



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 294**

51 Int. Cl.:
C09B 67/22 (2006.01)
C09B 62/08 (2006.01)
C09B 31/057 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06829940 .3**
96 Fecha de presentación : **06.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1954765**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Mezclas de colorantes reactivos y su uso en un método para tintura o impresión tricromática.**

30 Prioridad: **29.11.2005 EP 05111415**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2009

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Sire, Jean-Marie;
Tzikas, Athanassios y
Roentgen, Georg**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 329 294 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

Mezclas de colorantes reactivos y su uso en un método para tincura o impresión tricromática.

5 La presente invención se refiere a mezclas de colorantes reactivos que son adecuados para la tincura o la impresión de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno y que producen sobre tales mate-
 10 riales tinturas o impresiones que tienen propiedades de buena reproducibilidad y buena solidez completa. La presente invención se refiere también a un método para la tincura o la impresión dicromática o tricromática en el que se usan las mezclas de colorantes reactivos según la invención.

15 A lo largo de los últimos años, el gusto en la moda se ha movido hacia colores más sobrios. La tendencia es de colores apagados, otoñales con, por ejemplo, una gran cantidad de tonos de color marrón, gris, aceituna, caqui, arenoso, tonos de color amarillo pálido y berenjena. Como resultado, aproximadamente del 30 al 40% de los materiales textiles teñidos o impresos producidos actualmente tienen tonos de colores apagados.

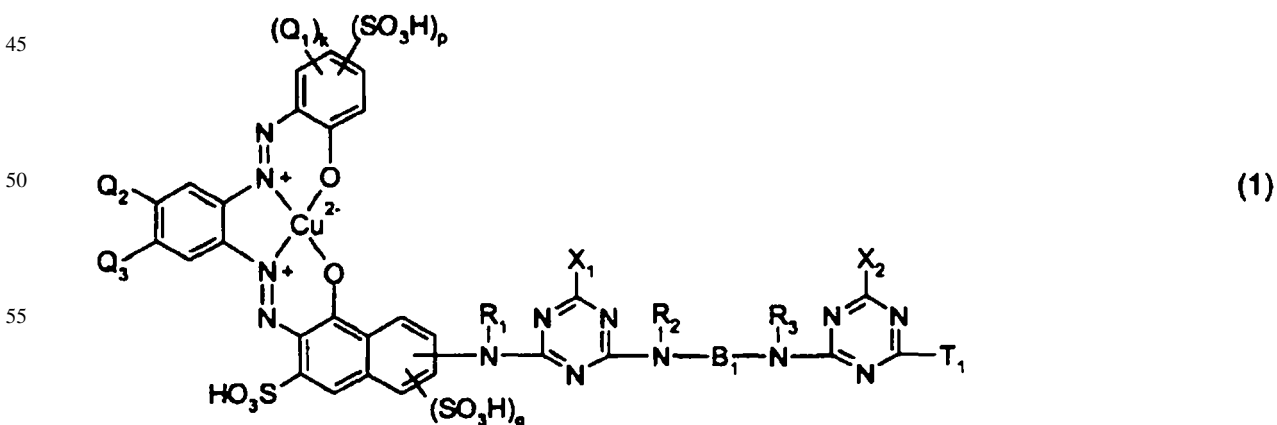
20 Los tonos de colores apagados en celulosa se producen habitualmente usando colorantes tina. Los materiales textiles teñidos a la tina tienen buenas propiedades de solidez, por ejemplo propiedades de solidez en húmedo, pero la tincura con colorantes tina es cara en cuanto al equipo. La tincura a la tina se lleva a cabo en las denominadas máquinas de tincura continua que no están universalmente disponibles. Además, la tincura en máquinas continuas es económica sólo para altos metrajés.

25 Pueden obtenerse materiales textiles teñidos o impresos que tienen buenas propiedades de solidez en húmedo, por ejemplo, usando colorantes reactivos que se unen covalentemente a la fibra textil. La tincura con colorantes reactivos puede llevarse a cabo según, por ejemplo, el método de agotamiento o el método de tincura en foulard. Esos métodos son menos caros en cuanto al equipo que la tincura en una máquina continua, y habitualmente están disponibles aparatos adecuados en las fábricas de tincura. Además, pueden teñirse todavía de manera económica metrajés relativamente bajos de esa manera.

30 Sin embargo, una desventaja en la producción de materiales textiles teñidos o impresos en tonos de colores apagados es su escasa reproducibilidad usando el principio tricromático en el que el tono se obtiene usando mezclas de colorantes reactivos que tiñen de amarillo o naranja junto con colorantes reactivos que tiñen de rojo y azul.

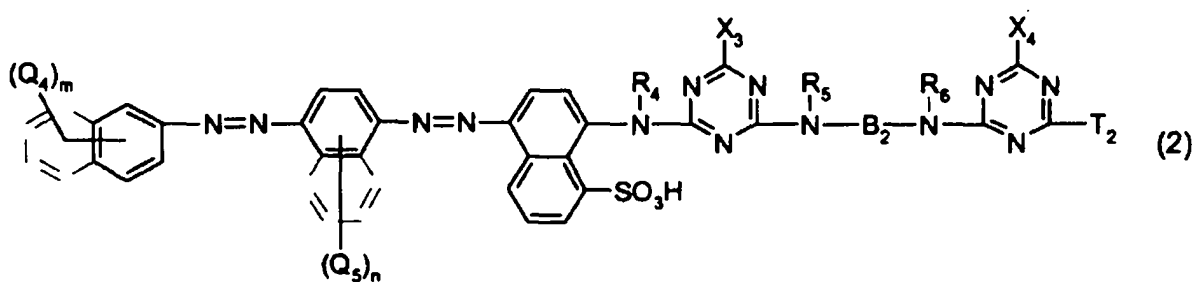
35 Por tanto, la presente invención se basa en el problema de proporcionar nuevas mezclas de colorantes reactivos que sean adecuados especialmente para la tincura y la impresión reproducible, dicromática y tricromática, de materiales de fibras en tonos de colores apagados. Las mezclas de colorantes según la invención deben proporcionar también tinturas o impresiones que tengan propiedades de buena solidez completa, por ejemplo, solidez a la luz y solidez en húmedo.

40 La presente invención se refiere en consecuencia a mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante, por ejemplo uno, dos o tres colorantes, preferiblemente un colorante de fórmula

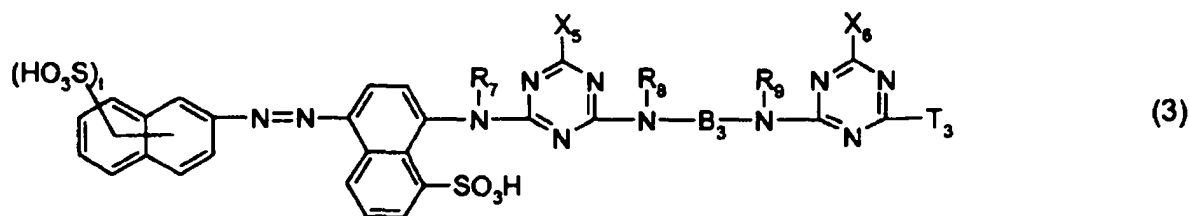


ES 2 329 294 T3

y al menos un colorante, por ejemplo uno, dos o tres colorantes, del grupo de fórmulas



y



en las que

35 B_1 , B_2 y B_3 son cada uno independientemente entre sí un miembro de puente orgánico,

Q_1 es alquilo C_1 - C_4 , halógeno o un radical $-SO_2$ -Z,

Q_2 y Q_3 son cada uno independientemente entre sí alcoxilo C_1 - C_4 ,

40 Q_4 es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 , halógeno o sulfuro,

Q_5 es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 , alcanoilamino C_1 - C_4 , ureido, halógeno o sulfuro,

45 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 no sustituido o sustituido,

k y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

n y p son cada uno independientemente entre sí el número 0, 1 ó 2,

50 m es el número 0, 1, 2 ó 3,

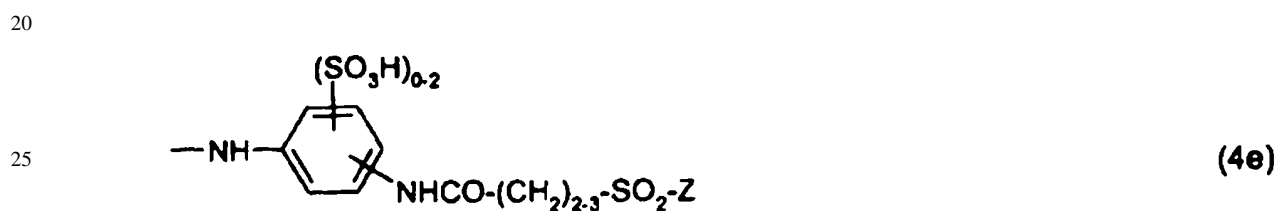
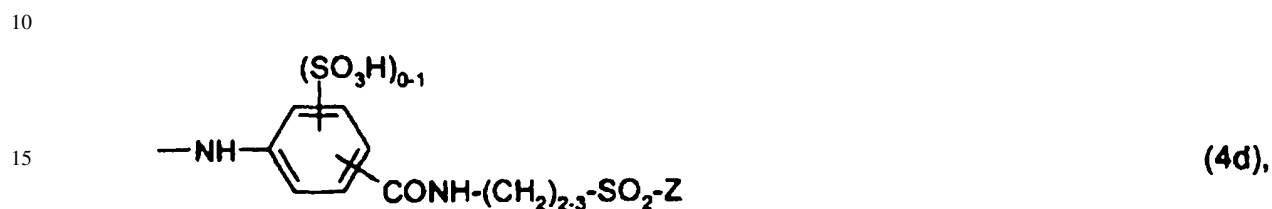
t es el número 1, 2 ó 3,

55 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 y X_6 son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

T_1 , T_2 y T_3 son cada uno independientemente entre sí un sustituyente no reactivo con fibras o un radical reactivo con fibras de fórmula



65



40 en las que

(R₁₀)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

45 Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂, y

50 Hal es halógeno.

Preferiblemente, las mezclas de colorantes según la invención comprenden al menos un colorante de fórmula (1), al menos un colorante de fórmula (2) y al menos un colorante de fórmula (3).

55 En el radical de fórmula (4c), Me es el radical metilo y Et es el radical etilo. Dichos radicales se tienen en cuenta, además del hidrógeno, como sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

60 El componente diazo terminal y el componente de acoplamiento medio en el colorante de fórmula (2) son cada uno independientemente entre sí o bien un radical benceno o bien un radical naftaleno, que está indicado mediante las líneas discontinuas. Cuando el componente diazo terminal es un radical naftaleno, el componente de acoplamiento medio es preferiblemente un radical benceno. Cuando el componente diazo terminal es un radical benceno, el componente de acoplamiento medio es preferiblemente un radical naftaleno.

65 Como alquilo C₁-C₄ se tienen en cuenta para Q₁, Q₄, Q₅ y R₁₀ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isobutilo, preferiblemente metilo y etilo y especialmente metilo.

ES 2 329 294 T3

Los radicales $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9 como radicales alquilo son ramificados o de cadena lineal. Los radicales alquilo pueden estar por sí mismos sustituidos, por ejemplo con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Ejemplos que pueden mencionarse son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isobutilo así como los correspondientes radicales sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo.

5 Se prefieren como sustituyentes hidroxilo, sulfo y sulfato, especialmente hidroxilo y sulfato y más especialmente hidroxilo.

Como alcoxilo C_1-C_4 se tiene en cuenta para Q_2, Q_3, Q_4, Q_5 y R_{10} cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo e isobutoxilo, preferiblemente metoxilo y etoxilo y especialmente metoxilo.

10

Como halógeno se tiene en cuenta para Q_1, Q_4, Q_5 y R_{10} cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, flúor, cloro y bromo, preferiblemente cloro.

Como alcanoilamino C_1-C_4 se tiene en cuenta para Q_5 , por ejemplo, acetilamino, propionilamino o butirilamino, preferiblemente acetilamino.

15

Preferiblemente, Q_1 es metilo, cloro o un radical $-SO_2-Z$, especialmente un radical $-SO_2-Z$ en el que Z es tal como se definió anteriormente.

20

Preferiblemente, Q_2 y Q_3 son metoxilo.

Preferiblemente, Q_4 es alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 o sulfo, especialmente sulfo.

Preferiblemente, Q_5 es alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , alcanoilamino C_1-C_4 o sulfo. Cuando el componente de acoplamiento medio es un radical naftaleno, Q_5 es especialmente sulfo. Cuando el componente de acoplamiento medio es un radical benceno, Q_5 es especialmente alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 o alcanoilamino C_1-C_4 .

25

Preferiblemente, R_1, R_4 y R_7 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

30

R_2, R_3, R_5, R_6, R_8 y R_9 son preferiblemente cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Según una realización de interés, uno de los radicales R_2 y R_3 o R_5 y R_6 o R_8 y R_9 es alquilo C_1-C_4 sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo, y el otro de los radicales respectivos R_2 y R_3 o R_5 y R_6 o R_8 y R_9 es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

35

Más especialmente, R_2, R_3, R_5, R_6, R_8 y R_9 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

En una realización importante de la presente invención, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9 son hidrógeno.

40

Preferiblemente, $(R_{10})_{0-2}$ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo.

Más especialmente, R_{10} es hidrógeno.

45

Los miembros de puente orgánicos B_1, B_2 y B_3 , cada uno independientemente entre sí, pueden ser por ejemplo un miembro de puente alifático, cicloalifático, aromático o aralifático.

Como miembros de puente alifáticos, B_1, B_2 y B_3 son cada uno independientemente entre sí por ejemplo un radical alquileo C_2-C_{12} ramificado o de cadena lineal, especialmente un radical alquileo C_2-C_6 , que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo $-NH-$, $-N(CH_3)-$ y, especialmente, $-O-$ y está no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Se prefieren como sustituyentes de los radicales alquileo mencionados para B_1, B_2 y B_3 hidroxilo, sulfo y sulfato, especialmente hidroxilo y sulfato.

