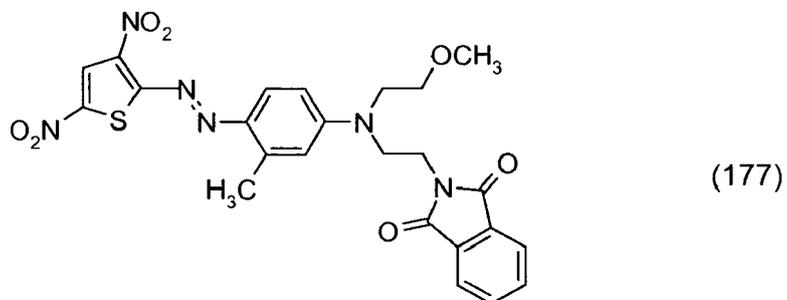
5

 $\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 637 \text{ nm}$

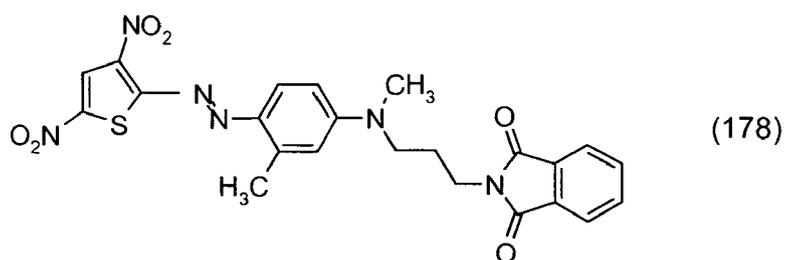
10

 $\lambda_{\max} = 641 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 636 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 637 \text{ nm}$

