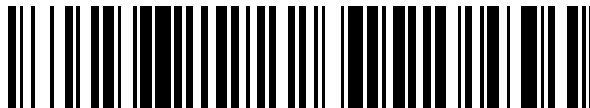


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 760**

51 Int. Cl.:

**C07D 213/24** (2006.01)

**C09B 1/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/EP2013/003120**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13783838 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2909173**

54 Título: **Colorantes de antraquinona aniónicos diméricos**

30 Prioridad:

**20.10.2012 DE 102012021081**

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

**18.11.2019**

73 Titular/es:

**ARCHROMA IP GMBH (100.0%)**

**Neuhofstrasse 11**

**4153 Reinach, CH**

72 Inventor/es:

**GISLER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

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

ES 2 731 760 T3

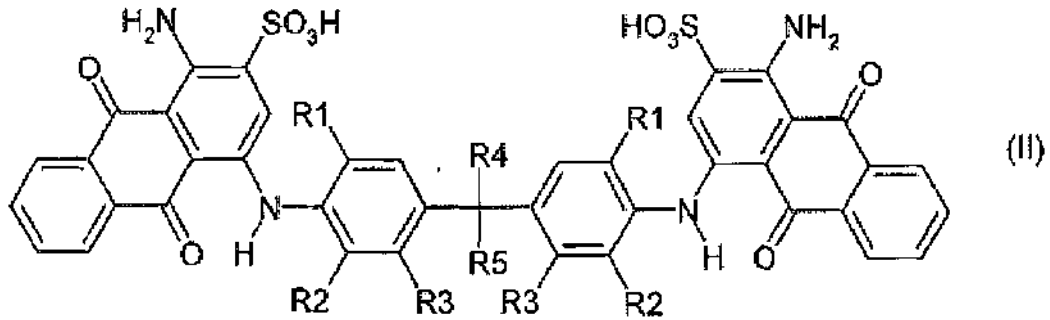
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colorantes de antraquinona aniónicos diméricos

5 Esta invención se refiere a nuevos colorantes de antraquinona aniónicos diméricos, sus métodos de preparación y su uso para teñir sustratos orgánicos, tales como poliamidas y poliuretanos naturales o sintéticos. Los colorantes de antraquinona diméricos se conocen a partir de los documentos US2913465 y FR2197937.

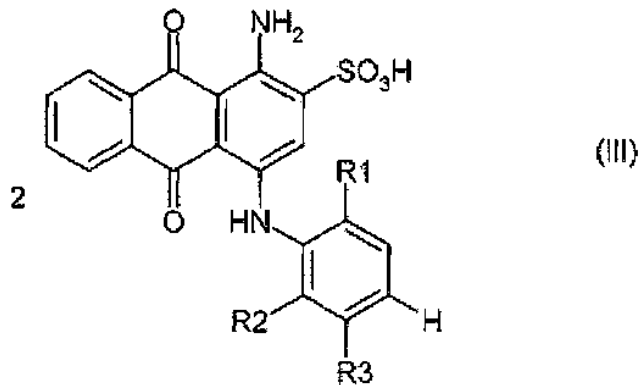
Las estructuras de colorantes de antraquinona aniónicos diméricos con puente de metileno de fórmula (II)



son derivados de azul ácido C.I. 127: 1, C.I. 61133

(fórmula (II), R1, R2, R3, R4, R5 = H).

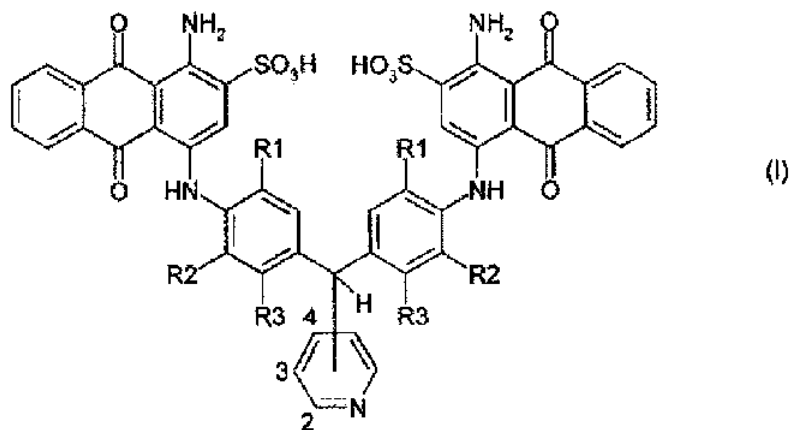
10 En comparación con sus precursores monoméricos en parte muy brillantes de fórmula (III),



