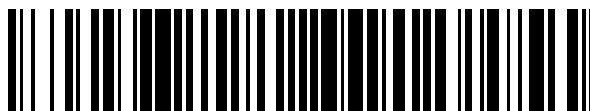


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 891**

51 Int. Cl.:

D06P 3/24 (2006.01)

C09B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2016** **E 16195293 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 3312337**

54 Título: **Uso de derivados de índigo para teñir textiles sintéticos, derivados de índigo novedosos y procedimiento para teñir textiles sintéticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2019

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;
BAYAR, OLCAY;
AKDAG, AYBIGE y
COBANOGU, OZGUR

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 732 891 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 de índigo para teñir textiles sintéticos, derivados de índigo novedosos y procedimiento para teñir textiles sintéticos

Sumario de la invención

- 5 La presente invención versa acerca del uso de derivados de índigo para teñir textiles sintéticos, de un procedimiento para teñir textiles sintéticos y de textiles teñidos y prendas que los contienen. La invención también versa acerca de derivados novedosos de índigo *per se* y de un procedimiento para la preparación de los mismos.

Antecedentes técnicos

- 10 En la práctica habitual, los hilos sintéticos y los tejidos fabricados de esos hilos, tales como poliésteres y poliamidas, son teñidos con tinciones disponibles comercialmente dispersadas a altas temperaturas, en máquinas de tinción a chorro.

- 15 La tinción a chorro es un procedimiento por lotes, que da lugar a la penetración de las moléculas de la tinción profunda en los hilos y en los tejidos, debido a la presión y a la temperatura elevadas en un recipiente cerrado. Esta penetración profunda de la tinción, hace que este procedimiento no pueda proporcionar el "efecto de anillo" a los hilos (o una "tinción superficial" a los tejidos), que es una característica crucial para la industria de la mezclilla. Como es sabido, la tinción de efecto de anillo (es decir, la tinción perimétrica) se define como una tinción que no penetra completamente en el hilo (o en el tejido), sino únicamente sobre su superficie, por lo que se logra una tinción externa.

- 20 El procedimiento disponible en la actualidad de tinción de color índigo es continuo, pero solo puede ser utilizado para hilos y tejidos de algodón y ricos en algodón y no es aplicable a materiales sintéticos. Esta inconveniencia es debido al hecho de que los hilos y los tejidos sintéticos tienen superficies hidrófobas, que hacen que sean difíciles de ser teñidos sin disoluciones de tinción al agua tales como, ciertamente, disoluciones de tinción de color índigo.

Por lo tanto, no puede utilizarse un índigo convencional como una tinción para los hilos y los tejidos sintéticos utilizando la infraestructura y la tecnología actuales.

- 25 Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar compuestos y procedimientos que permitan teñir textiles sintéticos que muestren un efecto de anillo, utilizando centrales industriales convencionales de tinción de color índigo continua.

- 30 Se conoce una técnica anterior (véase, por ejemplo, el documento US 2004/067537 A1 o E.D. GLOWACKI Y OTROS; CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, vol. 49, nº 54, 1 de enero de 2013 (01-01-2013), página 6063) que utiliza índigos que tienen t-Boc para una tinción en masa de plásticos o cianinas que tienen Fmoc para un marcado biológico.

Alcances de la invención

Un alcance de la invención es proporcionar el uso de derivados de índigo para teñir textiles sintéticos.

Un alcance adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para teñir textiles sintéticos con derivados de color índigo.

- 35 Un alcance adicional de la invención es proporcionar productos novedosos, que son textiles sintéticos teñidos de color índigo N-protectados que poseen el "efecto de anillo" y una capacidad de cambio del color tras ser calentados, y una prenda fabricada de dichos textiles.

Un alcance adicional de la invención es proporcionar textiles sintéticos cuyo color también puede ser cambiado tras ser calentados por un usuario intermedio y/o por el usuario final.

- 40 Un alcance adicional de la invención es proporcionar derivados novedosos de índigo, que pueden teñir textiles sintéticos, y un procedimiento para la preparación de los mismos.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1A - 1D muestran dos materiales textiles sintéticos teñidos con derivados de índigo de la invención, antes y después de un tratamiento térmico.

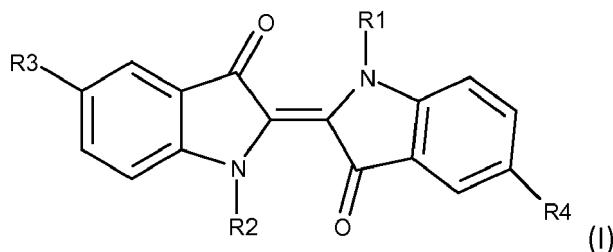
- 45 La Figura 2 muestra el espectro ¹H-NMR del compuesto de la Fórmula (I) en la que R1 y R2 son ambos t-Boc y R y R4 son ambos H.