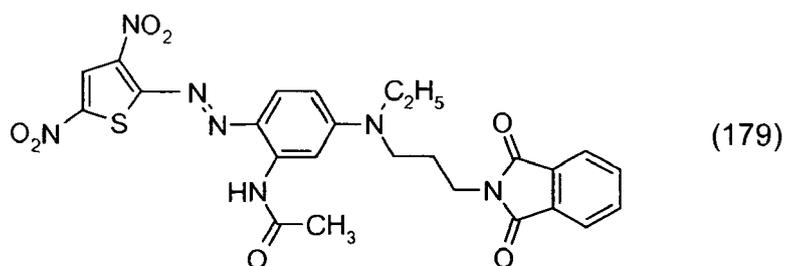
5

 $\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 635 \text{ nm}$

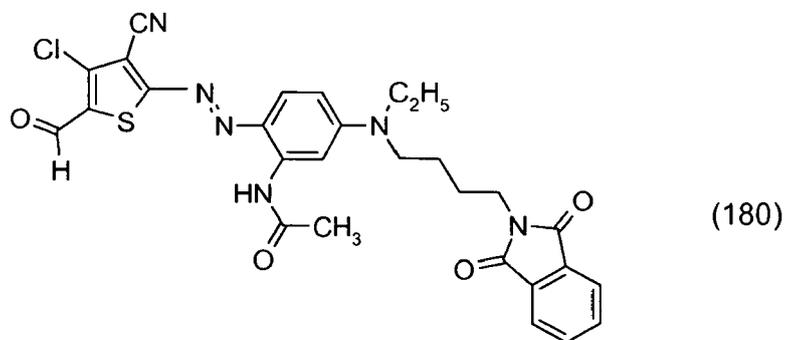
10



$\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$

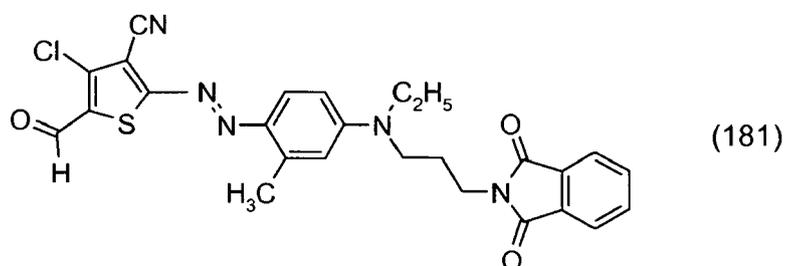


$\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$

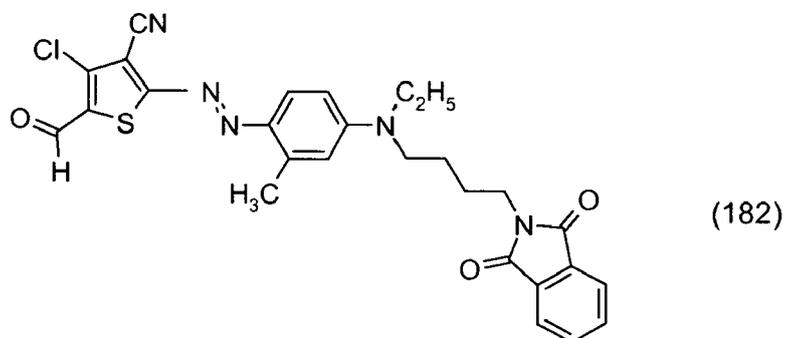


$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$

5

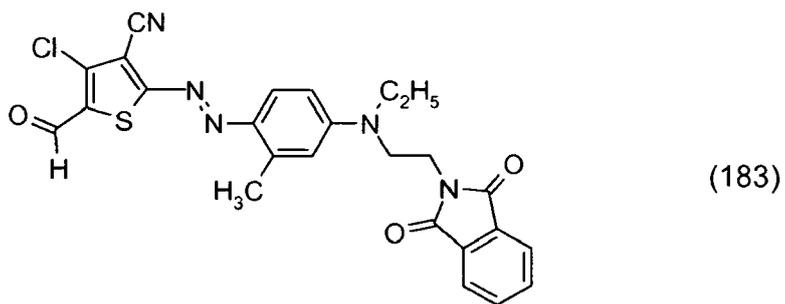
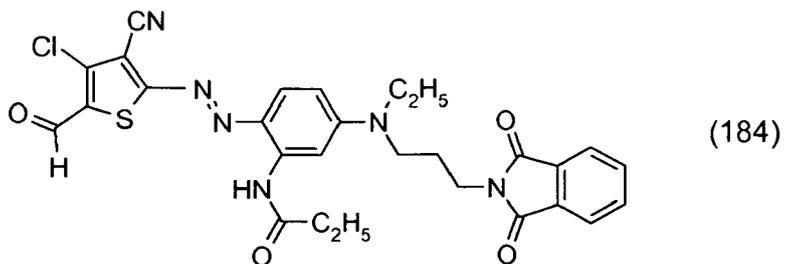
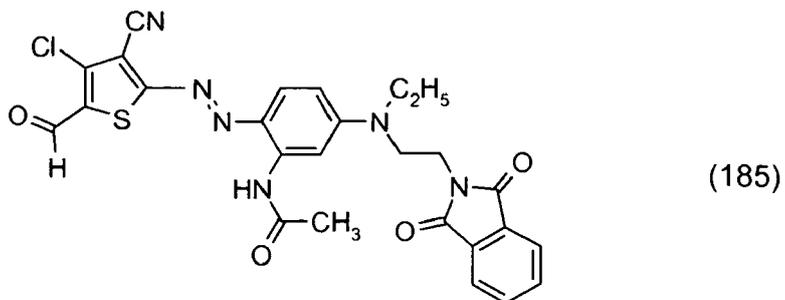


$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$

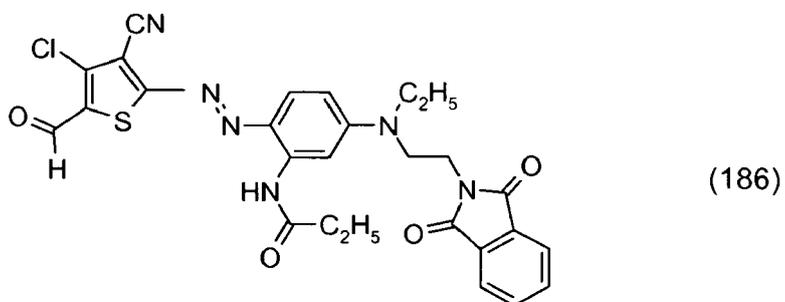
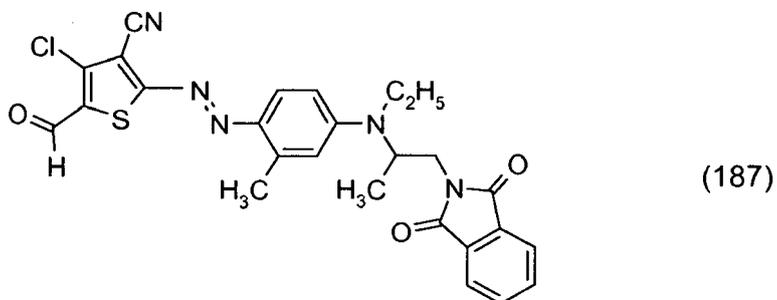


$\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$

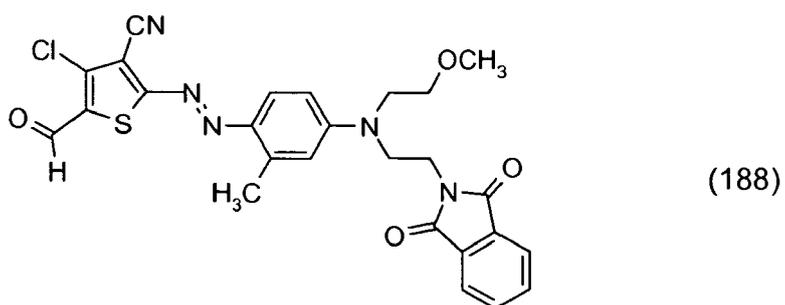
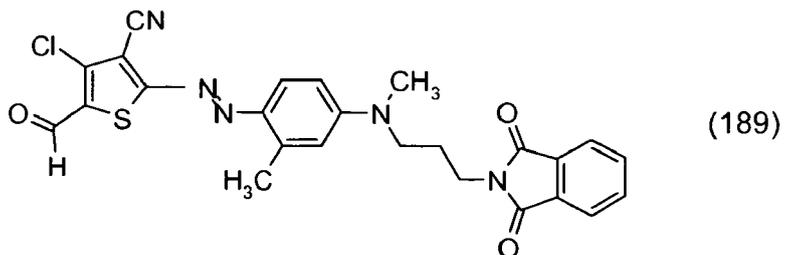
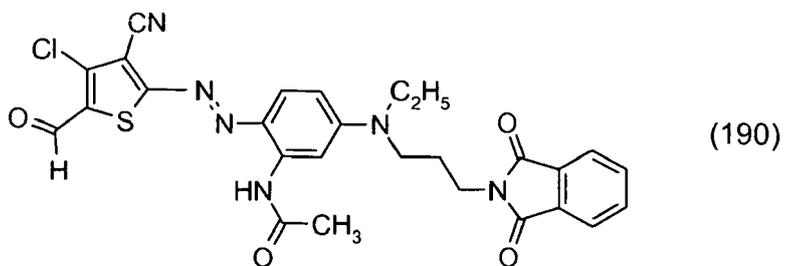
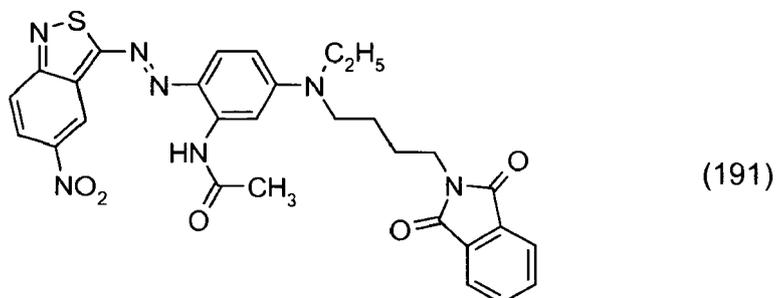
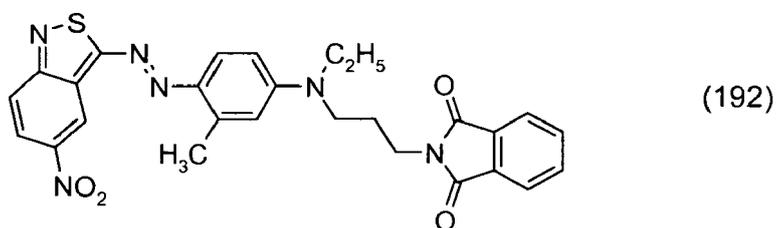
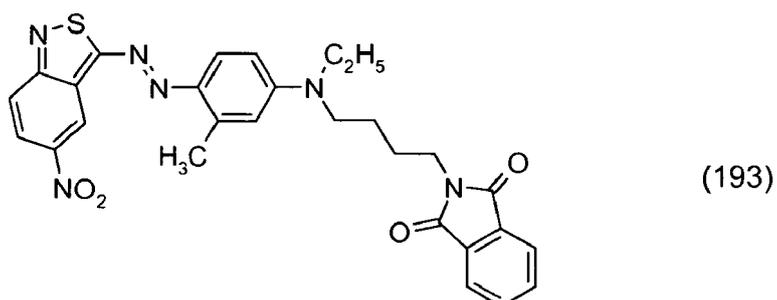
10