los sistemas dobles de fórmula (II) se acumulan mejor en las fibras de poliamida, pero sus teñidos tienen un tono mucho más mitigado y más verdoso.

15 Se ha encontrado que los nuevos colorantes de la presente invención, que se ajustan a la fórmula I (que tienen un radical piridilo unido al átomo de carbono puente y que tienen un átomo de hidrógeno), sorprendentemente todavía presentan un tono limpio y brillante para el teñido, así como la buena acumulación en la fibra sin cambiar, a pesar de la duplicación.

La invención proporciona compuestos de fórmula (I)



como ácido libre, como sal o como sal mixta, donde

R1, R2 y R3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> o alquilo C<sub>1-4</sub>.

Los radicales alquilo C<sub>1-4</sub> y alcoxi C<sub>1-4</sub> mencionados preferiblemente son no sustituidos y no ramificados.

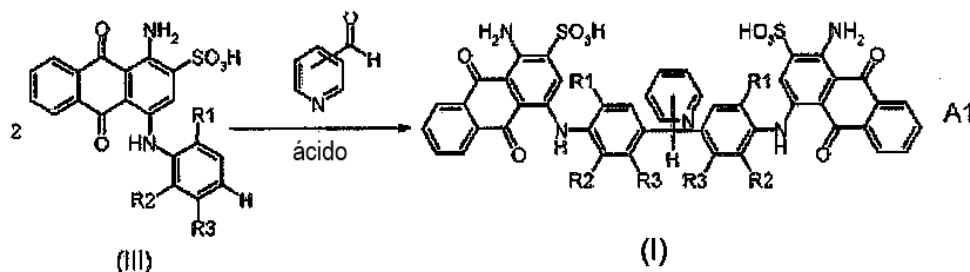
5 R1 y R2 son cada uno preferiblemente metilo, etilo y metoxi, más preferiblemente metilo y metoxi. R3 es preferiblemente hidrógeno o metilo, más preferiblemente hidrógeno.

En los compuestos preferidos de fórmula (I), el anillo de piridina se une en la posición 4 a la molécula de colorante.

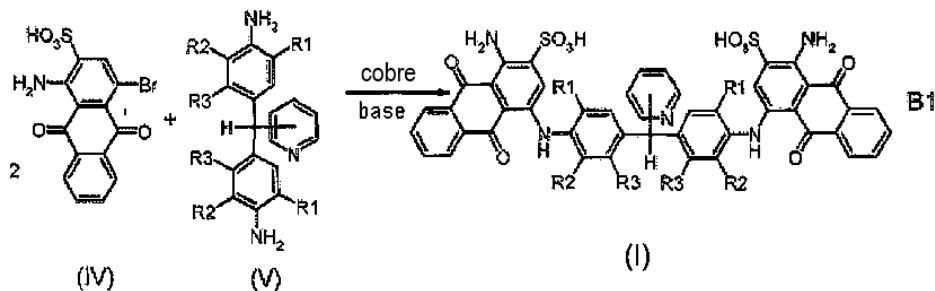
En compuestos particularmente preferidos de fórmula (I), el anillo de piridina está sustituido en la posición 4 y R1 y R2 son cada uno metilo o metoxi, especialmente metilo, y R3 es hidrógeno.

