

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 316 320**

(21) Número de solicitud: **200802751**

(51) Int. Cl.:

C09B 29/08 (2006.01)

C07D 251/44 (2006.01)

C07C 245/24 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **29.09.2008**

(71) Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona**
Edific A - Campus Univ., s/n
08193 Bellaterra, Barcelona, ES

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

(72) Inventor/es: **Vallribera Massó, Adelina;**
Sebastián Pérez, Rosa María;
Soler Palau, Roger y
Molins Grau, Elies

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.04.2009

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Nuevas sustancias colorantes y el procedimiento para su obtención.**

(57) Resumen:

Nuevas sustancias colorantes y el procedimiento para su obtención.
Nuevas sustancias permanentes e hidrófobas, procedimiento para su obtención y uso de dichos colorantes en medios altamente fluorados.

DESCRIPCIÓN

Nuevas sustancias colorantes y el procedimiento para su obtención.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a nuevas sustancias colorantes permanentes e hidrófobas de estructura definida en la fórmula general (I), al procedimiento para su obtención y al uso de dichos colorantes en medios altamente fluorados, en el sector textil y para la tinción de superficies de vidrio, cerámica y similares.

10 Antecedentes de la invención

El término colorante se utiliza frecuentemente para referirse a dos tipos de compuestos (colorantes y pigmentos) que se emplean en la coloración de materiales y que pueden ser sustancias químicamente similares. Es necesario por lo tanto distinguir las diferentes propiedades y distintos usos. Colorantes y pigmentos difieren principalmente en la solubilidad: los colorantes son solubles y los pigmentos son insolubles. Un uso tradicional de los colorantes es en la industria textil en donde normalmente se requiere que sean solubles en medio acuoso mientras que en nuevas aplicaciones como en la electrónica, es preferible que sean solubles en disolventes orgánicos. Por el contrario, los pigmentos son completamente insolubles en el medio y las aplicaciones principales son en pinturas, plásticos, materiales cerámicos, vidrios... Los pigmentos deben ser adheridos a los substratos por compuestos adicionales como por ejemplo en las pinturas o por métodos físicos (fusión o mezcla con el substrato).

En definitiva, se podría resumir que un colorante es aquella sustancia que se disuelve e interacciona con el medio de actuación, mientras que un pigmento es insoluble, no interacciona con el substrato y es adherido gracias a sustancias o métodos adicionales.

Actualmente el campo de los colorantes se ha abierto hacia nuevas aplicaciones, como son los denominados "colorantes funcionales" que se caracterizan por cumplir otras tareas además de dar color. Se trata por ejemplo de los colorantes aplicados en campos como la electrónica, (láseres, cristales líquidos, dispositivos TFT y fotoelectrónicos), electrofotografía y en medicina (fluorimetrías, terapias fotodinámicas contra cáncer). También están presentes en sensores colorimétricos, en paneles solares, como conductores, catalizadores y en dispositivos de almacenamiento de datos.

Así, durante su evolución, se ha ido incorporando flúor al diseño de algunos colorantes con el fin de mejorar las propiedades para ciertas aplicaciones. Se encuentran descritos ejemplos con un elevado contenido de flúor y en algunos pocos casos se han incorporado cadenas alquílicas perfluoradas. Principalmente este diseño se debe a la búsqueda de una mayor afinidad por un medio perfluorado o adiposo, o a explotar las ventajas estructurales de la parte perfluorada. Así, en determinados casos, estos colorantes se podrán usar también como fotoestabilizantes para medios perfluorados, mientras que en otros casos presentan actividad en terapias fotodinámicas contra tumores.

La formación de colorantes azo a partir de anilinas es un campo ampliamente estudiado [REF1: Zollinger, H.; *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, 1994; REF2: March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. 5th Ed. John Wiley & Sons. New York. 1992], y se basa en la diazotización de la anilina y el ataque electrofílico de la correspondiente sal de diazonio a un substrato aromático rico en electrones. La diazotización de anilinas es también uno de los métodos más versátiles para introducir grupos funcionales en substratos aromáticos, a partir de las correspondientes anilinas. [Refs Anteriores 1 y 2]. Se entiende por colorantes azo, aquellos compuestos con un grupo -N=N- uniendo dos anillos aromáticos, siendo la estructura básica el azobenzeno, de forma que el compuesto resultante presenta coloración debido a absorción de la luz en la regiones ultravioleta y visible del espectro. Se entiende como "colorantes reactivos", aquellos compuestos que contienen al menos un grupo cromóforo que aporta coloración y al menos un grupo funcional capaz de reaccionar químicamente con un substrato ajeno, de forma que se crea una unión covalente y permanente entre el colorante y el substrato. De los diversos tipos existentes en la literatura y en el mercado para el sector textil, podemos destacar los colorantes conteniendo uno o diversos grupos mono- o diclorotriazina (o con otros halógenos) en su estructura diseñados para la tinción permanente de sustratos celulósicos. Este tipo de colorantes fueron descritos por primera vez en 1954 por la compañía ICI (Rattee y col. patente Alemana 1019025, 1954) y son de uso común en la industria textil bajo nombres como Procion, Lamafix, Adiactive, Duractive.... Dicho colorante reactivo permite gran variedad de grupos cromóforos entre los cuales están los azo y normalmente el colorante reactivo contiene también grupos hidrofílicos que le confieren solubilidad en agua para permitir la tinción en medio acuoso. Esta solubilidad en agua conlleva ciertos problemas en el proceso de tinción, ya sean de hidrólisis del colorante con el agua (pérdida de producto) como en la generación de grandes cantidades de aguas residuales contaminadas que si no son tratadas debidamente y costosamente, pueden contaminar los cursos de agua con graves consecuencias económicas y ambientales.

