

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 013**

51 Int. Cl.:

**C09B 7/04** (2006.01)

**D06P 3/60** (2006.01)

**D06P 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016 E 16174973 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3257900**

54 Título: **Uso de derivados del índigo como tintes de cambio de color irreversible para materiales textiles, nuevos compuestos y procedimiento para teñir materiales textiles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.04.2019**

73 Titular/es:  
**SANKO TEKSTIL ISLETMELERI SAN. VE TIC. A.S.**  
**(100.0%)**  
**Organize Sanayi Bölgesi 3. Cadde**  
**16400 Inegöl-Bursa, TR**

72 Inventor/es:  
**KAPLAN, GOKHAN;**  
**AKDEMIR, OZGUR y**  
**COBANOGLU, OZGUR**

74 Agente/Representante:  
**TORNER LASALLE, Elisabet**

ES 2 710 013 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**

Uso de derivados del índigo como tintes de cambio de color irreversible para materiales textiles, nuevos compuestos y procedimiento para teñir materiales textiles

Antecedentes técnicos

5 Se conocen y se utilizan tintes de color cambiante (tintes crómicos) en muchas aplicaciones como en materiales de revestimiento, óptica, instrumentos de almacenamiento fotográfico y en sensores ópticos.

Como sufijo, "crómico" significa cambio reversible de color y, por extensión, un cambio reversible de otras propiedades físicas. Este estímulo externo puede ser luz, calor, corriente eléctrica, presión, un disolvente o un haz de electrones.

10 Actualmente existe la necesidad de materiales textiles teñidos con un cambio irreversible de color, especialmente mezclilla, es decir materiales coloreadas con tintes que pueden cambiar en condiciones que no se pueden lograr en un uso doméstico y que puedan ofrecer distintos tonos o características de calidad artística cuando se estimula el material de forma apropiada, de una manera controlada; por ejemplo, mediante tratamiento térmico, abrasión por láser, aplicación de ácido, etc.

15 Hasta la fecha, no se conoce ningún tinte de cambio irreversible de color que tenga afinidad por la mezclilla. De hecho, aunque se conocen y utilizan algunos tintes termosensibles y fotosensibles en la industria textil, estos tipos de tintes no pueden ser utilizados directamente para teñir mezclilla, dado que no tienen afinidad por sustratos de mezclilla.

Alcance de la invención

20 Un alcance de la invención es proporcionar el uso de derivados de índigo para una tinción de materiales textiles, especialmente mezclilla, con cambio irreversible de color.

Un alcance adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la tinción de cambio irreversible de color de materiales textiles, especialmente mezclilla.

25 Un alcance adicional de la invención es proporcionar prendas de vestir fabricadas de materiales textiles teñidos con derivados de índigo de cambio irreversible de color. Las prendas de vestir y los materiales textiles pueden ser procesados, además, para proporcionar distintos tonos de colores y/o para crear características artísticas.

Un alcance adicional de la invención es proporcionar nuevos compuestos que puedan ser utilizados como tintes de cambio irreversible de color para materiales textiles, especialmente mezclilla.

30 Se lograrán estos alcances y otros adicionales mediante la materia objeto de la invención, como se divulgará a continuación en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un material textil teñido según la invención tras un tratamiento térmico.

35 La Figura 2 muestra un material textil teñido según la invención tras un tratamiento con láser.

La Figura 3 muestra el espectro de XRD del compuesto de la fórmula (II).

La Figura 4 muestra el espectro de FT-IR del compuesto de la fórmula (II).

40 La Figura 5 muestra el espectro de XRD del compuesto (I) en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos t-BOC.

La Figura 6 muestra el espectro de <sup>1</sup>H-NMR del compuesto (I) en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos t-BOC.

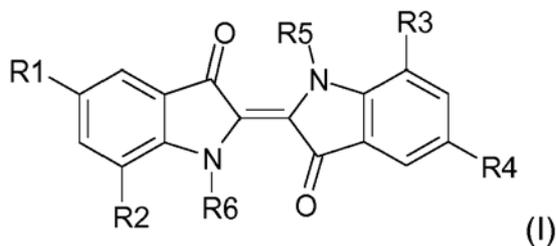
45 La Figura 7 muestra el espectro de <sup>13</sup>C-NMR del compuesto (I) en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos t-BOC.

50 La Figura 8 muestra el espectro <sup>1</sup>H-NMR del compuesto (I) en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H, uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es H y el otro es t-BOC.

La Figura 9 muestra el espectro <sup>13</sup>C-NMR del compuesto (I) en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H, uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es H y el otro es t-BOC.

Descripción de la invención

Según uno de sus aspectos, la presente invención versa acerca del uso de derivados de índigo de la fórmula (I)



en la que

- 5 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y
- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo *tert*-butoxicarbonilo (t-BOC), siempre que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> no sean ambos hidrógeno,

como tintes para materiales textiles.

- 10 Según la presente invención, se utilizan los derivados de índigo de la fórmula (I) como tintes de cambio irreversible de color en un procedimiento de tinción de cambio irreversible de color.

15 La expresión "procedimiento de tinción de cambio irreversible de color" en la presente memoria indica un procedimiento industrial de tinción que comprende el tratamiento de un material textil con tintes que, una vez aplicados para proporcionar un color a dicho material textil, pueden ser alterados y convertidos en uno o más colores distintos. Por lo tanto, según el procedimiento de la invención, se proporciona un primer color a un material textil aplicando los derivados de índigo de la invención, entonces se puede cambiar dicho primer color a otro o a otros colores adicionales, que son denominados, en la presente memoria, "colores terminales", aplicando un estímulo externo o estímulos externos adicionales a dicho material textil.

20 En consecuencia, por "tinte de cambio irreversible de color" se quiere decir, en la presente memoria, un tinte que reacciona a un estímulo externo cambiando su color, en condiciones que no se pueden lograr en un uso doméstico convencional.

La expresión "estímulo externo" indica en la presente memoria, por ejemplo, luz (fotocrómico), calor (termocrómico), corriente eléctrica (electrocrómico), presión (piezocrómico), un disolvente (solvatocrómico) o un haz de electrones (catodocromismo) o un haz de rayos láser.

- 25 Según una realización preferente, se selecciona el estímulo externo entre luz, calor y láser.

Según la invención "materiales textiles" hace referencia a cualquier material adecuado para preparar tejidos, tales como hilos y tejidos listos para ser teñidos.

La expresión "tejidos listos para ser teñidos" significa un tejido que ha experimentado las etapas de desaprestado, de mercerizado y de lavado.

- 30 Los sustratos adecuados para teñir según la invención son todos de tipo de celulosa y/o hilos de mezclas incluyendo, sin limitación, algodón, lana, lino, viscosa y mezclas de los mismos.