10 La invención también proporciona un método para preparar compuestos de fórmula (I). Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se pueden obtener en condiciones conocidas en

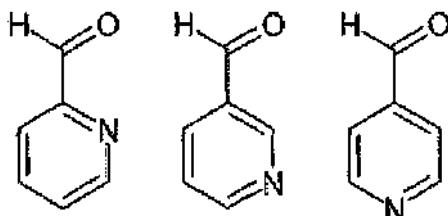
- una reacción de condensación catalizada por ácido a partir de sus precursores monoméricos de fórmula (III) y un piridina-carbaldehído (reacción A1)



15 - o por medio de una doble reacción de Ullmann catalizada por cobre a partir del ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico (ácido bromamínico, fórmula (IV), N° CAS [116-81-4] y derivados de 4,4'-diaminodifenilmetano, de fórmula (V) (reacción B1). Las síntesis de este tipo, realizadas en alcohol acuoso, se describen, por ejemplo, en el documento de patente US-2156887.



20 La reacción catalizada por ácido (reacción A1) de dos moléculas de fórmula (III) con un equivalente de un piridina-carbaldehído



es el método preferido.

25 La reacción se puede catalizar usando ácidos próticos o de Lewis, pero es preferible usar ácido sulfúrico diluido para esto. Es particularmente preferible realizar la reacción en ácido sulfúrico del 60 al 80% en peso. La reacción se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de 10 a 100°C, en cuyo caso el precursor de antraquinona monomérico de fórmula (III) preferiblemente se suspende en ácido sulfúrico de 10 a 30°C y la suspensión se calienta a 50-70°C después de que se haya añadido el piridinacetaldehído.

- 5 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o aislamiento, los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal o como sal mixta que contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, por ejemplo, ion sodio, o un ion amonio o catión alquilamonio, por ejemplo, cationes mono, di o trimetil o etilamonio. El colorante se puede convertir por técnicas convencionales del ácido libre en una sal o en una sal mixta o viceversa o de una forma de sal en otra. Si se desea, los colorantes se pueden purificar adicionalmente por diafiltración, en cuyo caso las sales y los subproductos de síntesis no deseados se separan del colorante aniónico bruto.
- 10 La eliminación de sales y subproductos de síntesis no deseados y la eliminación parcial de agua de la disolución de colorante bruta se lleva a cabo mediante una membrana semipermeable mediante la aplicación de una presión por la cual se obtiene el colorante sin las sales y los subproductos de síntesis no deseados como una disolución y si es necesario como un cuerpo sólido de manera convencional.
- 15 Los colorantes de fórmula (I) y sus sales son particularmente adecuados para teñir o imprimir material fibroso que consiste en o que contiene poliamidas naturales o sintéticas en matices azul brillante. Los colorantes de fórmula (I) y sus sales son adecuados para producir tintas de impresión por chorro de tinta y para usar estas tintas de impresión por chorro de tinta para imprimir material fibroso que consiste en poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (papel, por ejemplo).
- 20 Por consiguiente, la invención proporciona en otro aspecto el uso de los colorantes de fórmula (I), sus sales y mezclas para teñir y/o imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la fabricación de tintas de impresión por chorro de tinta y su uso para imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas.
- 25 La tintura se realiza según los procedimientos existentes, por ejemplo los procedimientos de tintura descritos en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, 1982, volumen 22, páginas 658-673 o en el libro de M. Peter y H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13ª edición, 1989, páginas 535-556 y 566-574. Se prefiere la tintura en el procedimiento por agotamiento a una temperatura de 30 a 140°C, más preferiblemente de 80 a 120°C y lo más preferiblemente a una temperatura de 80 a 100°C, y en una proporción de licor de 3:1 a 40:1.
- 30 El sustrato que se va a teñir puede estar presente en forma de hilo, tela tejida, tela tricotada formando bucles o alfombra, por ejemplo. Las tinturas adaptadas son incluso perfectamente posibles en sustratos delicados, como por ejemplo lana de cordero, cachemira, alpaca y mohair. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para teñir fibras de denier fino (microfibras).
- 35 Los colorantes de la presente invención y sus sales son altamente compatibles con los colorantes ácidos conocidos. Por consiguiente, los colorantes de fórmula (I), sus sales o mezclas se pueden usar solos en un procedimiento de tintura o impresión o también como un componente en una composición de impresión o tintura de colores combinados junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, es decir, con colorantes ácidos que tienen propiedades de teñido comparables, por ejemplo, propiedades de solidez y tasas de agotamiento del baño de tinción sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención se pueden usar en particular junto con algunos otros colorantes que tienen cromóforos adecuados: las tinturas del colorante de acuerdo con la presente invención se pueden matizar con colorantes azul verdosos adecuados, por ejemplo, azul ácido C.I. 127:1, o colorantes aniónicos verdes, por ejemplo, verde ácido C.I. 40.
- 40 Combinados con colorantes amarillos aniónicos adecuados, por ejemplo, amarillo ácido C.I. 236, o colorantes verde brillante, por ejemplo, verde ácido C.I. 81, se pueden obtener teñidos de color verde brillante.
- Los tonos violeta azulado brillante a violeta se obtienen en combinación con colorantes de rojo a violeta, por ejemplo, violeta ácido C.I. 54 o violeta ácido C.I. 48.
- La proporción en la cual los colorantes están presentes en una composición de impresión o tintura de colores combinados es dictada por el tono que se desea obtener.
- 45 Los nuevos colorantes de fórmula (I), como se ha indicado antes, son muy útiles para teñir poliamidas naturales y sintéticas, es decir, lana, seda y todos los tipos de nailon, en cada uno de los cuales se obtienen teñidos extremadamente brillantes que tienen un alto nivel de solidez, especialmente buena solidez a la luz y buena solidez a la humedad (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de fórmula (I) y sus sales tienen una alta tasa de agotamiento. La capacidad de los colorantes de fórmula (I) y sus sales para acumularse también es muy buena. Los
- 50 teñidos en tonos sobre los sustratos citados son de una calidad excepcional. Todos los colorantes también tienen un tono constante bajo luz artificial. La solidez al decatizado y al hervido también es buena.
- Una ventaja decisiva de los nuevos colorantes es que están exentos de metales y suministran teñidos muy uniformes.
- 55 Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar como un colorante individual o bien, debido a su buena compatibilidad, como un elemento de combinación con otros colorantes de la misma clase que tienen propiedades de teñido comparables, por ejemplo con respecto a la solidez general, valor de agotamiento. Los teñidos de colores