Un hecho a destacar de los ejemplos anteriormente descritos, es que en el caso de los colorantes con cadenas perfluoradas, estos no contienen grupos funcionales que permiten su anclaje permanente con otros sustratos o bien contienen grupos hidrofílicos que merman su hidrofobicidad. Además, en ninguno de los colorantes reactivos ya descritos, existen cadenas perfluoradas en su estructura que confieran coloración e hidrofobicidad de forma simultánea.

Existe algún ejemplo como el que se describe en la patente americana US5935309 de colorantes reactivos ambientales (con grupos hidrofílicos e hidrofóbicos) para tintas de impresora en base agua que contienen grupos azo como cromóforos y grupos hidrofóbicos, algunos de cadena perfluorada, pero dichos compuestos contienen también grupos hidrofílicos que confieren afinidad por el agua al compuesto y merman su capacidad hidrofóbica. En estos casos, el uso de cadenas hidrófobas conjuntamente con las hidrofílicas es para conferir emulsiónabilidad al compuesto, reducir la viscosidad de la composición final de la tinta para impresora y mejorar el aspecto final de la impresión, sin hacer referencia alguna a la hidrofobicidad final del compuesto.

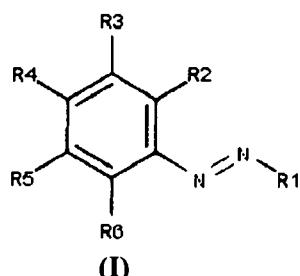
Lo que se pretende con esta invención es describir compuestos colorantes azo con alto contenido en flúor mediante la introducción de cadenas perfluoradas, que confieran coloración e hidrofobicidad simultáneamente a sustratos y su unión permanente a estos. Que permitan su uso evitando el medio acuoso para su aplicación y que su baja afinidad por el medio acuoso evite su propagación a través de los cursos de agua, evitando la generación de aguas residuales y su potencial contaminación.

15 Descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de nuevos compuestos colorantes que aportan coloración e hidrofobicidad a un sustrato simultáneamente y que dichos compuestos se pueden fijar de forma permanente mediante enlace químico al substrato o bien mostrar gran afinidad por medios altamente fluorados. Además, la presente invención se refiere al uso de dichos compuestos en el sector textil, de vidrios y cerámicas, así como en medios altamente fluorados.

La presente invención se refiere también a un nuevo procedimiento para la preparación en medio fluorado de colorantes azo con carácter hidrofóbico.

25 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a compuestos de fórmula general (I):



40

en donde

45 R1 es cualquier substituyente aromático como por ejemplo *N,N*-dietilanilina, fenol, 2,6-difenilfenol, anilina, 1-naftol, 2-naftol, 2,6-dimetilfenol, ácido 3-aminofenilborónico, 2-(etilfenilamino)etanol y aldehído salicílico, unido al grupo azo a través de un enlace al carbono del anillo aromático correspondiente. En los casos en los que el colorante sea para tinción o anclaje permanente, R1 contendrá uno o varios grupos funcionales con afinidad por el sustrato a teñir, preferentemente, díclorotriazina, trialcoxisisiloxano o metildialcoxisisiloxano.

50 R2 se selecciona entre las cadenas alquílicas lineales perfluoradas de fórmula general $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16, preferentemente R2 es C_4F_{11} , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$; preferentemente R2 es C_8F_{17} .