- 50 La Figura 3 muestra el espectro ¹³C-NMR del compuesto de la Fórmula (I) en la que R1 y R2 son ambos t-Boc y R3 y R4 son ambos H.

La Figura 4 muestra el espectro FT-IR del compuesto de la Fórmula (I) en la que R1 y R2 son ambos *t*-Boc y R3 y R4 son ambos H.

Descripción detallada

Según uno de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de derivados de índigo de la Fórmula (I)



en la que:

- R1 y R2 son, cada uno independientemente, seleccionados entre hidrógeno y un grupo impedido estéricamente, de protección hidrófoba, seleccionado, preferentemente, entre *t*-Boc, Fmoc, carbamato de bencilo, trifenilmetilamina, bencilamina y trifluoroacetamida; siempre que R1 y R2 no sean ambos hidrógeno;

- R3 y R4 son, cada uno independientemente, seleccionados entre hidrógeno, alquilo, tal como metilo, alcoxi tal como metoxi, halógeno, NO₂, CHO y fenilo opcionalmente sustituido;

como tinciones para textiles sintéticos.

Algunos de los anteriores compuestos de la fórmula (I) se divulgan y reivindican en una solicitud de patente europea en tramitación como la presente en nombre del presente solicitante.

En la presente memoria, la expresión "textiles sintéticos" hace referencia a cualquier material sintético adecuado para preparar tejidos, e incluye hilos, tejidos, tejidos y prendas textiles listos para ser teñidos, tales como, por ejemplo, prendas de vestir. La expresión "tejidos listos para ser teñidos" significa un tejido que ha experimentado las etapas de desaprestado, de mercerización y de lavado.

Según la invención, los textiles sintéticos incluyen, sin limitación, una poliamida (PA), tal como poliamida 6 (PA 6), poliamida 66 (PA 66), poliamida 612 (PA 612), poliamida 12 (PA 12); un poliéster (PES) tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), furanoato de polietileno (PEF); y cualquier mezcla de los mismos. Los textiles sintéticos más preferidos están basados en hilos de PET, de PEF, de PA6 y de PA66 y sus combinaciones y/o mezclas de los mismos.

La expresión "grupo impedido estéricamente, de protección hidrófoba" es de significado obvio e indica un grupo protector que puede mejorar la hidrofobicidad del compuesto de la fórmula (I).

En la presente memoria, la expresión "grupo *t*-Boc" o "*t*-Boc" indica un grupo *tert*-butiloxicarbonilo.

En la presente memoria, la expresión "grupo Fmoc" o "Fmoc" indica un grupo fluorenilmetiloxicarbonilo.

En la presente memoria, la expresión "halógeno" o "halo" indica un átomo de Cl, de Br, de F o de I. Los halógenos más preferibles son Cl y Br, siendo Br particularmente preferible.

En la presente memoria, "alquilo" y "alcoxi" indican grupos alquilo o alcoxi C₁₋₄ saturados o insaturados lineales o ramificados, preferentemente metilo y metoxi.

Si tanto R1 como R2 son un grupo protector, entonces son, preferentemente, el mismo grupo protector.

Los grupos protectores preferidos, según la invención, son *t*-Boc y Fmoc, más preferentemente *t*-Boc.

Preferentemente, R3 y R4 son átomos de hidrógeno o de halógeno. Más preferentemente, se seleccionan R3 y R4 entre hidrógeno, bromo y cloro.

En una realización preferida de la invención, los compuestos de la fórmula (I) son derivados de índigo mono o di *t*-Boc protegidos, en los que R3 y/o R4 son átomos de bromo o de hidrógeno.

Cuando R3 y/o R4 son fenilo sustituido, pueden seleccionarse entre uno o más de metilo, halógeno, metoxi, NO₂ y CHO.

En una realización preferida de la invención, los compuestos preferidos son derivados de índigo mono o di t-Boc protegidos, siendo R3 y/o R4 bromo o hidrógeno. Según se ha mencionado anteriormente, los textiles sintéticos son hidrófobos, esto hace que sean difíciles de teñir con las tinciones convencionales de índigo. De hecho, las tinciones leuco-índigo son compuestos hidrófilos, solo pueden ser utilizadas en disoluciones de tinción al agua.

- 5 Se ha descubierto sorprendentemente ahora que un equilibrio hidrófilo/hidrófobo apropiado en los derivados de leuco-índigo (índigo reducido) hace que sea posible teñir textiles sintéticos mostrando un efecto de anillo utilizando tinciones de color índigo, mientras se utilizan centrales industriales convencionales de tinción continua de color índigo.