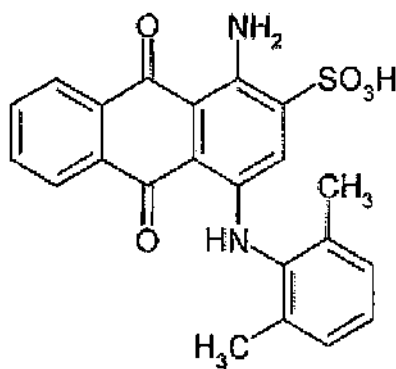
combinados obtenidos tienen una solidez similar al teñido con el colorante individual.

En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes son en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.

#### Ejemplo de preparación 1a

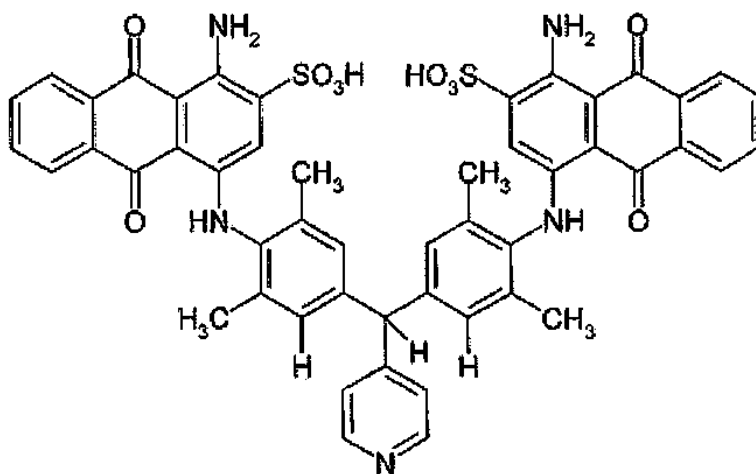
- 5 Se suspenden 191 partes de ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico en una mezcla de 800 partes de agua y 400 partes de etanol. Se añaden 10 partes de disolución de carbonato de sodio al 15% para ajustar la suspensión a 9,5. Se introducen 140 partes de 2,6-xilidina y también 2 partes de bronce de cobre en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a 70°C y se agita a 70°C durante 16 horas. Posteriormente, la temperatura del baño de calentamiento se eleva a 110-115°C y el alcohol se separa por destilación. La temperatura del baño de calentamiento se eleva a 145-150°C.

