(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 348 719**

(51) Int. Cl.:
C09B 29/085 (2006.01)
C09B 29/095 (2006.01)
C09B 29/44 (2006.01)
C09B 29/08 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04801292 .6**
(96) Fecha de presentación : **02.12.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1694776**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

(54) Título: **Colorantes dispersos.**

(30) Prioridad: **10.12.2003 EP 03028367**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.12.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.12.2010

(73) Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(72) Inventor/es: **Egli, Robert**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

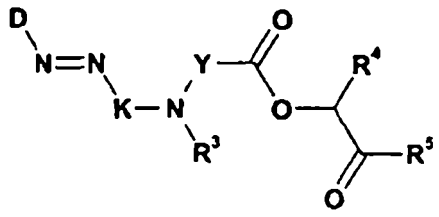
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Colorantes dispersos.

La invención se refiere a colorantes dispersos de la fórmula general (I)

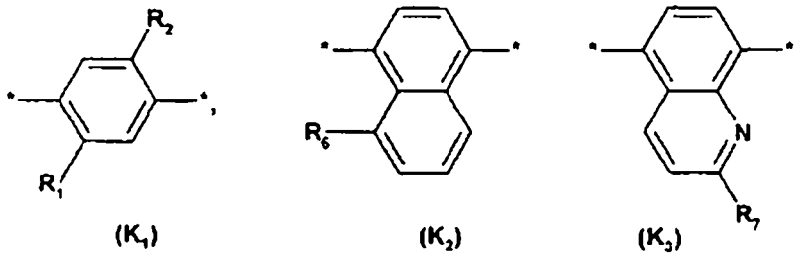


(I)

en la que

D es un diazocomponente derivado de una amina aromática sustituida o no sustituida,

K es un radical aromático de la fórmula K_1, K_2 o K_3



(K1) (K2) (K3)

○

R_1 es hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-2}, alcoxi C_{1-2}, hidroxilo o acilamino,

R_2 es hidrógeno, alcoxi C_{1-4}, alcoxi C_{1-2}-etoxi, cloro, bromo, o se combina con R_3 para formar un grupo de la fórmula -*$CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2$- (* unido al núcleo),

R_3 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, alquenilo C_{3-4}, cloro- o bromo-alquenilo C_{3-4}, alquinilo C_{3-4}, fenil-alquilo C_{1-3}, alcoxi-C_{1-4}-carbonil-alquilo C_{1-3}, alquenil C_{3-4}-oxicarbonil-alquilo C_{1-3}, alquinil C_{3-4}-oxicarbonil-alquilo C_{1-3}, fenoxi-alquilo C_{2-4}, alquilo C_{2-4} sustituido con halógeno, ciano, alcoxi C_{1-4}, alquil C_{1-4}-carboniloxi o alcoxi C_{1-4}-carboniloxi, o un grupo de la fórmula -CH_2-$CH(R_8)CH_2$-R_9,

R_4 es hidrógeno o alquilo C_{1-2},

R_5 es fenilo, que puede estar sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en metilo, cloro, bromo y nitro, o se combina con R_4 para formar un anillo de c-pentanona o c-hexanona,

R_6 es hidrógeno o hidroxilo,

R_7 es hidrógeno o metilo,

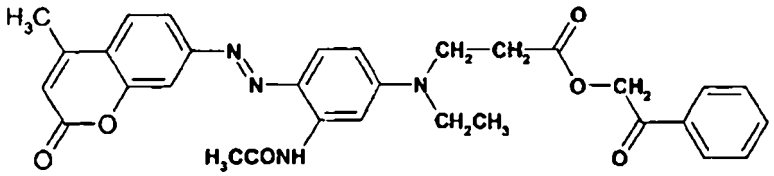
R_8 es hidroxilo o alquil C_{1-4}-carboniloxi,

R_9 es cloro, alcoxi C_{1-4}, fenoxi, aliloxi o alquil C_{1-4}-carboniloxi,

Y es alquileno C_{1-3},

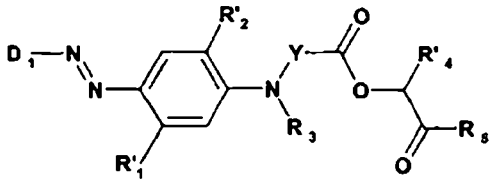
en la que R_3 es sólo hidrógeno cuando K es un radical de la fórmula K_2 o K_3.

Se excluye de la invención el compuesto colorante de la fórmula



como se describe en el ejemplo 29 del documento WO 2004/035690 A1.

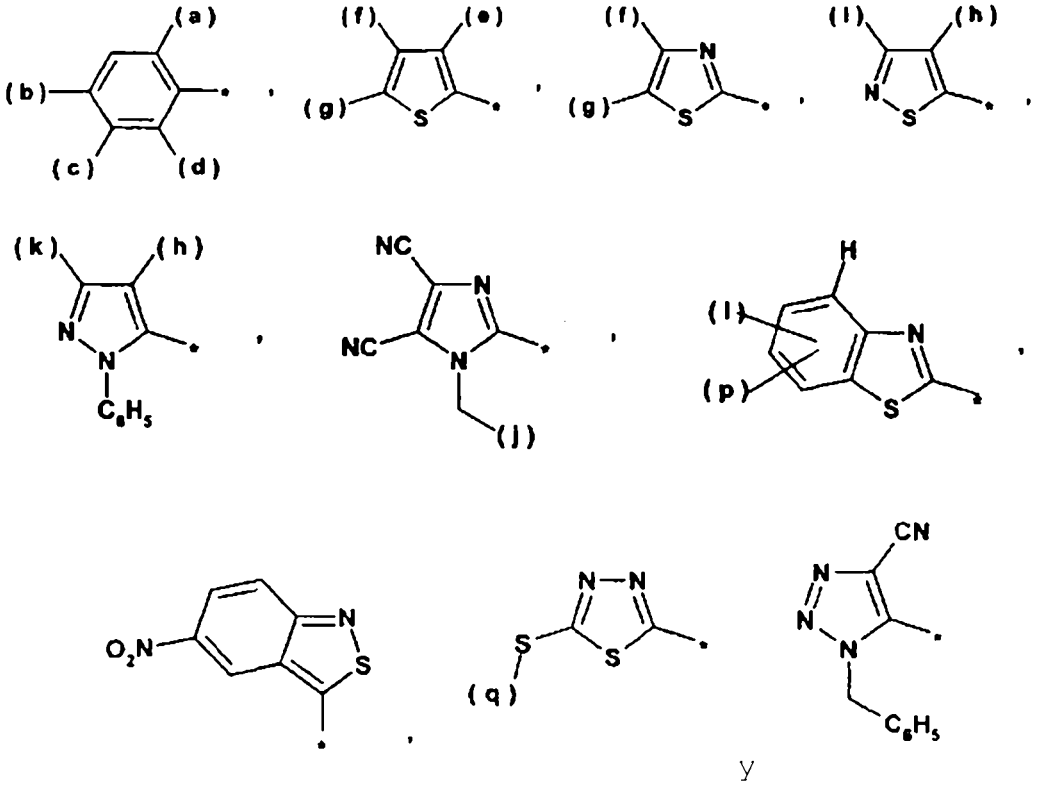
Un grupo de colorantes preferidos de la fórmula I obedece a la fórmula general (Ia)