- 10 De hecho, se descubrió que los derivados de índigo que tienen uno o dos grupos hidrófobos dan lugar a una mejora en su comportamiento hidrófobo. Eso puede lograrse, según la invención, protegiendo el nitrógeno presente en el anillo de color índigo con un grupo impedido de protección hidrófoba, tal como t-Boc o Fmoc, siendo susceptible dicho grupo de ser eliminado fácilmente, si se desea.

- 15 Para obtener el equilibrio hidrófilo/hidrófobo óptimo, según será descrito en el siguiente procedimiento de tinción, se reducen o salifican los grupos carbonilo de los derivados de índigo, preferentemente según el procedimiento divulgado en la patente US 8.523.957, en nombre del presente solicitante.

Se observó inesperadamente que la N-protección y la salificación tienen como resultado un equilibrio hidrófilo/hidrófobo apropiado, que permite que los derivados de índigo de la invención tengan una afinidad hacia superficies textiles sintéticas hidrófobas. Esto permite que los compuestos de la Fórmula (I) sean utilizados como tinciones para textiles sintéticos, logrando, también el efecto de anillo deseado.

- 20 Según uno de sus aspectos, la presente invención también proporciona un procedimiento para teñir textiles sintéticos con los derivados de índigo de la Fórmula (I), logrando el efecto de anillo, que comprende:

a) preparar un baño de tinción, que comprende una disolución de tinción que comprende la forma reducida al menos parcialmente salificada de al menos un derivado de índigo N-protegido de la Fórmula (I), y

- 25 b) teñir un textil sintético, utilizando una o varias cubas de tinción, obteniendo, de esta manera, un textil sintético teñido en superficie con los derivados de índigo de la Fórmula (I).

- 30 En la etapa (a), la disolución de tinción es preparada reaccionando los derivados de índigo protegidos de la Fórmula (I) con agentes reductores, sosa cáustica y los productos químicos auxiliares convencionales, tales como agentes humectantes, agentes aglutinantes de cationes (por ejemplo, EDTA), etc., preferentemente según la patente US 8.523.957. Los agentes reductores reducen los grupos carbonilo de los derivados de índigo, convirtiéndolos en grupos hidroxilo, mientras que la sosa cáustica permite la formación de sal de los grupos hidroxilo recién generados.

En una realización preferida de la invención, los agentes reductores preferentes son ditionito de sodio o sulfito de sodio. De forma ventajosa, también se pueden utilizar un agente humectante, agente quelante de cationes como productos químicos auxiliares.

- 35 La disolución de tinción que comprende al menos un derivado de índigo N-protegido de la Fórmula (I) o derivados reducidos del mismo o derivados reducidos al menos parcialmente salificados del mismo, no pertenece a la invención pero representa una realización adicional en la presente memoria.

- 40 En la etapa (b), la tinción de textiles sintéticos se lleva a cabo sumergiendo y oxidando dichos textiles en una o más cubas de tinción. Preferentemente, la inmersión se lleva a cabo en múltiples etapas, preferentemente con intervalos de inmersión que duran 1-30 segundos, preferentemente 2-20 segundos, de forma ventajosa aproximadamente 15-18 segundos.

Los intervalos de oxidación duran 50-250 segundos, preferentemente 80-100 segundos, de forma ventajosa aproximadamente 90 segundos.

- 45 La aplicación de la tinción y la secuencia de oxidación subsiguiente son repetidas, preferentemente, múltiples veces, por ejemplo al menos dos veces, preferentemente 4 a 8 veces, para aumentar la carga de tinción.

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

Por supuesto, se pueden lograr tonos más claros o más oscuros de los textiles sintéticos, dependiendo de la concentración de tinción en el baño en la etapa (a) y del número de cubas de tinción utilizadas en la etapa (b).

- 50 El color de los textiles sintéticos obtenidos después de la etapa (b) es magenta, según cambia el color de la tinción de color índigo de azul a magenta tras la N-protección.

Si los textiles sintéticos son sometidos a una etapa adicional c), que es una etapa de tratamiento térmico de los textiles, se eliminan los grupos protectores lábiles fijados al índigo. Según se ha mencionado anteriormente, el color de la tinción de color índigo cambia de azul a magenta tras la desprotección de los grupos con N-protección; por lo tanto, se pueden obtener dos colores terminales magenta y azul mediante un control de la temperatura y del tiempo del tratamiento térmico. Por supuesto, si se escinden todos los grupos protectores, se obtiene un color índigo azul.

El tratamiento térmico puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un horno a una temperatura desde 100 hasta 120°C, de forma ventajosa desde 110 hasta 130°C, por ejemplo a aproximadamente 120°C durante 10 a 200 minutos, de forma ventajosa desde 40 hasta 100 minutos, por ejemplo durante aproximadamente 90 minutos, dependiendo del color deseado que ha de obtenerse. Los colores solicitados también pueden lograrse en breves intervalos de tiempo a temperaturas superiores a 150°C.

