

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 831**

51 Int. Cl.:

C09B 29/08 (2006.01)

C09B 29/01 (2006.01)

C09B 29/033 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2010 PCT/IN2010/000850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11077461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10824269 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2516727**

54 Título: **Colorantes azoicos dispersos**

30 Prioridad:

23.12.2009 IN 2979MU2009

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

17.09.2018

73 Titular/es:

**COLOURTEX INDUSTRIES LIMITED (100.0%)
Survey No 91 Paikee Bhestan Navasari-Surat
Road
Gujarat Surat 395 023, IN**

72 Inventor/es:

**DESAI, PANKAJ;
HIMENO, KIYOSHI y
DESAI, NIKHIL**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 681 831 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 azoicos dispersos

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a colorantes dispersos y usos de los mismos.

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

[0002] Tradicionalmente, los colorantes dispersos se utilizan para teñir fibras sintéticas y su combinación con otras fibras como celulosa, poliuretano, nailon y lana mediante técnicas habituales de impresión, tintura por agotamiento habitual y tintura continua.

10 [0003] Últimamente, con la evolución de las tendencias, la moda y las necesidades del mercado, el consumo de tejidos combinados ha aumentado de manera significativa. Estos nuevos tejidos están fabricados con microfibras, utilizando fibras de poliéster de denier fino o mezclando fibras con poliuretano, nailon y lana. Las propiedades de resistencia de estos nuevos tejidos coloreados empeoran en la resistencia a la luz y a la sublimación, en particular la resistencia al lavado cuando están teñidos o impresos con colorantes dispersos convencionales. Las propiedades de resistencia empeoran debido al debilitamiento de las fibras teñidas al utilizar fibras de poliéster de
15 denier fino o mezclando fibras con poliuretano, nailon y lana. El colorante excelente para soportar este uso se desea en este campo de la tintura e impresión.

[0004] El documento de patente IN 190551 y sus patentes divisionales IN197577 y IN 196765 dan a conocer colorantes monoazoicos que contienen un grupo fluorosulfonilo. Las patentes indias mencionadas anteriormente exponen un proceso para colorear materiales textiles sintéticos o mezclas de fibras.

20 [0005] La solicitud de patente 2162/KOLNP/2009, que se está publicada como WO 2008/074719 expone una mezcla de colorantes dispersos que comprenden (a) dos o más colorantes dispersos de la fórmula (I).

[0006] Por consiguiente, la técnica anterior expone compuestos de colorantes azoicos y un proceso para su preparación, no obstante, no confiere excelentes propiedades de resistencia, en concreto propiedades de resistencia a la luz y de resistencia al lavado.

25 **OBJETOS DE LA INVENCION**

[0007] Es un objeto de la presente invención proporcionar colorantes azoicos dispersos de color amarillo, rojo y azul.

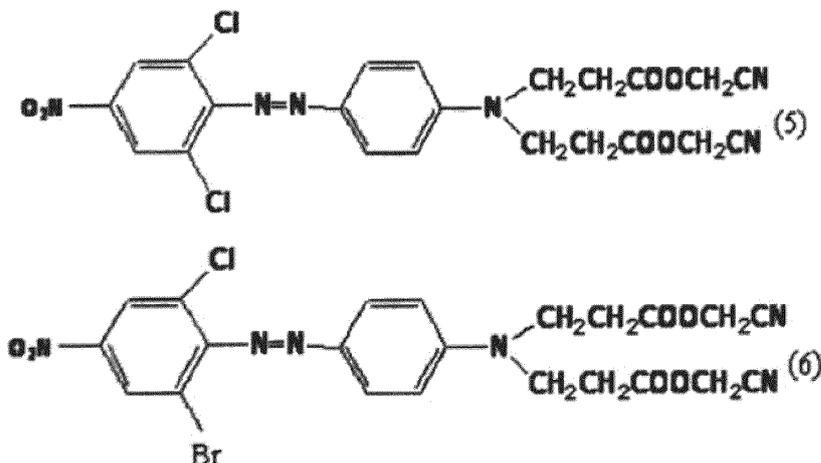
[0008] Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar colorantes azoicos dispersos con propiedades excelentes de resistencia a la luz y de resistencia al lavado en las fibras de poliéster.

