



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 281 727**

(51) Int. Cl.:

C09B 62/09 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

D06P 1/382 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04020967 .8**

(86) Fecha de presentación : **03.09.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1514905**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

(54) Título: **Colorantes rojos reactivos con alta resistencia a la luz.**

(30) Prioridad: **12.09.2003 GB 0321437**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

(73) Titular/es:
DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG.
Werk Hoechst, Gebäude B 598
65926 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es: **Russ, Werner;**
Ebenezer, Warren James y
Lawrence, Anthony

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

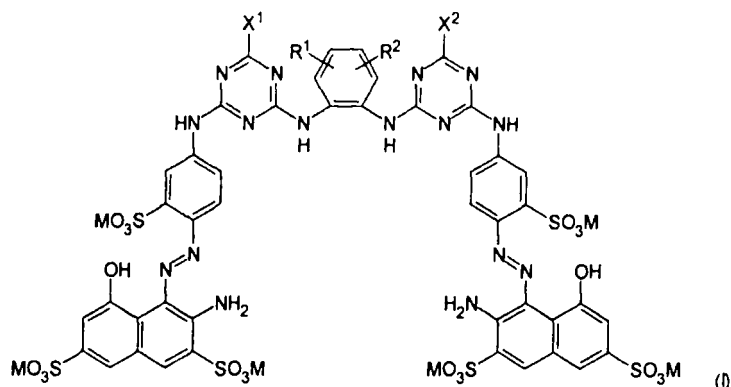
Colorantes rojos reactivos con alta resistencia a la luz.

La presente invención describe el campo de los colorantes reactivos a las fibras.

Las materias colorantes que contienen cromóforos enlazados a través de una unidad de enlace de fenileno amina son conocidas a partir de la literatura y se describen, por ejemplo en GB-A 2,331,757.

Los inventores de la presente invención sorprendentemente han encontrado que las materias colorantes que se obtienen cuando las unidades de enlace tipo orto-fenileno diamina, que están substituidas en el anillo fenileno, se usan para enlazar dos cromóforos y son particularmente adecuadas para el teñido en caliente (70-95°C) de celulosa u otras fibras neoclófilas bajo condiciones de agotamiento. Tales materias colorantes muestran una alta resistencia a la luz, alta resistencia a la luz por transpiración, propiedades de formación buenas y solubilidad buena en solución salina. Por ejemplo, su formación en solubilidad en solución salina sorprendentemente es mayor en comparación a la materia colorante 5 del cuadro 1 de GB-A 2,331,757.

La presente invención reclama materias colorantes de la fórmula (I)



en donde

R¹ es H o alquilo de (C₁-C₄);

R² es H o alquilo de (C₁-C₄);

cada uno de X¹ y X², independientemente, es un átomo o grupo lábil; y

M es H, un metal alcalino, un ion de amonio o el equivalente de un metal alcalinotérreo,

en donde los compuestos cuando R¹ y R² son H, son excluidos.

R¹ y R² pueden ser de cadena recta o ramificados y son, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o n-butilo. Preferiblemente, R¹ es H y R² es metilo o R¹ y R² son ambos metilo.

X¹ y X², independientemente, son preferiblemente halógeno, por ejemplo flúor, cloro y bromo y especialmente son de manera preferible cloro.

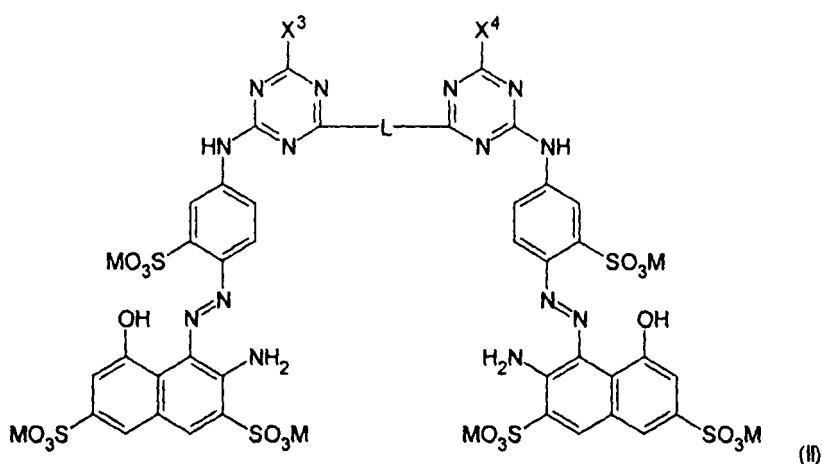
M preferible es H, sodio o potasio.

En un colorante preferido de la fórmula (I) R¹ es H, R² metilo o R¹ y R² son metilo, X¹ y X² son ambos cloro y M es H, sodio o potasio.

La presente invención además reclama mezclas de materia colorante que comprende

(a) una o más materias colorantes de la fórmula (I) y

(b) una o más materias colorantes de la fórmula (II)



en donde

cada uno de X^3 y X^4 , independientemente, es un átomo o grupo lábil;

L es un grupo de enlace orgánico; y

M es definido como anteriormente se mencionó.

X^3 y X^4 , independientemente, de manera preferible son halógeno, por ejemplo flúor, cloro y bromo y especialmente de manera preferible es cloro.

L preferiblemente se deriva de aminoetilpiperazina, piperazina, 2-metil-piperazina, etilenodiamina, N-metiletilenodiamina, N,N'-dimetiletilenodiamina, propilenodiamina, N-metilpropilenodiamina, N,N'-dimetilpropilenodiamina, 2-metilpropilenodiamina, 2,2-dimetilpropilenodiamina, 1,2-fenilenodiamina, 1,3-fenilenodiamina, 1,4-fenilenodiamina o 2-aminoetanotiol.