(Ia)

en la que

D_1 es 3-fenil-1,2,4-tiadiazolilo u obedece a una de las siguientes fórmulas:



en las que

(a) es hidrógeno, cloro, bromo, ciano, nitro, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, alquil C_{1-4}-sulfonilo, preferiblemente hidrógeno, cloro, ciano o nitro,

(b) es cloro, bromo, nitro, metilo, alquil C_{1-2}-sulfonilo, alquil C_{1-4}-carbonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, benciloxicarbonilo, tetrahidrofurfuril-2-oxicarbonilo, alquenil C_{3-4}-oxicarbonilo, alquinil C_{3-4}-oxicarbonilo, aminocarbonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminocarbonilo, fenilaminocarbonilo o fenilazo,

(c) es hidrógeno o cloro o si no (cuando d es hidrógeno) hidroxilo o rodano,

(d) es hidrógeno, cloro, bromo, hidroxilo o ciano,

(e) es nitro, alquil C_{1-4}-carbonilo, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, ciano, aminocarbonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminocarbonilo,

(f) es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C_{1-2} o fenilo,

(g) es nitro, ciano, formilo, dicianovinilo o un grupo de la fórmula -CH=CH-NO_2, -CH=C(CN)CO-O-alquilo C_{1-4}, H_5C_6-N=N- o 3- ó 4-NO_2-C_6H_4-N=N-,

(h) es ciano o alcoxi C_{1-4}-carbonilo,

(i) es alquilo C_{1-4} o fenilo,

(j) es -CN, -CH=CH_2 o fenilo,

(k) es alquilo C_{1-4},

(l) es hidrógeno, cloro, bromo, ciano, rodano, nitro, alcoxi C_{1-4}-carbonilo o di-alquil C_{1-4}-aminosulfonilo,

(p) es hidrógeno, cloro o bromo, y

(q) es alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4}-carbonil-alquilo C_{1-4},

en las que los núcleos fenílicos de estos sustituyentes pueden tener uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en cloro, bromo, metilo y alcoxi C_{1-2},

R'_1 es hidrógeno, metilo, cloro o acilamino,

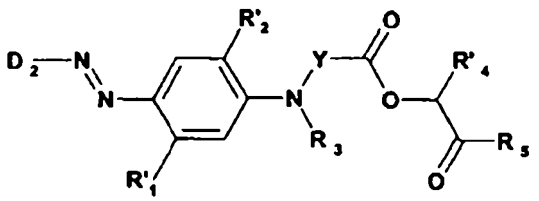
R'_2 es hidrógeno, cloro, alcoxi C_{1-2}, alcoxi C_{1-2}-etoxi o se combina con R_3 para formar un grupo de la fórmula -$CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2$-,

R_3 y R_5 son cada uno como se definen anteriormente,

R'_4 es hidrógeno o metilo, y

Y es un grupo de la fórmula -CH_2CH_2- o -$CH_2CH(CH_3)$-.

Se da preferencia particular a colorantes dispersos de la fórmula (Ib)

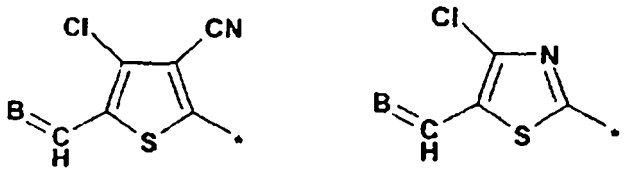


(Ib)

en la que

D_2 es el resto de un diazocomponente de la fórmula 2,6-diciano-4-cloro-, 2,6-diciano-4-bromo-, 2,6-diciano-4-metil-, 2,6-diciano-4-nitrofenilo, 2,4-dinitro-6-cloro-, 2,4-dinitro-6-bromo- o 2,4-dinitro-6-cianofenilo, 2-cloro-4-nitro-6-cianofenilo, 2-bromo-4-nitro-6-cianofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dicloro-4-nitrofenilo, 2,6-dibromo-4-nitrofenilo, 2-cloro-4-nitro-6-bromofenilo, 2-cloro-4-nitrofenilo, 2-ciano-4-nitrofenilo, 2,4-dinitro-5,6-diclorofenilo, 2,5-dicloro-4-nitrofenilo, 4-nitro-fenilo, 4-fenilazofenilo, 4-alcoxi C_{1-4}-carbonilfenilo, 2-alcoxi C_{1-4}-carbonil-4-nitrofenilo, 4-benciloxicarbonilfenilo, 4-(tetrahidrofurfuril-2'-oxicarbonil)fenilo, 3,5-diciano-4-cloro-tienil-2, 3,5-diciano-tienil-2, 3-ciano-5-nitro-tienil-2, 3-acetil-5-nitro-tienil-2, 3,5-dinitro-tienil-2, 3-(alcoxi C_{1-4}-carbonil)-5-nitro-tienil-2, 5-fenilazo-3-ciano-tienil-2, 5-fenila-

zo-3-ciano-4-metil-tienil-2, 5-nitro-tiazolil-2, 5-nitrobenzoisotiazolil-3, 3-metil-4-ciano-isotiazolil-5, 3-fenil-1,2,4-tiadiazolil-2, 5-(alquil C_{1-2}-mercapto)-1,3,4-tiadiazolil-2, 3-(alcoxi C_{1-2}-carboniletil-mercapto)-1,2,4-tiadiazolil-5, 1-cianometil-4,5-diciano-imidazolil-2, 6-nitrobenzotiazolil-2, 5-nitrobenzotiazolil-2, 6-rodanbenzotiazolil-2, 6-clorobenzotiazolil-2, (5),6,(7)-diclorobenzotiazolil-2, o de la fórmula



y B es oxígeno o un grupo de la fórmula $=(CN)_2$, $=CH-NO_2$, =(CN)-COOalquilo C_{1-4} o =(CN)-COOalquenilo C_{3-4}

y los símbolos R'_1, R'_2, R_3, R'_4, R_5 e Y son cada uno como se definen anteriormente.