30 **RESUMEN DE LA INVENCION**

[0009] Según un aspecto de la presente invención, se proporcionan colorantes dispersos conforme a las reivindicaciones 1 a 6.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

35 [0010] La presente invención proporciona colorantes dispersos de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) tal como se describe a continuación con excelente resistencia al lavado y a la luz.



[0011] Para las fórmulas (1) a (4) véanse los siguientes ejemplos. En el presente documento se describen procesos para la síntesis de colorantes dispersos innovadores, la preparación de la composición del colorante y métodos para aplicar estos colorantes en las fibras. Los colorantes azoicos dispersos se preparan generalmente por diazotización de aminas aromáticas primarias y posteriormente se unen con un componente de unión adecuado.

[0012] En condiciones apropiadas, las aminas heteroaromáticas o aromáticas primarias pueden diazotizarse satisfactoriamente y unirse con componentes de unión desarrollados especialmente a fin de obtener colorantes dispersos de la presente invención respectivamente. Estos nuevos colorantes dispersos poseen excelentes propiedades de resistencia a la luz y al lavado.

[0013] En el presente documento se describen compuestos que comprenden un colorante disperso de la presente invención y además al menos un ingrediente adicional utilizado de manera convencional a la hora de aplicar los colorantes, como un agente de dispersión y de manera opcional un agente surfactante o humectante.

[0014] El compuesto de colorante comprende normalmente entre un 10 % y 65 %, preferiblemente entre un 20 % y un 50 % por peso del colorante total como único componente o mezcla en un medio sólido.

[0015] Ejemplos típicos de agentes dispersantes son lignosulfonatos, condensados de formaldehído/ácido sulfónico naftaleno y condensados de formaldehído/ácido sulfanílico/cresol/fenol. Ejemplos típicos de agente humectante son alquil aril etoxilados que pueden estar sulfonados o fosfato, y ejemplos típicos de otros ingredientes que pueden estar presentes son sales inorgánicas, antiespumante como aceite mineral o nonanol, líquidos orgánicos y tampones. Los agentes dispersos pueden estar presentes en desde un 80 % hasta un 400 % en el peso de las mezclas de colorantes. Los agentes humectantes pueden utilizarse en desde 0,1 % al 20 % en el peso de las mezclas de colorantes.

[0016] El colorante disperso o las mezclas de colorantes dispersos de la presente invención pueden molerse con un agente dispersante adecuado utilizando perlas de vidrio o arena en un medio acuoso. Los compuestos pueden tener nuevas adiciones de agentes dispersantes, rellenos y otros surfactantes y pueden secarse, mediante una técnica como el secado por atomización, para dar una composición sólida que comprende de un 15 % al 65 % en el peso de colorante.

[0017] En caso de tintura con material de fibras, los colorantes se muelen en agua con agente dispersante en el método normal y los colorantes terminados se utilizan para teñir o imprimir en forma líquida o en forma de polvo después de secar por atomización el líquido. Cada colorante terminado se utiliza para teñir e imprimir por sí solos o en mezclas de dos o más de los colorantes de la presente invención.

[0018] En caso de tintura por agotamiento, la fibra de poliéster, la fibra conjugada y la mezcla de fibras se tiñen en excelente resistencia por tintura a altas temperaturas, tintura con portador y tintura continua. El colorante de la presente invención puede utilizarse individualmente o como una mezcla para teñir e imprimir.

[0019] En el caso de la impresión, la fibra de poliéster, los materiales textiles se procesan en excelente resistencia mediante la impresión directa o impresión por descarga.

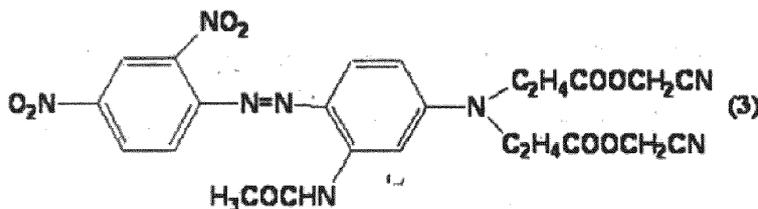
[0020] Se describirá con más detalle el modo de realización de la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, en los que las partes son por peso a menos que se indique lo contrario.