En un colorante preferido de la fórmula (II), X^3 y X^4 son ambos cloro, L se deriva de aminoetilpiperazina o etilenodiamina y M es H, sodio o potasio.

Las mezclas de materia colorante inventivas preferiblemente contienen de 50 a 95% en peso de una o más materias colorantes de la fórmula (I) y de 5 a 50% en peso de una o más de las materias colorantes de la fórmula (II), con base al peso de las materias colorantes (I) y (II).

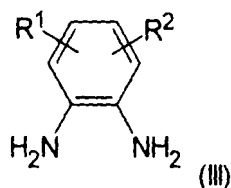
Las mezclas de materia colorante inventivas especialmente de manera preferible contienen de 70 a 95% en peso de una o más materias colorantes de la fórmula (I) y de 5 a 30% en peso de una o más de las materias colorantes de la fórmula (II), con base al peso de las materias colorantes (I) y (II).

Las materias colorantes o mezclas de materia colorante de la presente invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o líquida (disuelta). En forma sólida generalmente contienen las sales de electrolito habituales en el caso de colorantes solubles en agua y en particular reactivos a la fibra, tal como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y también los auxiliares habituales en colorantes comerciales, tal como sustancias reguladoras capaces de establecer un pH en solución acuosa de entre 3 y 7, tal como acetato de sodio, borato de sodio, bicarbonato de sodio, citrato de sodio, fosfato diácido de sodio y fosfato ácido disódico, cantidades pequeñas de desecantes o, si están presentes en forma líquida, solución acuosa (incluyendo la presencia de espesantes del tipo habitual en las tintas para estampado), sustancias que aseguran la permanencia de estas preparaciones, por ejemplo para conservadores de molde.

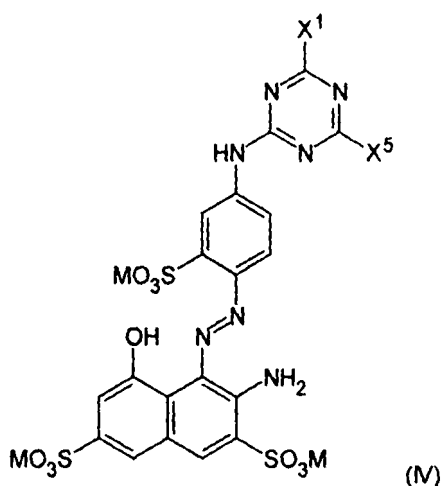
En general, las materias colorantes y las mezclas de materia colorante de la presente invención están presentes como polvos secos que contienen 10 a 80% en peso, con base al polvo o preparación de colorante, de una sal de electrolito diluyente sin color de resistencia estándar, tal como aquellas mencionadas anteriormente. Estos polvos de colorante además pueden incluir las sustancias reguladoras de pH mencionadas al inicio en una cantidad total de hasta el 10%, con base al polvo de colorante. Si las materias colorantes y mezclas de materia colorante de la presente invención están presentes en solución acuosa, el contenido de colorante total de las soluciones acuosas es de hasta cerca del 50% en peso, por ejemplo entre 5 y 50% en peso, y el contenido de sal de electrolito de estas soluciones acuosas preferiblemente se encontrará debajo del 10% en peso, basándose en las soluciones acuosas. Las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden incluir las sustancias reguladoras de pH mencionadas anteriormente en una cantidad que generalmente es de hasta el 10% en peso, por ejemplo 0.1 a 10% en peso, dándose preferencia hasta el 4% en peso, especialmente del 2 al 4% en peso.

ES 2 281 727 T3

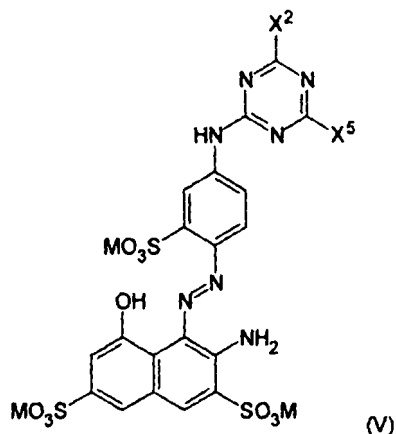
Una materia colorante de la fórmula I, por ejemplo se puede preparar a través de la reacción de una orto-fenileno-diamina de la fórmula (III)



en donde R^1 y R^2 son como se definió anteriormente, con un compuesto de la fórmula (IV)



en donde X^1 y M se definen como anteriormente se mencionó y X^5 es un átomo lábil o un grupo capaz de reaccionar con una amina, preferiblemente cloro, y con un compuesto de la fórmula V



en donde X^2 , X^5 y M son como se definió anteriormente.

En general, una mol de un compuesto de la fórmula III reacciona con una mol de un compuesto de la fórmula IV y una mol de un compuesto de la fórmula V de una manera conocida *per se* por una persona experta en la técnica. X^1 y X^2 usualmente son idénticos y en este caso, una mol de un compuesto de la fórmula III reacciona con dos moles de un compuesto de la fórmula IV o V.

Los compuestos de las fórmulas III, IV y V son conocidos o fácilmente se pueden preparar por aquellos expertos en la técnica usando métodos que son conocidos *per se*.

Las materias colorantes de la fórmula (III) son conocidas y se describen, por ejemplo en GB 2,331,757. Estas se pueden preparar como se describe en la literatura citada o en analogía con los métodos proporcionados anteriormente para la preparación de las materias colorantes de la fórmula (I).