El material textil puede ser un tejido de punto, de calada, tricotado y no-tejido. Preferentemente, el material textil es mezclilla.

- 35 Según una realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

Según una realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de hidrógeno y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

Según otra realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de halógeno.

- 40 Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de hidrógeno y los otros dos son un átomo de halógeno.

Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de hidrógeno, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de hidrógeno y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de halógeno.

Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de hidrógeno y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de bromo.

Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de halógeno y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de hidrógeno.

Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de bromo y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de hidrógeno.

- 5 Según otra realización preferente, dos de R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son un átomo de bromo y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son un átomo de hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son ambos un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

Según otra realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de bromo.

Según otra realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de bromo y uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

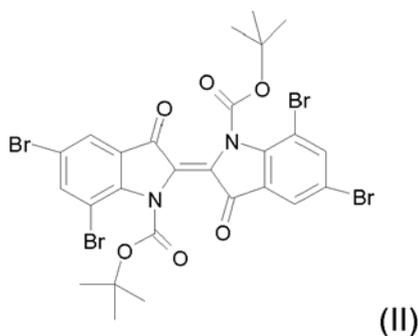
- 10 Según otra realización preferente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de cloro.

Según otra realización preferente, se utilizan los derivados de índigo de la fórmula (I) en un procedimiento de tinción de cambio irreversible de color para mezclilla.

- 15 Se descubrió sorprendentemente que los compuestos de la fórmula (I) pueden ser utilizados como tintes en procedimientos de tinción de cambio irreversible de color, especialmente en mezclilla, para obtener diversos colores de un único tinte, de magenta a azul o de morado a azul. De hecho, los anteriores compuestos pueden cambiar irreversiblemente su color en condiciones específicas (como calor, láser, etc.).

Según otro de sus aspectos, la invención versa acerca de nuevos derivados de índigo de la fórmula (I) en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de halógeno, siendo lo más preferible que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> sean todos el mismo átomo de halógeno.

- 20 Según una realización preferente, la invención versa acerca de los nuevos derivados de índigo de la fórmula (I) en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de bromo, es decir acerca del compuesto de la fórmula (II)



- 25 Según una realización preferente, la invención versa acerca de los nuevos derivados de índigo de la fórmula (I) en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de hidrógeno y uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *tert*-butoxicarbonilo.

Según otro de sus aspectos, la invención versa acerca de un procedimiento para la tinción de cambio irreversible de color de materiales textiles, que comprende la aplicación a un material textil de un derivado de índigo de la fórmula (I) y la aplicación, subsiguientemente, de uno o más estímulos para configurar la superficie del material textil.

- 30 Se puede utilizar solamente uno de los derivados de índigo, o una mezcla de los mismos, de la fórmula (I) en el procedimiento de la invención.

El procedimiento de tinción puede llevarse a cabo según las técnicas conocidas en la técnica.

Es importante hacer notar que, para llevar a cabo el nuevo procedimiento, se pueden utilizar líneas fabriles convencionales de producción, lo que es de gran importancia desde un punto de vista industrial.

- 35 Para aumentar la absorción de tinte puede realizarse una técnica de prerreducción divulgada en la solicitud US2007/0033748 (correspondiente al documento EP1913195).

Los documentos EP 0 408 269 A2 y WO 93/14257 A1 divulgan colorantes de índigo con una sustitución de bromo y/o cloro; son utilizados especialmente para teñir textiles/hilos de mezclilla, que muestran, de ese modo, buenas propiedades de teñido en cuba con una buena velocidad de tinción, dando colores brillantes respectivamente claros.

Preferentemente, se repiten múltiples veces la aplicación de tinte y la secuencia subsiguiente de oxidación, por ejemplo al menos dos veces, preferentemente de 4 a 8 veces, para aumentar la carga de tinte.

5 Los periodos de impregnación y de oxidación pueden ser ligeramente distintos con respecto a los utilizados con tintes índigo-azules convencionales. Como ejemplo, el tiempo de impregnación puede variar entre 10 y 30 segundos, más preferentemente 15 y 25, siendo lo más preferible que esté entre 18 y 20 segundos y el tiempo de oxidación es de 30 a 300 segundos, más preferentemente de 90 a 240 segundos.

La temperatura de tinción está comprendida, en general, entre 20°C y 90°C, preferentemente 35-45°C, de forma ventajosa de 25 a 30°C.

En las anteriores condiciones, la carga de tinte era excelente sin perder el conocido "efecto anular".

10 Con el término "configurar" se quiere decir en la presente memoria que el aspecto del material textil, por ejemplo su color, cambia mediante la aplicación de un estímulo externo.

Según se ha dicho, se puede cambiar el color del material textil, preferentemente mezclilla, fabricado mediante el procedimiento de la invención, utilizando estímulos externos, según se ha divulgado anteriormente.

15 De hecho, la presente invención permite la producción de material textil de distintos tonos de colores y, si se desea, también es posible la creación de las características artísticas utilizando distintas aplicaciones de estímulos.

Como ejemplo, se ha observado que, mediante un tratamiento de calor seco tras la impregnación, se pueden obtener efectos interesantes de abrasión superficial en los materiales textiles teñidos según la invención.

20 Además, un tratamiento de calor húmedo tras la impregnación tiene como resultado un cambio irreversible de color y un tratamiento láser en seco y húmedo tiene como resultado efectos de abrasión de múltiples colores que no pueden lograrse en textiles tratados con índigos convencionales. Como ejemplo, cuando se utiliza una abrasión por láser, se pueden variar el ciclo de funcionamiento láser, la potencia y la duración del impulso para crear una paleta de distintos colores y tonos con tres colores terminales. Se pueden decidir los parámetros para tipos específicos de imágenes y aplicarlos en consecuencia.

25 Si aumenta adicionalmente la potencia del láser, entonces las moléculas del tinte —junto con algunas porciones del tejido base— se desintegran y se descomponen formando otras especies, se queman o se subliman, alcanzando el color del tejido base. De esta forma, se puede crear una imagen mucho más compleja sobre la superficie de una prenda de vestir.

30 Por ejemplo, considerando aplicaciones de láser, en las que se dirige un haz de rayos láser hacia la superficie del tejido para crear "tonos" o características de calidad artística, normalmente la aplicación tiene dos colores terminales: el color del tinte (cuando no hay abrasión) y el color del tejido base (abrasión completa del tinte). Normalmente, el color del tejido base es blanco, que no es un color real; por lo tanto, el matiz casi siempre es el mismo. Lo que cambia es el "tono", un término utilizado en la industria textil. Sin embargo, en la presente invención, podría haber 3 colores terminales. Suponiendo que el color del tejido base es blanco, que, de nuevo, no es un color real, hay dos colores reales que permiten cambios reales intermedios del matiz. Cuando la potencia del láser es baja, lo que quiere decir que no hay abrasión, el color de la superficie sería cercano al color del tejido. Según aumenta la potencia del láser, el color de la superficie comenzaría a cambiar progresivamente y a pasar de un primer color terminal a un segundo color terminal, teniendo lugar un cambio químico en la molécula del tinte. Durante esta aplicación, se pueden lograr distintos matices debido a que los colores terminales tanto primero como segundo son matices reales y cuando se mezclan, se pueden alcanzar otros matices.