 $\lambda_{\max} = 607 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 609 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 607 \text{ nm}$

5

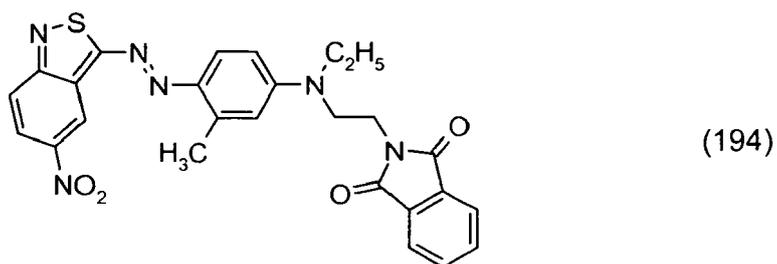
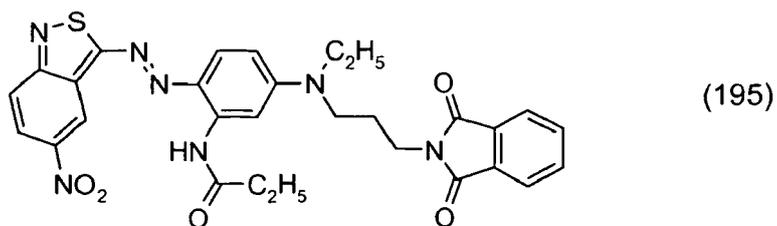
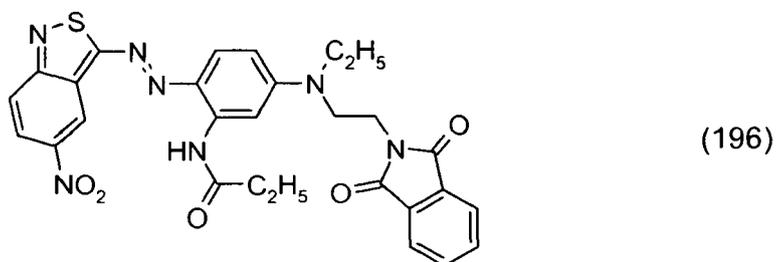
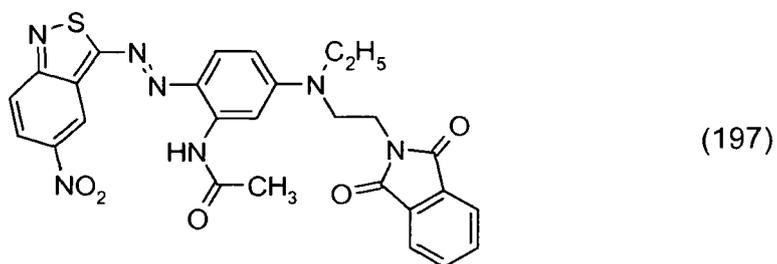
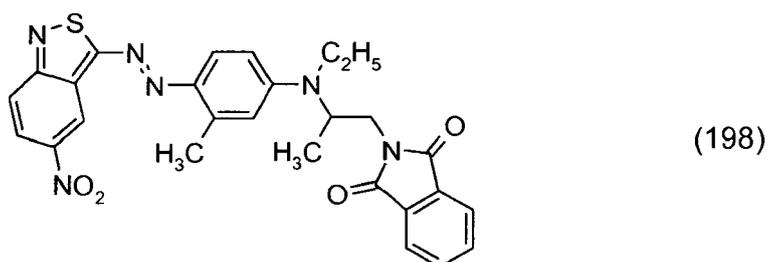
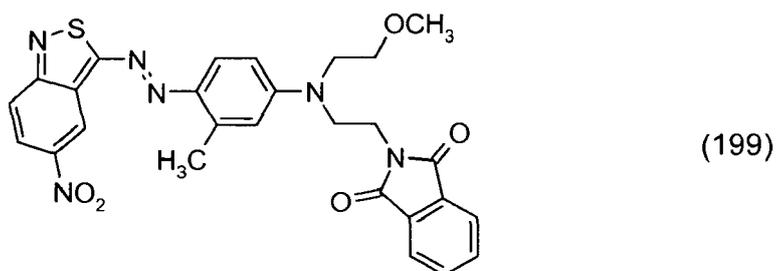
 $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 609 \text{ nm}$