La mezcla de reacción se destila de nuevo. Se añaden lentamente gota a gota un total de 1350 partes de agua a la mezcla de reacción en el transcurso de 4 h mientras se recoge la misma cantidad de destilado. Después de eso, la mezcla de reacción se separa por filtración. El secado a 60°C con vacío y la molienda dan 190 partes de un polvo violeta azulado que se ajusta a la fórmula (1a), número de registro CAS [50408-06-05].



(1a)  
[50408-06-5]

- 15 Ejemplo de preparación 1b
- Se introdujeron 190 partes del colorante en polvo obtenido en el ejemplo de preparación 1a en 1240 partes de ácido sulfúrico al 80% a temperatura ambiente, seguido de agitación. Posteriormente, se añaden 25,3 partes de piridina-4-carbaldehído, número de registro CAS [872-85-5], y la mezcla de reacción se calienta a 60°C en el transcurso de una hora. Después de aproximadamente 90 minutos de agitación a 60°C, la reacción se ha completado sustancialmente. La mezcla de reacción se bombea en 2700 partes de agua a 65°C en el transcurso de 30 minutos. La suspensión de color azul oscuro se filtra en caliente. El secado a 60°C con vacío y la molienda dan 230 partes de un polvo violeta azulado de fórmula (1b).



(1b)

#### 25 Ejemplo de preparación 1c

La primera mitad (95 partes) del polvo de colorante obtenido en el ejemplo de preparación 1a se introduce en 1240 partes de ácido sulfúrico al 80% a temperatura ambiente, antes de agitar durante 1 h. Posteriormente, se añaden 25,3 partes de piridina-4-carbaldehído, número de registro CAS [872-85-5], seguido de agitación durante una hora más. Después de la adición de la segunda mitad (95 partes) del polvo de colorante obtenido en el ejemplo 1a, la

mezcla de reacción se calienta a 60°C en el transcurso de una hora. Después de aproximadamente 90 minutos de agitación a 60°C, la reacción se ha completado sustancialmente. La mezcla de reacción se bombea en 2700 partes de agua a 65°C en el transcurso de 30 minutos. La suspensión de color azul oscuro se filtra en caliente. El secado a 60°C con vacío y la molienda dan 235 partes de un polvo violeta azulado. El colorante también se ajusta a la fórmula 1b.

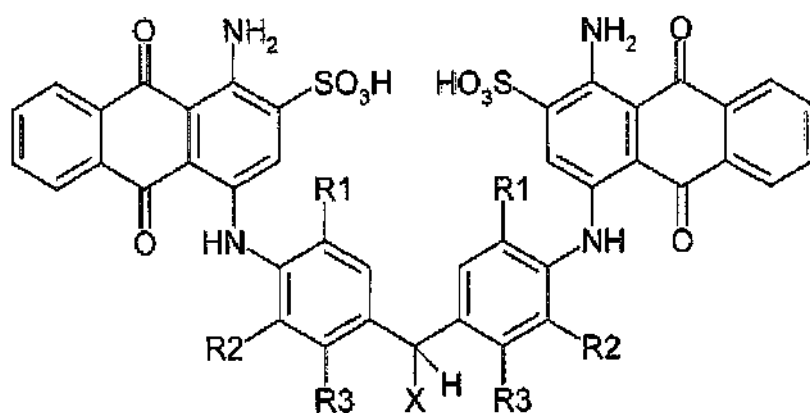
5

El colorante de fórmula 1b tiñe poliamidas o lana en matices azules extremadamente brillantes que tienen buena solidez a la luz y la humedad y buena acumulación. Las longitudes de onda de absorción máxima en el UV/VIS son 585 y 626 nm.