El tratamiento térmico para cambiar el color de los textiles puede ser llevado a cabo bien por el fabricante o bien por un usuario intermedio y/o bien por el usuario final; el tratamiento térmico puede llevarse a cabo sobre una prenda de vestir que incluye el tejido teñido de la invención. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo sobre una parte del tejido o de la prenda de vestir, por ejemplo calentando únicamente una porción de la prenda de vestir/del tejido con medios adecuados de calentamiento.

Así, los textiles sintéticos obtenidos según la invención permiten, entre otros, que el usuario final actúe sobre ellos para lograr el color deseado. Esta es una solución original que proporciona al usuario final la posibilidad de cambiar a voluntad el color de la prenda textil adquirida. Por lo tanto, por ejemplo, se puede utilizar una prenda textil de color magenta durante un periodo de tiempo, y luego el usuario puede cambiar el color de dicha prenda de vestir, según se divulga en la presente memoria.

Otra posibilidad proporcionada por la invención es que una primera empresa puede fabricar un tejido sintético y venderlo a una empresa intermedia de manipulación, que podrá procesarlo y obtener, por ejemplo, prendas de vestir o cualquier otra prenda textil final, de cualquier color deseado de magenta a azul.

Si se desea, se pueden llevar a cabo los tratamientos físicos y químicos convencionales de los textiles obtenidos de esta manera, bien conocidos por los expertos en la técnica.

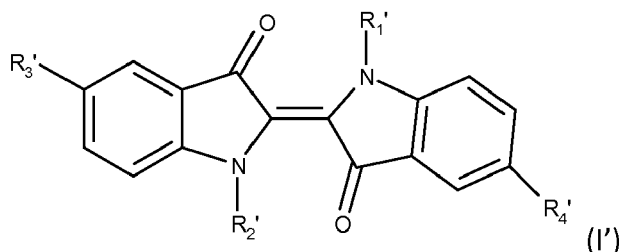
Los tratamientos químicos y físicos incluyen, sin limitación, lavado con aclarado, lavado a la piedra, lavado enzimático, abrasión con papel de lija, oxidación con permanganato potásico (KMnO₄), blanqueo con hipoclorito de sodio NaClO, etc.

Por lo tanto, es evidente a partir de la anterior descripción que el procedimiento de la invención, que utiliza los derivados de índigo de la fórmula (I), puede llevarse a cabo en centrales industriales convencionales de tinción de color índigo utilizando un sistema continuo de cuba abierta, en vez de en procedimientos costosos de lotes necesarios en la actualidad para teñir textiles sintéticos.

Además, este procedimiento de la invención permite la tinción de color índigo de textiles sintéticos, obteniendo también un efecto de anillo, que es una característica muy importante y deseada. Según uno de sus aspectos, la presente invención también proporciona un material textil sintético teñido de color índigo N-protegido que muestra el efecto de anillo y una capacidad de cambio de color tras ser calentado.

Según uno de sus aspectos, la presente invención también proporciona prendas, tales como una prenda de vestir, hechas del textil sintético, o que comprende el mismo, de la invención. Dichas prendas incluyen, sin limitación, ropa de deporte, pantalones, faldas, camisas, sombreros y chaquetas, etcétera.

Según otro de sus aspectos, la presente invención también proporciona los compuestos de la Fórmula (I')



en la que:

- R1' y R2' se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, un grupo *t*-Boc y uno Fmoc, siempre que R1' y R2' no sean ambos hidrógeno;

- R3' y R4' se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo tal como metilo, alcoxi tal como metoxi, halógeno, NO₂, CHO y fenilo opcionalmente sustituido,

siempre que, cuando

- uno de R1' y R2' es *t*-Boc y el otro es hidrógeno o

- tanto R1' como R2' son ambos *t*-Boc,

entonces R3' y R4' no son hidrógeno ni átomos de halógeno;

y siempre que, cuando

- tanto R1' como R2' son ambos Fmoc,

entonces R3' y R4' no son ambos átomos de hidrógeno.

Los derivados de índigo N-protegido de la fórmula (I') son útiles para teñir textiles sintéticos con la infraestructura convencional de tinción de color índigo, permitiendo al mismo tiempo las prestaciones de "efecto de anillo" y de cambio de color tras calentar dichos textiles.

El uso de al menos un compuesto de la Fórmula (I') para teñir textiles sintéticos según la anterior descripción representa otro aspecto de la presente invención.

Según uno de sus aspectos, la presente invención también proporciona un procedimiento para teñir textiles sintéticos según la anterior descripción, que comprende el uso de al menos un compuesto de la Fórmula (I').

Los compuestos de las Fórmulas (I) y (I') pueden prepararse según procedimientos convencionales.