55 R3 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitró o *N,N*-dialquilamina; preferentemente R3 es hidrógeno.

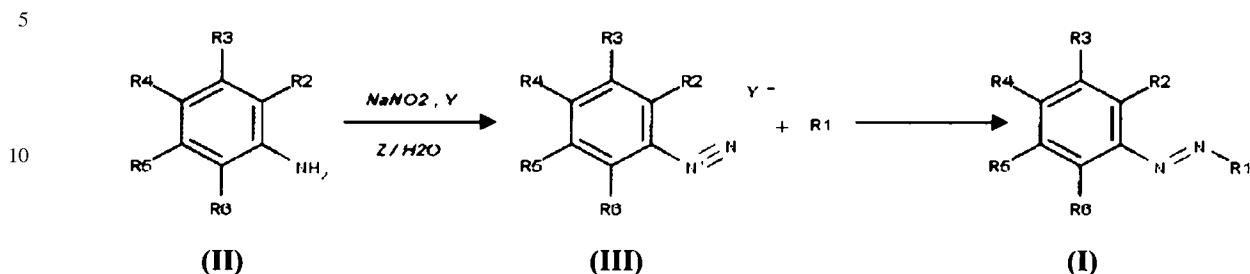
R4 se selecciona entre cualquier grupo alquilo o perfluoroalquilo igual a R2, halógenos, NO_2 , COR, COOR, $COONH_2$, $COONHR$, $COONRR$, NR_3 , SO_3R ; donde R se define por cualquier substituyente alquílico o aromático. Preferentemente R4 es *terc*-butilo o igual a R2.

60 R5 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitró o *N,N*-dialquilamina; preferentemente R5 es hidrógeno.

65 R6 se selecciona entre las cadenas alquílicas lineales perfluoradas de fórmula general $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16, preferentemente R6 es C_4F_{11} , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$; preferentemente R6 es C_8F_{17} .

ES 2 316 320 A1

Un segundo aspecto esencial de la presente invención hace referencia a un procedimiento para obtener los compuestos de fórmula general (I). Dicho procedimiento sigue las siguientes secuencias de reacciones:



En donde un compuesto de fórmula general (II) se hace reaccionar con nitrito de sodio o nitrito de alquilo, un compuesto de naturaleza ácida Y, un compuesto de naturaleza alcohólica Z y agua para dar una sal de diazonio de fórmula general (III) que a su vez reacciona con un compuesto R₁ para dar el compuesto de fórmula general (I):

El compuesto de naturaleza ácida Y es preferentemente ácido trifluoroacético y Z es un alcohol total o parcialmente perfluorado, preferentemente hexafluoroisopropanol o trifluoroetanol. Por otra parte el anterior esquema de reacciones se caracteriza por ser llevado a cabo en un intervalo de temperaturas de entre -10° y 5°C.

25 Un tercer aspecto esencial de la presente invención hace referencia al uso de los compuestos de fórmula general (I) y sus derivados funcionales como colorantes en la industria textil, para la tinción de superficies de vidrio u otras superficies o materiales que puedan ser fácilmente funcionalizables. También son aplicables en medios altamente fluorados.

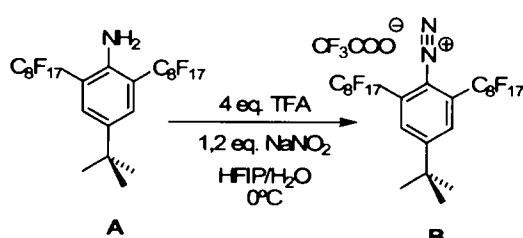
Entendemos por derivados funcionales a todas aquellas sustancias colorantes que tienen una estructura básica común y que presentan diferentes grupos funcionales que permiten interaccionar con otras sustancias o modular las propiedades finales del colorante.

En todos los casos el colorante aportará color e hidrofobicidad a la superficie tratada.

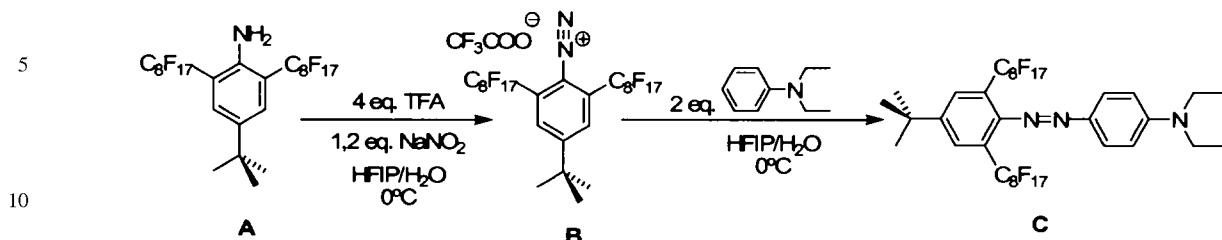
A continuación se muestran una serie de ejemplos que deberán ser tomados a modo ilustrativo y nunca limitativo.