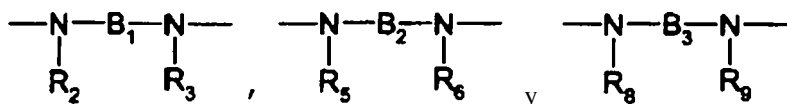
50

Como miembros de puente alifáticos se tienen en consideración también para B_1, B_2 y B_3 cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, radicales cicloalquileo C_5-C_9 , especialmente radicales ciclohexileno. Dichos radicales cicloalquileo pueden estar no sustituidos o sustituidos con alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 , alcanoilamino C_2-C_4 , sulfo, halógeno o con carboxilo, especialmente con alquilo C_1-C_4 . También pueden mencionarse como miembros de puente alifáticos para B_1, B_2 y B_3 , cada uno independientemente entre sí, radicales metilenciclohexileno, etilenciclohexileno y metilenciclohexileno, cada uno no sustituido o sustituido en el anillo de ciclohexileno con alquilo C_1-C_4 , especialmente con metilo.

55

65

Para los radicales de fórmulas



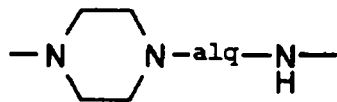
5

uno independientemente entre sí, también se tiene en cuenta por ejemplo un radical de fórmula



o

10

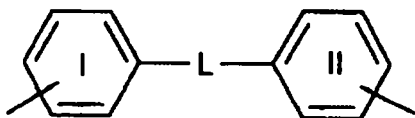


, en la que alq es alquileo C₁-C₄, por ejemplo etileno.

15

Como miembros de puente aromático, B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí por ejemplo alquilenfenileno C₁-C₆, por ejemplo metilfenileno, alquilenfenileno C₁-C₄-alquileo-C₁-C₄, por ejemplo metilfenileno, o fenileno, cada uno no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfuro, halógeno o con carboxilo; o un radical de fórmula

20



25

(5),

30

en la que los anillos de benceno I y II están no sustituidos o sustituidos con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfuro, halógeno o con carboxilo y L es un enlace directo o un radical alquileo C₂-C₁₀ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno, o L es un miembro de puente de fórmula -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-SO₂-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- o -SO₂-. Como miembros de puente aromáticos, B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí preferiblemente fenileno que puede estar sustituido tal como se indicó anteriormente. Preferiblemente, los miembros de puente aromáticos mencionados para B₁, B₂ y B₃ están cada uno independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos con sulfuro.

35

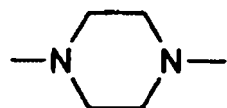
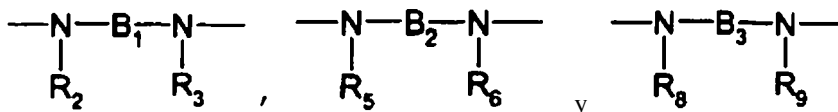
40

Ejemplos de miembros de puente aromáticos B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno, 4-sulfo-1,3-fenileno, 3-sulfo-1,4-fenileno, 3,6-disulfo-1,4-fenileno, 4,6-disulfo-1,3-fenileno, 3,7-disulfo-1,5-naftileno, 4,8-disulfo-2,6-naftileno, 2,2'-disulfo-4,4'-difenileno, ácido 4,4'-fenilenurea-2,2'-disulfónico y 2,2'-disulfo-4,4'-etilbenileno.

45

Preferiblemente, B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo -NH-, -N(CH₃)- y -O- y está no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfuro, sulfato, ciano o con carboxilo; un radical cicloalquileo C₅-C₉, radical alquilenfenileno C₁-C₆ o radical fenileno, cada uno no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfuro, halógeno o con carboxilo; o los radicales de fórmulas

50



son un radical de fórmula

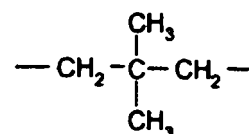
55

Más especialmente, B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y está no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfuro, sulfato, ciano o con carboxilo, o un radical fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfuro, halógeno o con carboxilo.

60

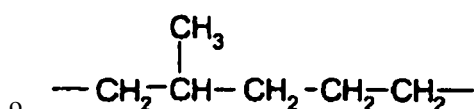
Muy especialmente, B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí un radical alquileo C₂-C₁₂, especialmente un radical alquileo C₂-C₆, por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno,

65



1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno o un radical de fórmula

ES 2 329 294 T3



5 o que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y está no sustituido o sustituido con hidroxilo o con sulfato, pero preferiblemente está no sustituido y no interrumpido por -O-.

Especialmente importantes como miembros de puente B₁, B₂ y B₃ son los de fórmula -CH₂-CH(R₁₁)- en la que R₁₁ es alquilo C₁-C₄, especialmente metilo, y más especialmente 1,2-propileno.

10 Como halógeno, se tiene en consideración para X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ y X₆ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, flúor, cloro y bromo, preferiblemente flúor y cloro.

Más especialmente, X₂, X₄ y X₆ son flúor.

15 Más especialmente, X₁ es cloro.

Más especialmente, X₃ y X₅ son cloro.

20 Cuando T₁, T₂ y T₃ son cada uno independientemente entre sí un sustituyente no reactivo con fibras, ese sustituyente puede ser, por ejemplo, hidroxilo; alcoxilo C₁-C₄; alquiltio C₁-C₄ no sustituido o sustituido por ejemplo con hidroxilo, carboxilo o con sulfato; amino; amino mono- o di-sustituido con alquilo C₁-C₈, en el que el alquilo no está sustituido o está sustituido por sí mismo por ejemplo con sulfato, sulfato, hidroxilo, carboxilo o con fenilo, especialmente con sulfato o con hidroxilo, y puede estar interrumpido una o más veces por el radical -O-; ciclohexilamino; morfolino; N-alquil C₁-C₄-N-fenilamino o fenilamino o naftilamino, en los que el fenilo o el naftilo están no sustituidos o sustituidos por ejemplo con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₁-C₄, carboxilo, sulfato o con halógeno y el alquilo esta no sustituido o sustituido por ejemplo con hidroxilo, sulfato o con sulfato.

25 Ejemplos de sustituyentes no reactivos con fibras adecuados T₁, T₂ y T₃ son amino, metilamino, etilamino, β-hidroxi-etilamino, N-metil-N-β-hidroxi-etilamino, N-etil-N-β-hidroxi-etilamino, N,N-di-β-hidroxi-etilamino, β-sulfoetilamino, ciclohexilamino, morfolino, 2, 3 ó 4-clorofenilamino, 2, 3 ó 4-metilfenilamino, 2, 3 ó 4-metoxifenilamino, 2, 3 ó 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 2, 3 ó 4-carboxifenilamino, 1 ó 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metoxilo, etoxilo, n- o iso-propoxilo e hidroxilo.

30 Como sustituyentes no reactivos con fibras, T₁, T₂ y T₃ son cada uno independientemente entre sí preferiblemente alcoxilo C₁-C₄; alquiltio C₁-C₄ no sustituido o sustituido con hidroxilo, carboxilo o con sulfato; hidroxilo; amino; N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₄ no sustituido o sustituido en el resto alquilo con hidroxilo, sulfato o con sulfato; morfolino; fenilamino no sustituido o sustituido en el anillo de fenilo con sulfato, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o con metoxilo o N-alquil C₁-C₄-N-fenilamino no sustituido o sustituido de la misma forma en el que el alquilo está no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfato o con sulfato; o naftilamino no sustituido o sustituido con desde 1 hasta 3 grupos sulfato.

35 Sustituyentes no reactivos con fibras T₁, T₂ y T₃ especialmente preferidos son cada uno independientemente entre sí amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxi-etilamino, N-metil-N-β-hidroxi-etilamino, N-etil-N-β-hidroxi-etilamino, N,N-di-β-hidroxi-etilamino, b-sulfoetilamino, morfolino, 2, 3 ó 4-carboxifenilamino, 2, 3 ó 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino o 4,8-disulfo-2-naftilamino, especialmente 2, 3 ó 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino o 4,8-disulfo-2-naftilamino.

Hal en el radical reactivo con fibras de fórmula (4f) es preferiblemente cloro o bromo, especialmente bromo.

40 Como grupo saliente U se tiene en consideración, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C₁-C₄ u -OSO₂-N(alquilo C₁-C₄)₂. U es preferiblemente un grupo de fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ u -OPO₃H₂, especialmente -Cl u -OSO₃H.

45 Ejemplos de radicales Z adecuados son en consecuencia vinilo, β-bromo o β-cloro-etilo, β-acetoxietilo, β-benzoi-loxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo y β-tiosulfatoetilo. Z es preferiblemente vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo y especialmente β-sulfatoetilo o vinilo.

50 Cuando T₁, T₂ y T₃ son cada uno un radical reactivo con fibras, T₁, T₂ y T₃ son cada uno independientemente entre sí preferiblemente un radical de fórmula (4c), (4d), (4e) o (4f), especialmente de fórmula (4c) o (4d) y más especialmente de fórmula (4c).

k es preferiblemente el número 0.

55 Cuando el componente diazo terminal en el colorante de fórmula (2) es un radical benceno, m es preferiblemente el número 0, 1 ó 2, especialmente el número 1 ó 2. Cuando el componente diazo terminal en el colorante de fórmula (2) es un radical naftaleno, m es preferiblemente el número 1, 2 ó 3, especialmente el número 2 ó 3.

ES 2 329 294 T3

Cuando el componente de acoplamiento medio en el colorante de fórmula (2) es un radical benceno, n es preferiblemente el número 1 ó 2, especialmente el número 2. Cuando el componente de acoplamiento medio en el colorante de fórmula (2) es un radical naftaleno, n es preferiblemente el número 1.

5 Preferiblemente, p es el número 1 ó 2, especialmente el número 1.

Preferiblemente, q es el número 0.

Preferiblemente, t es el número 2 ó 3, especialmente el número 2.

10

El radical de fórmula (4c) es preferiblemente un radical de fórmula

15



20

o



25

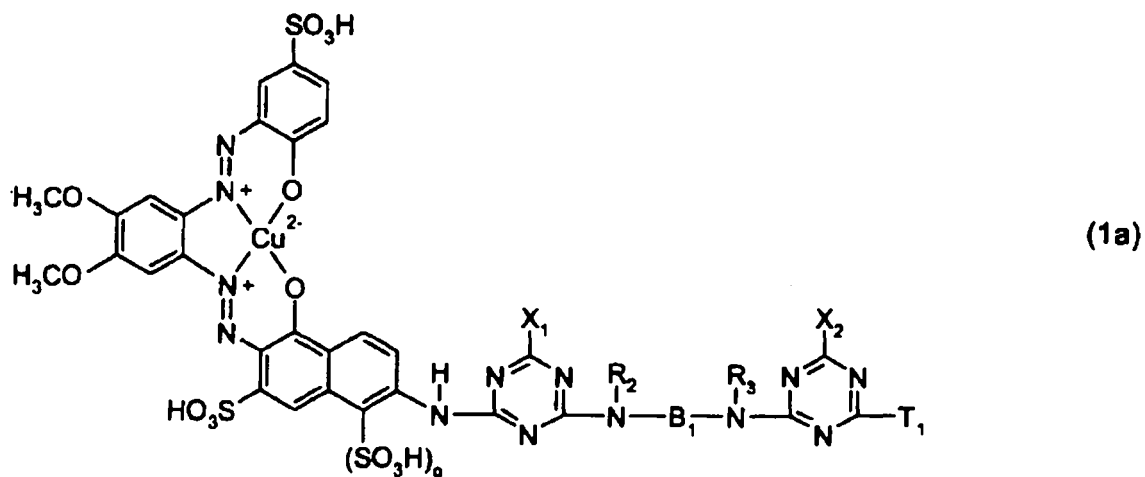
30

en las que Z tiene los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

35

Se da preferencia a mezclas de colorantes en las que el colorante de fórmula (1) corresponde a un colorante de fórmula

40



50

55

en la que

B₁, X₁, X₂, R₂, R₃, T₁ y q tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente, y

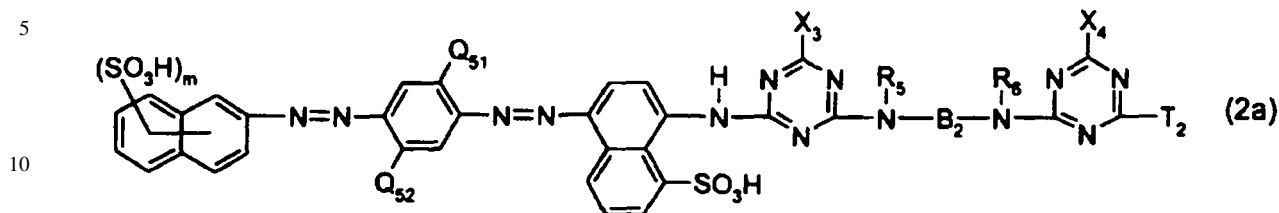
60

especialmente, B₁ es un radical alquileo C₂-C₆, R₂ y R₃ son hidrógeno, X₁ es flúor o cloro, X₂ es flúor, q es el número 0 ó 1, y T₁ es amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2, 3 ó 4-carboxifenilamino, 2, 3 ó 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino o un radical reactivo con fibras de fórmula (4c) mencionada anteriormente.