Las materias colorantes de la presente invención se pueden obtener de una manera convencional, por ejemplo a través de mezclado mecánico de los colorantes individuales de las fórmulas (I) y (II) en forma sólida o en la forma de soluciones acuosas en las proporciones requeridas. Alternativamente, se pueden obtener a través de la síntesis por medio de reacciones de condensación usuales usando mezclas apropiadas de compuestos de las fórmulas (III), (IV), (V) y de un compuesto de la fórmula H-L-H, en donde L se definió anteriormente, de una manera conocida por aquellos con experiencia en la técnica y las proporciones necesarias.

De este modo, la reacción de, por ejemplo 4 moles de un compuesto de la fórmula (IV) con una mol de un compuesto de la fórmula (III) y una mol de un compuesto de la fórmula H-L-H resulta en una mezcla inventiva de una mol de una materia colorante de la fórmula (I) y una mol de una materia colorante de la fórmula (II). Se prefiere realizar tales reacciones como una síntesis en un solo tubo.

Las materias colorantes y las mezclas de materia colorante de la presente invención son adecuadas para el teñido y estampado de materiales de fibra que contienen hidroxi y/o carboxamido a través de métodos de aplicación y métodos de fijación descritos numerosamente en la técnica para colorantes reactivos a la fibra. Estos proporcionan un brillo excepcional, una firmeza excepcional y tonos económicos. Tales colorantes especialmente cuando se usan para el teñido de agotamiento de materiales celulósicos, pueden exhibir excelentes propiedades incluyendo formación, solubilidad acuosa, resistencia a la luz, desgaste por lavado y robustez a las variables del procedimiento. También son completamente compatibles con colorantes similares diseñados para la aplicación a temperaturas altas (80-100°C) de textiles celulósicos, y así llevando a procedimientos de aplicación altamente reproducibles, con tiempos de aplicación cortos.

La presente invención, por lo tanto, también proporciona el uso de materias colorantes inventivas y mezclas de materia colorante para el teñido y estampado de materiales de fibra que contienen hidroxi y/o carboxamido y procedimientos para el teñido y estampado de tales materiales usando una materia colorante y una mezcla de materia colorante, respectivamente, de acuerdo a la invención. Normalmente la materia colorante o mezcla de materia colorante se aplica al sustrato en forma disuelta y se fija en la fibra a través de la acción de un álcali o a través del calentamiento o por ambos.

Los materiales que contienen hidroxi son materiales que contienen hidroxi sintético, por ejemplo materiales de fibra de celulosa, incluyendo la forma de papel, o sus productos regenerados y alcoholes polivinílicos. Los materiales de fibra de celulosa son preferiblemente algodón pero también otras fibras vegetales naturales, tal como lino, cáñamo, yute y ramio. Las fibras de celulosa regeneradas son, por ejemplo de viscosa discontinua y viscosa de filamento.

Los materiales que contienen carboxamido son, por ejemplo poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, en particular en la forma de fibras, por ejemplo lana y otros cabellos de animal, seda, piel, nilón-6,6, nilón-6, nilón-11, y nilón-4.

La aplicación de las materias colorantes inventivas y mezclas de materia colorante es a través de procedimientos generalmente conocidos para el teñido y estampado de materiales de fibra a través de técnicas de aplicación conocidas para los colorantes reactivos a la fibra. Las materias colorantes y mezclas de materia colorante de acuerdo a la presente invención son altamente compatibles con colorantes similares diseñados para aplicaciones a temperaturas altas (80-100°C) y convenientemente son útiles en los procedimientos de teñido de agotamiento.

De manera similar, los procedimientos de estampado convencionales para fibras de celulosa, que se pueden realizar en una sola fase, por ejemplo a través del estampado con una tinta de estampado que contiene bicarbonato de sodio u otro agente aglutinante ácido y el colorante, y posteriormente la inyección de vapor a temperaturas apropiadas, o en dos fases, por ejemplo a través del estampado con una tinta de estampado de neutral o débilmente ácida que contiene el colorante y la fijación posterior al pasar el material estampado a través de un baño alcalino que contiene electrolito caliente o a través del fulardeo con licor de fulardeo que contiene electrolito alcalino y posteriormente la dosificación de este material tratado o la inyección de vapor posterior o el tratamiento posterior con calor seco, produce estampados fuertes con perfiles muy bien definidos y un fondo claramente blanco. Al cambiar las condiciones de fijación, solo se tiene un efecto muy bajo en el resultado de los estampados. No solo en el teñido sino también en el estampado, los grados de fijación obtenidos con las materias colorantes o mezclas de materia colorante de la invención, son muy altos. El aire caliente usado en la fijación con calor seco a través de procedimientos de termofijación habituales tiene una temperatura de 120 a 200°C. Además del vapor habitual a una temperatura de 101 a 103°C, también es posible usar vapor sobrecalentado y vapor de alta presión a una temperatura de hasta 160°C.

Las materias colorantes y mezclas de materia colorante inventivas además se pueden usar para producir tintas útiles para el estampado de sustratos descritos anteriormente, por ejemplo textiles, especialmente textiles celulósicos, y papel. Tales tintas se pueden usar en todas las tecnologías, por ejemplo en la impresión convencional, impresión por chorro de tinta o impresión por chorro de burbuja (para información de tales tecnologías de impresión véase, por ejemplo Text. Chem. Color, Volumen 19(8), páginas 23 ff y Volumen 21, páginas 27 ff).