10

 $\lambda_{\max} = 604 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 606 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$

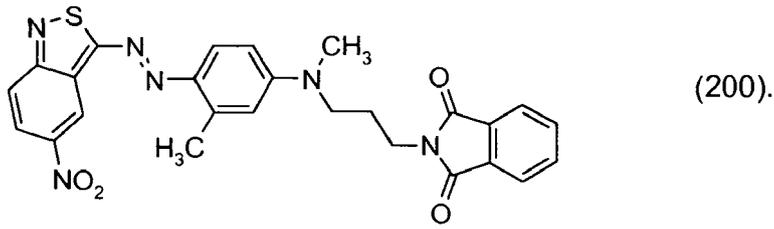
5

10

 $\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 603 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$  $\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$

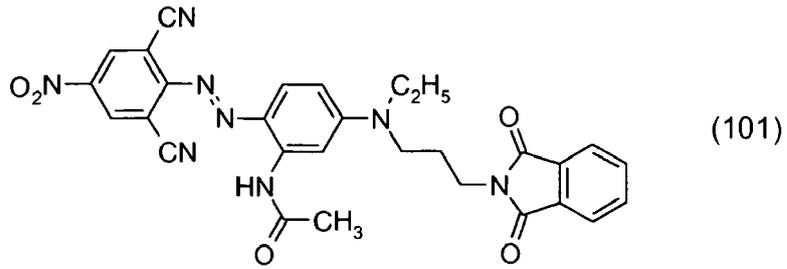
5

10

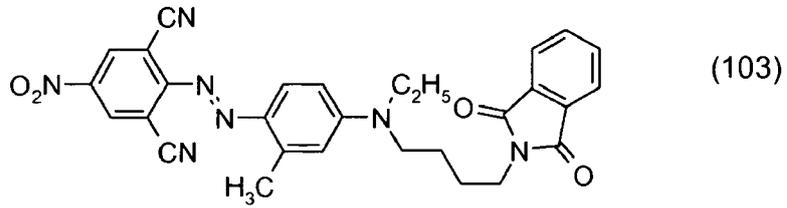
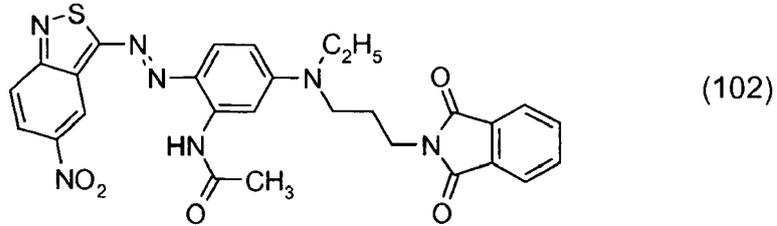


$\lambda_{\max} = 599 \text{ nm}$

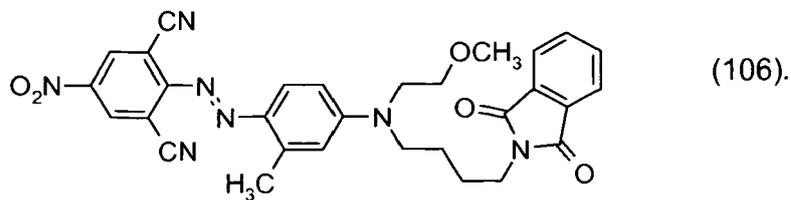
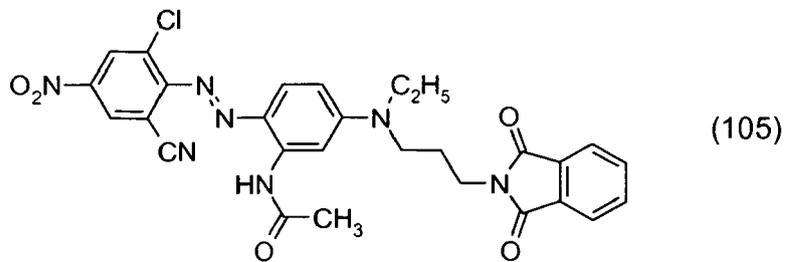
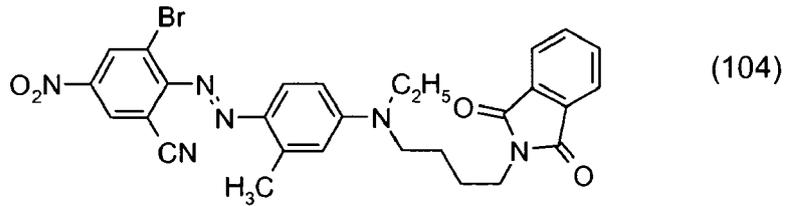
Se da preferencia especial a los colorantes de fórmulas (101) - (106)



5

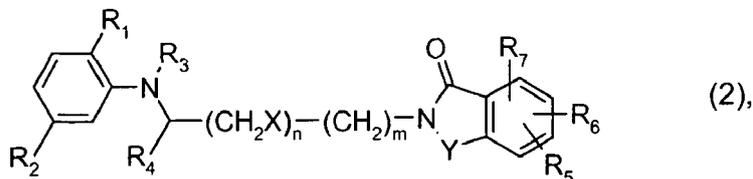


10



15

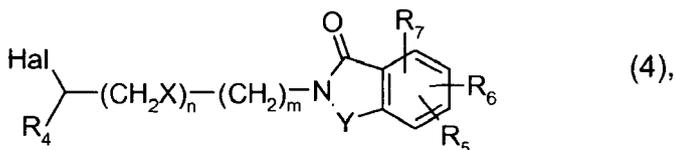
La invención también se refiere al procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) en el que un componente diazo de fórmula Ar-NH₂, en la que Ar es tal como se definió anteriormente, se somete a diazotización y se acopla a un componente de acoplamiento de fórmula (2)



en la que de R₁ a R₇, X, n, m e Y son tal como se definieron anteriormente.