40 Mediante un tratamiento térmico, es decir utilizando aire caliente para alterar el color de todo el tejido o, controlando de cerca las superficies calentadas, tocando la superficie del tejido es posible crear patrones con un matiz y un tono deseados.

Se puede lograr cualquier color, de magenta a azul o de morado a azul, utilizando los tintes de cambio irreversible de color de la invención.

45 La Figura 1 muestra un material textil teñido según la invención, tras el tratamiento térmico. Como puede verse, se puede cambiar el color (magenta) dependiendo de la temperatura y del tiempo de permanencia utilizados en el procedimiento de tinción.

La Figura 2 muestra un material textil que ha sido tratado con láser. Dependiendo de la potencia del láser y del tiempo de permanencia, se pueden obtener distintos colores ((A), (B) y (C)).

50 Por ello, como se ha expuesto, el uso de los derivados de índigo de la fórmula (I), especialmente de los preferentes y especialmente los compuestos de la fórmula (II), hace que sea posible producir materiales textiles que tienen un color que es cambiante en condiciones que no se pueden lograr en un uso doméstico, tal como, por ejemplo, temperaturas elevadas como 160°C y, por lo tanto, fijado en el sitio de producción. El material textil teñido y

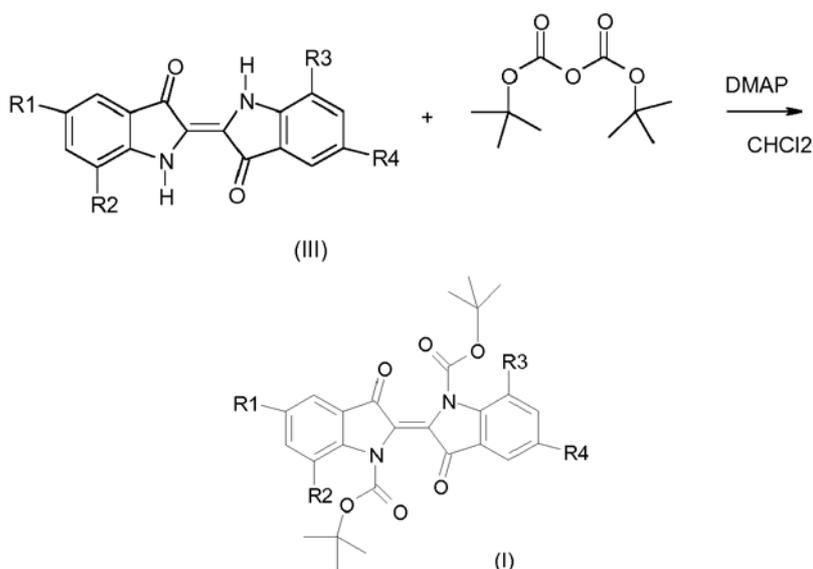
procesado adicionalmente según la invención es otra materia objeto de la invención y puede ser utilizado para producir prendas de vestir tales como, sin limitación, pantalones, faldas, camisas, sombreros y chaquetas.

Una prenda de vestir obtenida por el material textil teñido y procesado adicionalmente, según la invención es otra materia objeto de la invención.

5 Como alternativa, se utiliza el material textil teñido según la invención para producir artículos de prenda de vestir y, después, dichos artículos de prenda de vestir son procesados para alterar su color según se ha explicado anteriormente; si no, dichos artículos de prenda de vestir también pueden ser teñidos directamente con los derivados de índigo de la invención.

10 Una prenda de vestir obtenida por el material textil teñido según la invención y luego procesado adicionalmente según se ha divulgado anteriormente es otra materia objeto de la invención.

Los derivados de índigo pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo según el siguiente esquema



en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son como se ha definido anteriormente.

15 Se conocen o pueden prepararse compuestos de las fórmulas (I) y (II) según los procedimientos conocidos en la técnica.

La reacción del Esquema 1 puede llevarse a cabo agitando los compuestos de la fórmula (III) en un disolvente orgánico, tal como diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), a temperatura ambiente con  $\geq$  dos equivalentes de dicarbonato de di-*tert*-butilo (tBOC<sub>2</sub>O) y aproximadamente un equivalente de una base, tal como N,N'-dimetilaminopiridina (DMAP). La reacción se completa en 1-3 días (la reacción puede monitorizarse, por ejemplo, mediante cromatografía de capa fina). Para el tratamiento final se pueden utilizar distintas formas alternativas. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede concentrarse casi hasta quedar seca y ser filtrada, por ejemplo sobre una cantidad de 80 veces de gel de sílice con tolueno/acetato etílico (9:1), dando los productos con una producción de hasta un 90%. Para su análisis, las muestras pueden ser recristalizadas a partir de un disolvente adecuado, tal como acetato etílico. Como alternativa, se elimina el disolvente de reacción a presión a baja temperatura; luego se añade agua sobre la forma sólida; se agita, por ejemplo, durante 30 minutos, y se filtra, preferentemente con un embudo de filtro con disco sinterizado. Entonces, se añade HCl, por ejemplo HCl 2M, y se agita la mezcla, preferentemente durante la noche y después es filtrada, preferentemente con un embudo de filtro con disco sinterizado, y secada, preferentemente a una temperatura inferior a 60°C.

30 Sin embargo, se pueden llevar a cabo otras condiciones posibles de reacción y de tratamiento final, según los procedimientos conocidos por el experto en la técnica.

Los compuestos de la fórmula (I) en la que uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *tert*-butoxicarbonilo, pueden sintetizarse utilizando únicamente un equivalente de dicarbonato de di-*tert*-butilo (tBOC<sub>2</sub>O) en el esquema de reacción divulgado anteriormente.

35 La síntesis del compuesto de la fórmula (II) se divulga en la sección experimental a continuación en la presente memoria.

Sección experimental

Ejemplo 1

Preparación de 1,1'-bis(terc-butoxicarbonil)-bis(5,7,5',7'-tetrabromo-indolideno)-3,3'-diona (Bis-tBOC-5,7,5',7'-tetrabromoíndigo); compuesto de la fórmula (II)

5 Se agita 1,1'-bis(5,7,5',7'-tetrabromo-indolideno)-3,3'-diona (un equivalente) en diclorometano, a temperatura ambiente, con  $\geq$  cuatro equivalentes de tBOC<sub>2</sub>O y aproximadamente dos equivalentes de DMAP, durante 1-3 días. La mezcla de reacción se concentra casi hasta quedar seca para producir el compuesto del título (rendimiento del 90%). Si se desea, se puede purificar el compuesto mediante cristalización en AcOEt.