Los agentes aglutinantes ácidos responsables de la fijación de los colorantes a las fibras de celulosa, por ejemplo son sales básicas solubles en agua de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos y compuestos que liberan álcali cuando están calientes. Particularmente adecuados son los hidróxidos de metal alcalino y

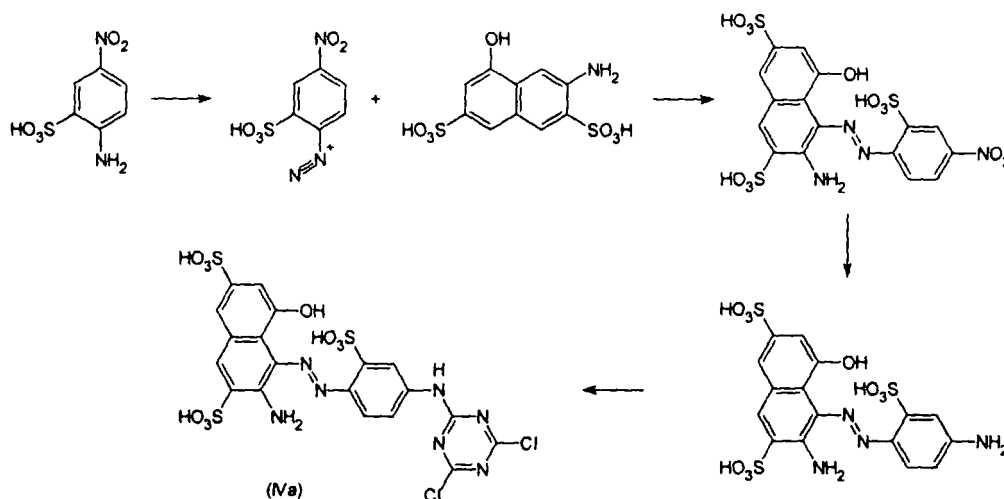
sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos u orgánicos de carácter débil a medio, los compuestos de metal alcalino preferidos son los compuestos de sodio y potasio. Estos agentes aglutinantes ácidos son, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, fosfato diácido de sodio y fosfato ácido disódico.

Al tratar las materias colorantes y mezclas de materia colorante de acuerdo a la invención con los agentes aglutinantes ácidos con o sin calentamiento, une las materias colorantes químicamente a las fibras de celulosa. Especialmente los teñidos en celulosa, después de que han recibido un tratamiento posterior usual de enjuague para remover las porciones teñidas no fijadas, muestran excelentes propiedades.

Los teñidos de poliuretano y fibras de poliamida normalmente se realizan en un medio ácido. El baño de colorante puede contener, por ejemplo ácido acético y/o sulfato de amonio y/o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio para llevar al pH deseado. Para obtener un teñido de uniformidad aceptable es aconsejable añadir auxiliares de igualación habituales, por ejemplo basados en un producto de reacción del cloruro cianúrico con tres veces la cantidad molar de un ácido aminobenceno sulfónico o un ácido aminonaftaleno sulfónico o basado en un producto de reacción, por ejemplo de estearil amina con óxido de etileno. En general el material que será teñido es introducido en el baño a una temperatura de cerca de 40°C y agitado en el mismo por algún tiempo, el baño de colorante entonces es ajustado al ácido débil deseado, preferiblemente el ácido acético débil, pH, y el teñido actual es realizado a temperatura de entre 60 y 98°C. Sin embargo, los teñidos también pueden ser realizados a una temperatura de ebullición o a temperaturas de hasta 120°C (bajo presión superatmosférica).

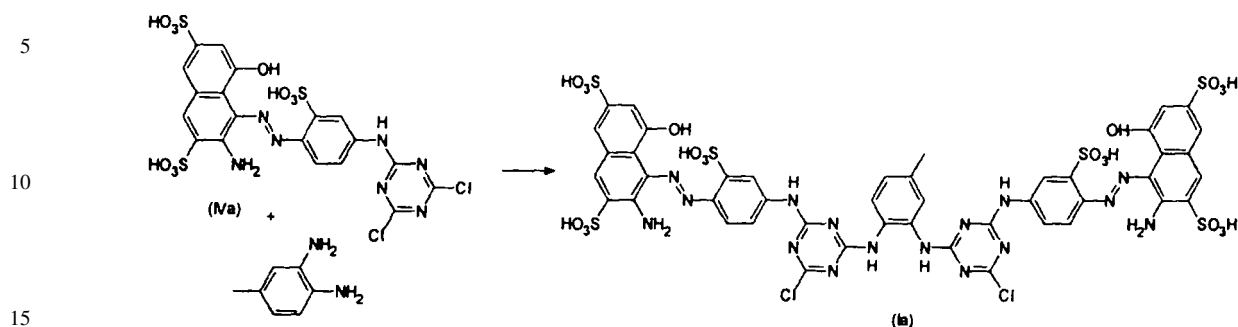
Ejemplo 1

a) Síntesis del intermedio común dicloro-triazinil-colorante base (IVa)



El ácido 2-amino-5-nitrobenzensulfónico (26.6 g, 82%-str, 0.100 Mol) es suspendido en agua (500 ml) a pH<1.0. Se añade hielo (350 g), seguido por nitrito de sodio (6.9 g, 0.100 Mol) en agua (40 ml) durante 2 minutos, manteniendo el pH <1.2. La reacción es agitada durante 15 minutos, y nitrito en exceso es templado a través de la adición de ácido sulfámico (0.1 g), posteriormente se añade ácido 2-amino-8-naftol-3,6-disulfónico (44.6 g, 0.090 mol) y el pH se ajusta y mantiene a pH 3.0 durante 2 horas. La mezcla de reacción se ajusta a pH 9.0 y se calienta a 40°C. Na₂S (26.0 g, 60% str, 0.200 mol) se añade, la reacción se agita durante 15 minutos antes de que el pH se ajuste a 1.0 y NaCl (10% p/v, 110 g) se añade. La suspensión resultante se agita durante 30 minutos y el sólido es recolectado por filtración. El sólido es lavado con solución de NaCl (20% p/v, 500 ml) y después se disuelve en agua (600 ml) mediante agitación durante 1 hora a pH 7.0. La mezcla de reacción se agita vigorosamente, se añade cloruro cianúrico sólido (11.99 g, 0.065 Mol) y el pH se regula a 3.7-4.0 durante 60 minutos ajustando posteriormente y manteniendo a pH 7.5 durante 60 minutos. El análisis de HPLC revela que el material solubilizado (IVa) es un solo componente.