El componente de acoplamiento de fórmula (2) es novedoso y la invención también se refiere al mismo.

El componente de acoplamiento de fórmula (2) puede sintetizarse según procedimientos conocidos per se, por ejemplo condensando un compuesto de fórmula (3) con un compuesto de fórmula (4),



en las que en las fórmulas (3) y (4) de R₁ a R₇, X, n, m e Y son tal como se definieron anteriormente y Hal es halógeno.

Las anilinas de fórmula (3) se conocen y algunas están comercialmente disponibles.

Los compuestos de halógeno de fórmula (4) también se conocen o pueden obtenerse mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en el documento WO 2003/027070.

La invención también se refiere al procedimiento para la preparación del componente de acoplamiento de fórmula (2).

La diazotización se lleva a cabo 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 también puede llevarse a cabo usando otros agentes de diazotización, por ejemplo usando ácido nitrosilsulfúrico. En la diazotización, puede estar presente un ácido adicional en el medio de reacción, por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido propiónico o ácido clorhídrico o una mezcla de tales ácidos, por ejemplo una mezcla de ácido propiónico y ácido acético. La diazotización se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de desde -10 hasta 30°C, por ejemplo desde -10°C hasta temperatura ambiente.

El acoplamiento del compuesto diazotizado al componente de acoplamiento de fórmula (2) también se efectúa de manera conocida, por ejemplo en un medio ácido, acuoso o acuoso-orgánico, ventajosamente a temperaturas de desde -10 hasta 30°C, especialmente por debajo de 10°C. Ejemplos de ácidos usados son ácido clorhídrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Los componentes diazo Ar-NH₂ se conocen o pueden prepararse de una manera conocida.

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

Colorantes adecuados distintos a los de fórmula (1) que pueden usarse en las mezclas de colorantes según la invención son, por ejemplo, los colorantes azoicos de fórmulas (I), (II), (III), (IV) y (V) descritos en el documento WO 2006/131530, los colorantes descritos en los ejemplos 1 - 5 del documento WO 2005/056690 y los colorantes azoicos de fórmula (I) dados a conocer en el documento WO 2005/040283.

Colorantes adecuados adicionales que pueden mezclarse ventajosamente con los colorantes de fórmula (1) según la invención son, por ejemplo, C.I. violeta disperso 107, C.I. azul disperso 60, C.I. azul disperso 284, C.I. azul disperso 295, C.I. azul disperso 337, C.I. azul disperso 354, C.I. azul disperso 365, C.I. azul disperso 368, C.I. azul disperso 378, C.I. azul disperso 380.

5 Las mezclas de colorantes según la invención pueden prepararse, por ejemplo, mezclando simplemente los colorantes individuales.

10 La cantidad de los colorantes individuales en las mezclas de colorantes según la invención puede variar dentro de un intervalo amplio. Las mezclas de colorantes según la invención contienen ventajosamente al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso y especialmente al menos el 40% en peso, de uno o más colorantes de fórmula (1).

15 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención pueden usarse en la tintura o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y, especialmente, sintéticos, más especialmente materiales textiles. Los materiales textiles compuestos por combinaciones que contienen tales materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y/o sintéticos también pueden teñirse o estamparse usando los colorantes o las mezclas de colorantes según la invención.

20 Los materiales de fibra semisintéticos que se tienen en cuenta son especialmente 2½ acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

25 Los materiales de fibra hidrófobos sintéticos consisten especialmente de poliésteres aromáticos, lineales, por ejemplo los de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano; de policarbonatos, por ejemplo los de α,α -dimetil-4,4-dihidroxidifenilmetano y fosgeno, y de fibras basadas en poli(cloruro de vinilo) y en poliamida.

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

35 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención no colorearán la lana y el algodón presentes al mismo tiempo en el baño de tintura o coloreará tales materiales sólo ligeramente (muy buena reserva), de manera que también pueden usarse satisfactoriamente en la tintura de telas de combinaciones de fibras de poliéster/lana y poliéster/celulósicas.

40 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención son adecuados para la tintura según el procedimiento Thermosol, en el procedimiento por agotamiento y para procedimientos de estampado.

45 Dichos materiales de fibra pueden estar en una variedad de formas de procesamiento, por ejemplo en forma de fibras, hilos o materiales no tejidos, en forma de telas tejidas o telas de tejido de punto.

50 Es ventajoso convertir los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención en una preparación de colorantes antes de su uso. Para ese fin, el colorante se muele de manera que su tamaño de partícula es en promedio de desde 0,1 hasta 10 micrómetros. La molienda puede llevarse a cabo en presencia de dispersantes. Por ejemplo, el colorante seco se muele con un dispersante o se amasa dando lugar a una forma de pasta con un dispersante y luego se seca a vacío o mediante atomización. Las preparaciones así obtenidas pueden usarse, tras la adición de agua, para preparar pastas de estampado y baños de tintura.

55 Para el estampado, se usarán los espesantes tradicionales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, dextrina comercial (*Brithish gum*), goma arábiga, dextrina de tapioca (*Crystal gum*), harina de semilla de algarroba, tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poli(acrilamidas), poli(ácido acrílico) o copolímeros de los mismos, o poli(alcoholes vinílicos).

60 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención confieren a los materiales mencionados, especialmente a materiales de poliéster, matices de color de igualación que tienen muy buenas propiedades de solidez en uso, tales como, especialmente, buena solidez a la luz, al termofijado, al plisado, al cloro y a la humectación, tal como solidez al agua, a la transpiración y al lavado; las tinturas acabadas también se distinguen por una muy buena solidez al frote. Debe hacerse mención especial de las buenas propiedades de solidez de las tinturas resultantes respecto a la luz, a la transpiración y, especialmente, al lavado.