10 Las Figuras 3 y 4 muestran los espectros de XRD (difracción de rayos X) y de FT-IR (espectroscopia por rayos infrarrojos por transformada de Fourier) del compuesto del título.

Ejemplo 2

Preparación de 1,1'-bis(terc-butoxicarbonil)-bis(5,7,5',7'-tetrabromo-indolideno)-3,3'-diona (Bis-tBOC-5,7,5',7'-tetrabromoíndigo); compuesto de la fórmula (II)

15 Se agita 1,1'-bis(5,7,5',7'-tetrabromo-indolideno)-3,3'-diona (un equivalente) en diclorometano, a temperatura ambiente, con  $\geq$  cuatro equivalentes de tBOC<sub>2</sub>O y aproximadamente dos equivalentes de DMAP, durante 1-3 días. Se elimina el disolvente de reacción a presión a baja temperatura; luego se añade agua sobre la forma sólida; se agita, por ejemplo, durante 30 minutos, y se filtra, preferentemente con un embudo de filtro con disco sinterizado. Se añade HCl, por ejemplo HCl 2M, y se agita la mezcla, preferentemente durante la noche y después se filtra, preferentemente con un embudo de filtro con disco sinterizado, y se seca, preferentemente a una temperatura inferior a 60°C.

20

Ejemplo 3

Procedimiento de tinción

25 Se reducen 8 g del compuesto del Ejemplo 1 en presencia de NaOH (11 ml, 48 Baumé) y de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10 g) en los 250 mL de agua. A temperatura ambiente, se tiñeron los tejidos utilizando una máquina de foulardado por lotes de tipo laboratorio (tiempo de inmersión: 10 a 25 segundos, tiempo de oxidación 90 a 210 segundos).

El anterior procedimiento puede ser aumentado de escala para una línea de producción.

Ejemplo 4

Procesamiento adicional de materiales textiles teñidos según el Ejemplo 3

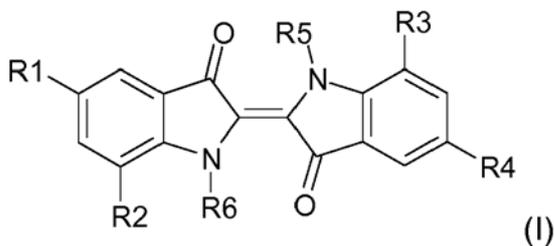
30 Se calientan materiales textiles secos teñidos según el ejemplo 3 con un horno o estricador de tipo laboratorio. Dependiendo de la temperatura y del tiempo de permanencia, se pueden obtener diversos colores. Como alternativa, se podría aplicar todo el procedimiento sobre los materiales textiles húmedos teñidos según el ejemplo 3.

Para la aplicación de láser, se expone a los materiales textiles húmedos o secos a un haz de rayos láser. Dependiendo de la potencia del láser, del ciclo de trabajo y de la velocidad de aplicación, se pueden obtener distintos efectos, tales como el color, el tono, etc.

35

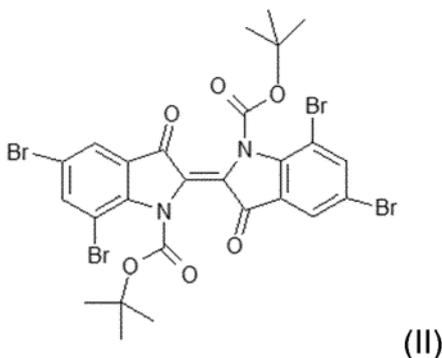
REIVINDICACIONES

1. El uso de derivados de índigo de la fórmula (I)



en la que

- 5 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y
- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo *terc*-butoxicarbonilo, siempre que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> no sean ambos hidrógeno,
- 10 como tintes para materiales textiles.
2. El uso según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos tintes son tintes de cambio irreversible de color.
3. El uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de hidrógeno.
4. El uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de halógeno.
5. El uso según la reivindicación 4, caracterizado porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de bromo.
- 15 6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *terc*-butoxicarbonilo.
7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho material textil es mezclilla.
8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se selecciona dicho material textil entre algodón, lana, lino, viscosa y una mezcla de los mismos.
- 20 9. Derivados de índigo de la fórmula (I) según se define en la reivindicación 1, caracterizados porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de halógeno.
10. Derivados de índigo según la reivindicación 9, caracterizado porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de bromo y es el compuesto de la fórmula (II)



- 25 11. Derivados de índigo de la fórmula (I) según se define en la reivindicación 1, caracterizados porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos un átomo de hidrógeno y uno de R<sub>5</sub> y de R<sub>6</sub> es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo *terc*-butoxicarbonilo.
12. Un procedimiento para la tinción de cambio irreversible de color de un material textil, que comprende la aplicación a dicho material textil de un derivado de índigo de la fórmula (I) según se define en una cualquiera de las
- 30 reivindicaciones 1 a 11.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, caracterizado porque dicho material textil es procesado subsiguientemente con uno o más estímulos externos, para configurar dicha superficie del material textil.

## ES 2 710 013 T3

14. El procedimiento de la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza subsiguientemente dicho material textil para obtener una prenda de vestir que es procesada entonces con uno o más estímulos externos, para configurar dicha superficie de la prenda de vestir.
- 5 15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque se selecciona dicho material textil entre algodón, lana, lino, viscosa y una mezcla de los mismos.
16. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque dicho material textil es mezclilla.
- 10 17. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque se carga dicho derivado de índigo en un baño de tinte a base de agua que incluye agentes reductores antes de ser aplicado sobre el tejido o el hilo.
18. El material textil o la prenda de vestir teñido y, opcionalmente, procesado adicionalmente con uno o más estímulos externos según las reivindicaciones 12 a 16.