65

ES 2 329 294 T3

Se da preferencia también a mezclas de colorantes en las que el colorante de fórmula (2) corresponde a un colorante de fórmula



en la que

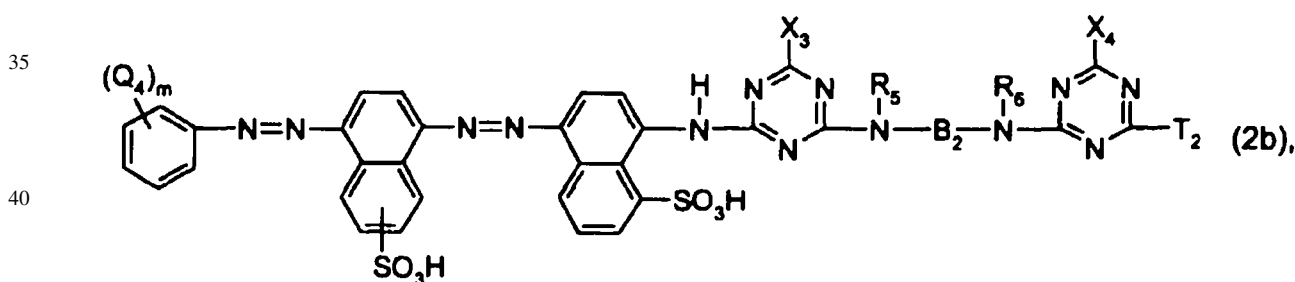
15 B_2 , X_3 , X_4 , R_5 , R_6 y T_2 tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente, y m es el número 1, 2 ó 3,

20 Q_{51} es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 , halógeno o sulfuro, y

Q_{52} es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 , alcanoilamino C_1 - C_4 o ureido; y

25 especialmente, B_2 es un radical alquileo C_2 - C_6 , R_5 y R_6 son hidrógeno, X_3 es flúor o cloro, X_4 es flúor, m es el número 2 ó 3, Q_{51} es alcoxilo C_1 - C_4 o alquilo C_1 - C_4 , especialmente metoxilo o metilo, Q_{52} es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 o alcanoilamino C_1 - C_4 , especialmente metoxilo, metilo o acetilamino, y T_2 es un radical reactivo con fibras de fórmula (4c) mencionada anteriormente.

30 En una realización interesante de las mezclas de colorantes según la invención, el colorante de fórmula (2) es un colorante de fórmula

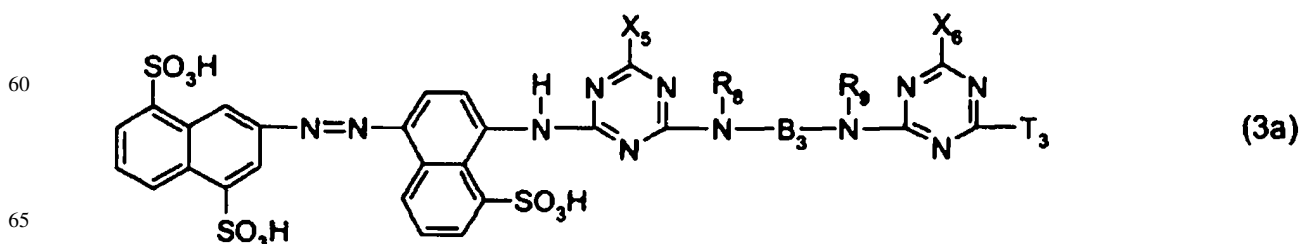


45 en la que

B_2 , X_3 , X_4 , R_5 , R_6 , Q_4 , T_2 y m tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente, y

50 especialmente, B_2 es un radical alquileo C_2 - C_6 , R_5 y R_6 son hidrógeno, X_3 es flúor o cloro, X_4 es flúor, m es el número 1 ó 2, Q_4 es alcoxilo C_1 - C_4 , alquilo C_1 - C_4 o sulfuro, especialmente metilo, metoxilo o sulfuro, y T_2 es un radical reactivo con fibras de fórmula (4c) mencionada anteriormente.

55 Se prefieren también mezclas de colorantes en las que el colorante de fórmula (3) corresponde a un colorante de fórmula

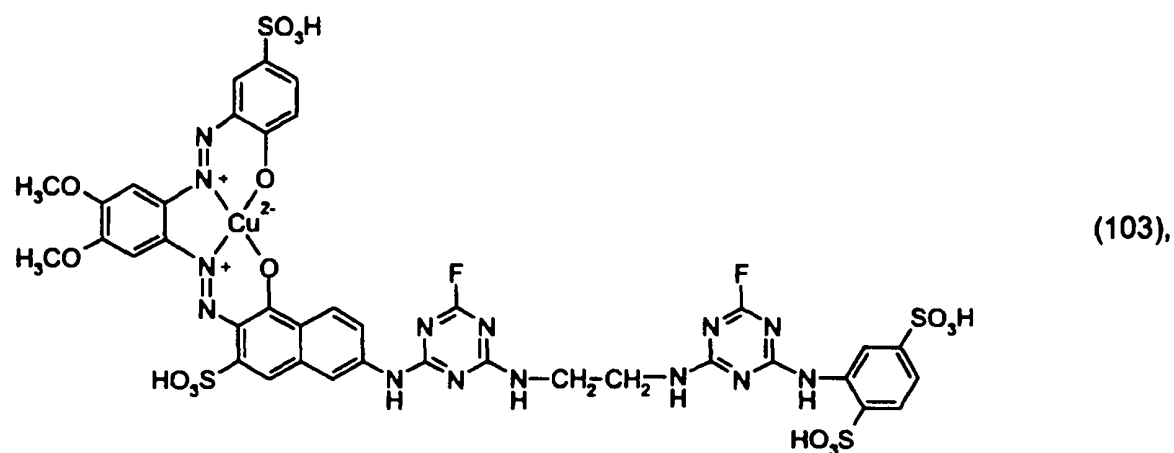
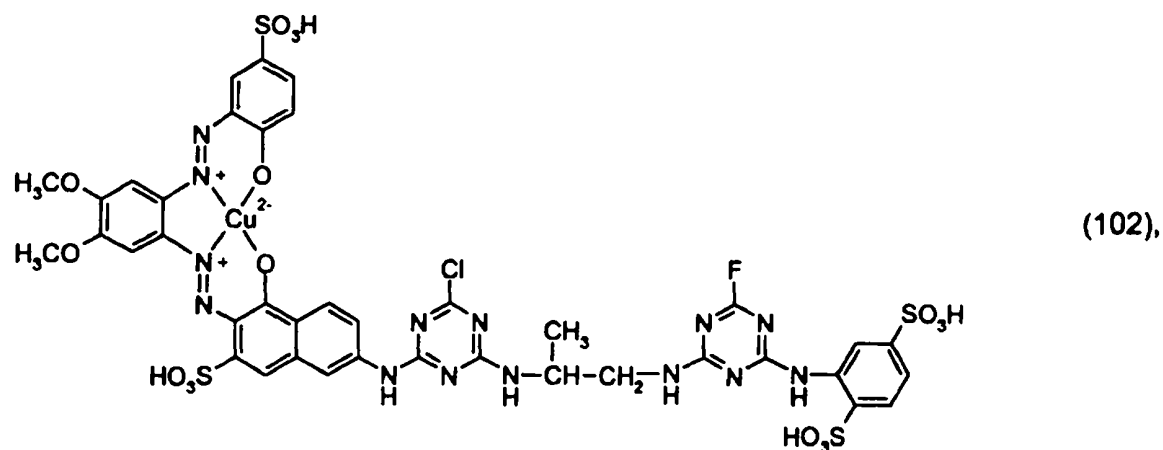
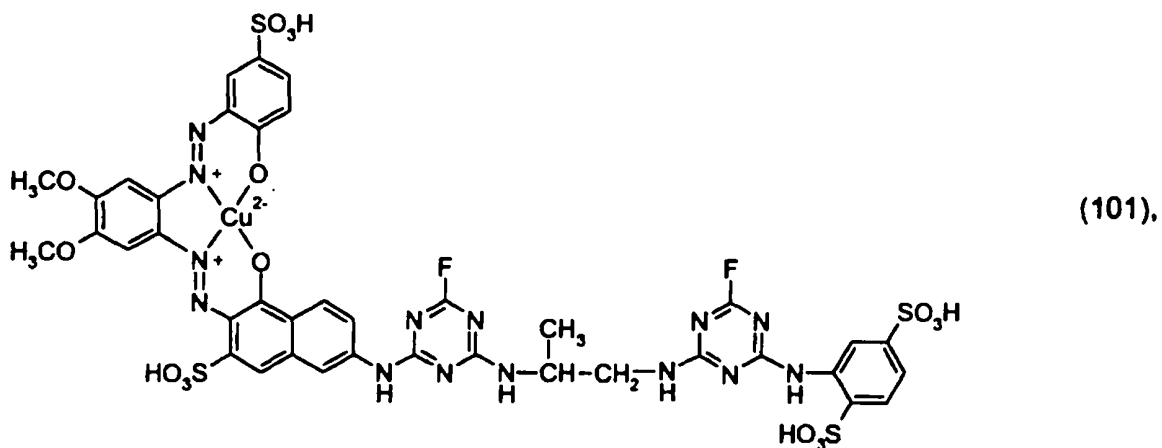


en la que

B₃, X₅, X₆, R₈, R₉ y T₃ tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente, y

especialmente, B₃ es un radical alquileo C₂-C₆, R₈ y R₉ son hidrógeno, X₅ es flúor o cloro, X₆ es flúor y T₃ es un radical reactivo con fibras de fórmula (4c) mencionada anteriormente.

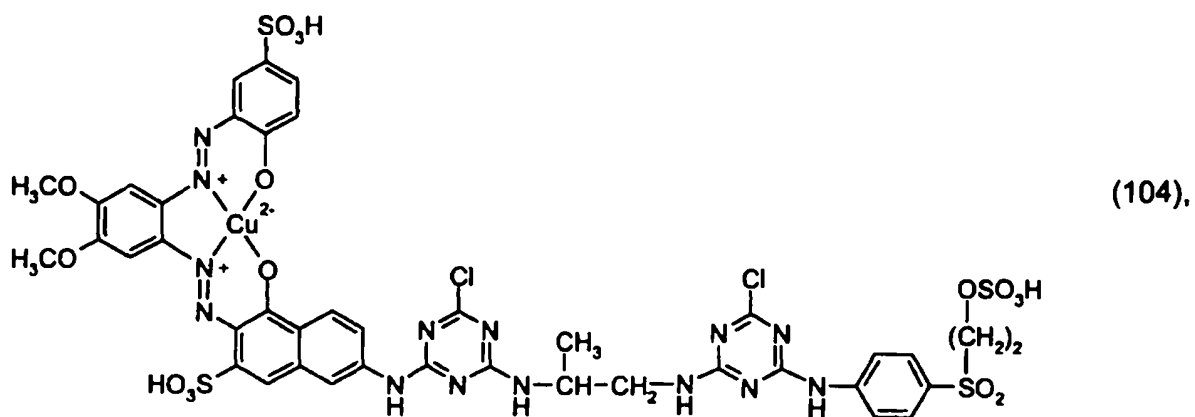
El colorante de fórmula (1) es, por ejemplo, un colorante de fórmula