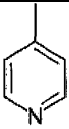
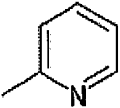
Ejemplos de preparación 2-3

10 La siguiente tabla contiene colorantes preparados de manera similar al método descrito en el ejemplo de preparación 1 utilizando los materiales de partida correspondientes. Estos colorantes proporcionan teñidos azules en fibras de poliamida y lana con muy buena solidez a la luz y la humedad. (Me es metilo, Et es etilo, -OMe es metoxi).

Ejemplos de preparación 2-9



Ejemplo de preparación	R1	R2	R3	X	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]
2	Me	Me	H		584/626
3	Me	Me	H		583/625
4	H	H	H		627
5	H	H	H		628
6	H	H	H		628
7	Me	Et	H		584/626

8	OMe	Me	H		585/628
9	OMe	H	Me		628

## Ejemplo de uso A

5 En un baño de tinción a 40°C, que consiste en 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación con actividad catiónica débil que se basa en una aminopropil-amida de ácido graso etoxilada y que tiene afinidad por el colorante, 0,25 partes del colorante de fórmula 1b de los ejemplos de preparación 1b y 1c y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético acuoso al 40%, se introducen 100 partes de tela tejida de nailon-6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de tinción se calienta a 98°C a una velocidad de 1°C por minuto y después se deja a ebullición durante 45-60 minutos. Después de eso, se enfría a 70°C en el transcurso de 15 minutos. El teñido se retira del baño, se aclara con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de poliamida azul brillante que tiene buena solidez a la luz y la humedad y muestra buena acumulación.

10 El ejemplo de uso A se repitió con los colorantes de los ejemplos de preparación 2-9 con un efecto similar con respecto a la igualación, la solidez a la luz y la humedad y la acumulación.

## Ejemplo de uso B

15 En un baño de tinción a 40°C, que consiste en 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación con actividad catiónica débil que se basa en una aminopropil-amida de ácido graso etoxilada y que tiene afinidad por el colorante, 0,3 partes del colorante del ejemplo de preparación 1, y ajustado a pH 5,5 con 1-2 partes de ácido acético acuoso al 40%, se introducen 100 partes de tela tejida de nailon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de tinción se calienta a 120°C a una velocidad de 1,5°C por minuto y después se deja a 120°C durante 15-25 minutos. Después, se enfría a 70°C en el transcurso de 25 minutos. El teñido se retira del baño, se aclara con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de poliamida azul brillante que tiene buena solidez a la luz y la humedad y muestra buena acumulación.

20 El ejemplo de uso B se repitió con los colorantes de los ejemplos de preparación 2-9 con un efecto similar con respecto a la igualación, la solidez a la luz y la humedad y la acumulación.

## Ejemplo de uso C

25 En un baño de tinción a 40°C, que consiste en 4000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación anfótero que se basa en una amida de ácido graso etoxilada sulfatada y que tiene afinidad débil por el colorante, 0,4 partes del colorante de fórmula 1b del ejemplo de preparación 1, y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético acuoso al 40%, se introducen 100 partes de tela tejida de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de tinción se calienta a ebullición a una velocidad de 1°C por minuto y después se deja a ebullición durante 40-60 minutos. Después de eso, se enfría a 70°C en el transcurso de 20 minutos. El teñido se retira del baño, se aclara con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un teñido de lana azul brillante que tiene buena solidez a la luz y la humedad y muestra buena acumulación.

30 El ejemplo de uso C se repitió con los colorantes de los ejemplos de preparación 2-9 con un efecto similar con respecto a la igualación, la solidez a la luz y la humedad y la acumulación.