4.2 Ejemplos de realización

1) Preparación de la sal de diazonio intermedia trifluoroacetato de 4-terc-butil-2,6-perfluorooctilbenzenodiazonio (B)



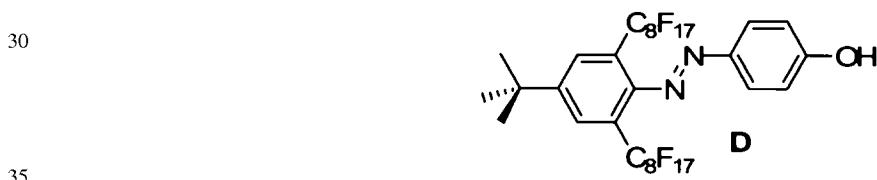
En un balón de 50 ml provisto de agitación magnética se introducen, 1,033 g (1,05 mmol, 1 eq.) de la anilina (A) y se disuelven en 25 ml de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP). La mezcla se refrigerara en un baño de hielo hasta los 0°C y se añaden 0,3 ml de ácido trifluoroacético (TFA) y se agita durante 20 min. Seguidamente se añade lentamente con jeringa una solución recién preparada y refrigerada que contiene: 105 mg (1,5 mmol, 1,5 eq.) de NaNO₂ disueltos en 2 ml de agua y 4 ml de HFIP. La reacción se mantiene agitando a 0°C protegida de la luz y a los 25 min, la sal de diazonio (B) ya está formada y lista para realizar un acoplamiento azoico con un sustrato aromático.

2) Síntesis del 4 *terc*-butil-4'-diethylamino-2,6-perfluoroctilazobenceno (*C*)

15 Se prepara una solución de 0,33 ml (2,2 mmol, 2,2 eq.) de *N,N*-diethylanilina recién destilada y disuelta en 2 ml de HFIP. Una vez refrigerada a 0°C se añade lentamente con una jeringa a un matraz de fondo redondo de 50 ml, que contiene la sal de diazonio (**B**) resultante de la diazotización de 1,033 g (1,05 mmol, 1 eq.) de (**A**). La reacción se monitoriza mediante TLC (hexano/MTBE 95:5). Después de 10 minutos el material inicial desaparece y se añade la mezcla de agua (volumen total de 250 ml) y 150 ml de MTBE. La fase orgánica se separa, se lava con salmuera (3 x 75 ml), se seca con Na₂SO₄ y se evapora en un evaporador rotatorio, obteniéndose un sólido naranja oscuro.

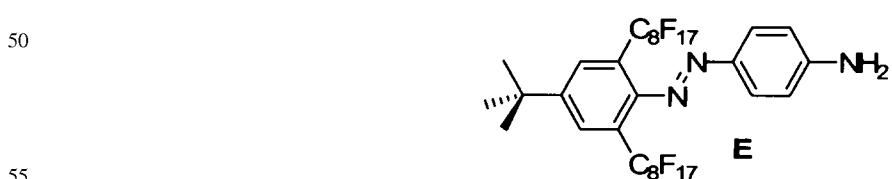
20 20 El crudo se purifica mediante una cromatografía en columna con hexano/MTBE (99:1) como mezcla de eluyentes, obteniéndose 850 mg (71% de rendimiento) de un sólido naranja claro que presenta trazas de *N,N*-diethylanilina. El producto se disuelve en Galden HT-135 (125 ml), se lava con HCl 1M (3 x 75 ml) y salmuera (3 x 75 ml), se seca con Na₂SO₄ y se evapora en el evaporador rotatorio, obteniéndose 794 mg (66% de rendimiento) de (**C**) como un sólido naranja claro.

25

3) Síntesis del 4-*terc*-butil-4'-hidroxi-2,6-perfluoroctilazobenceno (*D*)

40 En un matraz de fondo redondo de 25 ml, 0,503 g (0,51 mmol, 1 eq.) del compuesto (**A**) del ejemplo anterior se diazota con 12,5 ml de HFIP, 0,09 ml (1,2 mmol, 2,2 eq.) de TFA, 44 mg (0,61 mmol, 1,2 eq.) de NaNO₂ disuelto en 5 gotas de agua y 4 ml de HFIP. Después de 20 minutos, la anilina diazotizada se transfiere lentamente mediante una cánula de PTFE a una solución previamente preparada y enfriada de 101 mg (1,1 mmol, 2,1 eq.) de fenol disuelto en 4 ml de NaOH_(aq. 25%) y 3 ml de HFIP. La reacción se agita a 0°C durante 1 hora. El crudo se evapora y se purifica mediante dos columnas cromatográficas con hexano/MTBE (23:2) como mezcla de eluyentes, obteniéndose 400 mg (71% de rendimiento) del compuesto 4-*terc*-butil-(4'-hidroxi)-2,6-perfluoroctilazobenceno (**D**) como un aceite rojo anaranjado que solidifica lentamente a un sólido amarillo anaranjado.