5

10

15

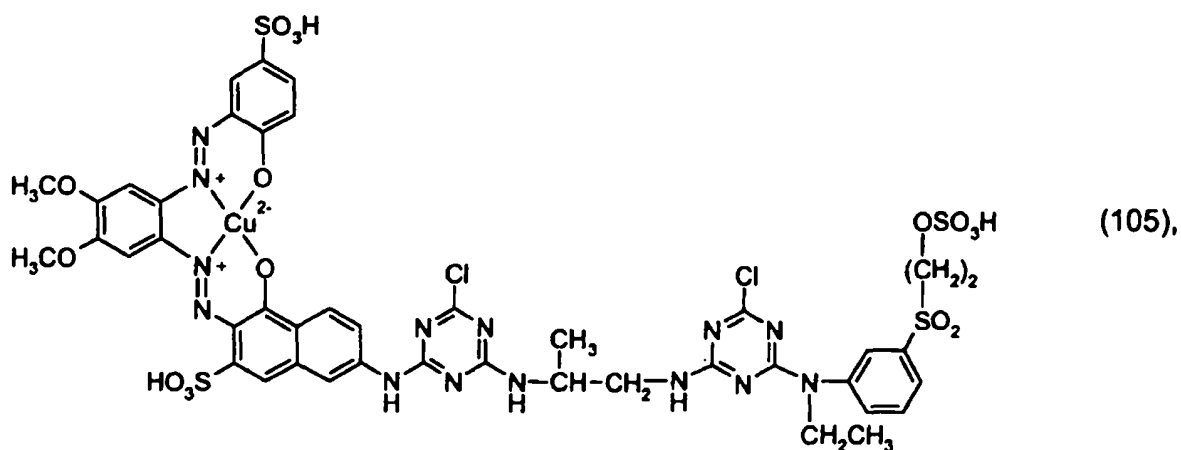


20

25

30

35

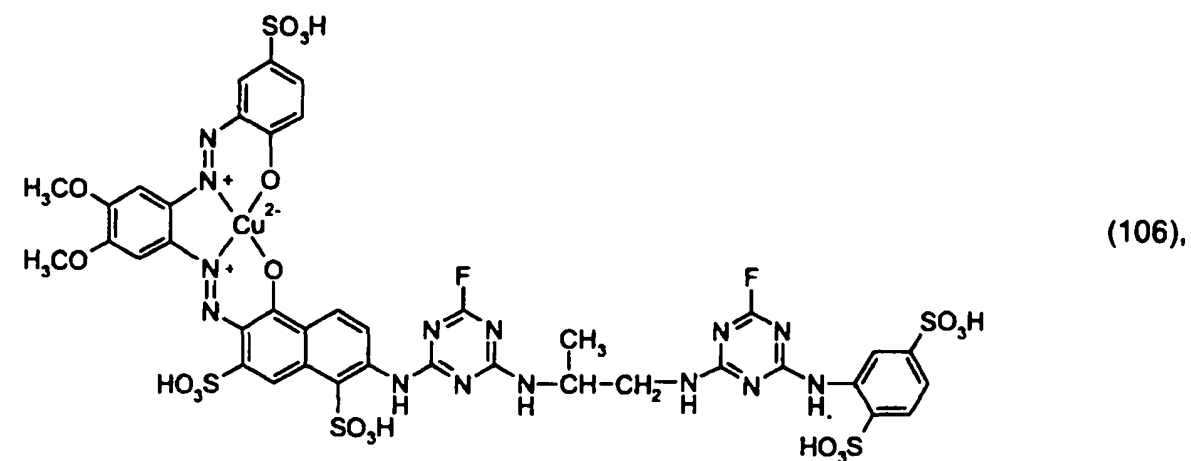


40

45

50

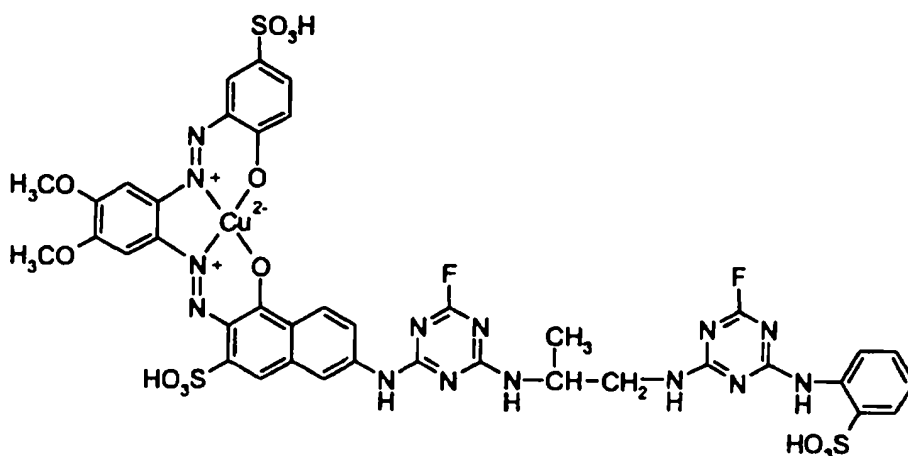
55



60

65

5

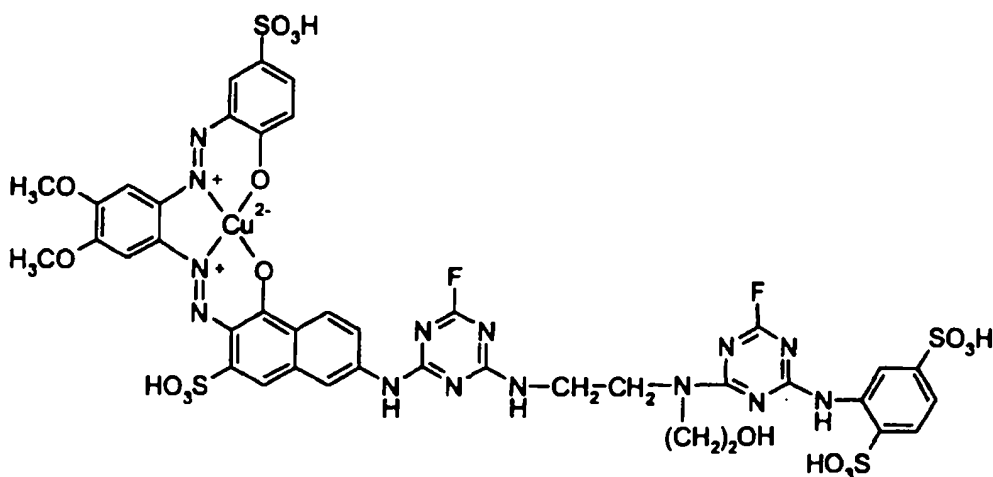


(107),

10

15

20



(108),

25

30

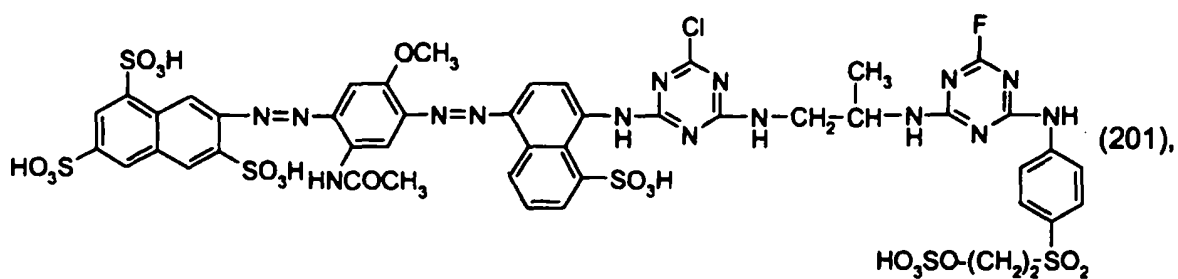
35

40

preferiblemente un colorante de fórmula (101) o (102).

El colorante de fórmula (2) es, por ejemplo, un colorante de fórmula

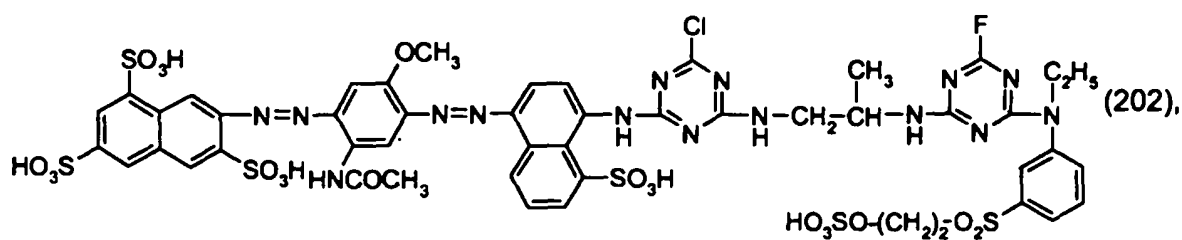
45



(201),

50

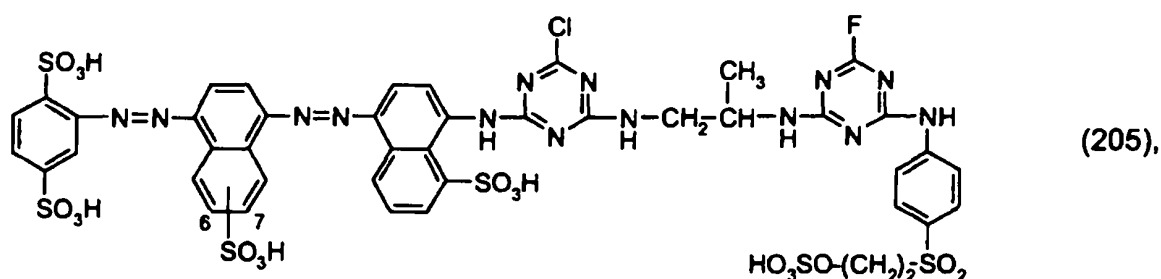
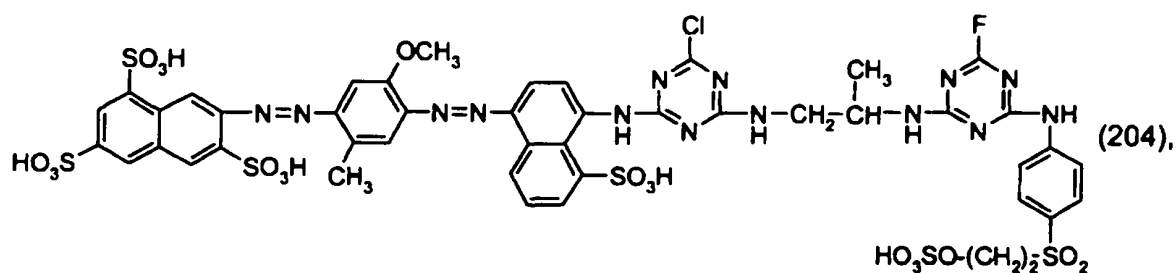
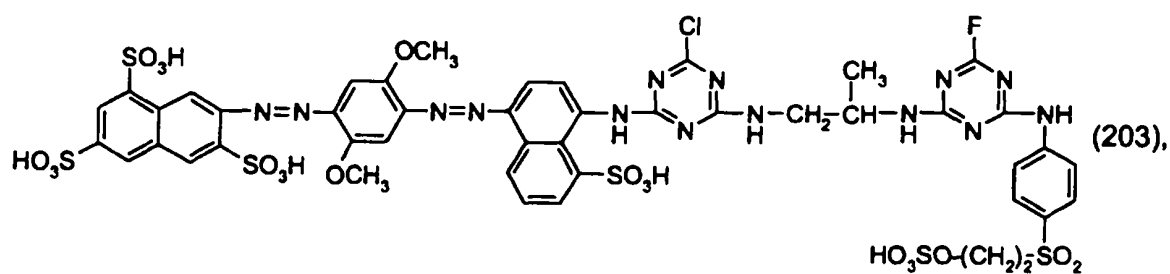
55



(202),

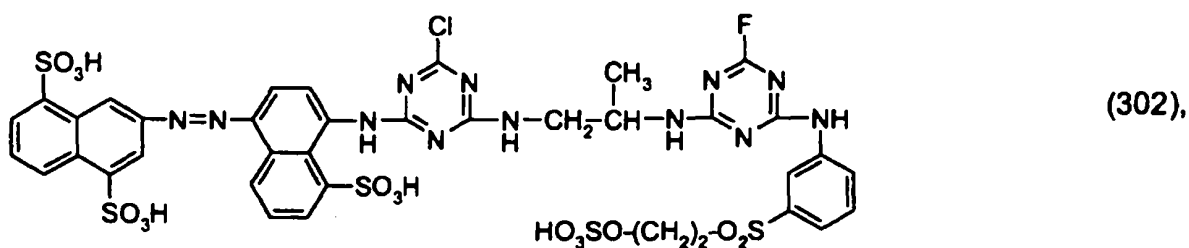
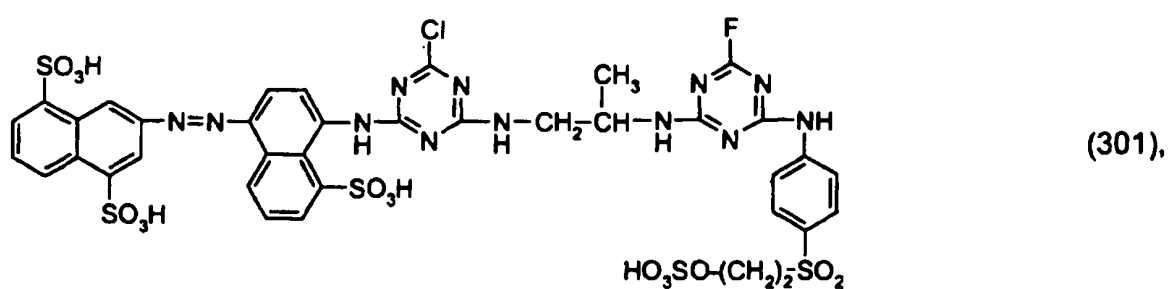
60

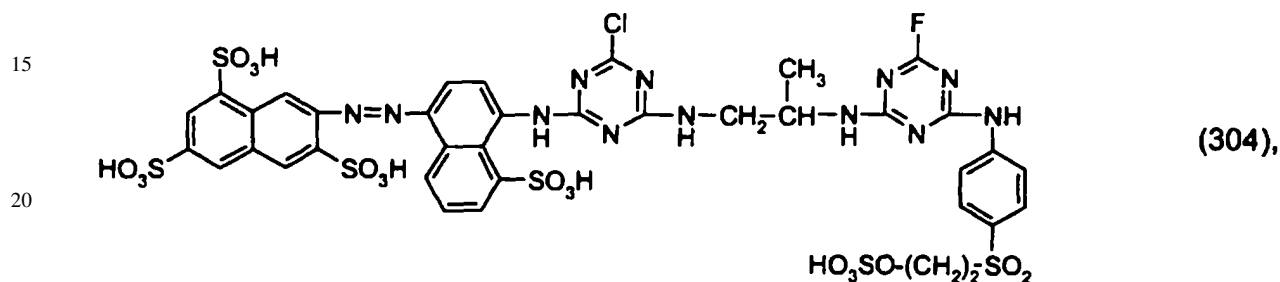
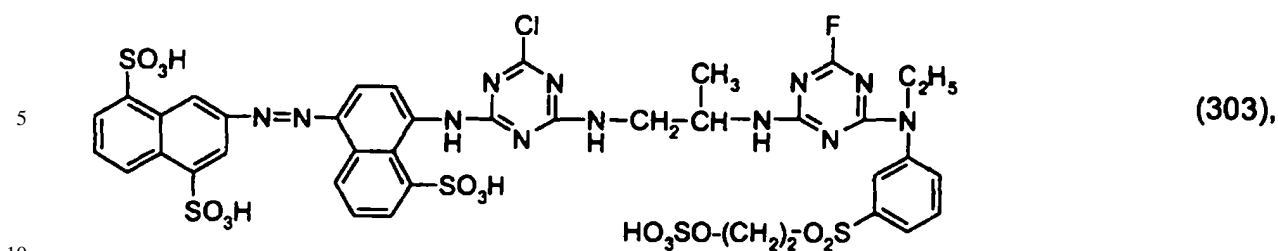
65



35 preferiblemente un colorante de fórmula (201).

40 El colorante de fórmula (3) es, por ejemplo, un colorante de fórmula





25

preferiblemente un colorante de fórmula (301).

30

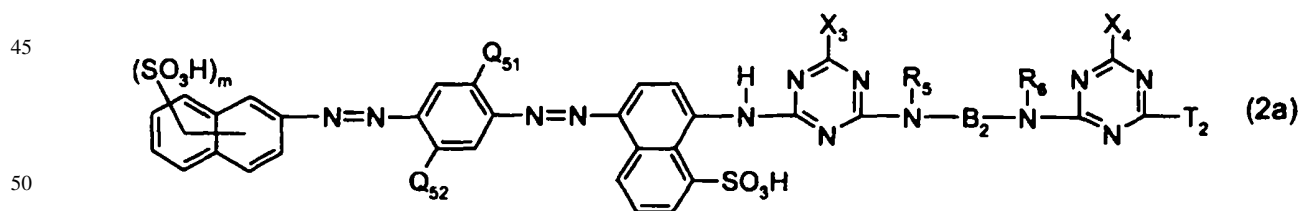
Los colorantes reactivos de fórmulas (1) a (3) en las mezclas de colorantes según la invención contienen grupos sulfuro que están en cada caso o bien en forma del ácido sulfónico libre o bien preferiblemente en forma de una sal del mismo, por ejemplo en forma de una sal de sodio, litio, potasio o amonio o en forma de una sal de una amina orgánica, por ejemplo una sal de trietanol-amonio.