## Ejemplo de uso D

100 partes de material tejido de nailon-6 se impregnan con un licor a 50°C que consiste en

40 partes del colorante del ejemplo de preparación 1,

100 partes de urea,

20 partes de un solubilizante no iónico basado en butildiglicol,

40 15 - 20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),

10 partes de un agente de igualación con actividad catiónica débil, que se basa en una aminopropil-amida de ácido graso etoxilado y tiene afinidad por el colorante, y

810 - 815 partes de agua (para completar hasta 1000 partes de licor de impregnación).

## ES 2 731 760 T3

El material así impregnado se pasa por cilindros y se deja reposar en una cámara de vapor bajo condiciones de vapor saturado a 85-98°C durante 3-6 horas para su fijación. El colorante se aclara con agua fría y caliente y se seca. El resultado obtenido es un teñido de poliamida azul brillante que tiene buena igualación, buena solidez a la luz y la humedad y buena acumulación.

- 5 El ejemplo de uso D se repitió con los colorantes de los ejemplos de preparación 2-9 con un efecto similar con respecto a la igualación, la solidez a la luz y la humedad y la acumulación.

### Ejemplo de uso E

Un material textil de lámina de pelo cortado compuesto de nailon-6 y que tiene una tela base sintética se impregna con licor que contiene por 1000 partes

- 10 1 parte del colorante del ejemplo de preparación 1,  
4 partes de un espesante comercialmente disponible basado en éter de harina de algarroba,  
2 partes de un aducto de óxido de etileno no iónico de un alquilfenol superior,  
1 parte de ácido acético acuoso al 60%.

A esto le sigue la impresión con una pasta que, por 1000 partes, contiene los siguientes componentes:

- 15 20 partes de alquilamina grasa alcoxilada comercialmente disponible (producto desplazado),  
20 partes de un espesante disponible comercialmente basado en éter de harina de algarroba.

La impresión se fija en vapor saturado a 100°C durante 6 minutos, se aclara y se seca. El resultado obtenido es un material cubierto de color igualado con un patrón azul y blanco.

- 20 El ejemplo de uso E se repitió con los colorantes de los ejemplos de preparación 2-9 con un efecto similar con respecto a la igualación, la solidez a la luz y la humedad y la acumulación.

### Ejemplo de uso F

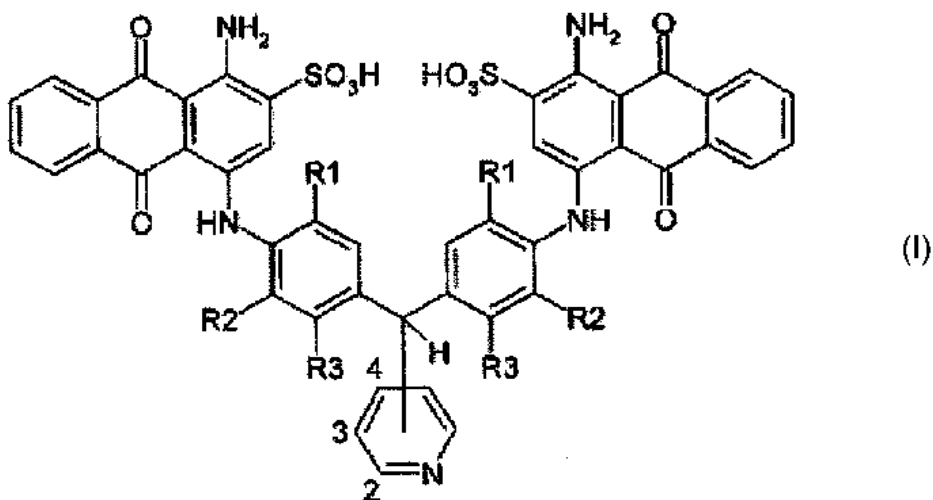
Se disolvieron 3 partes del colorante de los ejemplos de preparación 1-9 en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60°C. El enfriamiento a temperatura ambiente proporciona una tinta de impresión azul que es muy adecuada para la impresión por chorro de tinta sobre papel, o productos textiles de poliamida y lana.