45

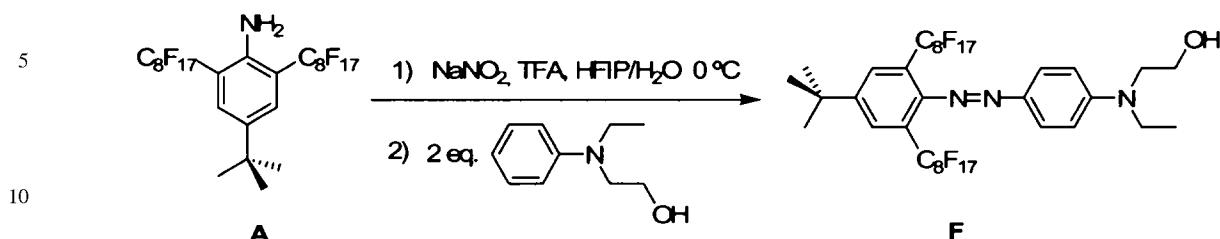
4) Síntesis del 4-*terc*-butil-4'-amino-2,6-perfluoroctilazobenceno (*E*)

60 En un matraz de fondo redondo de 50 ml, 1,018 g (1,033 mmol, 1 eq.) del compuesto anteriormente descrito (**A**) se diazota usando 24 ml de HFIP, 0,4 ml (5 mmol, 5 eq.) de TFA y 83 mg (1,2 mmol, 1,2 eq.) de NaNO₂ disueltos en 7 ml de H₂O/HFIP (1:6). 30 minutos después, una solución previamente preparada y enfriada de 0,35 ml (10,1 mmol, 10 eq.) de anilina recién destilada y disuelta en 2 ml de HFIP, se añade lentamente con una jeringa. La reacción se agita a 0°C durante 40 minutos y se evaporan los disolventes en un rotavapor, resultando en un residuo oscuro que se disuelve en MTBE (150 ml), se lava con HCl 1M (125 ml x 2), salmuera/NaHCO₃ (1:1) (150 ml) y salmuera (150 ml x 2) hasta un pH de 7, la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ y se evapora en un evaporador rotatorio, obteniéndose un aceite rojo. El crudo se purifica mediante una cromatografía en columna con hexano/MTBE (100:25) como mezcla de eluyentes y se obtienen 886 mg (79% de rendimiento) del compuesto (**E**) como un sólido rojo anaranjado.

65

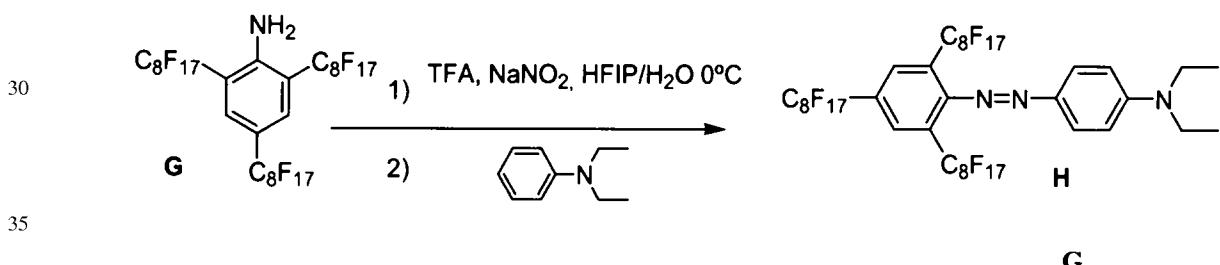
ES 2.316 320 A1

5) Síntesis de 4-terc-butil-4'-(N-etil-N-hidroxietilamino)-2,6-perfluorooctilazobenceno (F)



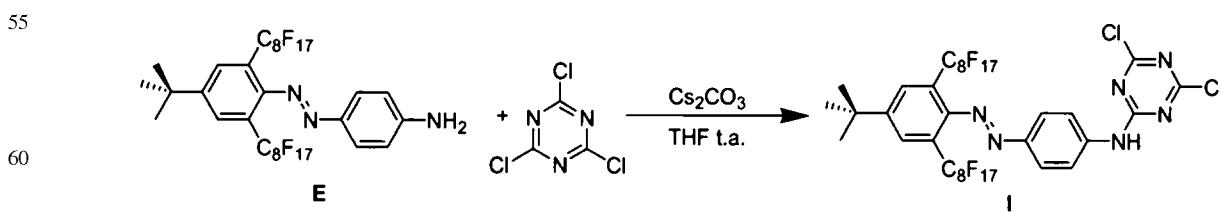
En un matraz de fondo redondo de 25 ml, 532 mg (0,54 mmol, 1 eq.) del producto (A) se diazotiza usando 14 ml de HFIP, 0,15 ml (2 mmol, 4 eq.) de TFA y 53 mg (0,77 mmol, 1,4 eq.) de NaNO₂ disueltos en 3 ml de H₂O/HFIP (1:2). 15 30 minutos después una solución previamente preparada y enfriada de 0,2 ml (1,2 mmol, 2,2 eq.) de 2-(etilfenilamino) etanol disueltos en 2 ml de HFIP, se añaden con jeringuilla. La reacción se agita a 0°C durante 2,5 horas y luego se destilan los disolventes en un rotavapor, obteniéndose un residuo que se disuelve en MTBE (200 ml), se lava con HCl 1M (2 x 200 ml) y salmuera (2 x 150 ml) hasta pH 7, la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ y se evapora en un 20 evaporador rotatorio, obteniéndose un aceite naranja. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna con hexano/MTBE (20:7) como mezcla de eluyentes y obteniendo 378 mg (60% de rendimiento) del compuesto (F) como un sólido rojo anaranjado.