35

Los colorantes de fórmulas (1), (2) y (3) se conocen en algunos casos o pueden prepararse según procedimientos conocidos *per se*. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-1 299 594 y EP-A-0 755 985. Se dan a conocer colorantes de fórmula (1), por ejemplo, en la solicitud de patente europea número EP 05 107 317.9. Algunos de los colorantes de fórmula (2) se conocen del documento EP-A-1 299 594.

40

Por tanto, la presente invención se refiere también a colorantes de fórmula



55

en la que

60

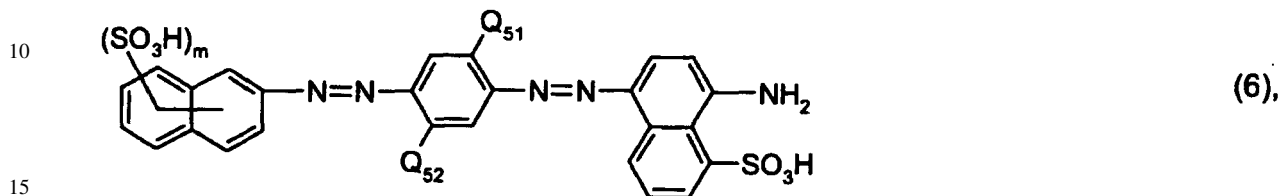
B_2 , Q_{51} , Q_{52} , X_3 , X_4 , R_5 , R_6 , T_2 y m tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

65

ES 2 329 294 T3

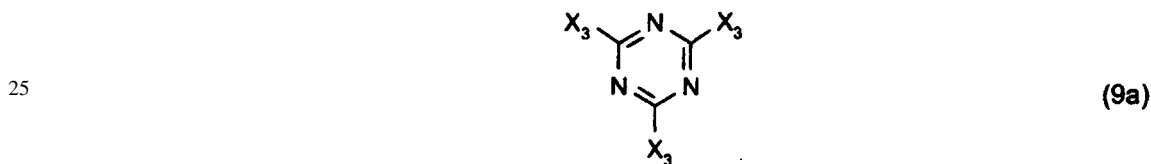
Los colorantes reactivos de fórmula (2a) pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar entre sí, en cualquier orden,

5 un compuesto de amino de fórmula

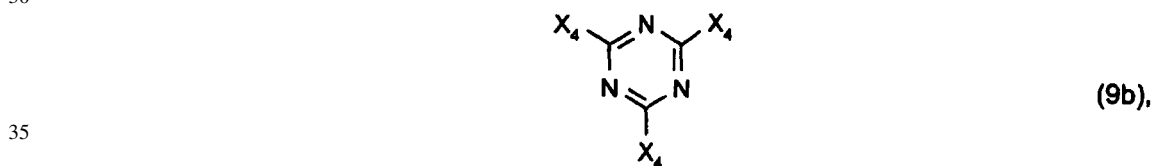


15 una diamina de fórmula $R_5-NH-B_2-NH-R_6$ (7),

20 un compuesto de fórmula T_2-H (8),



30 un compuesto de fórmula y

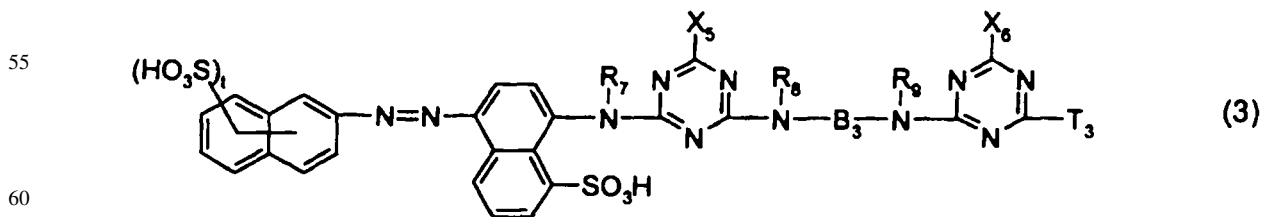


un compuesto de fórmula

40 en la que B_2 , Q_{51} , Q_{52} , X_3 , X_4 , R_5 , R_6 , T_2 y m tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

45 Una variante del procedimiento comprende condensar en primer lugar uno de los compuestos de fórmulas (6) y (8) con un compuesto de fórmula (9a) o (9b), condensar el producto de condensación con una diamina de fórmula (7) y hacer reaccionar el producto de reacción resultante con el otro compuesto de fórmula (6) u (8), que se ha condensado de antemano con el otro compuesto de fórmula (9a) o (9b).

50 La presente invención se refiere también a colorantes de fórmula



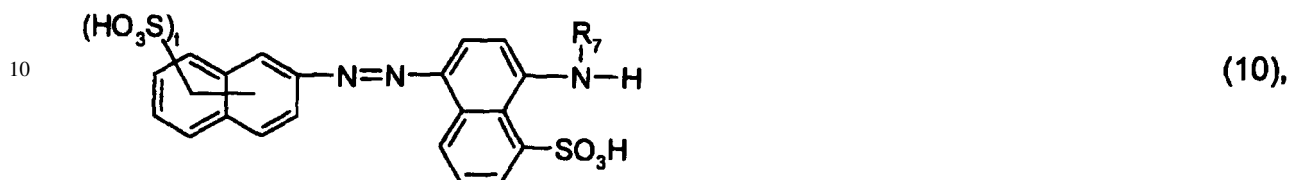
60 en la que

65 B_3 , X_5 , X_6 , R_7 , R_8 , R_9 , T_3 y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

ES 2 329 294 T3

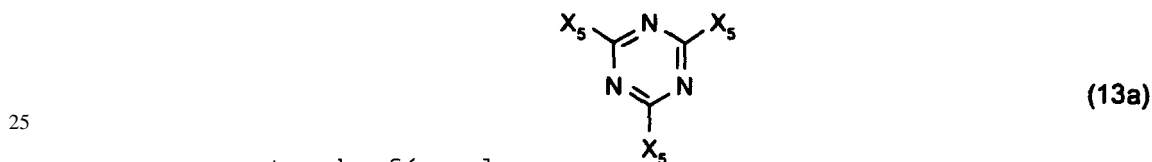
Los colorantes reactivos de fórmula (3) pueden obtenerse de una manera análoga a los compuestos de fórmula (2a), por ejemplo haciendo reaccionar entre sí, en cualquier orden,

5 un compuesto de amino de fórmula

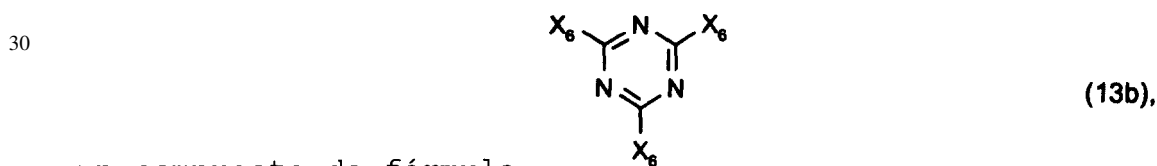


15 una diamina de fórmula $R_8-NH-B_3-NH-R_9$ (11),

20 un compuesto de fórmula T_3-H (12),



un compuesto de fórmula y



35 un compuesto de fórmula

40 en la que B_3 , X_5 , X_6 , R_7 , R_8 , R_9 , T_3 y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

45 Una variante del procedimiento comprende condensar en primer lugar uno de los compuestos de fórmulas (10) y (12) con un compuesto de fórmula (13a) o (13b), condensar el producto de condensación con una diamina de fórmula (11) y hacer reaccionar el producto de reacción resultante con el otro compuesto de fórmula (10) o (12), que se ha condensado de antemano con el otro compuesto de fórmula (13a) o (13b).

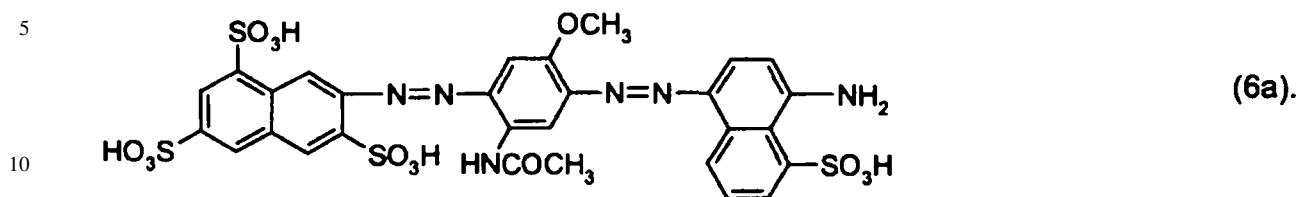
En la preparación de un colorante reactivo de fórmula (2a) o (3), se usan preferiblemente cantidades equimolares de compuestos de fórmulas (6), (7), (8), (9a) y (9b) o de fórmulas (10), (11), (12), (13a) y (13b).

50 Las reacciones de condensación entre los compuestos de fórmulas (6), (7), (8), (9a) y (9b) o entre los compuestos de fórmulas (10), (11), (12), (13a) y (13b) se llevan a cabo generalmente de manera análoga a procedimientos conocidos, habitualmente en disolución acuosa a temperaturas de, por ejemplo, desde 0 hasta 50°C y un pH de, por ejemplo, desde 4 hasta 10. Los compuestos de fórmulas (6), (7) y (8) o de fórmulas (10), (11) y (12) así como los haluros cianúricos de fórmulas (9a) y (9b) o de fórmulas (13a) y (13b) se conocen o pueden prepararse de manera análoga a compuestos conocidos.

55 El producto final también puede someterse opcionalmente a una reacción de transformación. Una reacción de transformación de este tipo es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo que puede vinilizarse T_1 , T_2 o T_3 (Z o Q) en su forma de vinilo mediante tratamiento con disolución de hidróxido de sodio diluida, tal como, por ejemplo, la conversión del grupo β -sulfatoetilsulfonilo o β -cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del grupo α,β -dihalopropionilamino en el radical α -halo-acrililamino. Tales reacciones se conocen *per se*. Esas reacciones de transformación se efectúan generalmente en un medio de neutro a alcalino a una temperatura de, por ejemplo, desde 20 hasta 70°C, a un pH de, por ejemplo, desde 6 hasta 14.

65 Como haluros cianúricos de fórmulas (9a) y (9b) y de fórmula (13a) o (13b) son adecuados, por ejemplo, cloruro cianúrico y fluoruro cianúrico. Especialmente adecuado como haluro cianúrico de fórmula (9b) o fórmula (13b) es el fluoruro cianúrico.

La presente invención se refiere también al radical colorante de fórmula



15 El colorante radical de fórmula (6a) puede prepararse de manera análoga a procedimientos conocidos. De manera ventajosa, en una primera etapa se diazotiza ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico y se acopla el compuesto diazotizado a 3-amino-4-metoxiacetilida. El compuesto monoazo obtenido de esa forma se diazotiza entonces y se acopla a ácido 1-naftilamina-8-sulfónico.

20 La diazotización se efectúa de manera acostumbrada, por ejemplo con un nitrito, por ejemplo con un nitrito de metal alcalino, tal como nitrito de sodio, en un medio que contiene ácido mineral, por ejemplo un medio que contiene ácido clorhídrico, a temperaturas de, por ejemplo, desde -5 hasta 40°C, preferiblemente a desde 0 hasta 25°C. El acoplamiento se efectúa de una manera conocida *per se*, a un valor de pH de ácido o neutro a débilmente alcalino, por ejemplo a un pH de desde 1 hasta 10, de manera ventajosa a pH de 3 a 7, y temperaturas de, por ejemplo, desde -5 hasta 40°C, preferiblemente desde 0 hasta 35°C.

25 Las mezclas de colorantes según la invención pueden prepararse, por ejemplo, mezclando los colorantes individuales entre sí. El procedimiento de mezclado se efectúa, por ejemplo, en molinos adecuados, por ejemplo, molinos de bolas o molinos de púas, así como en amasadoras o mezcladoras. Las mezclas de colorantes según la invención también pueden prepararse, por ejemplo, disolviendo los colorantes reactivos de fórmulas (1), (2) y (3) directamente en el baño de tintura o en el medio de impresión. La cantidad de los colorantes reactivos individuales está determinada por el tono que va a obtenerse. El colorante de fórmula (1) y la cantidad total de los colorantes de fórmulas (2) y (3) están presentes en las mezclas de colorantes según la invención en una razón en peso de, por ejemplo, desde 1:99 hasta 99:1, preferiblemente desde 5:95 hasta 95:5 y especialmente desde 10:90 hasta 90:10.

35 Los colorantes reactivos de fórmulas (1), (2) y (3) y en consecuencia también las mezclas de colorantes según la invención pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo cloruro de sodio o dextrina.

40 Si se desea, los colorantes reactivos de fórmulas (1), (2) y (3) y las mezclas de colorantes según la invención pueden comprender productos auxiliares adicionales que, por ejemplo, mejoran el manejo o aumentan la estabilidad en almacenamiento, tales como tampones, dispersantes o productos contra el polvo. Tales productos auxiliares los conoce el experto en la técnica.