Adicionalmente, se da preferencia particular a los colorantes dispersos de la fórmula I en la que

D es un diazocomponente seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dinitro-6-cloro-fenilo, 2,4-dinitro-6-bromofenilo, 2,4-dinitro-6-cianofenilo o 2,6-diciano-4-nitrofenilo,

K es un radical de la fórmula K_1,

R_1 es alquil C_{1-2}-carbonilamino con o sin sustitución con bromo, cloro, hidroxilo o alcoxi C_{1-2}; fenilaminocarbonilo, metilsulfonilamino, metilo o hidrógeno,

R_2 es alcoxi C_{1-2} o hidrógeno,

R_3 es hidrógeno, alquilo C_{1-4}, cianoetilo, alcoxi C_{1-2}-etilo o alquenilo C_{3-4}

R_4 es hidrógeno,

R_5 es fenilo, y

Y es un grupo de la fórmula $-CH_2CH_2-$.

Los diazocomponentes útiles incluyen todos los radicales orgánicos carbo- o heterocíclicos, mono- a binucleares, o restos de carácter aromático que pueden tener sustituyentes de colorantes dispersos habituales, excepto en particular sustituyentes que se solubilizan en agua, es decir, grupos ácido sulfónico especialmente. Los diazocomponentes útiles incluyen además restos de monoazocompuestos. Los ejemplos de diazocomponentes son: radicales fenilo, tienilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, benzotiazolilo o bencisotiazolilo, preferiblemente sustituidos.

Todos los grupos alquilo mencionados contienen, excepto que se establezca de otro modo, 1 a 8 y especialmente a 4 átomos de carbono; pueden ser de cadena lineal o ramificada, y pueden estar sustituidos, por ejemplo, con átomos de halógeno, preferiblemente átomos de bromo o de cloro, grupos hidroxilo, alcoxi, fenilo, fenoxi, ciano, rodano, acilo, aciloxi o acilamino.

El interenlace Y es preferiblemente un grupo de la fórmula $-CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH(CH_3)-$, especialmente $-CH_2CH_2-$.

Todos los radicales alquilo, alquileno y alquenilo son de cadena lineal, excepto que se establezca de otro modo.

El procedimiento para preparar los nuevos colorantes de la fórmula (I) se caracteriza porque una amina diazotada de la fórmula (II)

$$D\text{-}NH_2 \qquad (II)$$

se acopla con un compuesto de la fórmula (III)

$$H\text{-}K \qquad (III).$$

La diazotación y acoplamiento se llevan a cabo según métodos habitualmente conocidos.

Los compuestos de las fórmulas II y III son conocidos o son fáciles de preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Los nuevos colorantes de la fórmula (I) muestran un agotamiento excelente a partir de una suspensión acuosa sobre material textil compuesto de sustancias orgánicas macromoleculares hidrófobas de polímeros naturales o sintéticas fabricadas. Son particularmente útiles para teñir o estampar material textil compuesto de poliésteres aromáticos lineales y también de acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

En los documentos GB-A-909.843 y WO-A1-95/20014 se describen colorantes dispersos similares usados para el mismo fin.

El teñido o estampación se logra mediante procedimientos conocidos per se, por ejemplo los descritos en la patente francesa 1445371.

Las tinciones obtenidas tienen una buena solidez general; merece la pena destacar la solidez a la luz, la solidez a la termofijación y revestimiento en seco, y también la excelente solidez en húmedo, tras la estabilización térmica (solidez a la termomigración).

Los colorantes de las fórmulas (I) usados según la invención se pueden usar para teñir y estampar materiales fibrosos hidrófobos de polímero natural y especialmente sintéticos fabricados, en particular materiales textiles. Los materiales textiles compuestos de tejidos mezclados que comprenden tales materiales fibrosos hidrófobos de polímero natural o sintéticos fabricados son igualmente teñibles o estampables con los colorantes de la fórmula (I).

Los materiales textiles hidrófobos de polímeros naturales fabricados útiles incluyen, por ejemplo, filamento de acetato (acetato de celulosa) y triacetato de celulosa.

Los materiales textiles hidrófobos sintéticos consisten por ejemplo en poliésteres aromáticos lineales, por ejemplo poliésteres de ácido tereftálico y glicoles, particularmente etilenglicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano; en policarbonatos, por ejemplo los formados a partir de alfa,alfa-dimetil-4,4'-dihidroxidifenilmetano y fosgeno; en fibras a base de policloruro de vinilo y especialmente de poliamida.

El material textil mencionado puede estar presente en la tinción o estampación en diversas formas de procesamiento, por ejemplo como fibra, hilo o banda, como un tejido tejido o tricotado en forma de bucle, o en forma de alfombras.

Los colorantes de la fórmula (I) se aplican a los materiales textiles mediante procedimientos de tinción conocidos. Por ejemplo, los materiales de fibra de poliéster son teñidos hasta agotarlos a partir de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes aniónicos o no aniónicos habituales, con o sin portadores habituales, a temperaturas entre 80 y 140ºC. El acetato de celulosa se tiñe preferiblemente entre alrededor de 65 y 85ºC, y el triacetato de celulosa se tiñe a temperaturas de hasta 115ºC.

Los materiales fibrosos a base de poliamidas se tiñen preferiblemente a un pH de 3 a 7, y especialmente 3 a 5. La tinción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 70 a 110ºC, y especialmente 80 a 105ºC.

La relación de licor depende del aparato, del sustrato y la forma de constitución. Sin embargo, la graduación del licor se puede escoger dentro de un amplio intervalo, por ejemplo de 4:1 a 100:1, pero preferiblemente 5:1 a 30:1.

Los colorantes de la fórmula (I) usados según la invención se pueden aplicar en los procedimientos de tinción habituales, tales como por ejemplo en el proceso de agotamiento, proceso continuo o proceso de estampación.

Los colorantes de fórmula (I) usados según la invención también son útiles para teñir a partir de licores cortos, por ejemplo en procesos de tinción continuos o procesos de tinción de espuma continuos y discontinuos.

Se da preferencia a la tinción, especialmente a la tinción mediante el proceso de agotamiento.

Los licores de tinción o pastas de estampación, además de agua y los colorantes, pueden contener otros aditivos, por ejemplo agentes humectantes, antiespumantes, agentes niveladores, o agentes que influyen en las propiedades del material textil, por ejemplo suavizantes, pirorretardantes o repelentes de la tierra, agua y aceite, y también suavizantes acuosos y espesantes naturales o sintéticos, por ejemplo alginatos o éteres de celulosa.