Figura 1

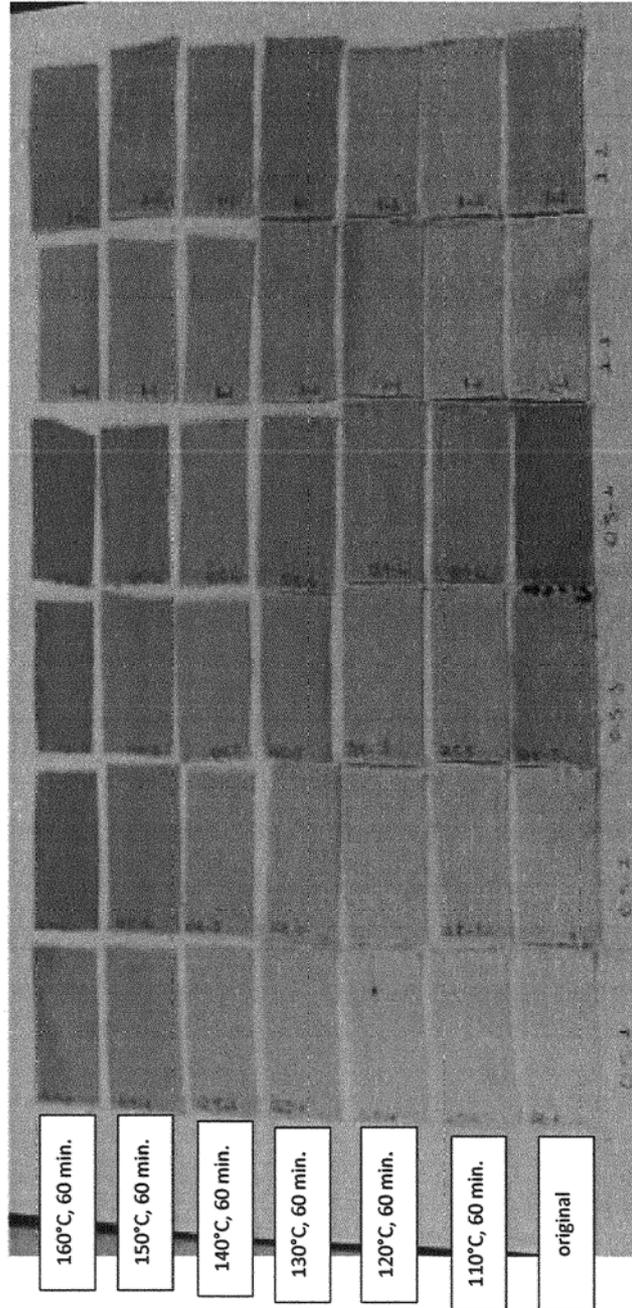
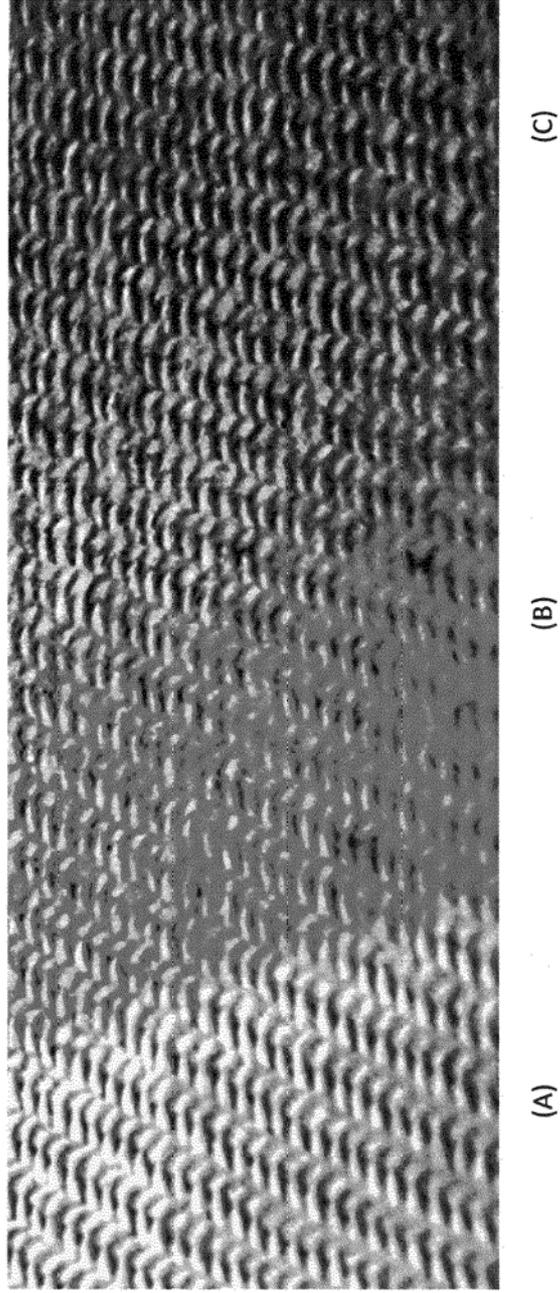