[0021] La preparación del colorante de la presente invención comprende los siguientes pasos:

- Síntesis del elemento de unión;
- Diazotización de la amina aromática;
- Acoplamiento de sal de diazonio con un elemento de unión adecuado;
- Molerlo con agentes dispersos adecuados, rellenos y opcionalmente agentes humectantes o surfactantes;
- Utilizarlo como un líquido o secarlo por atomización para obtener la muestra en polvo final.

Ejemplo-1:

[0022] Fórmula estructural (3)

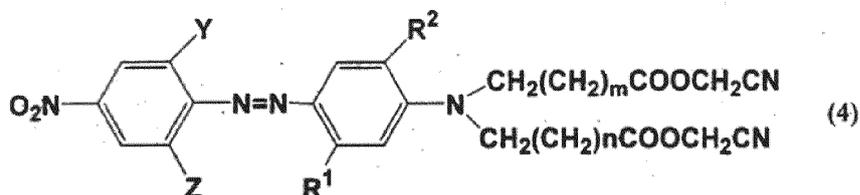


[0023] El ejemplo 1 de la fórmula estructural (3) se sintetiza en el siguiente método.

- 5 **[0024]** Se añaden 20,0 g de ácido acrílico a la mezcla de 40,0 g de DMF (N,N-dimetilformamida) y 15 g de 3-aminoacetanilida, y se calienta a 80 °C y se remueve constantemente durante 2 horas. Después de que se complete la reacción, se añaden 19,4 g de cloroacetonitrilo (cloruro de cianometilo) a la masa de reacción y se calienta hasta 80 °C y se remueve constantemente durante 2 horas. Después de que se complete la reacción, esta masa de reacción que contiene 35 g de este agente copulante se utiliza para la siguiente reacción de acoplamiento.
- 10 **[0025]** Se añaden 30 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40 % a la mezcla de 19,4 g de 2,4-dinitroanilina y 50 ml de ácido sulfúrico a 0-5 °C y se mezcla durante 2 horas a menos de 5 °C. Tras 2 horas, esta solución de sal de diazonio se añade a la mezcla precargada de hielo, agua y 35 g de agente copulante, N, N-dicianometoxicarboniletil-3-acetamidoanilina a 0-5 °C. La masa de reacción se remueve durante 1 hora a menos de 5 °C y se filtra. El cristal sólido se lava con agua refrigerada para obtener un rendimiento del 90 % del colorante de la fórmula (3). La λ máxima (en acetona) de los colorantes de la fórmula (3) es de 536 nm.
- 15 **[0026]** Se muelen 2,0 g de la torta de prensa húmeda obtenida, con 2,0 g de ácido naftalenesulfónico/condensado de formaldehído y 50 g de agua y 500 g de perlas de vidrio (con un tamaño medio de 0,8 mm de diámetro) durante 24 horas, y después de molerlo, se filtra la masa para separar las perlas de vidrio.
- 20 **[0027]** Se añaden 20 g del líquido terminado obtenido en 100 ml de agua y se ajusta el pH a 4 con ácido acético. Se añade una pieza de poliéster de 10 g al baño de colorante para una tintura por agotamiento.
- [0028]** El baño de colorante se calienta hasta los 135 °C y se mantiene durante 40 minutos. Después de aclararlo, lavarlo y secarlo adecuadamente, el material teñido obtiene un tono rojo rubine intenso con excelente resistencia al lavado, a la luz y a la sublimación.
- [0029]** Las propiedades de resistencia de los tejidos teñidos se evalúan mediante los siguientes métodos de ensayo.
- [0030]** La resistencia al lavado según el método de ensayo AATCC 61 2A, la resistencia a la luz según el método de ensayo ISO 105 B02, y el ensayo de sublimación a 180 grados durante 30 segundos y a 210 grados durante 30 segundos.