Las cantidades en las que los colorantes de la fórmula (I) se usan en los baños de tinción o pastas de estampación pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo de la profundidad deseada de sombra. Las cantidades ventajosas estarán generalmente en el intervalo de 0,01% a 15% en peso, y especialmente0,1% a 10% en peso, basado en el peso de fibra y basado en la pasta de estampación, respectivamente.

Los colorantes de la fórmula (I) se pueden usar igualmente para la coloración en masa de poliéster. Los colorantes dispersos según la invención también se pueden procesar en primer lugar en concentrados en el que un polímero que es compatible con el polímero a colorear sirve como un portador para los colorantes dispersos. El material portador

debería de pertenecer a la misma categoría de polímeros, o ser una sustancia generalmente muy compatible. Esto evita repercusiones adversas a las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Tales preparaciones que contienen los colorantes dispersos según la invención (o generalmente pigmentos y/o colorantes) en una forma muy concentrada en un portador polimérico adaptado para el producto final y que se usan para la coloración en masa de polímeros se denominan habitualmente lotes maestros. Como alternativa, también se pueden preparar para la coloración en masa de polímeros peletes o formulaciones líquidas (dispersiones) o simplemente mezclas secas.

Los colorantes dispersos según la invención son útiles para pigmentar materiales orgánicos macromoleculares de origen natural o sintético, por ejemplo plásticos, resinas, revestimientos, pinturas, cartuchos y desarrolladores electrofotográficos, filtros de color y también tintas, incluyendo tintas para impresión.

Los colorantes dispersos según la invención también son útiles como colorantes en tintas de chorro de tinta acuosas y no acuosas, tintas de microemulsión, y también en tintas que se emplean en el proceso de fusión en caliente.

Las tintas de chorro de tinta generalmente contienen en total 0,5% a 15% en peso, y preferiblemente 1,5% a 8% en peso (considerado seco) de uno o más de los colorantes dispersos según la invención.

Las tintas de microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua, y, si es apropiado, una sustancia hidrotrópica adicional (mediador de la interfaz). Las tintas de microemulsión contienen en general 0,5% a 15% en peso, y preferiblemente 1,5% a 8% en peso de uno o más de los colorantes dispersos según la invención, 5% a 99% en peso de agua y 0,5% a 94,5% de disolvente orgánico y/o compuesto hidrotrópico.

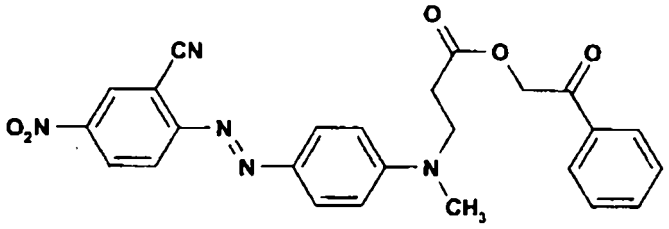
Las tintas de chorro de tinta "a base de disolventes" contienen preferiblemente 0,5% a 15% en peso de uno o más de los colorantes dispersos según la invención, 85% a 99,5% en peso de disolvente orgánico y/o compuestos hidrotrópicos.

Las tintas de fusión en caliente se basan habitualmente en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidos a temperatura ambiente y se hacen líquidos al calentarlos, estando el intervalo preferido de fusión entre alrededor de 60ºC y alrededor de 140ºC. Las tintas de chorro de tinta de fusión en caliente consisten esencialmente por ejemplo en 20% a 90% en peso de cera y 1% a 10% en peso de uno o más de los colorantes dispersos según la invención. Se pueden incluir además 0% a 20% en peso de un polímero adicional (como "disolvente del colorante"), 0% a 5% en peso de auxiliar dispersante, 0% a 20% en peso de un modificador de la viscosidad, 0% a 20% en peso de plastificante, 0% a 10% en peso de aditivo pegajoso, 0% a 10% en peso de estabilizante de la transparencia (evita por ejemplo la cristalización de ceras), y también 0% a 2% en peso de antioxidante.

Las partes y porcentajes en los ejemplos que siguen están en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

Ejemplo 1

Se suspendieron 16,3 partes de 2-ciano-4-nitroanilina en 100 partes de ácido sulfúrico frío al 93%, y se mezclaron con 32 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) a 0-5ºC durante 30 minutos. A esto le siguieron 3-4 horas de agitación a 0-5ºC, y después la disolución de sal de diazonio resultante se vertió continuamente con agitación en una mezcla de 29,7 partes de 3-(N-metil-N-fenilamino)-propionato de fenilcarbonilmetilo, 100 partes de ácido acético glacial, 2 partes de ácido sulfámico, 200 partes de agua y 300 partes de hielo. El colorante precipitado se separó por filtración, se lavó libre de ácidos con agua y se secó a 60ºC a presión reducida. El colorante obtenido obedece a la fórmula

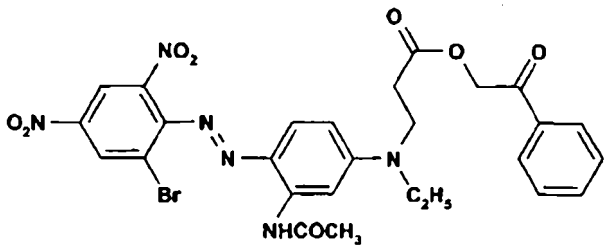


Tiñe material de fibra de poliéster con tonos rubíes, teniendo una excelente solidez, especialmente una solidez muy buena en húmedo tras la estabilización térmica, y es muy útil, solo o en mezclas, para procesos de tinción rápida del estado de la técnica, tales como por ejemplo el proceso ®Foron RD. λ_{max} = 530 nm (DMF).

Ejemplo 2

Se suspendieron 26,2 partes de 2-bromo-4,6-dinitroanilina en 150 partes de ácido sulfúrico al 93% a 15-20ºC, y se mezclaron con 32 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% durante 30 minutos. A esto le siguieron 2-3 horas de agitación, y la disolución de sal de diazonio se vertió continuamente con agitación en una mezcla de 36,8 partes de 3-

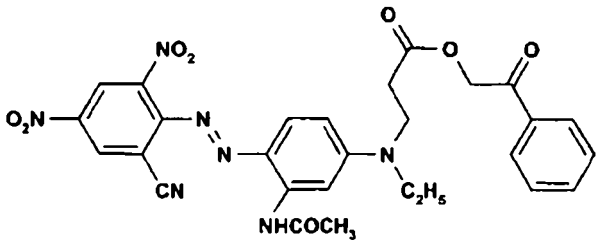
(N-etil-N-(3'-acetilamino-fenilamino))-propionato de fenilcarbonilmetilo, 100 partes de ácido acético glacial, 2 partes de ácido sulfámico, 100 partes de agua y 200 partes de hielo. El colorante precipitado se separó por filtración, se lavó libre de ácidos con agua y se secó a 60ºC a presión reducida. El colorante obtenido obedece a la fórmula



y tiñe material de fibra de poliéster con tonos violeta, teniendo una excelente solidez. El colorante, que tiene una λ_{max} = 559 nm (DMF), es muy útil, solo o en mezclas azules marinos o negras, para procesos de tinción rápida del estado de la técnica, tales como por ejemplo el proceso ®Foron RD.