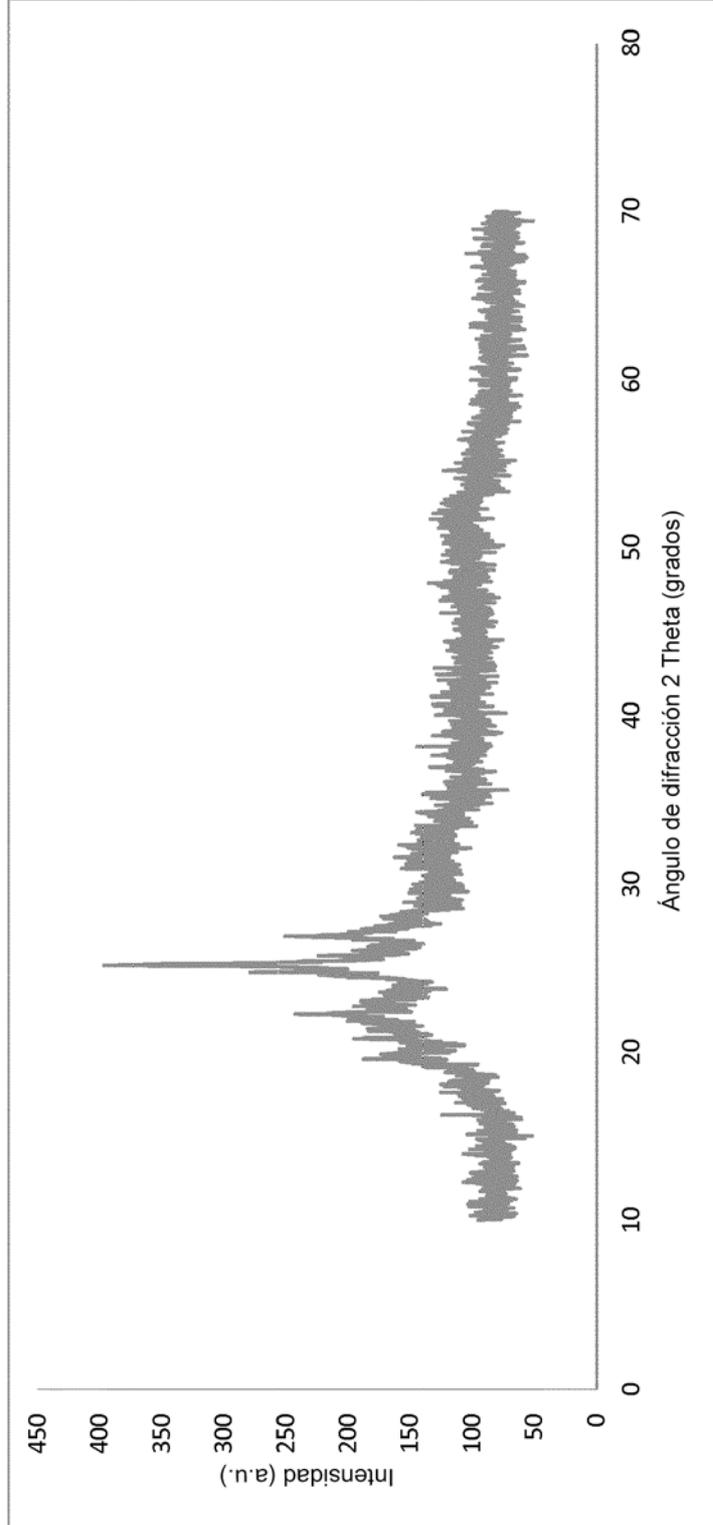
Figura 2



5

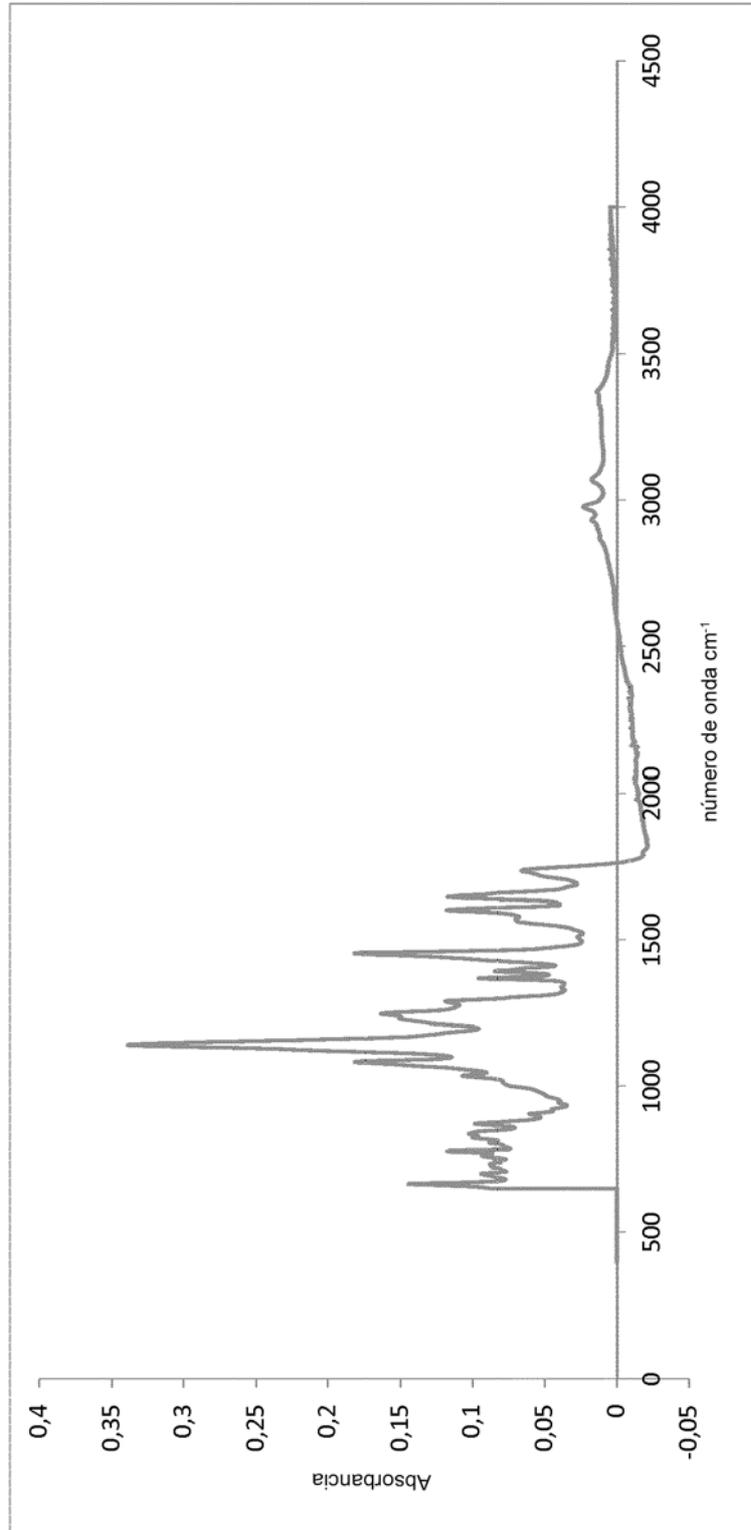
Aplicación (seca) por láser sobre un tejido

Figura 3



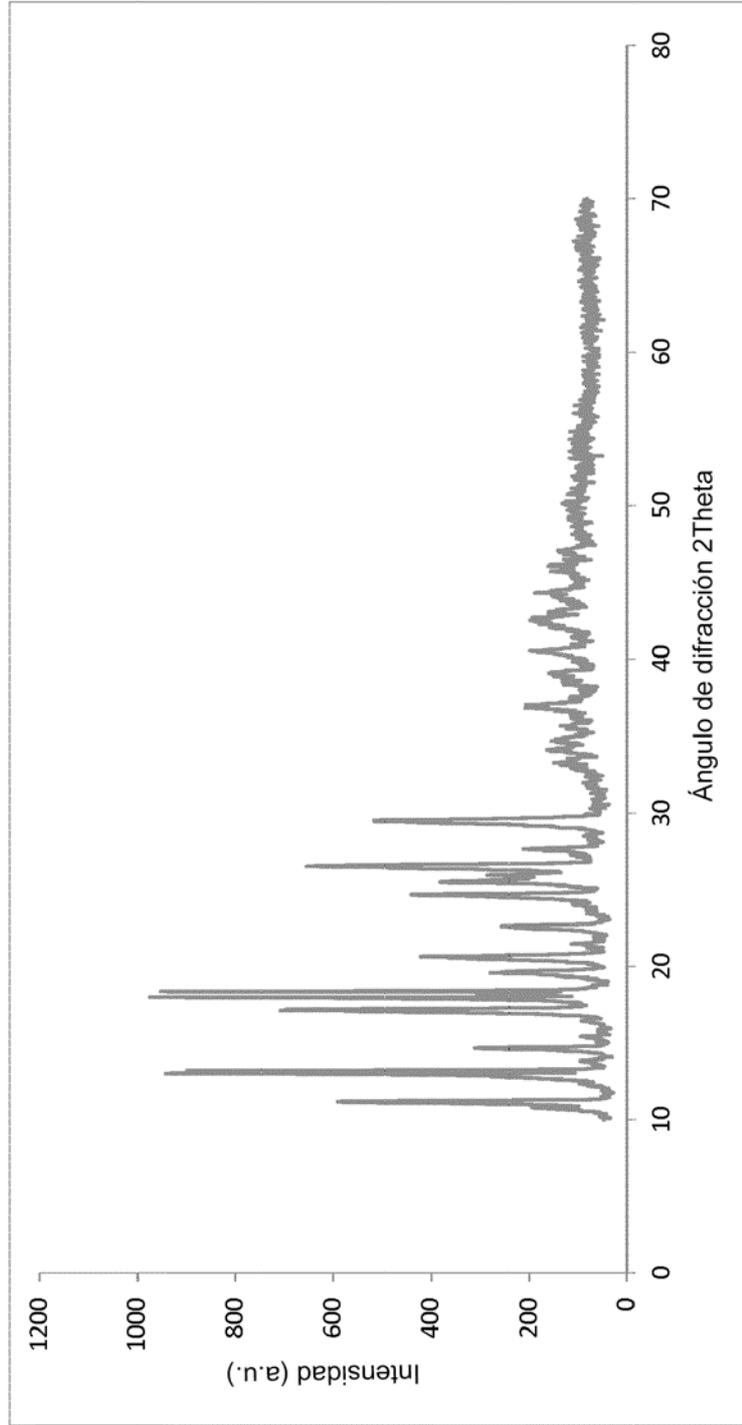
Espectro XRD del compuesto de la fórmula (II)