b) Síntesis de materia colorante (Ia)



A una solución del intermedio (IVa) (0.062 Mol) se añade 4-metil-1,2-fenilenodiamina (3.60 g, 0.03 Mol), la mezcla se agita durante 16 horas a pH 7.0 posteriormente se calienta a 50°C durante 2 horas a pH 7.0. La reacción se considera completa a través de HPLC. La solución se seca hasta un sólido púrpura (75.3 g, rendimiento del 63%). Los datos analíticos son consistentes con el producto requerido (Ia); UV: $\lambda_{\text{max}} = 525.5 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 51000$.

c) Comparaciones de la materia colorante (Ia) con la materia colorante 5 del cuadro 1 de GB-A 2,331,757 (más adelante referida como materia colorante 5)

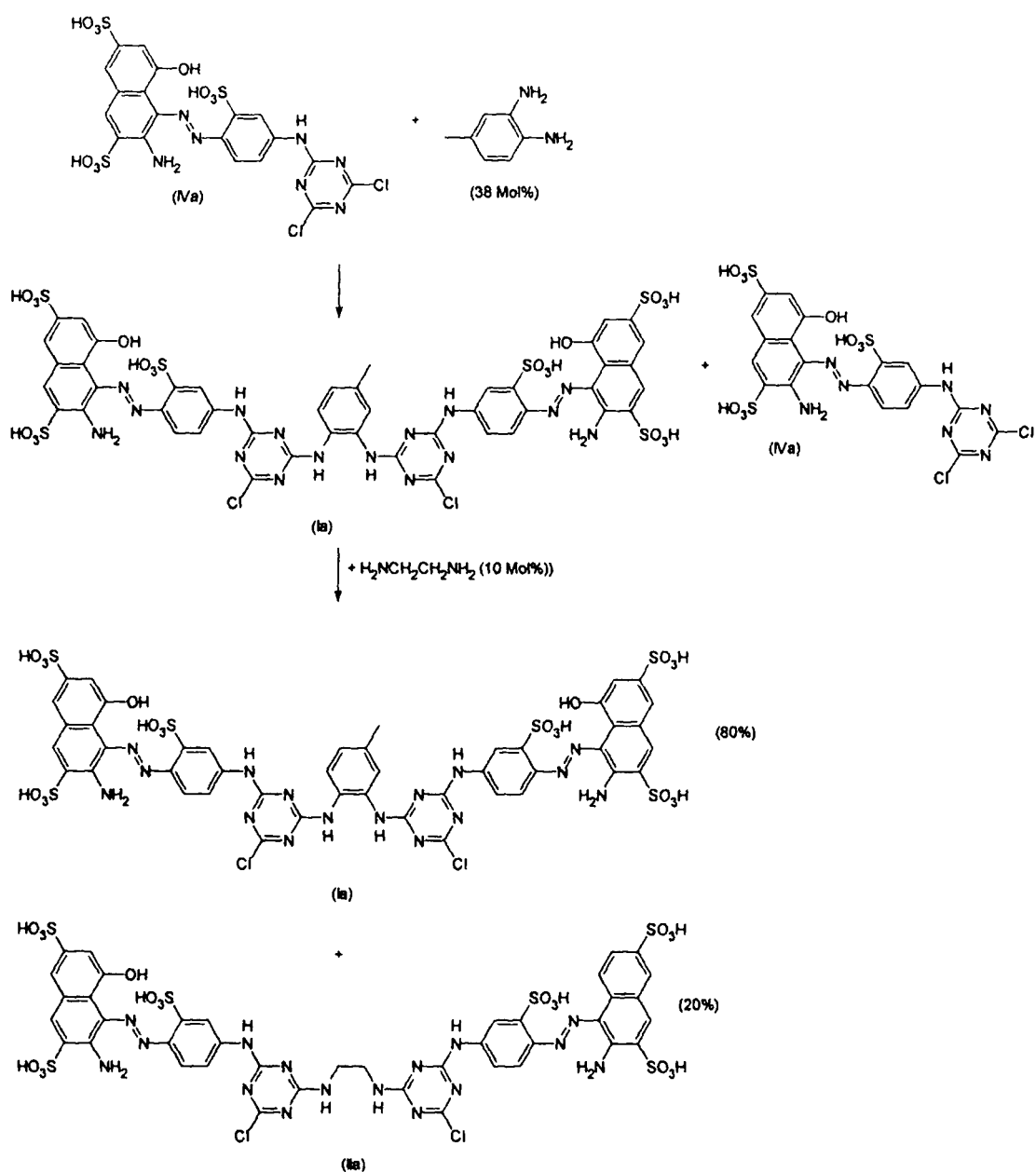
Soluciones al 9% p/v de materia colorante (Ia) y de materia colorante (5) se preparan a 50°C y se añade sal para producir una solución salina 90 g/l. Después de 30 minutos, 4.2% de materia colorante (Ia) permanece en solución mientras que sólo el 2.8% de materia colorante (5) permanece en la solución. De esta manera la materia colorante (Ia) es 50% más soluble en sal 90 g/l a 50°C que la materia colorante (5). Este factor puede ser crucial debido a que los teñidos se realizan a concentraciones de sal altas y a que la solubilidad de la sal es mejor evitando problemas con el agotamiento desigual sobre la fibra de un baño de colorante de agotamiento.