Ejemplo 3

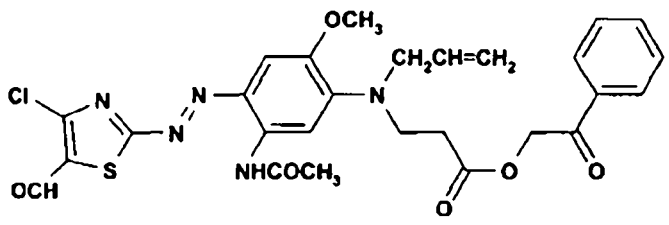
Se suspendieron 64,1 partes de colorante 2-bromo-4,6-dinitroanilina-1-azo (preparación según el Ejemplo 2) y 1 parte de yoduro de potasio en 200 partes de dimetilsulfóxido a 60ºC, se mezclaron con 9,8 partes de cianuro de cobre (I) y se agitaron durante 2-3 horas. El producto de reacción se separó por filtración a alrededor de 50ºC, se lavó con 50 partes de DMSO/agua 1:1 en porciones, y se secó a 60ºC a presión reducida. El colorante obtenido obedece a la fórmula



y tiñe material de fibra de poliéster con tonos azules, teniendo una excelente solidez, especialmente una solidez muy buena en húmedo. El colorante, que tiene una λ_{max} = 604 (DMF), es muy útil, solo o en mezclas, para procesos de tinción rápida del estado de la técnica, tales como por ejemplo el proceso ®Foron RD.

Ejemplo 4

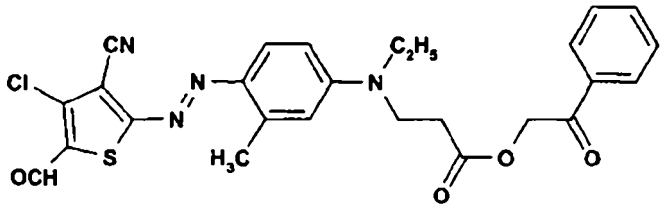
Se disolvieron 16,3 partes de 2-amino-4-cloro-5-formiltiazol en 100 partes de ácido sulfúrico al 93%, y se mezclaron con 32 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a 0 hasta 5ºC durante 30 minutos. A esto le siguieron 3 horas de agitación en un baño de hielo, y la disolución de sal de diazonio se vertió continuamente en una mezcla de 41,0 partes de 3-[N-alil-N-(5'-acetilamino-2'-metoxi-fenilamino)]-propionato de fenilcarbonilmetilo, 100 partes de ácido acético glacial, 2 partes de ácido sulfámico y 300 partes de hielo/agua. El colorante precipitado se separó por filtración, se lavó libre de ácidos con agua, y se secó a 60ºC a presión reducida. El colorante obtenido, que tiene λ_{max} = 625 (DMF), obedece a la fórmula



y tiñe materiales de poliéster con tonos azules marinos verdosos, y es muy útil, como colorante individual o en mezclas azules marinos y negras, para procesos de tinción rápida ®Foron RD, con una solidez muy buena.

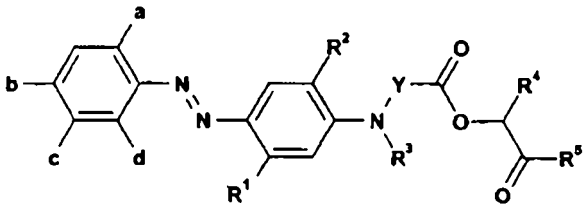
Ejemplo 5

Se disolvieron 18,6 partes de 2-amino-4-cloro-3-ciano-5-formiltiofeno en 200 partes de ácido sulfúrico frío al 85%. Se añadieron gota a gota 32 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% con agitación a 0 hasta 5ºC durante 30 minutos. A esto le siguieron 3 horas de agitación en un baño de hielo, y la disolución de sal de diazonio se vertió continuamente en una mezcla de 32,5 partes de 3-[N-etil-N-(3'-metilfenilamino)]-propionato de fenilcarbonilmetilo, 50 partes de ácido sulfúrico al 5%, 2 partes de ácido sulfámico, y 300 partes de hielo. El colorante precipitado se separó por filtración, se lavó libre de ácidos con agua y se secó a 60ºC a presión reducida. El colorante obtenido, que tiene λ_{max} = 610 (DMF), obedece a la fórmula



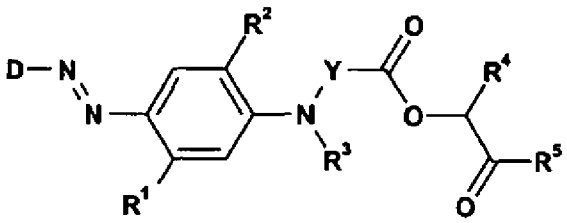
y tiñe materiales de poliéster con tonos azules rojizos brillantes, teniendo una buena solidez.

La Tabla 1 a continuación indica otros colorantes de la fórmula general (Ic); se preparan de forma similar a los Ejemplos 1 a 5.



(Ic)

Y la Tabla 2 indica subsiguientemente otros colorantes de la fórmula general (Id); se preparan de forma similar a los Ejemplos 1 a 5.