Por ejemplo, la síntesis de los compuestos de la invención puede llevarse a cabo agitando los derivados no protegidos correspondientes de índigo en un disolvente orgánico, tal como diclorometano (CH₂Cl₂), a temperatura ambiente con $\geq$ dos equivalentes de un compuesto adecuado para introducir el grupo protector deseado, tal como dicarbonato de di-*tert*-butilo (*t*-BOC₂O), si R1, R1', R2 y R2' son grupos *t*-Boc, y aproximadamente un equivalente de una base, tal como una N,N'-dimetilaminopiridina (DMAP). La reacción se completa en 1-3 días (la reacción puede ser monitorizada, por ejemplo, mediante cromatografía de capa fina). Para la extracción, se pueden utilizar distintas formas alternativas. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede concentrarse hasta quedar casi seca y filtrarse, por ejemplo, en 80 veces la cantidad de gel de sílice con tolueno/acetato de etilo (9:1) para proporcionar los productos en rendimientos de hasta un 90%. Para su análisis, las muestras pueden ser recrystalizadas a partir de un disolvente adecuado, tal como acetato de etilo. Como alternativa, se elimina el disolvente de reacción a presión a baja temperatura, luego se añade agua sobre la forma sólida y se agita, por ejemplo durante 60 minutos, y 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 lavada de nuevo con NaOH 1M y filtrada de nuevo con el embudo de filtro con disco sinterizado y secada, preferentemente a una temperatura inferior a 60°C.

Sin embargo, se pueden llevar a cabo otras posibles condiciones de reacción y extracción, según los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

Los compuestos de la fórmula (I) o (I'), en los que uno de R1, R1', R2 y R2' es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo protector, pueden ser sintetizados utilizando únicamente un equivalente del compuesto adecuado para introducir el grupo protector deseado.

La síntesis de los compuestos representativos de la invención se divulga en la sección experimental de aquí en adelante.

El procedimiento para preparar los compuestos de la Fórmula (I') representa otro contenido de la invención.

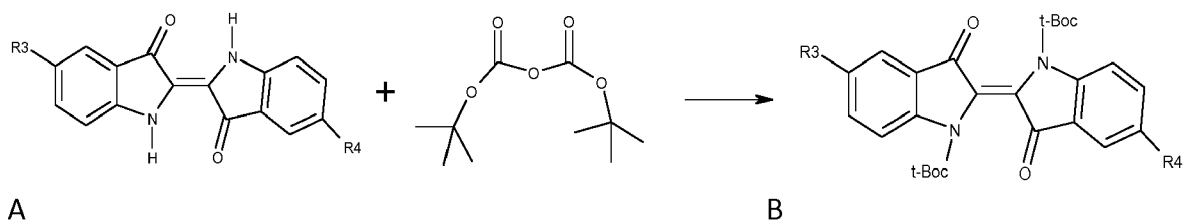
Sección experimental

Ejemplo 1

Preparación general de compuestos de la Fórmula (I) cuando R1 y R2 son *t*-Boc

La preparación de los compuestos del título se lleva a cabo según el siguiente esquema. Se agitan los compuestos A en diclorometano (CH₂Cl₂), a temperatura ambiente con 4 eq. de dicarbonato de di-*tert*-butilo (*t*-BOC₂O) y 2 eq. de N,N'-dimetilaminopiridina (DMAP) durante 1-3 días (la reacción es monitorizada mediante cromatografía de capa fina) para obtener los compuestos B. El disolvente se evapora con un evaporador giratorio a temperatura ambiente, luego se añade agua y se agita la mezcla durante 30 minutos adicionales. Se filtra la mezcla a través de un embudo

de filtro con disco sinterizado. Después, se acidifica el filtrado con HCl 2M y se agita durante la noche. Finalmente, se filtra la disolución con un embudo de filtro con disco sinterizado y se seca a una temperatura inferior a 60°C.

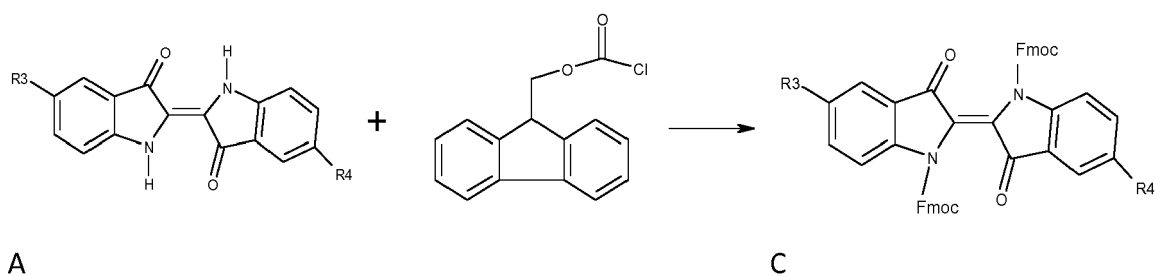


Ejemplo 2

5 Preparación general de compuestos de la Fórmula (I) cuando R1 y R2 son Fmoc

La preparación de los compuestos del título se lleva a cabo según el siguiente esquema.