25 **Ejemplo 2**

[0031] Los colorantes de la fórmula (4) se sintetizan utilizando los mismos métodos descritos en el Ejemplo-1 para obtener los siguientes colorantes descritos en la tabla:



30

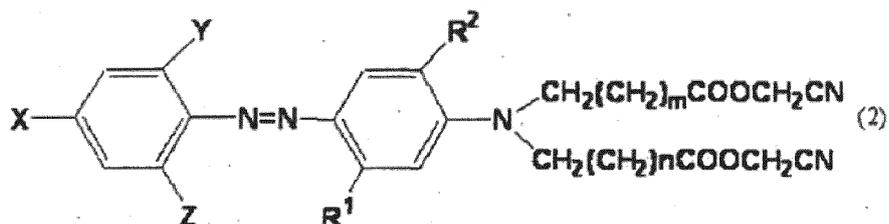
Ejemplo	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	m	n	λ máx. (nm)
2-1	NO ₂	H	NHR ³	H	COCH ₃	0	0	536
2-2	NO ₂	H	NHR ³	H	COCH ₃	1	1	538
2-3	NO ₂	Cl	NHR ³	H	COCH ₃	0	0	546
2-4	Cl	Cl	H	H	-----	1	1	430
2-5	Cl	Br	H	H	-----	1	1	429
2-6	CN	H	CH ₃	H	-----	1	1	523
2-7	CN	H	NHR ³	H	COCH ₃	0	0	526
2-8	Cl	H	NHR ³	H	COCH ₃	1	1	524
2-9	NO ₂	H	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1	560
2-10	NO ₂	Br	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1	585

Ejemplo	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	m	n	λ máx. (nm)
2-11	CN	Br	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1	607

[0032] Estos colorantes muestran la excelente resistencia al lavado, resistencia a la luz, y resistencia a la sublimación.

5 **Ejemplo-3:**

[0033] Los colorantes de la fórmula (2) se sintetizan utilizando los mismos métodos descritos en el Ejemplo-1 para obtener los siguientes colorantes descritos en la tabla:



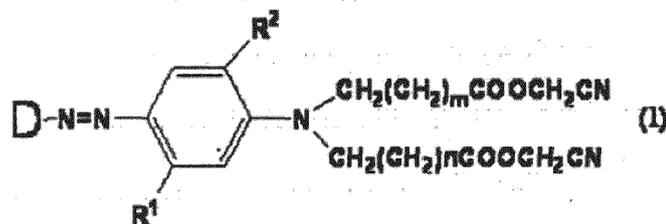
10

Ejemplo	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	m	n	λ máx. (nm)
3-1	CH ₃	CN	CN	NHR ³	H	COCH ₃	1	1	522
3-2	Cl	CN	CN	NHR ³	H	SO ₂ CH ₃	1	1	525
3-3	Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	-----	1	1	440
3-4	Cl	CN	CN	OH	H	-----	1	1	510

[0034] Estos colorantes muestran la excelente resistencia al lavado, resistencia a la luz, y resistencia a la sublimación.

15 **Ejemplo 4:**

[0035] Los colorantes de la fórmula (1) se sintetizan utilizando los mismos métodos descritos en el Ejemplo-1 para obtener los siguientes colorantes descritos en la tabla:



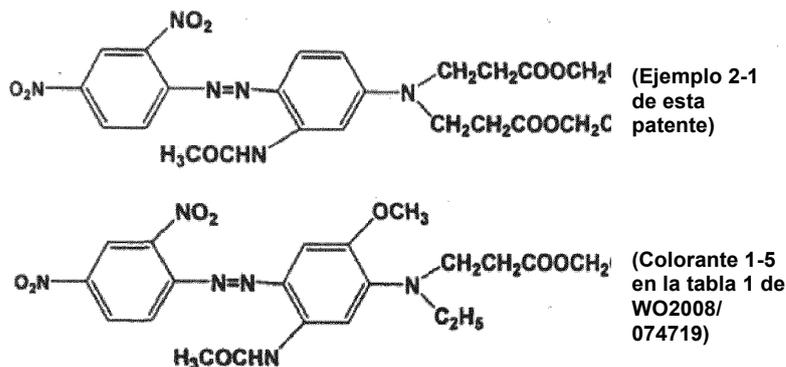
20

Ejemplo	D	R ¹	R ²	R ³	m	n	λ máx. (nm)
4.1	6-chlorobenzothiazole	NHR ³	H	COCH ₃	1	1	525
4.2	3,5-dinitrotiéfeno	CH ₃	H	-----	1	1	630
4.3	6-nitrobenzoisotiazol	NHR ³	H	COCH ₃	1	1	605.

[0036] Estos colorantes muestran la excelente resistencia al lavado, resistencia a la luz, y resistencia a la sublimación.