(Id)

TABLA 1 (colorantes de la fórmula general (Ic))

Ej.	(a)	(b)	(c)	(d)	Y	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	λ_{max} (DMF)
6	NO_2	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$n-C_3H_7$	H	C_6H_5	560
7	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$n-C_3H_7$	H	C_6H_5	611
8	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOC_2H_5$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	612
9	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	608
10	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$C_2H_4OCH_3$	H	C_6H_5	609
11	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CHOHCH_2Cl$	CH_3	C_6H_5	608
12	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_2Cl$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	605
13	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_2CH_2Cl$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	607
14	CN	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$n-C_4H_9$	H	CH_3	615
15	CN	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$n-C_3H_7$	H	C_2H_5	614
16	CN	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	613
17	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	CH_3	H	C_6H_5	610
18	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C(CH_3)H=CH_2$	H	C_6H_5	612
19	NO_2	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_2OCH_3$	OC_2H_5	H	H	C_6H_5	596
20	NO_2	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_2Cl$	OCH_3	H	H	C_6H_5	594
21	NO_2	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	$NHCOCH=CH_2$	OCH_3	$-C_6H_{13}$	H	C_6H_5	608
22	NO_2	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	NHCHO	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	602

Ej.	(a)	(b)	(c)	(d)	Y	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	λ_{max} (DMF)
23	NO_2	NO_2	H	Cl	$-CH_2-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	596
24	NO_2	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	597
25	NO_2	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4OCOCH_3$	H	C_6H_5	591
26	NO_2	NO_2	H	J	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4OCH_3$	H	C_6H_5	594
27	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH_2CH_2Cl$	H	C_6H_5	609
28	NO_2	NO_2	H	CN	$-CHCH_3CH_2-$	$NHCOCH_3$	H	$C_2H_4OC_2H_4OCH_3$	H	C_6H_5	608
29	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_3$	H	C_6H_5	612
30	NO_2	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH(OCOCH_3)CH_3$	H	C_6H_5	601
31	CN	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	597
32	CN	NO_2	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOC_2H_5$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	598
33	CN	NO_2	H	CN	$-CH_2-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	635
34	NO_2	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	593
35	NO_2	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	CH_3	C_6H_5	594
36	NO_2	NO_2	H	Cl	$-(CH_2)_3-$	$NHCOOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4OCOCH_3$	H	C_6H_5	591
37	CN	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	$*-(CH_2)_3-$	584
38	CN	NO_2	H	Br	$-C_2H_4-$	$NHCOC_2H_5$	H	$n-C_3H_7$	H	C_6H_5	585
39	CN	NO_2	H	Cl	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	584
40	CN	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	554

Ej.	(a)	(b)	(c)	(d)	Y	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	λ_{max} (DMF)
41	CN	NO_2	H	H	$-CHCH_3CH_2-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	555
42	CN	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	H	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	532
43	CN	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	H	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	530
44	CN	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	H	H	$C_2H_4OC_6H_5$	H	C_6H_5	534
45	Cl	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	527
46	Cl	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2COOC_2H_5$	H	C_6H_5	517
47	$COOCH_3$	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	528
48	Cl	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	525
49	Cl	SO_2CH_3	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	499
50	Cl	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	Cl	H	H	C_6H_5	505
51	OH	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_2OCH_3$	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	520
52	OH	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	516
53	OH	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	518
54	CN	Br	H	CN	$-C_2H_4-$	OH	H	$C_2H_4OCOCH_2COC_6H_5$	H	C_6H_5	510
55	CN	CH_3	H	CN	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	526
56	H	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	H	Cl	H	H	C_6H_5	450
57	H	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	$*-(CH_2)_4-$	514
58	H	NO_2	H	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	507

Ej.	(a)	(b)	(c)	(d)	Y	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	λ_{max} (DMF)
59	NO_2	NO_2	SCN	H	$-C_2H_4-$	CH_3	OCH_3	H	H	C_6H_5	601
60	NO_2	NO_2	SCN	H	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	621

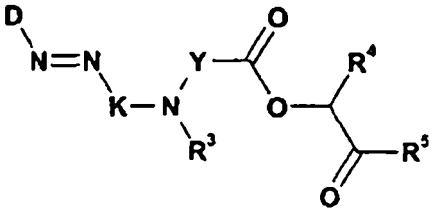
TABLA 2

Colorantes de la fórmula general (Id)

Ej.	D	Y	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	λ_{max} (DMF)
61	4-Cloro-5-formiltiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	563
62	4-Cloro-5-formiltiazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	586
63	4-Cloro-5-formiltiazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	OCH_3	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	609
64	4-Cloro-5-formiltiazolil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	622
65	4-Cloro-5-formiltiazolil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	608
71	5-Nitro-tiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	587
72	5-Nitro-tiazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	606
73	5-Nitro-tiazolil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	630
66	4-Cloro-3-ciano-5-formiltienil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	593
67	4-Cloro-3-ciano-5-formiltienil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	608
68	4-Cloro-3-ciano-5-formiltienil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	CH_3	C_6H_5	606
69	4-Cloro-3-ciano-5-formiltienil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	H	C_6H_5	630
70	4-Cloro-3-ciano-5-formiltienil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	OCH_3	C_2H_5	H	C_6H_5	652
71	3,5-Dinitro-tienil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	633
72	3,5-Dinitro-tienil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	637
73	3,5-Dinitro-tienil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	625
74	4-Ciano-3-metil-isotiazolil-5	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	543
75	4-Ciano-3-metil-isotiazolil-5	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH=CHCl$	H	C_6H_5	545
76	5-Etilmercapto-1,3,4-tiadiazolil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	520
77	5-Etilmercapto-1,3,4-tiadiazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	518
78	5-Etilmercapto-1,3,4-tiadiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	513
79	(5),6-,(7)-Diclorobenzotiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	535
80	(5),6-,(7)-Diclorobenzotiazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	537
81	(5),6-,(7)-Diclorobenzotiazolil-2	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_4CN	H	C_6H_5	530
82	6-Nitro-benzotiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	533
83	6-Metilsulfonil-benzotiazolil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	529
84	5-Nitro-2,1-bencisotiazolil-3	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	603
85	1-Cianometil-4,5-diciano-imidazolil-2	$-C_2H_4-$	CH_3	H	C_2H_5	H	C_6H_5	525
86	3-Ciano-5-fenilazo-tienil-2	$-C_2H_4-$	H	H	C_2H_5	H	C_6H_5	615
87	4-Ciano-3-metil-1-fenilpirazolil-5	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH=CHCl$	H	C_6H_5	528
88	4-Ciano-3-metil-1-fenilpirazoli1-5	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	$CH_2CH=CH_2$	H	C_6H_5	533
89	4-Ciano-1-bencil-1,2,3-triazolil-5	$-C_2H_4-$	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	H	C_6H_5	536
90	4-Ciano-1-bencil-1,2,3-triazolil-5	$-C_2H_4-$	$NHCOC_2H_5$	H	$CH_2CH=CHCl$	H	C_6H_5	529