25



REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



como ácido libre, como sal o como sal mixta,

5 donde R1, R2 y R3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> o alquilo C<sub>1-4</sub>.

2. El compuesto según la reivindicación 1 en donde los radicales alquilo C<sub>1-4</sub> y alcoxi C<sub>1-4</sub> son no sustituidos y no ramificados.

3. El compuesto según la reivindicación 1 o 2, en donde R1 y R2 son cada uno metilo, etilo o metoxi.

4. El compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R1 y R2 son cada uno metilo o metoxi.

10 5. El compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R3 es hidrógeno o metilo.

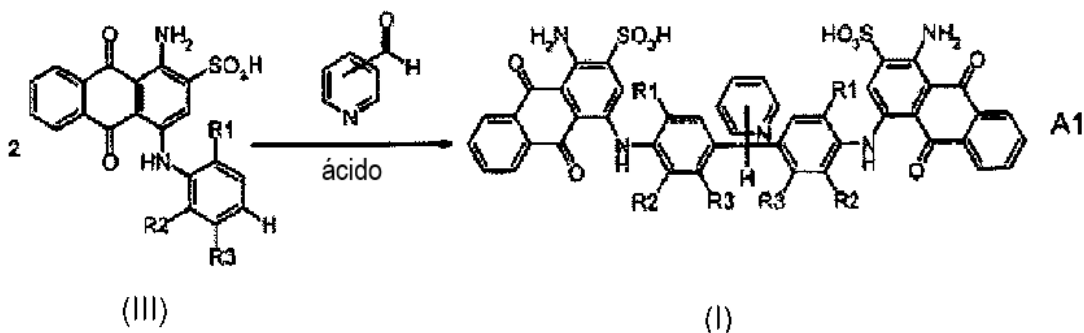
6. El compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R3 es hidrógeno.

7. El compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el anillo de piridina se une en la posición 4 a la molécula de colorante.

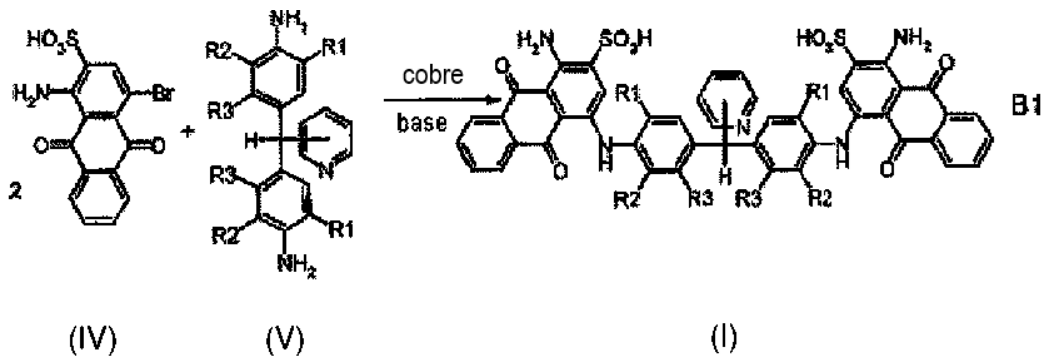
15 8. El compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el anillo de piridina está sustituido en la posición 4 y R1 y R2 son cada uno metilo o metoxi, y R3 es hidrógeno.

9. El compuesto según la reivindicación 8, en donde R1 y R2 son cada uno metilo.

10. Un método para preparar un compuesto de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, por una reacción de condensación catalizada por ácido según el siguiente esquema de reacción:



20 11. Un método para preparar un compuesto de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, según el siguiente esquema de reacción:



12. El uso de compuestos de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, para teñir o imprimir material fibroso que consiste en o que contiene poliamidas naturales o sintéticas.

13. El uso según la reivindicación 12, para teñir o imprimir lana, seda o nailon.

5 14. El uso de compuestos de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en la fabricación de tintas para chorro de tinta.