Se preparó una disolución de color índigo (1,5 g, 5,7 mmol) en DMAc (30 mL) y se añadió hidruro de sodio (0,27 g, 11,2 mmol) para una desprotonación. Entonces, se enfrió la mezcla de reacción hasta 0°C y se la mantuvo agitada en una atmósfera de N₂. Se añadió gota a gota una disolución de cloroformato 9-fluorenilmetílico (Fmoc-Cl, 3,0 g, 11,5 mmol) en DMAc (30 mL), y la mezcla fue agitada durante 6 horas adicionales. Se extrajo la mezcla con acetato de etilo tres veces y luego agua tres veces. Se secaron las capas orgánicas recogidas sobre MgSO₄. Se llevó a cabo una purificación con cromatografía en columna (cloroformo/hexano 10/1 y luego cloroformo/acetato de etilo = 10/1) seguido de una recristalización (a partir de cloroformo/ hexano) para proporcionar **C** esencialmente puro.



15 Ejemplo 3

Procedimiento de tinción y tratamiento térmico

El procedimiento de tinción se lleva a cabo preparando disoluciones de tinción con derivados de índigo al agua utilizando agentes reductores convencionales y dos concentraciones distintas de derivados de índigo N-protegidos de la Fórmula (I). Como el textil sintético, se utiliza un tejido de hilos de un poliéster (PES). Se utiliza un equipo fular a la semicontinua. El procedimiento de tinción consiste en etapas de inmersión y oxidación, que duran 3 segundos y 90 segundos, respectivamente, a temperatura ambiente. Los parámetros del procedimiento de tratamiento en fular a la semicontinua fueron una presión de prensa de 200 kPa y una velocidad de 2 m/min. El prensado es seguido por el secado en una máquina estricadora a 120°C durante 2 minutos.

En las Figuras 1A a 1D se muestran los textiles de partida de PES y los mismos textiles después del anterior procedimiento de tinción, antes y después del tratamiento térmico. Las Figuras 1A y 1B muestran los textiles de partida, identificados con los números de referencia X82223 y X82224; los mismos textiles después del procedimiento de tinción con una disolución de tinción que contiene 1,6 g/L de tinción se identifican como X-82223-2A y X82224-3A, y después de un procedimiento de tinción con una disolución de tinción que contiene 3,2 g/L de tinción se identifican con los números de referencia X82223-2B y X82224-3B). La tinción fue un compuesto de la fórmula (I) en la que R1 y R2 son ambos un grupo t-Boc y R3 y R4 son ambos hidrógeno.

Las Figuras 1C y 1D muestran los mismos textiles después de un tratamiento térmico a 120°C durante 60 minutos en un horno de calentamiento. Los colores del material de referencia y de las muestras obtenidas se clasificaron con el sistema colorimétrico Pantone. La Tabla 1 muestra los números de color Pantone correspondientes a los textiles de las Figuras 1A a 1D.

Tabla 1

Tejido		Número de color Pantone		
		Tejido teñido con color índigo t-BOC		Tejido tratado térmicamente
X82223/Referencia	Fig. 1A	11-0601	Fig. 1C	--

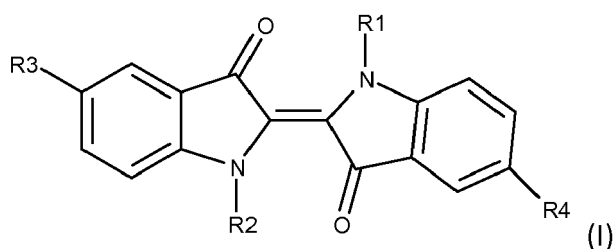
ES 2 732 891 T3

Tejido		Número de color Pantone		
		Tejido teñido con color índigo t-BOC		Tejido tratado térmicamente
X82223-2A		7431 C		5415 C
X82223-2B		702 C		5405 C
X82224/Referencia	Fig. 1B	11-0601	Fig. 1D	--
X82224-3A		7431 C		5415 C
X82224-3B		702 C		7699 C

Es posible observar la diferencia en tonos de los dos textiles sintéticos teñidos, teñidos con dos concentraciones distintas de disolución de tinción al igual que el drástico cambio de color tras el tratamiento térmico.