REIVINDICACIONES

1. Colorantes dispersos de la fórmula general (I)

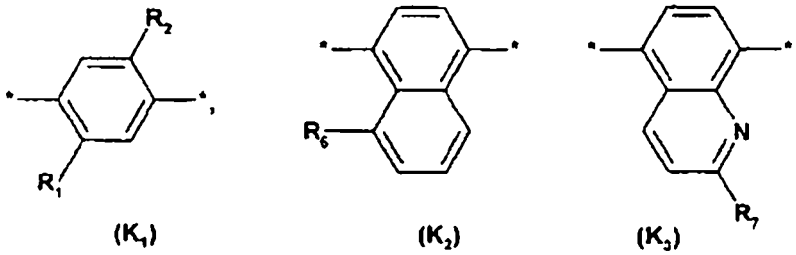


(I)

en la que

D es un diazocomponente derivado de una amina aromática sustituida o no sustituida,

K es un radical aromático de la fórmula K_1, K_2 o K_3



(K_1) (K_2) (K_3)

○

R_1 es hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-2}, alcoxi C_{1-2}, hidroxilo o acilamino,

R_2 es hidrógeno, alcoxi C_{1-4}, alcoxi C_{1-2}-etoxi, cloro, bromo, o se combina con R_3 para formar un grupo de la fórmula -*$CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2$- (* unido al núcleo),

R_3 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, alquenilo C_{3-4}, cloro- o bromo-alquenilo C_{3-4}, alquinilo C_{3-4}, fenil-alquilo C_{1-3}, alcoxi-C_{1-4}-carbonil-alquilo C_{1-3}, alquenil C_{3-4}-oxicarbonil-alquilo C_{1-3}, alquinil C_{3-4}-oxicarbonil-alquilo C_{1-3}, fenoxi-alquilo C_{2-4}, alquilo C_{1-4} sustituido con halógeno, ciano, alcoxi C_{1-4}, alquil C_{1-4}-carboniloxi o alcoxi C_{2-4}-carboniloxi, o un grupo de la fórmula -CH_2-$CH(R_8)CH_2$-R_9,

R_4 es hidrógeno o alquilo C_{1-2},

R_5 es fenilo, que puede estar sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en metilo, cloro, bromo y nitro, o se combina con R_4 para formar un anillo de c-pentanona o c-hexanona,

R_6 es hidrógeno o hidroxilo,

R_7 es hidrógeno o metilo,

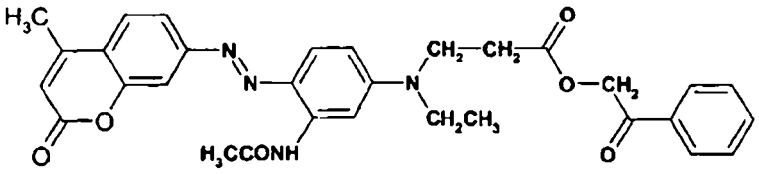
R_8 es hidroxilo o alquil C_{1-4}-carboniloxi,

R_9 es cloro, alcoxi C_{1-4}, fenoxi, aliloxi o alquil C_{1-4}-carboniloxi,

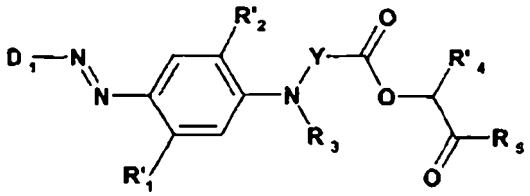
Y es alquileno C_{1-3},

en la que R_3 es sólo hidrógeno cuando K es un radical de la fórmula K_2 o K_3,

excluyéndose la siguiente fórmula



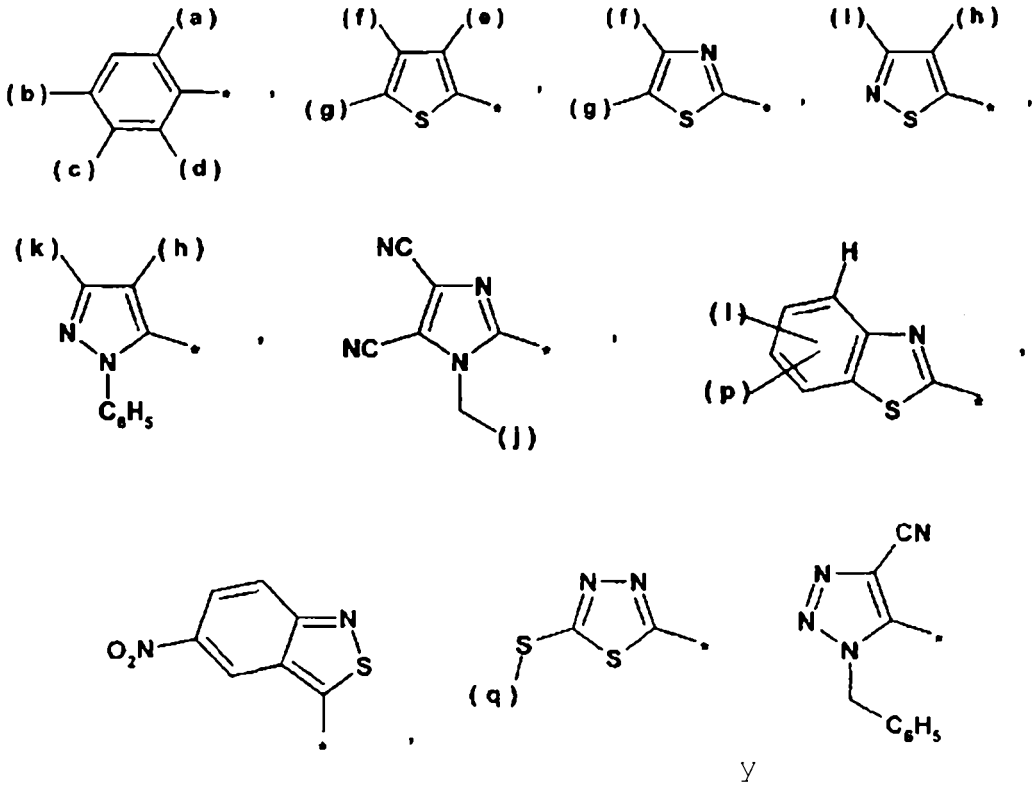
2. Colorantes dispersos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los colorantes de la fórmula (I) tienen la fórmula (Ia)



(Ia)

en la que

D_1 es 3-fenil-1,2,4-tiadiazolilo u obedece a una de las siguientes fórmulas:



y

en las que

(a) es hidrógeno, cloro, bromo, ciano, nitro, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, alquil C_{1-3}-sulfonilo, preferiblemente hidrógeno, cloro, ciano o nitro,