25 6) Síntesis del 4'-dietilamino-2,4,6-perfluorooctilazobenceno (*H*)



En un balón de 50 ml provisto de agitación magnética se introducen 0,972 g (0,73 mmol, 1 eq.) de la anilina G y se disuelven en 25 ml de 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP). La mezcla se refrigeró en un baño de hielo hasta los 0°C y se añadieron 0,3 ml (4 mmol, 5 eq.) de ácido trifluoroacético (TFA) y se agitó durante 20 min. Seguidamente se añade lentamente con jeringa una solución recién preparada y refrigerada de 68 mg (0,99 mmol, 1,4 eq.) de NaNO₂ disueltos en 2 ml de agua y 4 ml de HFIP. 5 ml de HFIP adicionales se añaden para prevenir problemas de solubilidad. La reacción se mantiene agitando a 0°C protegida de la luz y a los 25 min. se añade lentamente con jeringuilla una solución de 0,33 ml (2,0 mmol, 2,7 eq.) de *N,N*-dietylilanilina disuelta en 2 ml de HFIP y refrigerada a 0°C. La reacción se mantiene agitando a 0°C durante dos días y el crudo se reparte en una mezcla de agua (200 ml) y MTBE (150 ml), la fase orgánica se lava con salmuera (2 x 75 ml), se seca con Na₂SO₄ y se evapora en un evaporador rotatorio, obteniéndose un aceite oscuro. El crudo se purifica mediante 3 cromatografías en columna con hexano/MTBE (99:2), (99,5:0,5) y (100:0), obteniéndose una primera fracción de 212 mg (19% de rendimiento) del producto (H) puro y 650 mg (58% de rendimiento) del producto (H) con trazas de alguna impureza.

7) Síntesis del colorante (I)



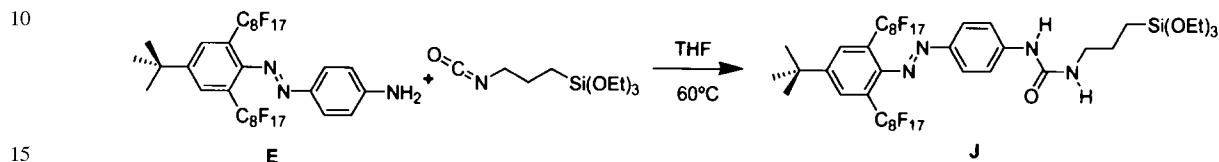
En un balón de 25 ml provisto de agitación magnética y atmósfera de argón, se introducen 0,420 g (1,29 mmol, 3,5 eq.) de Cs_2CO_3 y 0,5 g (2,71 mmol, 7 eq.) de cloruro de cianurilo y se introducen 4 ml de THF anhidro. La mezcla se agita durante 10 min. y seguidamente se introduce bajo atmósfera de argón una solución previamente preparada de 404 mg (0,37 mmol, 1 eq.) del compuesto E disueltos en 5 ml de THF anhidro. 4 ml adicionales de THF anhidro se usan para lavar y transferir cuantitativamente el colorante E. La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 1

ES 2 316 320 A1

hora y el disolvente se elimina mediante evaporación suave en una corriente de nitrógeno. El sólido naranja resultante se extrae en un soxhlet usando 125 ml de disolvente perfluorado FC-77 durante una hora. La fase fluorada anaranjada resultante se evapora en un rotavapor y secada en una línea de vacío, obteniéndose 459 mg (90% de rendimiento) del colorante (I) en forma de sólido naranja-amarillento.

5

8) Síntesis del colorante (J)



20 En un balón de 25 ml provisto de agitación magnética, condensador de reflujo y atmósfera de argón, se introducen 0,300 g (0,28 mmol, 1 eq.) del compuesto E y 85 mg (0,33 mmol, 1.2 eq.) de 3-(trietoxisilil)propilisocianato y se disuelven en 6 ml de THF anhidro. La reacción se mantiene a reflujo durante 18h y se añaden 0,1 g (0,41 mmol, 1,5 eq.) adicionales de 3-(trietoxisilil)propilisocianato. La reacción se mantiene durante 7 días agitando a temperatura de reflujo. Se elimina el disolvente en un rotavapor y el exceso de isocianato se destila en un microdestilador Kugelrohr durante 12 horas a 145°C y 0,5 mbar de presión. Como resultado se obtienen 350 mg. (95% rendimiento) del compuesto J en forma de residuo aceitoso y pegadizo de color naranja.