65 Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención también pueden usarse satisfactoriamente en la preparación de matices mixtos junto con otros colorantes.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención también son muy adecuados para teñir materiales de fibra hidrófobos a partir de CO₂ supercrítico.

5 La presente invención también se refiere al uso mencionado anteriormente de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención así como a un procedimiento para la tintura o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos, especialmente materiales textiles, en el que un colorante según la invención se aplica a dichos materiales o se incorpora a esos materiales. Dichos materiales de fibra hidrófobos son preferiblemente materiales textiles de poliéster. Sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención así como condiciones de procedimiento preferidas pueden encontrarse anteriormente en la descripción detallada del uso de los colorantes según la invención.

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

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

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

I. Ejemplos de preparación

Ejemplo I.1

A. Preparación del componente de acoplamiento

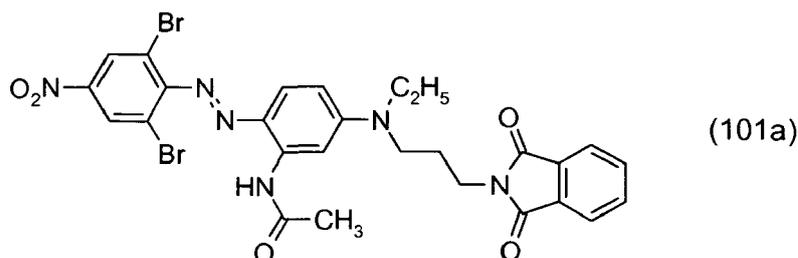
30 Se calientan 9,3 g (0,05 moles) de 3-acetamido-N-etilnilina seca hasta 110°C, y se añaden 2 ml de tolueno y 6,2 g de acetato de sodio a la misma. Con agitación vigorosa, se añade lentamente gota a gota una disolución de 21,63 g (0,07 moles) de N-(4-bromobutil)ftalimida en 25 ml de tolueno a 130°C y se separa por destilación de manera continua el ácido acético formado en la mezcla. Luego se permite que la mezcla enfríe hasta 100°C y se separan los constituyentes volátiles que todavía permanecen mediante destilación a presión reducida. Se agita el aceite viscoso que queda con una cantidad pequeña de metanol/agua (1:1) y se separa la fase acuosa. El producto puro cristalizado en etanol/agua (1:1) tiene un punto de fusión de 80°C; el rendimiento es de 14,0 g (el 75%).

B. Diazotización

40 Se colocan 21 g de ácido nitrosilsulfúrico al 40% en un aparato de reacción de laboratorio. A 15 - 20°C, se introducen 6,1 g de 2,6-dibromo-4-nitroanilina. Tras agitarse durante 2 horas a 15 - 20°C, se vierte la mezcla en 60 g de agua helada y se agita durante unos 15 min adicionales. Se destruye el nitrito en exceso mediante la adición de ácido sulfámico.

C. Acoplamiento

45 Se colocan 7,4 g de 4-acetilamino-N-(3-ftalimidopropil)-N-etilnilina en 50 ml de ácido acético al 80% en un aparato de reacción de laboratorio y se añaden 3 gotas de Surfynol 104 E (2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol) a la misma. Tras la adición de 40 g de hielo, se añade lentamente gota a gota la disolución de la sal de diazonio preparada en B, de manera que la temperatura interna es de 0 - 5°C. Se agita la mezcla durante 1 hora a 0 - 5°C y durante la noche a TA. Tras la adición de 100 ml de agua, se separa por filtración con succión el sólido, se lava con agua desionizada y se seca. Se obtienen 13,1 g del compuesto de fórmula (101 a).



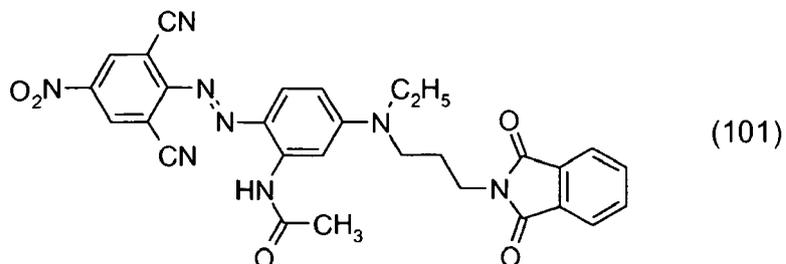
D. Cianación

Se añade gota a gota una disolución de 4,15 g del colorante (101 a) en 80 ml de DMF en el transcurso de 30 min a

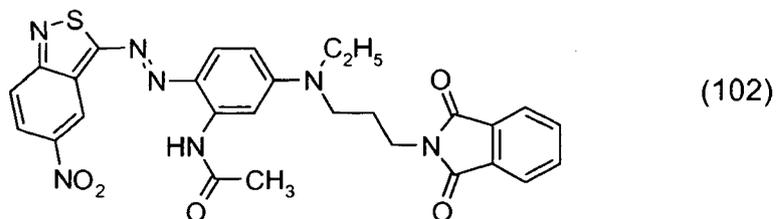
105°C, a una disolución de 1,37 g de CuCN y 0,15 g de NaCN en 100 ml de DMF. Se agita la mezcla durante 2 horas a 105°C. Tras enfriar hasta TA, se añaden gota a gota 15 ml de agua y luego se lleva a cabo una agitación durante la noche a TA. Luego se separa por filtración con succión el sólido, se lava con disolución de NH₃ al 15% y con agua y se seca.