Una comparación de la profundidad de formación en algodón revela que el mejoramiento proporcionado por el colorante (Ia) sobre el colorante (5) es del 25%. De esta manera el colorante (Ia) da una mejor coloración más eficiente al algodón que la materia colorante (5).

(Esquema pasa a página siguiente)

Ejemplo 2

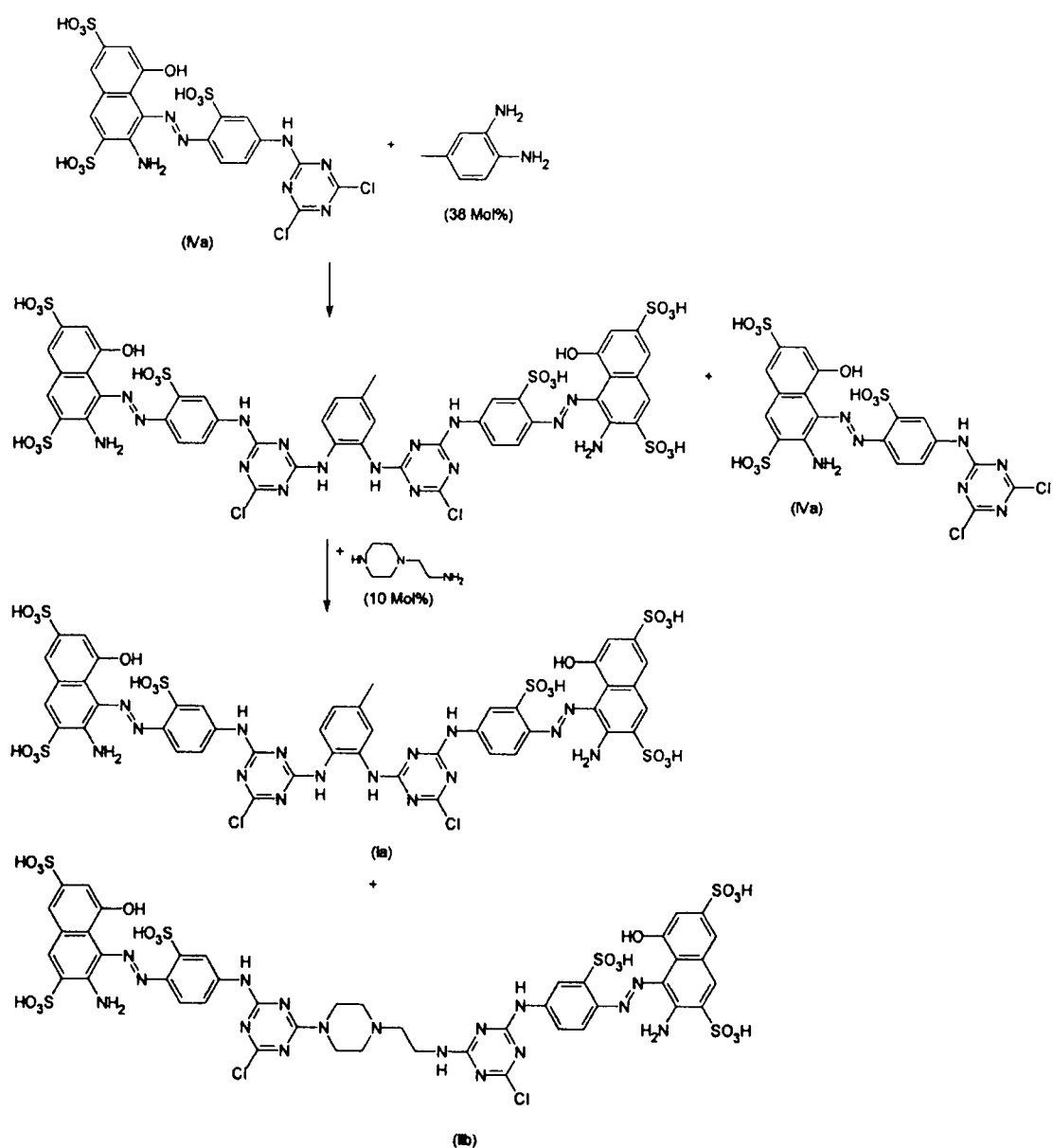
Síntesis en un solo tubo de una mezcla 80:20 de materia colorante (Ia) y materia colorante (IIa)



A una solución del intermedio (IVa) (0.010 Mol) se añade 4-metil-1,2-fenilenodiamina (0.46 g, 0.0038 Mol), la mezcla se agita durante 16 horas a pH 7 posteriormente se añade etilenodiamina (0.06 g, 0.001 Mol), la reacción se agita a pH 10 durante 1 hora y posteriormente se calienta a 45°C durante 1 hora. La reacción se considera completa por HPLC. La solución es dializada para remover sal en exceso y después es evaporada hasta secarse para producir un sólido púrpura (10.0 g, rendimiento del 100%) UV: $\lambda_{\max} = 525.5 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 51000$.