45 Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes reactivos según la invención son adecuados para la tintura y la impresión de una variedad extremadamente amplia de materiales, especialmente materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo. Ejemplos de los mismos son papel, seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos así como, especialmente, materiales de fibras celulósicas de todos los tipos. Tales materiales de fibras son, por ejemplo, fibras de celulosa naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, así como celulosa y celulosa regenerada. Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes reactivos según la invención son también adecuados para la tintura y la impresión de fibras que contienen grupos hidroxilo que están contenidas en tejidos de mezcla, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

55 La presente invención se refiere también a un método para la tintura o la impresión dicromática o tricromática de materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo, especialmente materiales de fibras celulósicas, método que comprende usar al menos un colorante, por ejemplo uno, dos o tres colorantes, preferiblemente un colorante, de fórmula (1) mencionada anteriormente, junto con al menos un colorante, por ejemplo uno, dos o tres colorantes, del grupo de fórmulas (2) y (3) mencionadas anteriormente, en las que B₁, B₂, B₃, Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, T₁, T₂, T₃, k, m, n, p, q y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

60 Se da preferencia a métodos correspondientes para la tintura o la impresión tricromática de materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo en los que se usa al menos un colorante de fórmula (1) mencionada anteriormente junto con al menos un colorante de fórmula (2) mencionada anteriormente y junto con al menos un colorante de fórmula (3) mencionada anteriormente.

65 Los colorantes o mezclas de colorantes según la invención son adecuados para métodos de tintura e impresión acostumbrados y pueden aplicarse al material de fibras y fijarse al mismo de una amplia variedad de formas, especialmente en forma de disoluciones de colorantes acuosas o pastas de impresión. En consecuencia, el método según

ES 2 329 294 T3

la invención para la tinte o la impresión dicromática o tricromática también puede llevarse a cabo según métodos de tinte o impresión acostumbrados. Las disoluciones de colorantes resultantes son adecuadas tanto para el método de agotamiento como para la tinte en foulard, en los que los géneros se impregnan con disoluciones de colorantes acuosas, que contienen opcionalmente sal, y los colorantes se fijan tras un tratamiento con álcali o en presencia de álcali, opcionalmente bajo la acción de calor. Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención y el método para la tinte dicromática o tricromática según la invención son asimismo adecuados para el denominado procedimiento de cold pad-batch (foulardado con difusión y fijado en frío), en el que se aplica el colorante, junto con el álcali, sobre el foulard y entonces se fija mediante almacenamiento durante varias horas a temperatura ambiente.

Las aguas madre de colorantes o pastas de impresión, además de contener agua y los colorantes, también pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo, colorantes de tono conocidos *per se*, sales, sustancias tampón, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación o agentes que influyen en las propiedades del material textil, por ejemplo suavizantes, aditivos para acabados ignífugos o repelentes de suciedad, agua o aceite, así como ablandadores del agua y espesantes naturales o sintéticos, por ejemplo alginatos o éteres de celulosa.

Las cantidades en las que se usan los colorantes individuales en los baños de tinte o las pastas de impresión pueden variar dentro de límites amplios dependiendo de la intensidad del tono deseada; en general, se ha comprobado que son ventajosas cantidades de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, basado en los géneros que están tiñéndose o en la pasta de impresión.

Los colorantes de fórmulas (1), (2) y (3) usados en el método según la invención y los colorantes de fórmulas (2a) y (3) según la invención se distinguen en la tinte o la impresión dicromática o tricromática por una acumulación de color uniforme, un buen comportamiento de agotamiento y fijación, una buena estabilidad del tono incluso en diferentes concentraciones, buenas propiedades de solidez y, en particular, muy buena combinabilidad. Las tinturas y las impresiones producidas según el método de la invención tienen muy buena reproducibilidad.

Dicho material textil puede estar en una variedad extremadamente amplia de formas de procesamiento, tales como, por ejemplo, en forma de fibras, hilo, material textil tejido o tejido de punto.

Las tinturas y las impresiones producidas usando los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención presentan buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez en húmedo, tales como solidez al lavado, al agua, al agua de mar, a la tinte cruzada y a la sudoración, así como buena solidez al cloro, al plisado, al planchado en caliente y al frotamiento.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención son también adecuados como sustancias colorantes para su uso en sistemas de registro. Tales sistemas de registro son, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta comercialmente disponibles para la impresión de papel o material textil, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos, y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para ese fin, la mezcla de colorantes según la invención o los colorantes según la invención se convierten en primer lugar en una forma adecuada para su uso en sistemas de registro. Una forma adecuada es, por ejemplo, una tinta acuosa que comprende la mezcla de colorantes según la invención o los colorantes según la invención como sustancia colorante. Las tintas pueden prepararse de manera acostumbrada mezclando entre sí los constituyentes individuales acostumbrados en la impresión con chorro de tinta en la cantidad de agua deseada.

Los ejemplos de sustratos que se tienen en cuenta para la impresión con chorro de tinta, además de papel o películas plásticas, incluyen los materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo, especialmente materiales de fibras celulósicas. Los sustratos son preferiblemente materiales de fibras textiles.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se facilitan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren a tanto por ciento en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una razón de kilogramos con respecto a litros.

55 Ejemplo 1

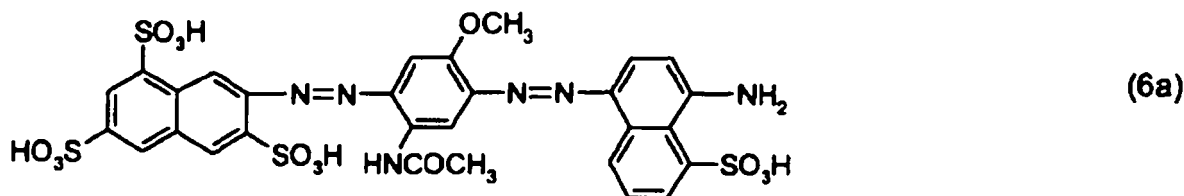
(a) Se homogeneizan 38,4 partes de ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico en 80 partes de agua, y se añaden 12 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se ajusta la temperatura de la mezcla a 10°C con 20 partes de hielo. Se añaden lentamente 25 partes de disolución de nitrito de sodio 4 N a la mezcla resultante a una temperatura de 10-25°C.

(b) Se añade la suspensión de diazo obtenida según la etapa (a) a una temperatura de 15-25°C a una mezcla de 18 partes de 3-amino-4-metoxiacetanilida en 100 partes de agua, manteniéndose el pH a 5,5 mediante la adición de una disolución de sosa.

(c) Se añaden 22 partes de ácido clorhídrico concentrado y 40 partes de hielo a la disolución obtenida según la etapa (b), y entonces se añaden lentamente 26 partes de disolución de nitrito de sodio 4 N a una temperatura de 15-20°C.

ES 2 329 294 T3

(d) Se añade lentamente la disolución de diazo obtenida según la etapa (c), a un pH de 6,2 a 6,5 y una temperatura de 20-25°C, a una mezcla de 22,3 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfónico en 150 partes de agua y 10 partes de disolución de hidróxido de sodio al 30%. Entonces se precipita el colorante resultante mediante la adición de 90 partes de cloruro de sodio. La filtración y el lavado del precipitado proporcionan 150 partes de un producto húmedo que, en forma del ácido libre, corresponde a un radical colorante de fórmula



($\lambda_{\text{máx.}} = 581 \text{ nm}$).

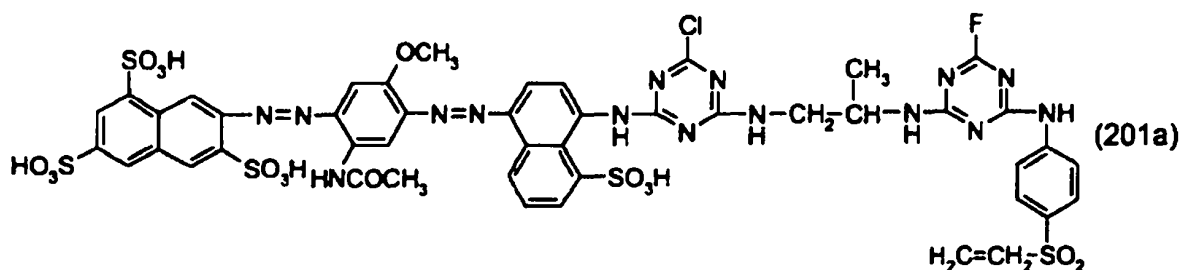
Ejemplo 2

(a) Se disuelve el producto obtenido según el ejemplo 1 (d) en 700 partes de agua y, a una temperatura de 5 a 20°C, se añade lentamente a una suspensión de 18,4 partes de cloruro cianúrico en 50 partes de hielo. Mediante la adición de álcali se mantiene el pH a 6,5 y la temperatura a 20°C durante tres horas más.

(b) Se dosifica una mezcla de 7,9 partes de 1,2-propilendiamina en 50 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico concentrado en la disolución de la etapa (a) que se ha calentado hasta 40-50°C. Se mantiene el pH a 5,5 mediante la adición de álcali y se agita la mezcla durante tres horas a 45°C. Entonces se libera la disolución de reacción de sales inorgánicas mediante diálisis.

(c) Se disuelven 38,2 partes de 4-(β -sulfatoetilsulfonil)anilina y 3 partes de fluoruro de sodio en 350 partes de agua a pH de 5 a 6 mediante la adición de 25 partes de disolución de sosa 4 N. Se enfría la disolución mediante la adición de 70 partes de hielo. Se añaden 19,4 partes de fluoruro cianúrico a la mezcla resultante, con agitación, a lo largo de un periodo de desde 5 hasta 10 minutos. Se continúa con la agitación durante 10 minutos más y entonces se ajusta el pH de la disolución de reacción a desde 5,3 hasta 5,5 mediante la adición de disolución de sosa 4 N, formándose una suspensión.

(d) Se deja que la disolución de reacción de la etapa (b) reaccione completamente, a 20-30°C y pH de 6,5 a 7,0, con la suspensión obtenida según la etapa (c). Entonces se ajusta el pH de la disolución de reacción a 10,5 y se lleva a cabo la vinilación a una temperatura de 30°C a lo largo de un periodo de 30 minutos, manteniéndose el pH a 10,5 mediante la adición de álcali. Se ajusta entonces la mezcla de reacción a pH de 6,5 a 7,0 con ácido clorhídrico, se clarifica mediante filtración, se libera de sal mediante diálisis y se concentra, proporcionando 190 partes de un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



($\lambda_{\text{máx.}} = 504 \text{ nm}$) y tiñe el algodón de un tono de color marrón que tiene buenas propiedades de solidez completa. El colorante de fórmula (201a) es la forma vinilada del colorante de fórmula (201).

Ejemplos 3 a 6

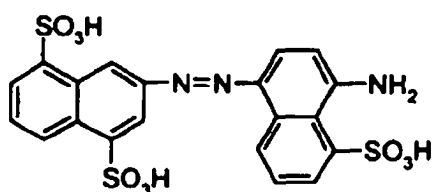
De una manera análoga a la descrita en los ejemplos 1 y 2, se obtienen los colorantes de las fórmulas (202) $\lambda_{\text{máx.}} = 499 \text{ nm}$, (203) $\lambda_{\text{máx.}} = 517 \text{ nm}$, (204) $\lambda_{\text{máx.}} = 502 \text{ nm}$ y (205) $\lambda_{\text{máx.}} = 492 \text{ nm}$ mencionadas anteriormente en forma vinilada que tiñen el algodón de tonos de color marrón que tienen buenas propiedades de solidez completa.

ES 2 329 294 T3

Ejemplo 7

(a) Se disuelven 60,7 partes de ácido 2-naftilamina-4,8-disulfónico en 250 partes de agua con 26,5 partes de disolución de hidróxido de sodio al 30% para formar una disolución neutra. Se añaden 60 partes de disolución de nitrito de sodio 4 N a la disolución resultante. Se añade lentamente gota a gota la disolución obtenida a una mezcla de 70 partes de hielo y 56 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se lleva a cabo la agitación durante 30 minutos más y se destruye cualquier nitrito en exceso.

(b) A una temperatura de 5-15°C y un pH de desde 3,0 hasta 4,0, se dosifica una disolución neutra de 44,7 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfónico en 280 partes de agua y 33 partes de disolución de hidróxido de sodio al 30% en la suspensión de diazo obtenida según la etapa (a) y entonces se lleva a cabo la agitación durante 30 minutos a pH 3,5. La disolución de reacción contiene un radical colorante que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



(10a)

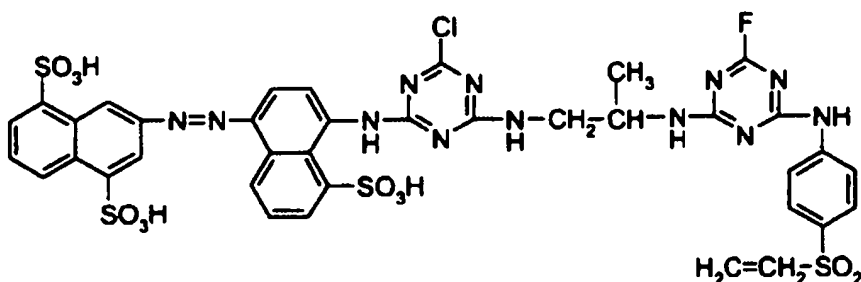
($\lambda_{\text{máx.}} = 497 \text{ nm}$)

Ejemplo 8

(a) A la disolución de reacción obtenida según el ejemplo 7(b), que se enfría con 200 partes de hielo, se le añade una suspensión de 40,6 partes de cloruro cianúrico en 50 partes de hielo. Se mantiene el pH a desde 5,0 hasta 6,0 mediante la adición de disolución de hidróxido de sodio concentrada. La temperatura asciende hasta 20°C en el transcurso de 3 horas.

(b) Se dosifica una disolución neutra de 16,3 partes de 1,2-propilendiamina en 100 partes de agua y 47,6 partes de ácido clorhídrico concentrado en la mezcla de reacción de la etapa (a) que se ha calentado hasta 40-50°C, manteniéndose el pH entre 5,0 y 5,5 mediante la adición de 50,3 partes de disolución de hidróxido de sodio al 30%. Entonces se deja que la mezcla reaccione durante tres horas más a 40-50°C y pH 5,5, con lo cual se forma un precipitado. Se completa la precipitación mediante la adición de 170 partes de cloruro de sodio. Se separa el precipitado por filtración y se obtienen 360 partes de un producto de reacción húmedo como torta de filtración.