5

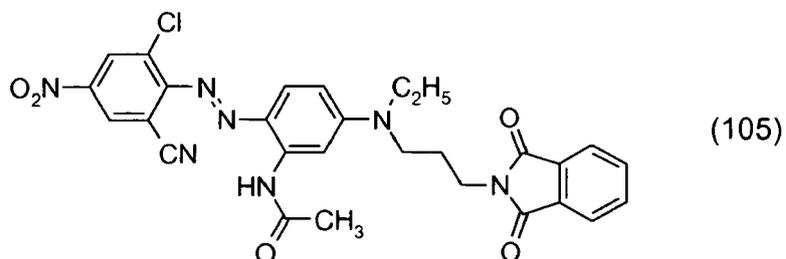
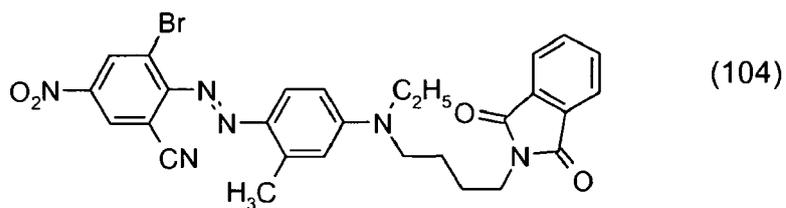
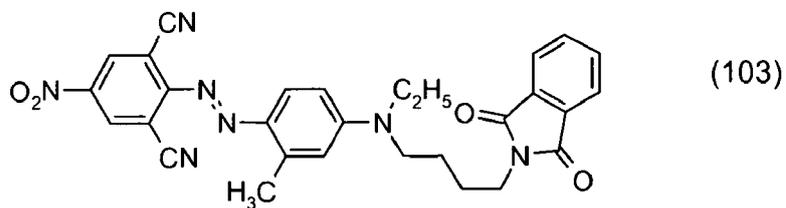
Rendimiento: 3,0 g del colorante de fórmula (101).

10 Ejemplos I.2-I.6

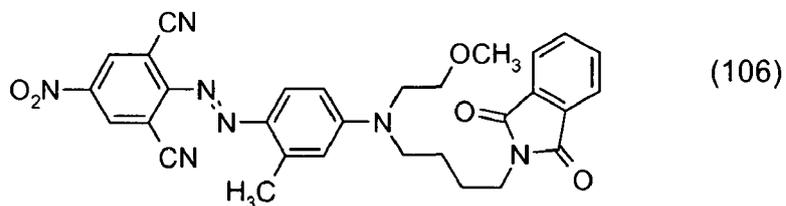
Se prepararan los colorantes (102)-(106) de manera análoga al procedimiento descrito en el ejemplo I.1.



15



20



II. Ejemplos de aplicación

Ejemplo II.1:

5 Se tiñen muestras de una tela de poliéster (Tersuisse 5-4204) en un procedimiento por agotamiento a alta temperatura a 135°C en un baño de tintura que contiene el 1% de uno de los colorantes (101) - (105). Las tinturas resultantes presentan valores de solidez respecto a la sublimación, al lavado y a la transpiración de ≥ 4 .

Ejemplo II.2:

10 Tal como se describió en el ejemplo II.1, se tiñen muestras de una tela de poliéster, pero en lugar de los colorantes (101)-(105) se usan las mezclas de colorantes 1 - 48 facilitadas en la tabla 1. Los datos numéricos facilitados en la tabla 1 indican en cada caso el % en peso. Las tinturas así obtenidas presentan altos valores de solidez respecto a la sublimación, al lavado y a la transpiración.

15

Tabla 1

Colorante	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compuesto (101)					20							
Compuesto (102)	15	20	40	35		30						
Compuesto (103)	50	40			60	40	40	60	50	55	45	45
Compuesto (104)		40										
Compuesto (105)	35					30						
Compuesto (106)												
Azul disperso 60					20							
Azul disperso 284												
Azul disperso 354							50			25	30	
Azul disperso 368								40				
Azul disperso 378				65								
Azul disperso 380			60						30	15	15	
Azul disperso 365												
Azul disperso 337												55
DS Violeta 107							10		20	5	10	
Azul disperso 295												

Tabla 1 (continuación)

20

Colorante	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Compuesto (101)					50	40	40		35	35		20
Compuesto (102)												
Compuesto (103)							30	40		35		
Compuesto (104)		50				10		25	35	30		
Compuesto (105)	50						30					
Compuesto (106)			60	55					30		65	
Azul disperso 60					30							
Azul disperso 284								35			35	
Azul disperso 354				30								
Azul disperso 368			40									
Azul disperso 378						40						50
Azul disperso 380												
Azul disperso 365												
Azul disperso 337	50	50			20							30
DS Violeta 107				15		10						
Azul disperso 295												

Tabla 1 (continuación)

Colorante	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Compuesto (101)	40					25				30	45	35
Compuesto (102)						25				20		
Compuesto (103)		25	30		50		45	60	50			65
Compuesto (104)												
Compuesto (105)				50								
Compuesto (106)		25	15									
Azul disperso 60						50		40		15		

ES 2 523 302 T3

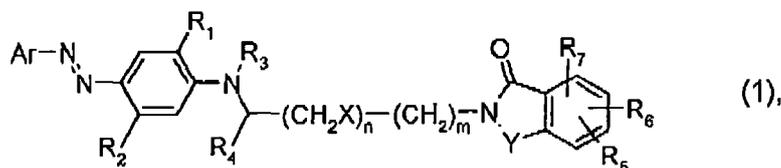
Azul disperso 284				50								
Azul disperso 354		50	45		30		40					
Azul disperso 368												
Azul disperso 378	35											
Azul disperso 380												
Azul disperso 365												
Azul disperso 337	25											
DS Violeta 107			10		20		15					
Azul disperso 295									50	35	55	

Tabla 1 (continuación)