Ejemplo 3

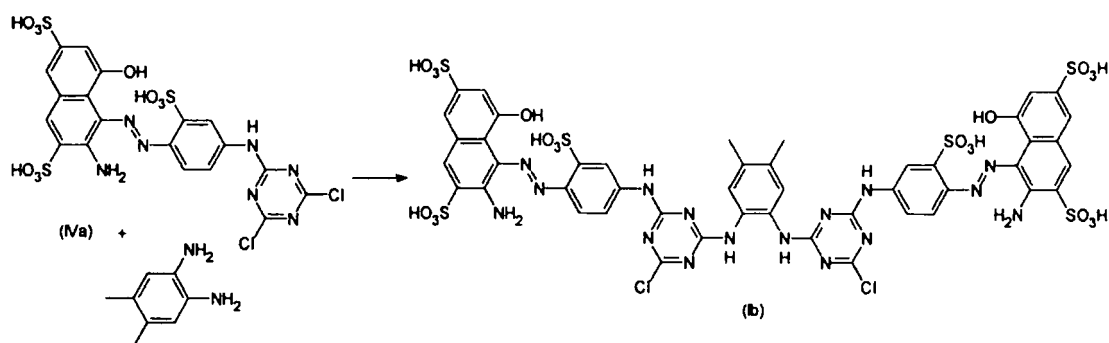
Síntesis en un solo tubo de una mezcla 80:20 de materia colorante (Ia) y materia colorante (IIa)



A una solución del intermedio (IVa) (0.010 Mol) se añade 4-metil-1,2-fenilenodiamina (0.46 g, 0.0038 Mol), la mezcla se agita durante 16 horas a pH 7 posteriormente se añade aminoetilpiperazina (0.06 g, 0.001 Mol), la reacción se agita a pH 10 durante 1 hora y posteriormente se calienta a 45°C durante 1 hora. La reacción se considera completa por HPLC. La solución es dializada para remover sal en exceso y después es evaporada hasta secarse para producir un sólido púrpura (7.9 g, rendimiento del 82%) UV: $\lambda_{\text{max}} = 525.5 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 51000$.

Ejemplo 4

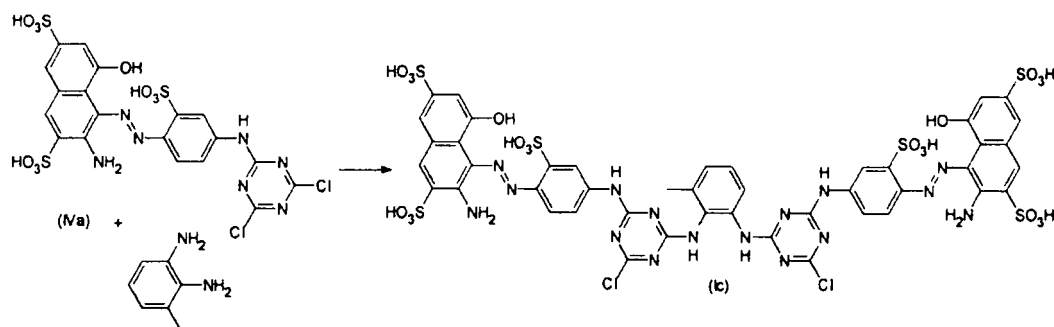
Síntesis de materia colorante (Ib)



A una solución del intermedio (IVa) (0.007 Mol) se añade 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamina (39 g, 0.0032 Mol), la mezcla se agita durante 16 horas a pH 7.0 y posteriormente se calienta a 50°C durante 2 horas a pH 7.0. La reacción se considera completa a través de HPLC. Se añade etanol para precipitar un sólido color púrpura (4.8 g, rendimiento del 81%). Los datos analíticos son consistentes con el producto requerido (Ib); UV: $\lambda_{\max} = 525.5 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 51000$.

Ejemplo 5

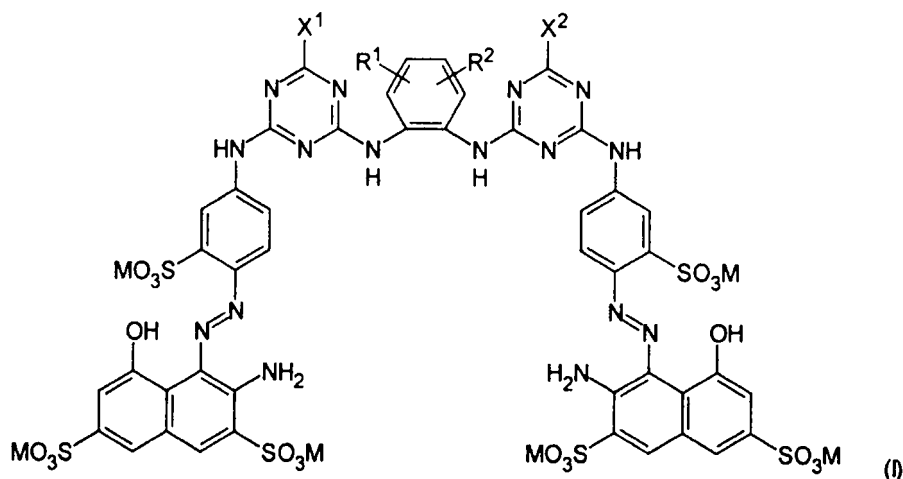
Síntesis de materia colorante (Ic)



A una solución del intermedio (IVa) (0.007 Mol) se añade 2,3-diaminotolueno (0.35 g, 0.0032 Mol), la mezcla se agita durante 6 horas a pH 7.0 y 50°C. Las porciones adicionales de intermedio (IVa) (0.0007 Mol) se añaden y la reacción continua bajo las mismas condiciones hasta que no haya más mono-condensado (que se origina de la mono-condensación del intermedio (IVa) con 2,3-diaminotolueno) y se observa a través de HPLC. HPLC muestra que el producto final contiene 10% de producto que surge de la hidrólisis. El etanol se añade para precipitar un sólido color púrpura (4.5 g, rendimiento del 76%). Los datos analíticos son consistentes con el producto requerido; UV: $\lambda_{\max} = 525.5 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 51000$.