Figura 4



Espectro FTIR del compuesto de la fórmula (II)

Figura 5



Espectro XRD de indigo di-tboc

Figura 6

Espectro  $^1\text{H-NMR}$  de indigo di-tboc

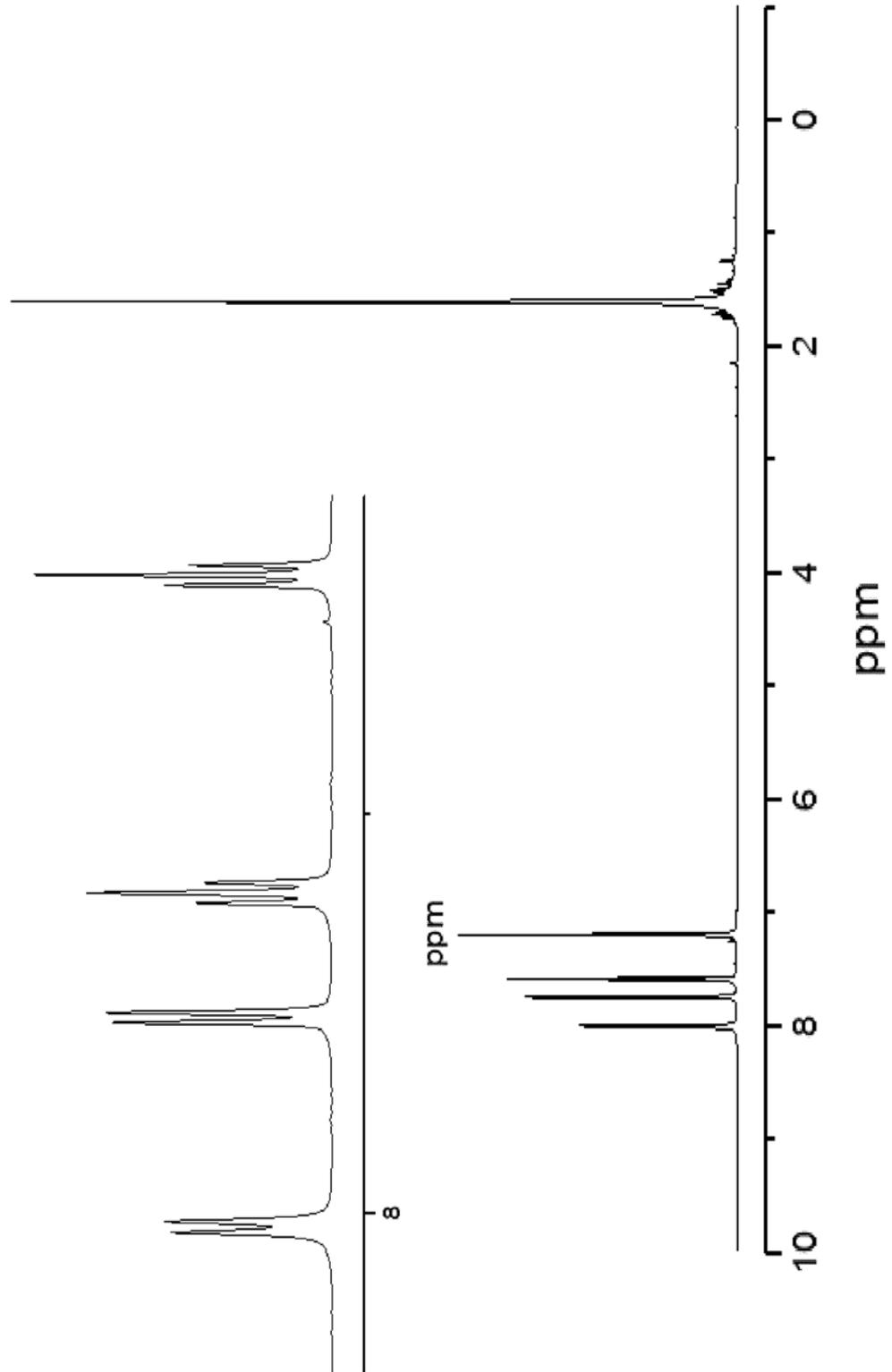


Figura 7

Espectro  $^{13}\text{C}$ -NMR de indigo di-tboc