Ejemplo comparativo-1:

5 [0037] Los siguientes colorantes escritos cada uno como Colorante 1-5, y Colorante 1-38. en la Tabla 1 del documento de patente WO2008/074719 se compara con colorantes escritos como Colorante de Ejemplo 2-1 en este documento de patente en la resistencia al lavado y la resistencia a la sublimación de la siguiente manera.



Colorante	Resistencia al lavado (RL)	Resistencia a la sublimación (RS)	Resistencia a la luz (RL)
Ejemplo 2-1 de esta patente	Clase 4	Clase 5	Clase 4-5
Colorante comparativo 1-5 de la Tabla-1 del documento W2008/074719	Clase 2-3	Clase 3-4	Clase 3-4

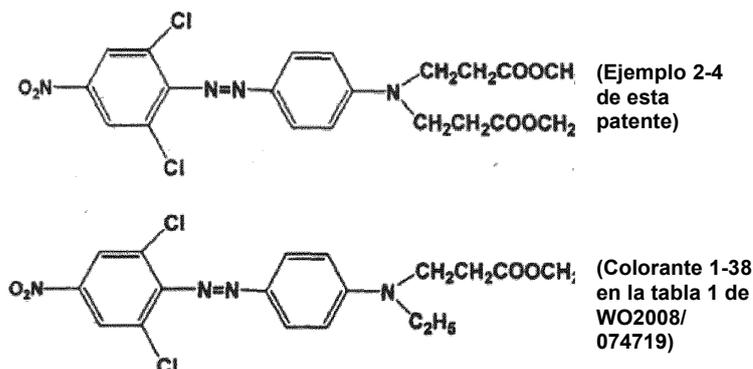
La resistencia al lavado según el método de ensayo AATCC 61 2A, la resistencia a la luz según el método de ensayo ISO 105 B02, y el ensayo de sublimación a 180 grados durante 30 segundos y a 210 grados durante 30 segundos.

15 [0038] El colorante de ejemplo 2-1 de esta patente y el colorante comparativo 1-5 son químicos muy similares, solo a excepción de la diferencia entre el grupo etilo y C₂H₄COOCH₂CN en el radical amino y el grupo metoxi no está en el Ejemplo 2-1 pero las diferencias de calidad son muy grandes, especialmente en la resistencia al lavado, además de en la resistencia a la sublimación y la resistencia a la luz. Este ejemplo comparativo confirma el enfoque lógico para introducir dos sustitutos de C₂H₄COOCH₂CN para mejorar las propiedades de resistencia al lavado en lugar de solo uno como en el documento WO2008/074719. La introducción de dos sustituyentes de C₂H₄COOCH₂CN proporciona una resistencia al lavado más excelente y también da como resultado una mejora en la resistencia a la sublimación y a la luz.

20

Ejemplo comparativo 2

[0039]



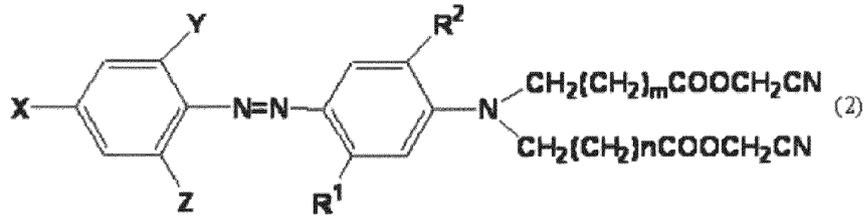
Colorante	Resistencia al lavado (RL) Método AATCC (Ny)	Resistencia a la sublimación (RS)	Resistencia a la luz (RL)
Ejemplo 2-4 de esta patente	Clase 5	Clase 5	Clase 6
Colorante comparativo 1-38 de la Tabla 1 del documento W2008/074719	Clase 2-3	Clase 3-4	Clase 5

5 **[0040]** El colorante del Ejemplo 2-4 de esta patente y el colorante comparativo 1-38 son químicos muy similares, con la única diferencia entre el grupo etilo y $C_2H_4COOCH_2CN$ en el radical amino. Pero las diferencias de calidad son muy grandes, en especial la resistencia al lavado, también en la resistencia a la sublimación y la resistencia a la luz. Este ejemplo comparativo también confirma el enfoque lógico adoptado para obtener colorantes con las propiedades de resistencia al lavado mejoradas al introducir dos sustitutos de $C_2H_4COOCH_2CN$ en lugar de solo uno como en el documento WO2008/074719. Además de la mejora en la resistencia al lavado, la introducción de
10 dos sustituyentes de $C_2H_4COOCH_2CN$ proporciona excelentes resultados con la mejora en la resistencia a la sublimación y a la luz.