(c) Se agita el producto de reacción obtenido según la etapa (b) en 500 partes de agua y se ajusta el pH de la mezcla a 7,0 y la temperatura a 40°C. Se dosifica una suspensión obtenida según el ejemplo 2(c) a partir de 61,8 partes de 4-(β -sulfatoetilsulfonil)anilina y 31,2 partes de fluoruro cianúrico en la mezcla resultante, manteniéndose el pH a 7,0 con la ayuda de una disolución de hidróxido de sodio concentrada. Se lleva a cabo la agitación durante 30 minutos más. Entonces se ajusta el pH de la disolución de reacción a 10,5 y se lleva a cabo la vinilación a lo largo de un periodo de 30 minutos. Entonces se ajusta la mezcla de reacción a pH de 6,5 a 7,0 con ácido clorhídrico, se clarifica mediante filtración, se libera de sal mediante diálisis y se concentra, proporcionando un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



(301a)

($\lambda_{\text{máx.}} = 422 \text{ nm}$) y tiñe el algodón de un tono de color amarillo que tiene buenas propiedades de solidez completa. El colorante de fórmula (301a) es la forma vinilada del colorante de fórmula (301).

ES 2 329 294 T3

Ejemplos 9 a 11

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 8, se obtienen los colorantes de las fórmulas (302) $\lambda_{\text{máx.}} = 422$ nm, (303) $\lambda_{\text{máx.}} = 422$ nm y (304) $\lambda_{\text{máx.}} = 428$ nm mencionadas anteriormente en forma vinilada que tiñen el algodón de tonos de color amarillo que tienen buenas propiedades de solidez completa.

Procedimiento de tintura I

Se ponen 100 partes de tejido de algodón a 60°C en 1500 partes de un baño de tintura que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del colorante reactivo de fórmula (201a) obtenido según el ejemplo 2. Tras 45 minutos a 60°C, se añaden 20 g/l de sosa calcinada. Se continúa la tintura a esa temperatura durante 45 minutos más. Entonces se aclaran los géneros teñidos, se enjabonan en ebullición durante un cuarto de hora con un detergente no iónico, se aclaran de nuevo y se secan.

Como alternativa a este procedimiento, puede llevarse a cabo la tintura a 80°C en lugar de a 60°C.

Procedimiento de tintura II

Se disuelven 0,1 partes del colorante de fórmula (201a) según el ejemplo 2 en 200 partes de agua, y se añaden 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un agente de nivelación (basado en el producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno) y 0,5 partes de acetato de sodio. Entonces se ajusta el pH a un valor de 5,5 con ácido acético (80%). Se calienta el baño de tintura a 50°C durante 10 minutos y entonces se añaden 10 partes de un tejido de lana. Se calienta el baño de tintura hasta una temperatura de 100°C a lo largo de un periodo de aproximadamente 50 minutos y se lleva a cabo la tintura a esa temperatura durante 60 minutos. Entonces se enfría el baño de tintura hasta 90°C y se retiran los géneros teñidos. Se lava el tejido de lana con agua templada y fría, entonces se centrifuga y se seca.

Procedimiento de impresión

Mientras que se agita rápidamente, se rocían 3 partes del colorante de fórmula (201a) obtenido según el ejemplo 2 en 100 partes de un espesante concentrado que contiene 50 partes de espesante alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobenzenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. Se usa la pasta de impresión obtenida de este modo para imprimir un tejido de algodón; se lleva a cabo el secado y se trata con vapor el material impreso resultante en vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. Entonces se aclara el tejido impreso, si se desea se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, y entonces se seca.

Ejemplo 1 de principio tricromático

Método de pad-batch (foulardado con difusión y fijado en frío)

En un foulard que tiene un efecto de extracción del 70% de la captación de disolución madre, se impregna un tejido de cretona de algodón blanqueado con una disolución madre acuosa que contiene, por litro,

- 1,5 g del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a),
- 0,5 g del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a),
- 2,0 g del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101),
- 1 g de un agente humectante,
- 5 g de hidróxido de sodio y
- 80 g de silicato de sodio 38°Bé.

El tiempo de inmersión es de 2 segundos. Tras el foulardado, se enrolla el tejido y entonces se almacena durante 12 horas a una temperatura de 25°C. Tras el almacenamiento, se aclara en frío el material de algodón teñido y entonces se aclara en caliente con agua, posteriormente se enjabona, se aclara en caliente y se aclara en templado. Se obtiene un tono de color caqui claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de amarillo de fórmula (302), (303) o (304) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color caqui claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

ES 2 329 294 T3

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de marrón de fórmula (202), (203), (204) o (205) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color caqui claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

5

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (102), (103), (106), (107) o (108) o la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (104) o (105) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color caqui claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

10

Ejemplo 2 de principio tricromático

Método de pad-steam (foulardado con difusión y fijado en vapor)

15

En un foulard que tiene un efecto de extracción del 100% de la captación de disolución madre, se impregna un tejido de rizo de algodón blanqueado con una disolución madre acuosa que contiene, por litro,

0,25 g del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a),

20

0,32 g del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a),

0,59 g del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101),

25

1 g de un agente humectante,

10 g de cloruro de sodio y

5 g de carbonato de sodio.

30

El tiempo de inmersión es de 2,5 segundos. Tras el foulardado, se trata con vapor el tejido durante un minuto a 100°C y entonces se aclara con agua, posteriormente se enjabona, se aclara en caliente y se aclara en templado. Se obtiene un tono de color beis claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

35

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 2 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de amarillo de fórmula (302), (303) o (304) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color beis claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

40

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 2 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de marrón de fórmula (202), (203), (204) o (205) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color beis claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

45

De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 2 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (102), (103), (106), (107) o (108) o la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (104) o (105) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo a tono de color beis claro que tiene muy buenas propiedades de solidez.

50

Ejemplo 3 de principio tricromático

Método de pad-dry-pad-steam (foulardado con difusión y fijado en vapor y con difusión y fijado en seco)

55

En un foulard que tiene un efecto de extracción del 65% de la captación de disolución madre, se impregna un tejido de gabardina de algodón blanqueado con una disolución madre acuosa que contiene, por litro,

3,30 g del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a),

60

7,90 g del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a),

9,60 g del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101),

65

1 g de un agente humectante y

10 g de un inhibidor de la migración (a base de acrilato).

ES 2 329 294 T3

El tiempo de inmersión es de 2 segundos. Tras el foulardado, se seca el tejido durante un minuto a 120°C. Entonces se impregna el material teñido con una disolución madre acuosa que contiene, por litro, 200 g de cloruro de sodio, 5 g de hidróxido de sodio y 20 g de carbonato de sodio.

5 El tiempo de inmersión es de 2 segundos. Tras el foulardado, se trata con vapor el tejido durante un minuto a 100°C y entonces se aclara con agua, posteriormente se enjabona, se aclara en caliente y se aclara en templado. Se obtiene un tono de color marrón que tiene muy buenas propiedades de solidez.

10 De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 3 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de amarillo de fórmula (301a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de amarillo de fórmula (302), (303) o (304) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color marrón que tiene muy buenas propiedades de solidez.

15 De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 3 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de marrón de fórmula (201a) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante que tiñe de marrón de fórmula (202), (203), (204) o (205) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color marrón que tiene muy buenas propiedades de solidez.

20 De una manera análoga a la descrita en el ejemplo 3 de principio tricromático, en lugar del colorante que tiñe de color aceituna de fórmula (101) es posible usar la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (102), (103), (106), (107) o (108) o la cantidad equivalente de un colorante de fórmula (104) o (105) en forma vinilada. De esta forma, se obtiene asimismo un tono de color marrón que tiene muy buenas propiedades de solidez.

25

30

35

40

45

50

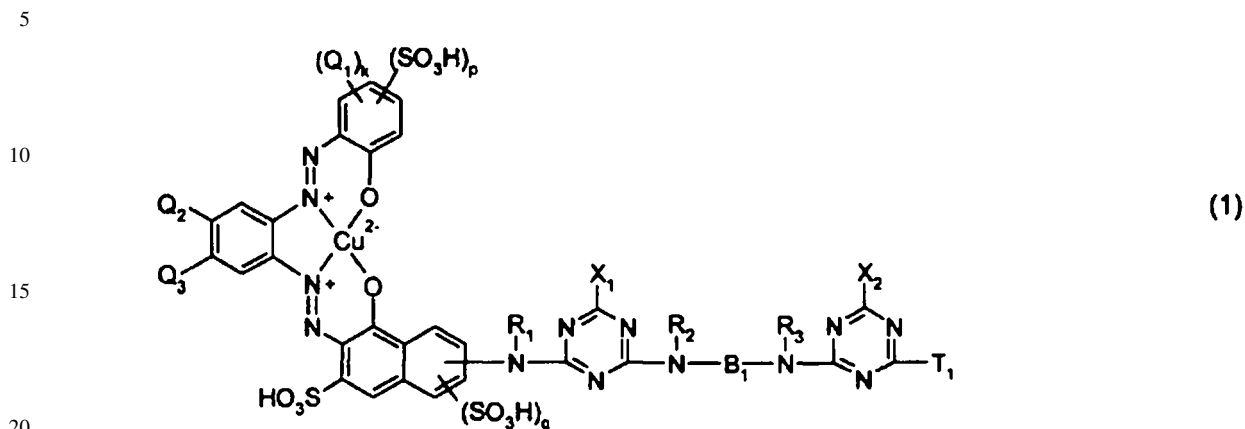
55

60

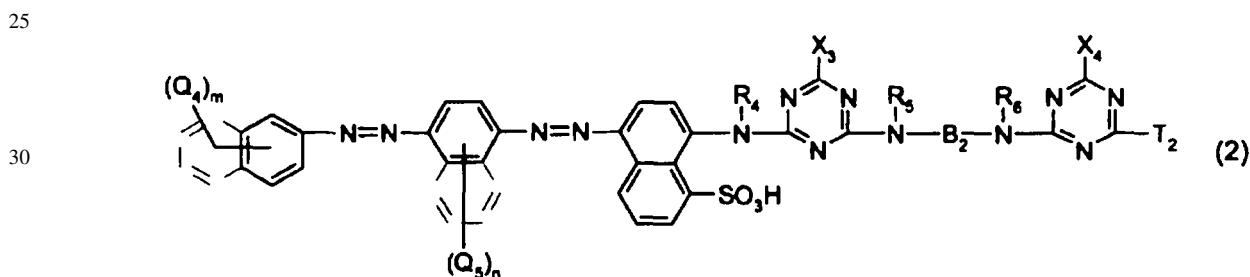
65

REIVINDICACIONES

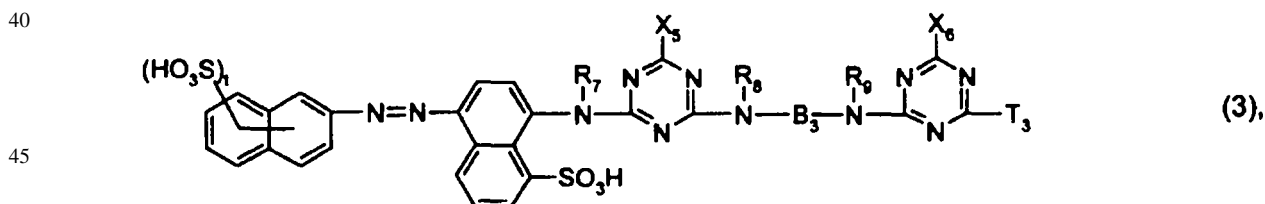
1. Mezcla de colorantes, que comprende al menos un colorante de fórmula



y al menos un colorante del grupo de fórmulas



y



en las que

50 B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí un miembro de puente orgánico,

Q₁ es alquilo C₁-C₄, halógeno o un radical -SO₂-Z,

55 Q₂ y Q₃ son cada uno independientemente entre sí alcoxilo C₁-C₄,

Q₄ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, halógeno o sulfuro,

60 Q₅ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, alcanoilamino C₁-C₄, ureido, halógeno o sulfuro,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido,

65 k y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

n y p son cada uno independientemente entre sí el número 0, 1 ó 2,

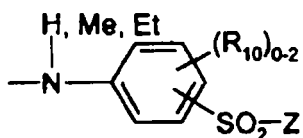
m es el número 0, 1, 2 ó 3,

ES 2 329 294 T3

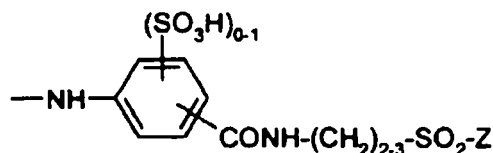
t es el número 1, 2 ó 3,

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ y X₆ son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

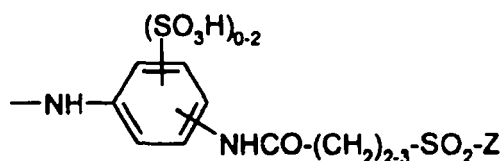
T₁, T₂ y T₃ son cada uno independientemente entre sí un sustituyente no reactivo con fibras o un radical reactivo con fibras de fórmula



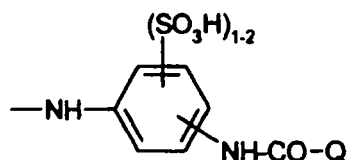
(4c),



(4d),



(4e)



(4f)

en las que

(R₁₀)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo $\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ o $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$, y

Hal es halógeno.

2. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, en la que Q₂ y Q₃ son metoxilo.