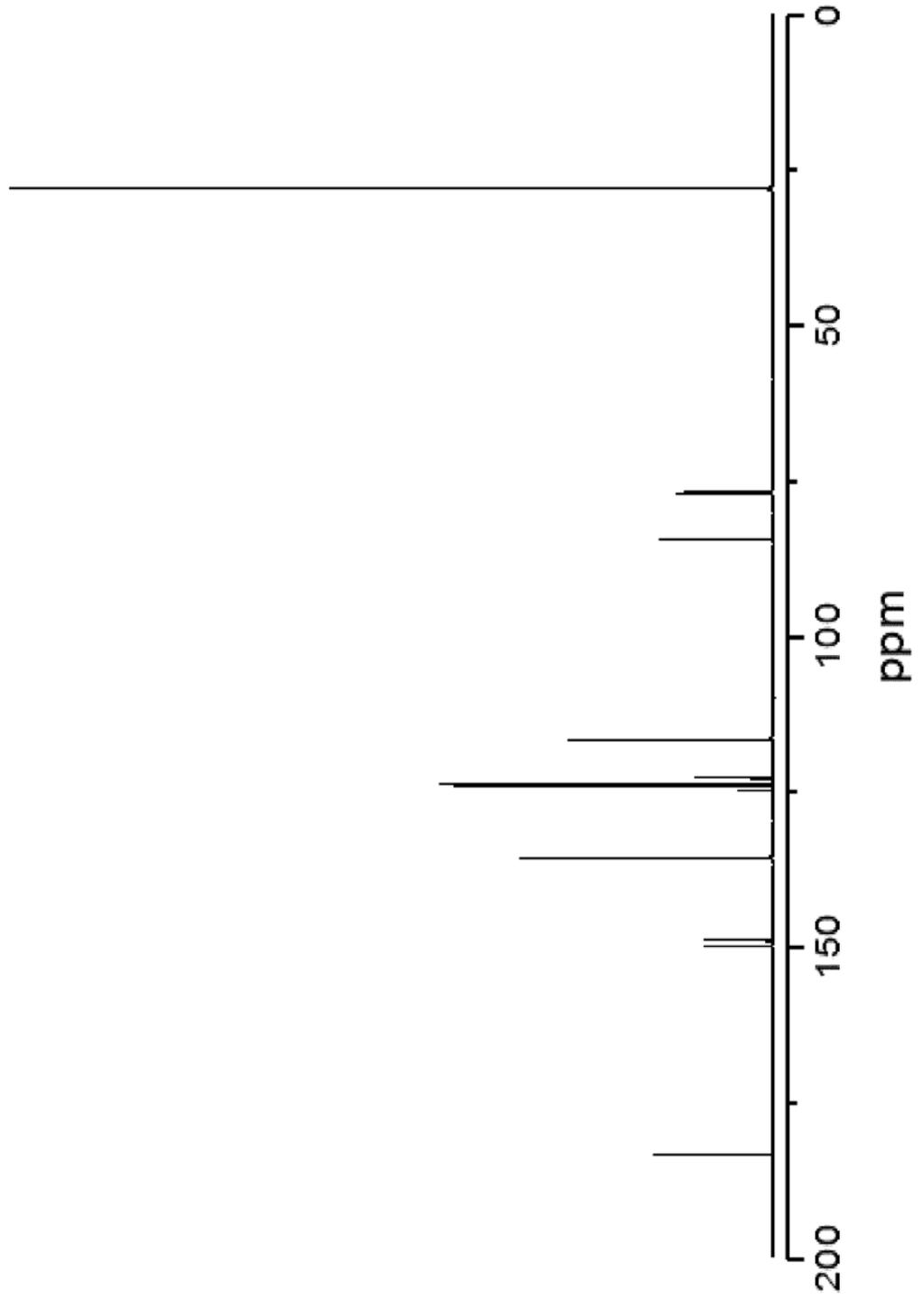
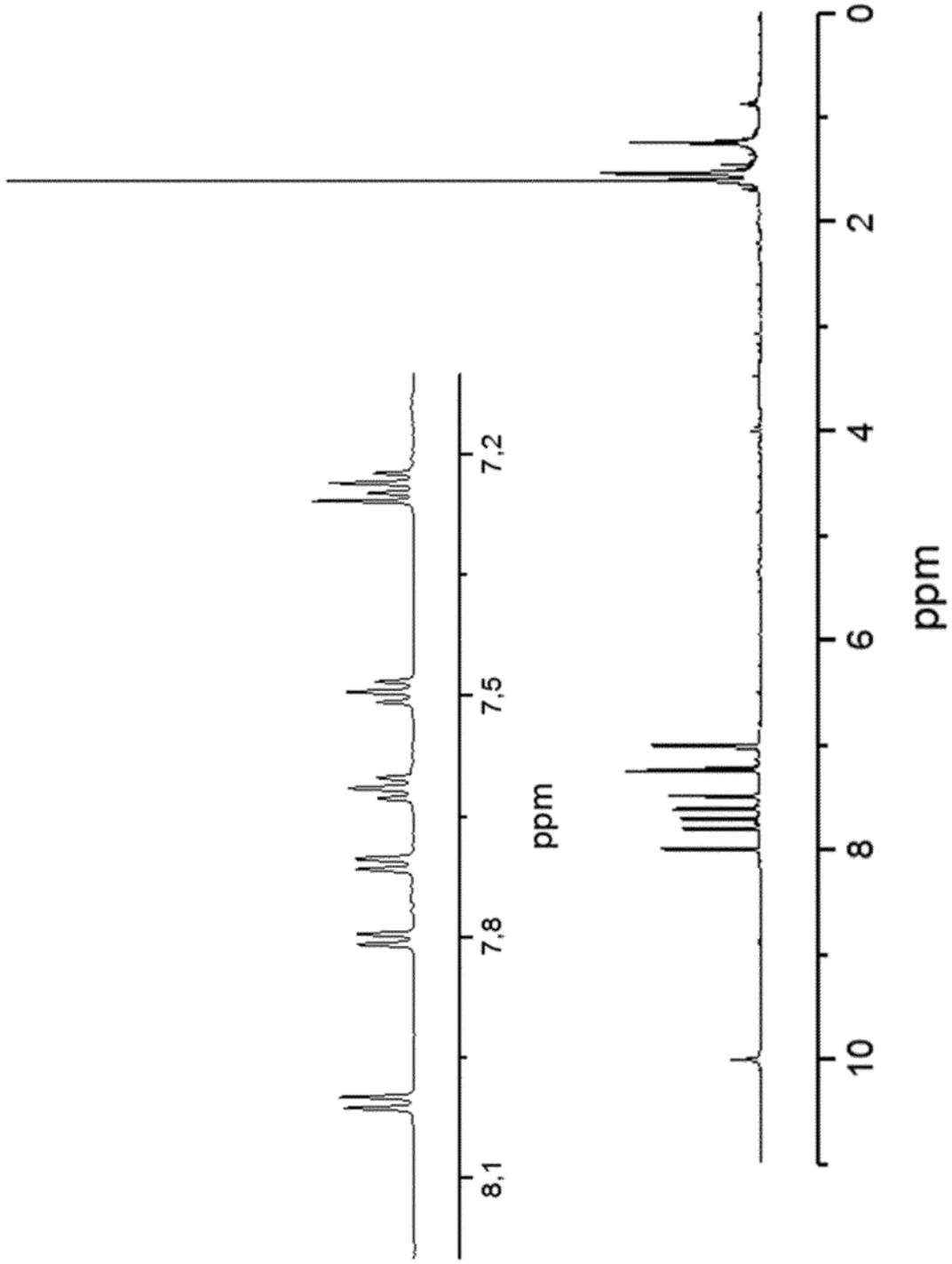


Figura 8



Espectro <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) de índigo mono-tboc

Figura 9

Espectro  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) de índigo mono-tboc