15

REIVINDICACIONES

1. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (2):

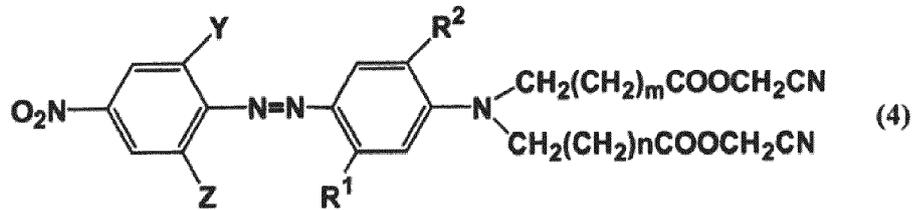


5

X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	m	n
CH ₃	CN	CN	NHR ³	H	COCH ₃	1	1
Cl	CN	CN	NHR ³	H	SO ₂ CH ₃	1	1
Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	-----	1	1
Cl	CN	CN	OH	H	-----	1	1

2. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (4):

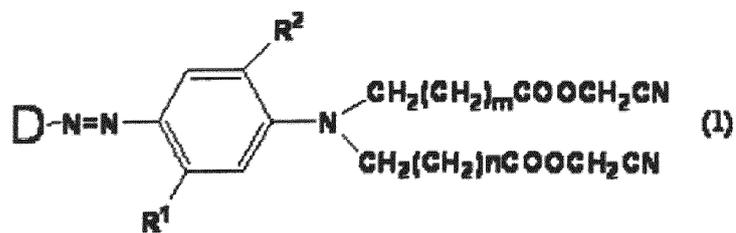
10



Donde,

Y	Z	R ¹	R ²	R ³	m	n
NO ₂	H	NHR ³	H	COCH ₃	0	0
NO ₂	H	NHR ³	H	COCH ₃	1	1
NO ₂	Cl	NHR ³	H	COCH ₃	0	0
Cl	Cl	H	H	-----	1	1
Cl	Br	H	H	-----	1	1
CN	H	CH ₃	H	-----	1	1
CN	H	NHR ³	H	COCH ₃	0	0
Cl	H	NHR ³	H	COCH ₃	1	1
NO ₂	H	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1
NO ₂	Br	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1
CN	Br	NHR ³	OCH ₃	COCH ₃	1	1

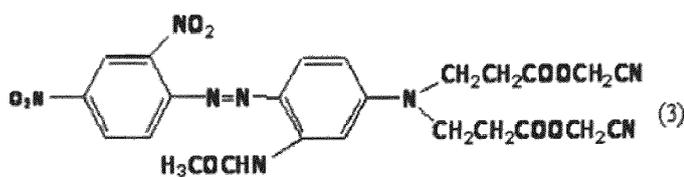
3. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (1):



5

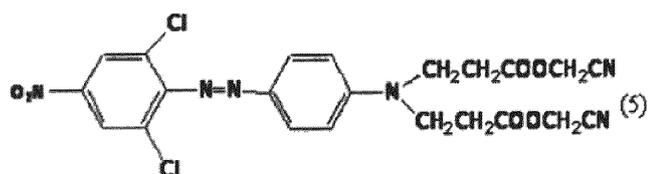
D	R ¹	R ²	R ³	m	n
6-clorobenzo-tbiazol	NHR ³	H	COCH ₃	1	1
3,5-dinitrotiofeno	CH ₃	H	-----	1	1
6-nitrobenzo-Isotiazol	NHR ³	H	COCH ₃	1	1

4. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (3):



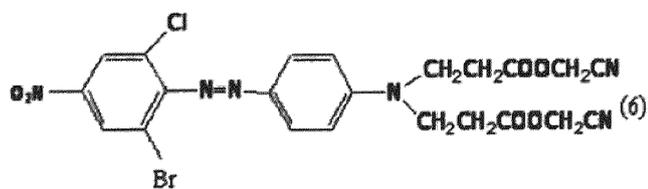
10

5. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (3):



15

6. Colorantes azoicos dispersos de la fórmula (6):



20