25

9) Preparación de un tejido de algodón coloreado e hidrofóbico mediante el uso del colorante reactivo (I)

30 Una pieza (2 cm. x 2 cm.) de tejido de procedente de una camiseta comercial de 100% algodón se lava con un tensioactivo comercial, suavemente enjuagada con agua destilada y secada en un horno (105°C) durante 3 días. El tejido de algodón se activa mediante inmersión en NaOH 0,1M (20 ml) durante 30 minutos e inmediatamente se enjuaga con acetona (4 x 5 ml). El tejido de algodón activado se sumerge en un tubo de reacción de 40 ml contenido 35 una solución de 22,3 mg (0,018 mmol) del colorante (I) en 8 ml de THF y 1 ml de trietilamina (resultando en una solución al 0,23% en peso de colorante). El tubo de reacción se sella, es sumergido en un baño de aceite de silicona a 90°C y agitado mediante un agitador oscilatorio a 500 oscilaciones/min. El sistema se deja tiñendo durante 3 días y luego el tubo se enfriá a temperatura ambiente. El tejido de algodón se extrae con pinzas (apreciándose una tinción de color amarillo) y calentado durante 30 segundos en una corriente de aire caliente procedente de una pistola de calor. El tejido se mantiene a 105°C durante 3 días. La pieza resultante de tejido de algodón se lava con THF (2 x 2 ml) mostrando ausencia de decoloración del algodón así como nula captación del tinte por parte del THF de limpieza. El tejido de algodón teñido se almacena en el horno para ulteriores medidas de hidrofobicidad.

40

10) Preparación de una superficie de vidrio coloreada e hidrofóbica; Anclaje permanente del colorante reactivo (J) a una superficie de cristal

45

Un fragmento de vidrio comercial para muestras de microscopio se activa mediante inmersión parcial en 150 ml de solución compuesta por $\text{H}_2\text{O}_{2(30\%)} / \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$, (1:3). El vidrio se retira y se enjuaga con agua destilada hasta conseguir pH neutro, se seca con una corriente de N_2 y vacío y finalmente se guarda en un tubo de reacción de 40 ml bajo atmósfera de Ar.

50

En un tubo de reacción de 40 ml provisto con atmósfera de Ar, 15 mg (0,011 mmol) de (J) se introducen y se disuelven en 10 ml de tolueno anhidro y el vidrio activado se introduce, mostrándose parcialmente sumergido. El tubo de reacción se sella, sumergido en un baño de aceite de silicona a 125°C y se agita mediante un agitador oscilatorio a 300 oscilaciones por minuto. Despues de 20 horas, el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente y el vidrio teñido se retira con pinzas, mostrando, donde estuvo inmerso, una tinción de color naranja-amarillento. La superficie se enjuaga con tolueno (3 x 4 ml) mostrando nula decoloración y una nula captación del colorante por el tolueno. El vidrio se seca bajo corriente de N_2 durante 2 horas y posteriormente al vacío durante 4 horas dentro de un tubo de reacción y se guarda bajo atmósfera de Ar para medidas de hidrofobicidad.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula general (I):

5

10

15

20

R1 es cualquier sustituyente aromático

R2 se selecciona entre las cadenas alquílicas lineales perfluoradas de fórmula general $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16

R3 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitro o *N,N*-dialquilamina.

R4 se selecciona entre cualquier grupo alquilo, R2, halógenos, NO_2 , COR, COOR, $COONH_2$, $COONHR$, $COONRR$, NR_3 , SO_3R ; donde R se define por cualquier substituyente alquilico o aromático.

R5 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitro o *N,N*-dialquilamina.

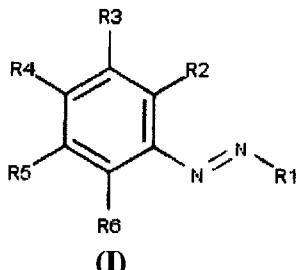
R6 se selecciona entre las cadenas alquílicas lineales perfluoradas de fórmula general $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16.