3. Mezcla de colorantes según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que R₁, R₄ y R₇ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

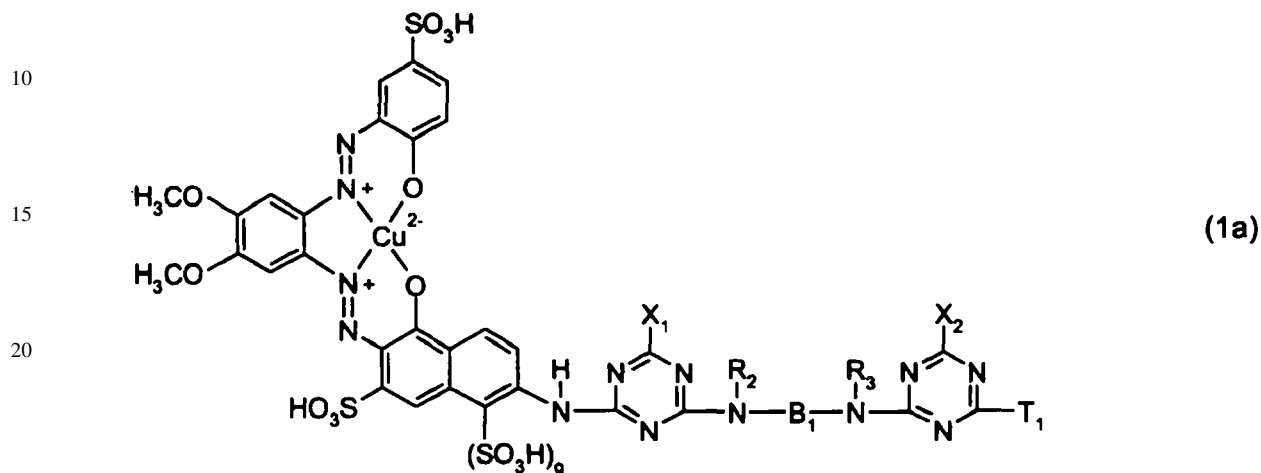
4. Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R₂, R₃, R₅, R₆, R₈ y R₉ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

5. Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que B₁, B₂ y B₃ son cada uno independientemente entre sí un radical alquilenos C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que está no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo, o un radical fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfo, halógeno o con carboxilo.

ES 2 329 294 T3

6. Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ y X₆ son cada uno independientemente entre sí flúor o cloro.

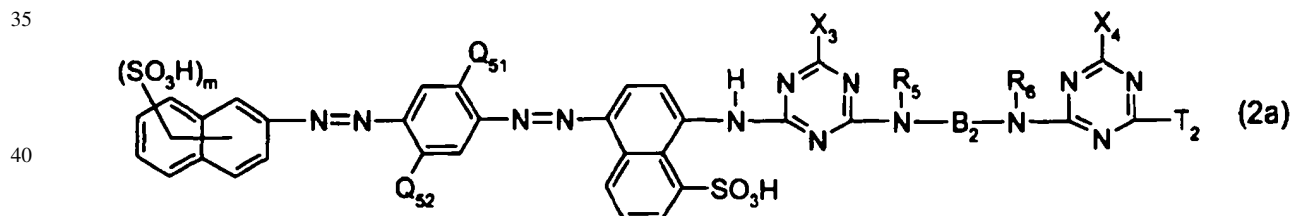
7. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, en la que el colorante de fórmula (1) corresponde a un colorante de fórmula



en la que

B₁, X₁, X₂, R₂, R₃, T₁ y q son cada uno según la reivindicación 1.

8. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, en la que el colorante de fórmula (2) corresponde a un colorante de fórmula



45 en la que

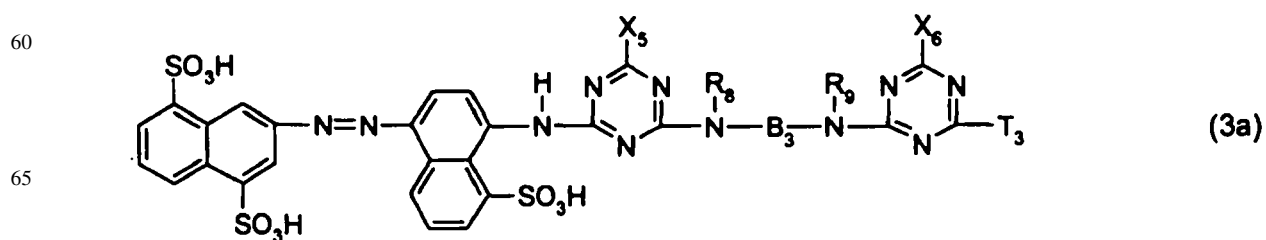
B₂, X₃, X₄, R₅, R₆ y T₂ son cada uno según la reivindicación 1 y

m es el número 1, 2 ó 3,

Q₅₁ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, halógeno o sulfo, y

Q₅₂ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, alcanoilamino C₁-C₄ o ureido

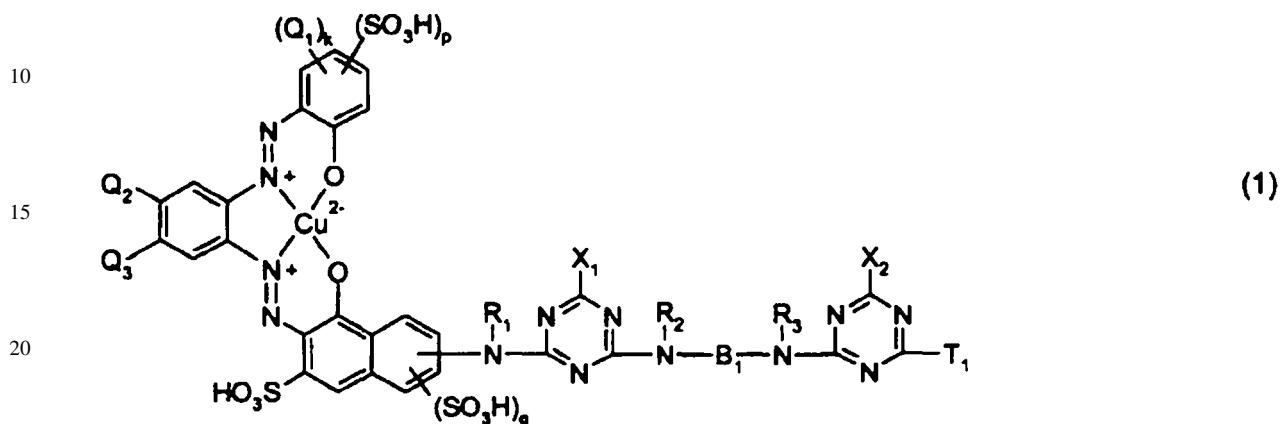
9. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, en la que el colorante de fórmula (3) corresponde a un colorante de fórmula



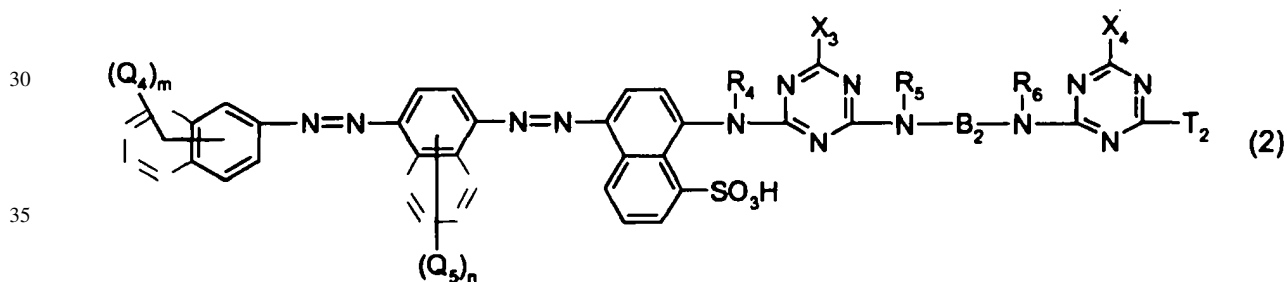
en la que

B₃, X₅, X₆, R₈, R₉ y T₃ son cada uno según la reivindicación 1.

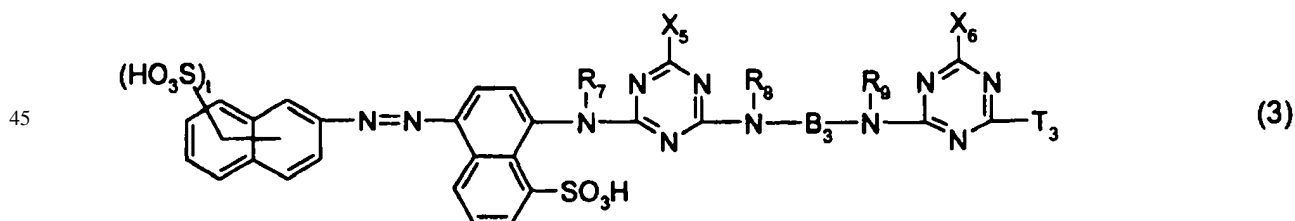
5 10. Método para la tintura o la impresión dicromática o tricromática de materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo, método que comprende usar al menos un colorante de fórmula



25 junto con al menos un colorante del grupo de fórmulas



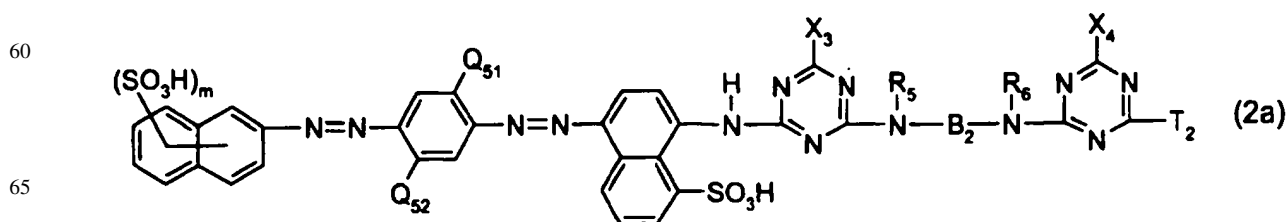
40 y



en las que B₁, B₂, B₃, Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, T₁, T₂, T₃, k, m, n, p, q y t son cada uno según la reivindicación 1.

55 11. Método según la reivindicación 10, en el que se tiñe o se imprime material de fibras celulósicas, especialmente material de fibras que contiene algodón.

12. Colorante reactivo de fórmula



en la que

B₂ es un miembro de puente orgánico,

5 Q₅₁ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, halógeno o sulfo, y

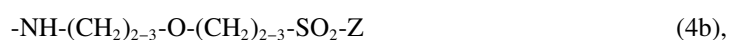
Q₅₂ es alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, alcanoilamino C₁-C₄ o ureido,

10 R₅ y R₆ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido,

m es el número 1, 2 ó 3,

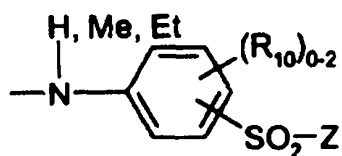
X₃ y X₄ son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

15 T₂ es un sustituyente no reactivo con fibras o un radical reactivo con fibras de fórmula



20

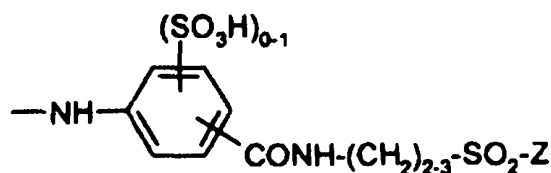
25



(4c),

30

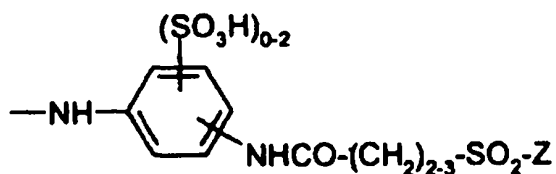
35



(4d),

40

45

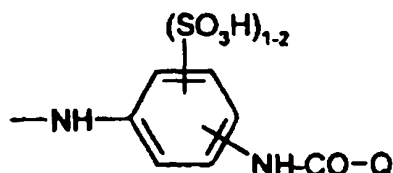


(4e)

50

o

55



(4f)

60

en las que

65 (R₁₀)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

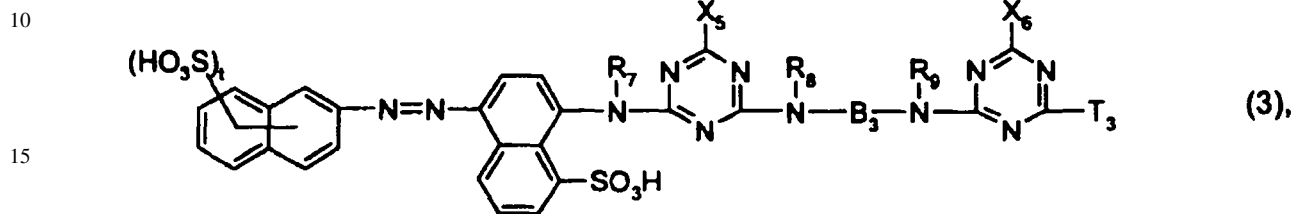
ES 2 329 294 T3

Z es vinilo o un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ o $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$, y

5 Hal es halógeno.

13. Colorante reactivo de fórmula



20 en la que

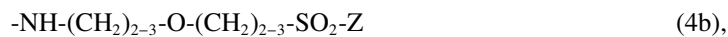
B_3 es un miembro de puente orgánico,

25 R_7 , R_8 y R_9 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 no sustituido o sustituido,

t es el número 1, 2 ó 3,

X_5 y X_6 son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

30 T_3 es un sustituyente no reactivo con fibras o un radical reactivo con fibras de fórmula



35



45



55



65

o



10 en las que

(R₁₀)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

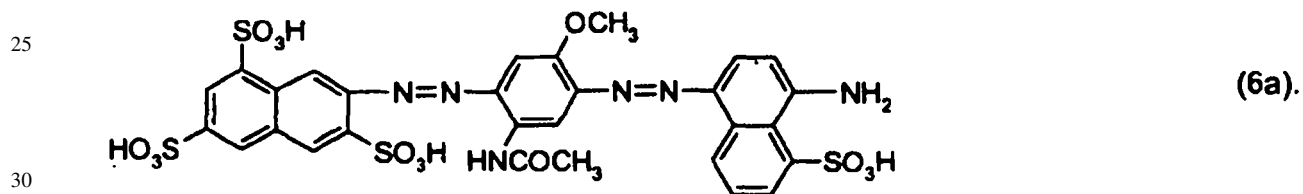
15 Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂, y

Hal es halógeno.

20

14. Radical colorante de fórmula



35

40

45

50

55

60

65