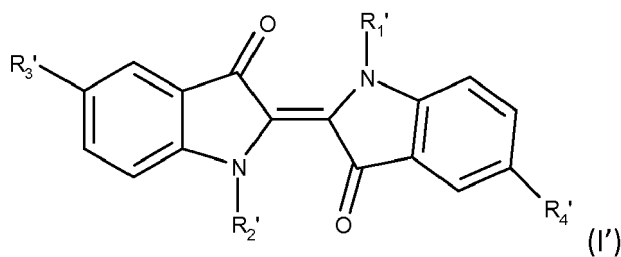
REIVINDICACIONES

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



en la que:

- 5 • R1 y R2 se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, un grupo *t*-Boc y uno Fmoc, siempre que R1 y R2 no sean ambos hidrógeno;
- R3 y R4 se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, halógeno, NO₂, CHO y fenilo sustituido;
- 10 como tinciones para textiles sintéticos.
2. El uso, según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos textiles sintéticos se seleccionan entre poliamida 6 (PA6), poliamida 66 (PA66), poliamida 612 (PA612), poliamida 12 (PA12), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) y cualquier mezcla de los mismos.
3. El uso, según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza porque R1 y/o R2 son un grupo *t*Boc o uno Fmoc.
- 15 4. El uso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque dicho alquilo C₁₋₄ es metilo y dicho alcoxi C₁₋₄ es metoxi.
5. El uso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque
 - al menos uno de R1 y de R2 es *t*-Boc y
 - 20 - R3 y R4 son ambos un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.
6. Un procedimiento para teñir textiles sintéticos utilizando los derivados de índigo de la Fórmula (I), logrando el efecto de anillo, que comprende:
 - a) preparar un baño de tinción, que comprende una disolución de tinción que comprende al menos una forma reducida parcialmente salificada de al menos un derivado de índigo N-protégido de la Fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y
 - 25 b) teñir un textil sintético, utilizando una o varias cubas de tinción, obteniendo, de esta manera, un textil sintético teñido en superficie con los derivados de índigo de la Fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, que comprende, además, la etapa de:
 - c) tratar térmicamente al menos parte del tejido obtenido de la etapa b), de manera que cambie su color en ausencia de una tinción adicional o de un agente modificador del color.
8. Un material textil sintético teñido de color índigo que muestra un efecto de anillo y una capacidad de cambio del color tras un tratamiento térmico obtenible mediante un procedimiento según la reivindicación 6 o 7.
- 35 9. Un material textil según la reivindicación 8, en el que se tiñe dicho material con al menos un compuesto de la Fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Una prenda que comprende el material textil según la reivindicación 8 o 9.
11. La prenda según la reivindicación 10, cuyo color puede ser cambiado por un usuario intermedio y/o por el usuario final mediante un tratamiento térmico.
- 40 12. Un compuesto de la fórmula (I')



en la que:

- R1' y R2' se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, un grupo *t*-Boc y uno Fmoc, siempre que R1' y R2' no sean ambos hidrógeno;

- 5
- R3' y R4' se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, halógeno, NO₂, CHO y fenilo,

siempre que

- 10
- cuando al menos uno de R1' y R2' es *t*-Boc y el otro es hidrógeno, o tanto R1' como R2' son *t*-Boc,
 - entonces R3' y R4' no son átomos ni de hidrógeno ni de halógeno; y siempre que, cuando
 - tanto R1' como R2' son ambos Fmoc,

- 15
- entonces R3' y R4' no son ambos átomos de hidrógeno.

13. El compuesto según la reivindicación 12, caracterizado porque R1' y R2' son ambos un grupo *t*-Boc o uno Fmoc.

14. El compuesto según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque se selecciona entre derivados de índigo mono y di-*t*-Boc.