40 2. Compuestos de fórmula general (I) según la reivindicación 1, **caracterizados** porque están funcionalizados y:

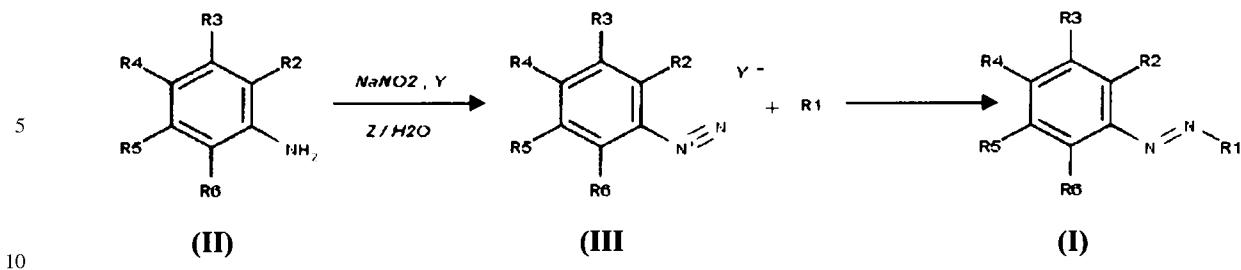
- R1 contiene uno o varios grupos funcionales con afinidad por el sustrato a teñir, preferentemente, diclorotriazina, trialcoxisisilico o metildialcoxisisilico.
- R2 es $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16;
- R3 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitro o *N,N*-dialquilamina.;
- R4 es $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16 y es distinto de R2 y R6;
- R5 se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, *sec*-butilo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitro o *N,N*-dialquilamina; y
- R6 es $C_nF_{(2n+1)}$ donde n es un número entero entre 2 y 16.

60 3. Procedimiento de obtención de los compuestos de fórmula general (I), definidos en las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque un compuesto de fórmula general (II), que tiene los radicales R2 a R6 de las reivindicaciones 1 y 2 se hace reaccionar con nitrito de sodio o nitrito de alquilo, un compuesto de naturaleza ácida Y, un compuesto parcial o totalmente perfluorado de naturaleza alcohólica Z y agua para dar un compuesto de fórmula general (III), que tiene los radicales R2 a R6 de las reivindicaciones 1 y 2 que a su vez reacciona con un compuesto R1, para dar el compuesto de fórmula general (I):

65



ES 2 316 320 A1



4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque Y es ácido trifluoroacético y su cantidad oscila entre los 1,1 y 20 equivalentes respecto a (II), preferentemente es entre los 1,5 y 8 equivalentes.

15 5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque Z es 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol o 2,2,2-trifluoroetanol.

20 6. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la temperatura de reacción está dentro del intervalo desde -10°C a 5°C.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la temperatura de reacción está dentro del intervalo desde -5°C a 0°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la temperatura de reacción es de 0°C.

25 9. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la cantidad de nitrito de sodio o nitrito de alquilo está entre los 0,2 y 10 equivalentes respecto a (II).

30 10. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la cantidad de nitrito de sodio o nitrito de alquilo está entre los 0,6 y 3 equivalentes respecto a (II).

35 11. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la cantidad de nitrito de sodio o nitrito de alquilo está entre los 0,8 y 1,6 equivalentes respecto a (II).

12. Uso de los compuestos de fórmula general (I), como colorantes.

35 13. Uso de los compuestos de fórmula general (I) como reactivos de anclaje a un sustrato.

40 14. Uso de los compuestos de fórmula general (I) como reactivos de anclaje a fibras textiles.

15. Uso de los compuestos de fórmula general (I) como reactivos de anclaje a superficies inorgánicas.

45 16. Uso de los compuestos de fórmula general (I) como colorantes reactivos que permiten la tinción permanente de superficies inorgánicas de vidrio y/o cerámica.

17. Uso de los compuestos de fórmula general (I) como colorantes para medios altamente fluorados o perfluorados.

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- (11) ES 2 316 320
(21) N° de solicitud: 200802751
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 29.09.2008
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 5065423 A (MITSUBISHI CHEM IND), 19-03-1993 & Resumen en inglés en espacenet.com (European Patent Office), fórmulas.	1-17
A	JP 5051536 A (MITSUBISHI CHEM IND), 02-03-1993 & Resumen en inglés en espacenet.com (European Patent Office), fórmulas.	1-17
A	Base de datos CAS en STN, nº de acceso 1996:631344 & MATSUI et al., Liquid Crystals 1996, vol. 21, nº 5, páginas 669-682. "Synthesis of perfluoroalkylated azo dyes and their application to guest host liquid crystal display", resumen.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 20.02.2009	Examinador P. Fernández Fernández	Página 1/4
--	--------------------------------------	---------------

INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 200802751

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C09B 29/08 (2006.01)

C07D 251/44 (2006.01)

C07C 245/24 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09B, C07D, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200802751

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.02.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-17	SÍ NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-17	SÍ NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200802751

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 5065423 A (resumen en inglés)	19-03-1993
D02	JP 5051536 A (resumen en inglés)	02-03-1993

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a los compuestos azo de fórmula general I (ver reivindicación 1), procedimiento para su obtención y su uso como colorantes.

Los documentos D1 y D2 divulgán colorantes monoazo que contienen grupos perfluoroalquilo, se han tenido en cuenta los resúmenes en inglés de ambos documentos. Las fórmulas divulgadas en D1 y D2 reflejan el estado de la técnica y no afectan a la novedad y actividad inventiva de la solicitud.