(b) es cloro, bromo, nitro, metilo, alquil C_{1-2}-sulfonilo, alquil C_{1-4}-carbonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, benciloxicarbonilo, tetrahidrofurfuril-2-oxicarbonilo, alquenil C_{3-4}-oxicarbonilo, alquinil C_{3-4}-oxicarbonilo, aminocarbonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminocarbonilo, fenilaminocarbonilo o fenilazo,

(c) es hidrógeno o cloro o si no (cuando d es hidrógeno) hidroxilo o rodano,

(d) es hidrógeno, cloro, bromo, hidroxilo o ciano,

(e) es nitro, alquil C_{1-4}-carbonilo, alcoxi C_{1-4}-carbonilo, ciano, aminocarbonilo, mono- o di-alquil C_{1-4}-aminocarbonilo,

(f) es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C_{1-2} o fenilo,

(g) es nitro, ciano, formilo, dicianovinilo o un grupo de la fórmula -CH=CH-NO_2, -CH=C(CN)CO-O-alquilo C_{1-4}, H_5C_6-N=N- o 3- ó 4-NO_2-C_6H_4-N=N-,

(h) es ciano o alcoxi C_{1-4}-carbonilo,

(i) es alquilo C_{1-4} o fenilo,

(j) es -CN, -CH=CH_2 o fenilo,

(k) es alquilo C_{1-4},

(l) es hidrógeno, cloro, bromo, ciano, rodano, nitro, alcoxi C_{1-4}-carbonilo o di-alquil C_{1-4}-aminosulfonilo,

(p) es hidrógeno, cloro o bromo, y

(q) es alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4}-carbonil-alquilo C_{1-4},

en las que los núcleos fenílicos de estos sustituyentes pueden tener uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en cloro, bromo, metilo y alcoxi C_{1-2},

R'$_1$ es hidrógeno, metilo, cloro o acilamino,

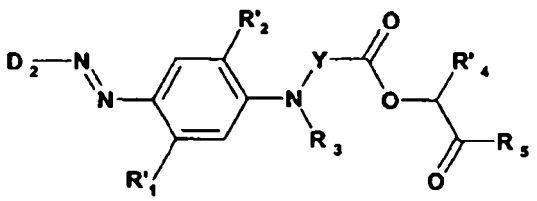
R'$_2$ es hidrógeno, cloro, alcoxi C_{1-2}, alcoxi C_{1-2}-etoxi, o se combina con R_3 para formar un grupo de la fórmula -CH(CH_3)$CH_2C(CH_3)_2$-,

R_3 y R_5 son cada uno como se definen anteriormente,

R'$_4$ es hidrógeno o metilo, e

Y es un grupo de la fórmula -CH_2CH_2- o -$CH_2CH(CH_3)$-.

3. Colorantes dispersos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los colorantes de la fórmula (I) tienen la fórmula (Ib)

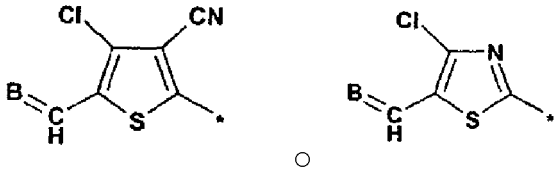


(Ib)

en la que

D_2 es el resto de un diazocomponente de la fórmula 2,6-diciano-4-cloro-, 2,6-diciano-4-bromo-, 2,6-diciano-4-metil-, 2,6-diciano-4-nitrofenilo, 2,4-dinitro-6-cloro-, 2,4-dinitro-6-bromo- o 2,4-dinitro-6-cianofenilo, 2-cloro-4-nitro-6-cianofenilo, 2-bromo-4-nitro-6-cianofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dicloro-4-nitrofenilo, 2,6-dibromo-4-nitrofenilo, 2-cloro-4-nitro-6-bromofenilo, 2-cloro-4-nitrofenilo, 2-ciano-4-nitrofenilo, 2,4-dinitro-5,6-diclorofenilo, 2,5-dicloro-4-nitrofenilo, 4-nitro-fenilo, 4-fenilazofenilo, 4-alcoxi C_{1-4}-carbonilfenilo, 2-alcoxi C_{1-4}-carbonil-4-nitrofenilo, 4-benciloxicarbonilfenilo, 4-(tetrahidrofurfuril-2'-oxicarbonil)fenilo, 3,5-diciano-4-cloro-tienil-2, 3,5-diciano-tienil-2, 3-ciano-5-nitro-tienil-2, 3-acetil-5-nitro-tienil-2, 3,5-dinitro-tienil-2, 3-(alcoxi C_{1-4}-carbo-

nil)-5-nitro-tienil-2, 5-fenilazo-3-ciano-tienil-2, 5-fenilazo-3-ciano-4-metil-tienil-2, 5-nitro-tiazolil-2, 5-nitrobenzoisotiazolil-3, 3-metil-4-ciano-isotiazolil-5, 3-fenil-1,2,4-tiadiazolil-2, 5-(alquil C_{1-2}-mercapto)-1,3,4-tiadiazolil-2, 3-(alcoxi C_{1-2}-carboniletil-mercapto)-1,2,4-tiadiazolil-5, 1-cianometil-4,5-diciano-imidazolil-2, 6-nitrobenzotiazolil-2, 5-nitrobenzotiazolil-2, 6-rodanbenzotiazolil-2, 6-clorobenzotiazolil-2, (5),6,(7)-diclorobenzotiazolil-2, o de la fórmula



y B es oxígeno o un grupo de la fórmula $=(CN)_2$, $=CH-NO_2$, =(CN)-COOalquilo C_{1-4} o =(CN)-COOalquenilo C_{3-4}

y los símbolos R'_1, R'_2, R_3, R'_4, R_5 e Y son cada uno como se definen anteriormente.

4. Procedimiento para preparar los colorantes de la fórmula (I), **caracterizado** porque una amina diazotada de la fórmula (II)

$$D\text{-}NH_2 \qquad (II)$$

se acopla con un compuesto de la fórmula (III)

$$H\text{-}K \qquad (III).$$

en las que D y K son cada uno como se definen en la reivindicación 1.

5. Uso de colorantes según la reivindicación 1, para teñir y/o estampar materiales fibrosos hidrófobos, especialmente materiales fibrosos de poliéster, acetato y/o triacetato.

6. Uso de colorantes según la reivindicación 1, para estampar materiales fibrosos hidrófobos por medio del proceso de impresión por chorro de tinta o el proceso de impresión por chorro de tinta de fusión en caliente.

7. Composiciones que comprenden al menos un colorante según la reivindicación 1.

8. Materiales fibrosos estampados o teñidos con al menos un colorante según al reivindicación 1.