Figura 1A

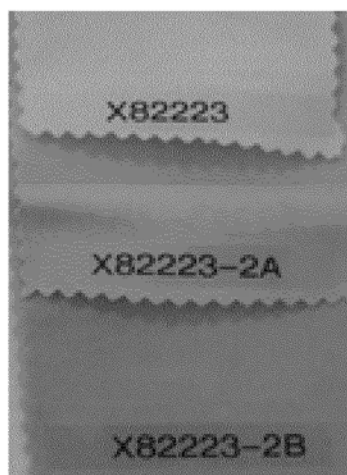


Figura 1C



Figura 1B

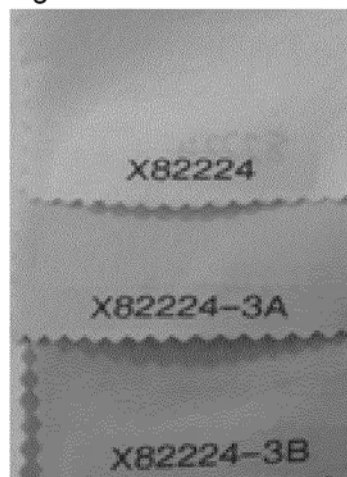


Figura 1D



Figura 2

espectro ^1H -NMR índigo di-*t*-Boc

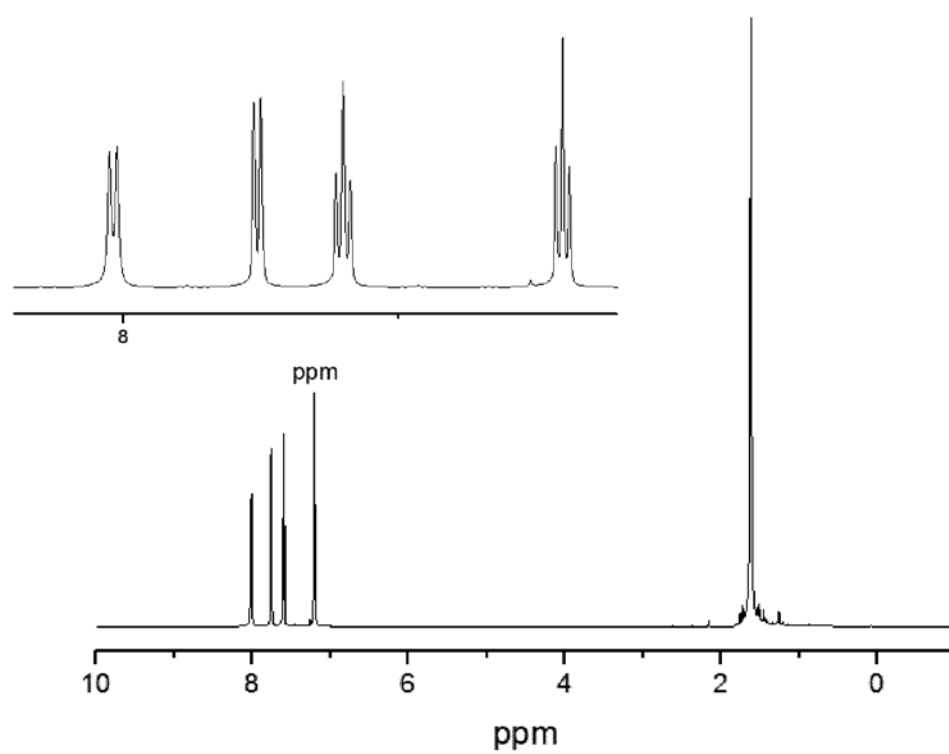


Figura 3

espectro ^{13}C -NMR índigo di-*t*-Boc

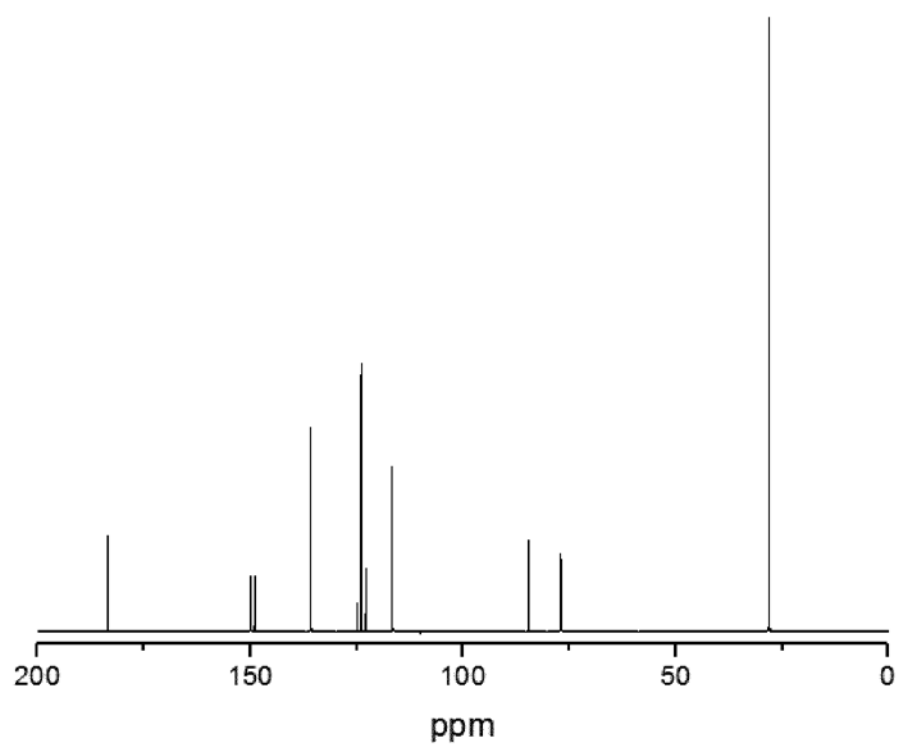


Figura 4

espectro FT-IR indigo di-*t*-Boc