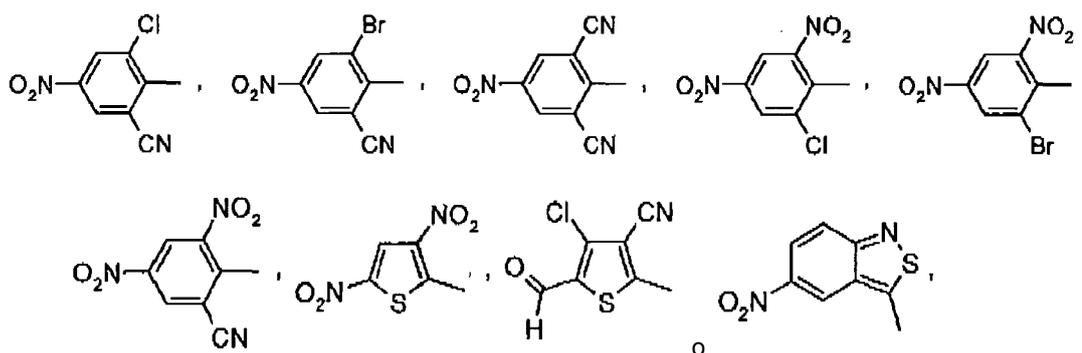
Colorante	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Compuesto (101)						50	50				20	
Compuesto (102)		30									20	30
Compuesto (103)	50								60	35	20	
Compuesto (104)								35				
Compuesto (105)	50		30	30	50		25	35			20	
Compuesto (106)										35	20	
Azul disperso 60		40										
Azul disperso 284												
Azul disperso 354												30
Azul disperso 368			70									
Azul disperso 378												
Azul disperso 380				70				30				
Azul disperso 365												40
Azul disperso 337					50	50	25					
DS Violeta 107									40	30		
Azul disperso 295		30										

REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula



en la que Ar es un radical de fórmula



R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o halógeno,

15 R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, halógeno o -NHCOR₆, en el que R₆ es alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; arilo C₅-C₃₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₁₂, grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; o heteroarilo C₅-C₃₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₁₂, grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno,

20 R₃ es alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos -COOR₈, grupos -OCOR₈, en los que R₈ es tal como se definió anteriormente, o átomos de halógeno; alquenilo C₂-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno; o aralquilo C₆-C₃₆ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alcoxilo C₁-C₁₂, grupos hidroxilo, grupos amino o átomos de halógeno,

R₄ es hidrógeno,

n es 0,

m es 2 ó 3,

Y es -CO-, y

35 R₅, R₆ y R₇ son cada uno independientemente de los otros, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂, halógeno, -CN, -NO₂, -CF₃, -COOR₉ o -CONHR₉, en los que R₉ es alquilo C₁-C₁₂, arilo C₅-C₃₀ o heteroarilo C₅-C₃₀.

40 2. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que R₁ es hidrógeno, metilo o metoxilo.

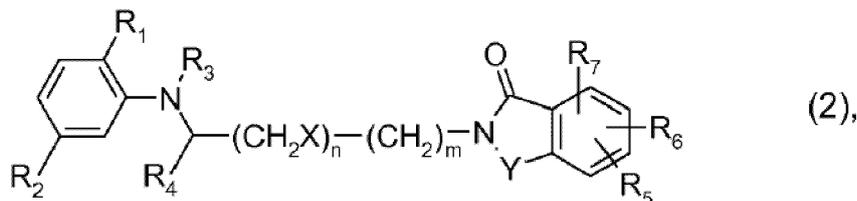
3. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que R₂ es hidrógeno, metilo, cloro, acetilamino, propionilamino o metoxiacetilamino.

45 4. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que R₃ es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, alilo, 1-metoxicarboniletilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-cianoetilo, 2-metoxicarboniletilo o 2-etoxicarboniletilo.

5. Colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

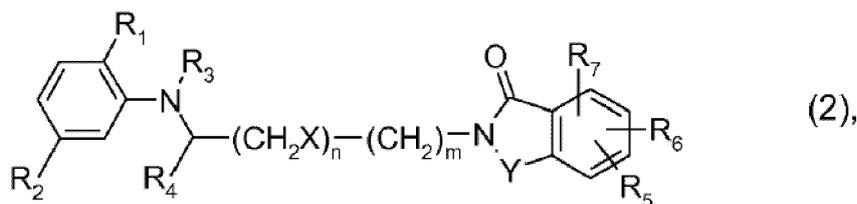
50 6. Procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que un componente diazo de fórmula Ar-NH₂, en la que Ar es según la reivindicación 1, se somete a diazotización y

se acopla a un componente de acoplamiento de fórmula (2)



5 en la que de R₁ a R₇, X, n, m e Y son según la reivindicación 1.

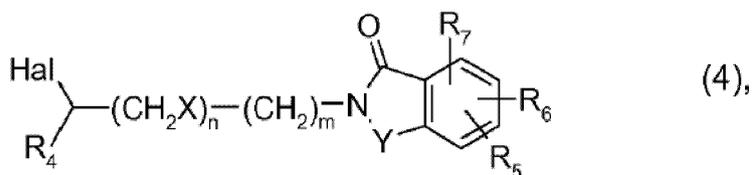
7. Compuesto de fórmula



10 en la que de R₁ a R₇, X, n, m e Y son según la reivindicación 1.

8. Procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (2) según la reivindicación 7, en el que un compuesto de fórmula (3) se condensa con un compuesto de fórmula (4),

15



20 en las que en las fórmulas (3) y (4) de R₁ a R₇, X, n, m e Y son según la reivindicación 1 y Hal es halógeno.

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

25 10. Procedimiento para la tintura o el estampado de un material de fibra hidrófobo semisintético o sintético, en el que un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 o una mezcla de colorantes según la reivindicación 9 se aplica a dicho material o se incorpora en ese material.

30 11. Uso de un colorante de fórmula (1) según la reivindicación 1 en la tintura o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y, especialmente, sintéticos, más especialmente materiales textiles.

12. Material de fibra hidrófobo semisintético o, especialmente, sintético, más especialmente material textil, teñido o estampado mediante el procedimiento según la reivindicación 10.