REIVINDICACIONES

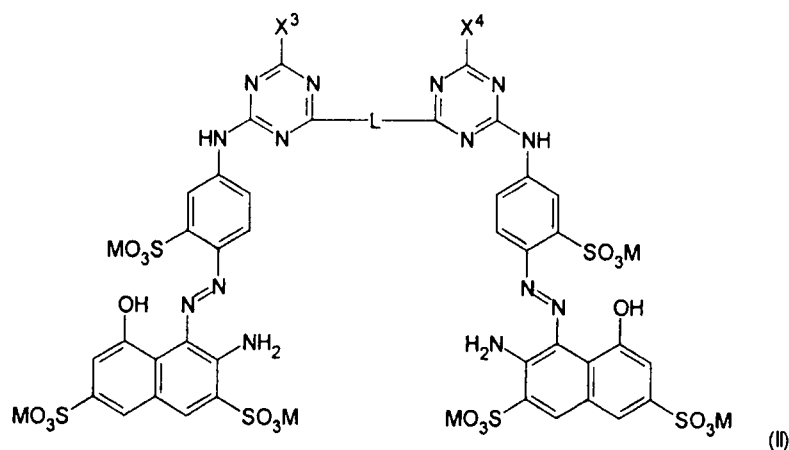
1. Materia colorante de la fórmula I



en donde: R^1 es H o alquilo de (C_1 - C_4); R^2 es H o alquilo de (C_1 - C_4); cada uno de X^1 y X^2 , independientemente, es un átomo o grupo lábil; y M es H, un metal alcalino, un ion de amonio o el equivalente de un metal alcalinotérreo, en donde los compuestos cuando R^1 y R^2 son H, son excluidos.

2. La materia colorante de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada** además porque R^1 es H, R^2 es metilo o R^1 y R^2 son metilo; X^1 y X^2 son ambos cloro y M es H, sodio o potasio.

3. La mezcla de materia colorante comprende: (a) una o más materias colorantes de la fórmula (I) y (b) una o más materias colorantes de la fórmula (II)



en donde cada uno de X^3 y X^4 , independientemente, es un átomo o grupo lábil; L es un grupo de enlace orgánico; y M es H, un metal alcalino, un ion de amonio o el equivalente de un metal alcalinotérreo.

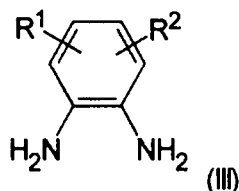
4. La mezcla de materia colorante de conformidad con la reivindicación 3, **caracterizada** además porque en la materia colorante de la fórmula (II), L se deriva de aminoetilpiperazina, piperazina, 2-metil-piperazina, etilenodiamina, N-metiletilenodiamina, N,N'-dimetiletilenodiamina, propilenodiamina, N-metilpropilenodiamina, N,N'-dimetilpropilenodiamina, 2-metilpropilenodiamina, 2,2-dimetilpropilenodiamina, 1,2-fenilenodiamina, 1,3-fenilenodiamina, 1,4-fenilenodiamina o 2-aminoetanotiol.

5. La mezcla de materia colorante de conformidad con la reivindicación 3, **caracterizada** además porque en la materia colorante de la fórmula (II), X^3 y X^4 son ambos cloro, L se deriva de aminoetilpiperazina o etilenodiamina y M es H, sodio o potasio.

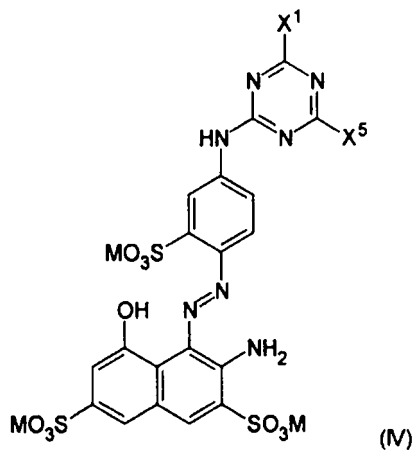
6. La mezcla de materia colorante de conformidad con las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizada** además porque contiene de 50 a 95% en peso de una o más materias colorantes de la fórmula (I) y de 5 a 50% en peso de una o más de las materias colorantes de la fórmula (II), con base al peso de las materias colorantes (I) y (II).

5 7. La mezcla de materia colorante de conformidad con las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizada** además porque contiene de 70 a 95% en peso de una o más materias colorantes de la fórmula (I) y de 5 a 30% en peso de una o más de las materias colorantes de la fórmula (II), con base al peso de las materias colorantes (I) y (II).

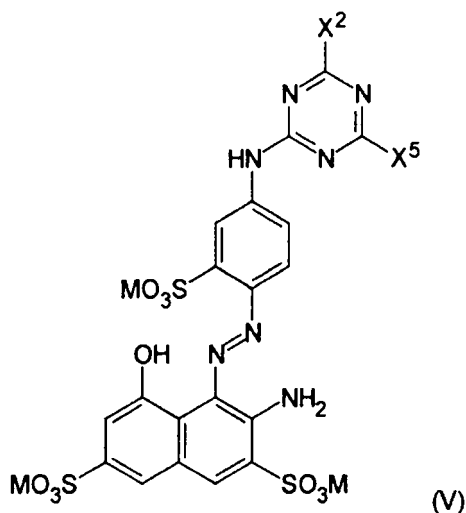
10 8. Un procedimiento para preparar una materia colorante de la fórmula I de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, a través de la reacción de una orto-fenilenodiamina de la fórmula (III)



en donde R¹ y R² son como se definió anteriormente, con un compuesto de la fórmula (IV)



en donde X¹ y M son como se definió en la reivindicación 1 y X⁵ es un átomo lábil o un grupo capaz de reaccionar con una amina, preferiblemente cloro, y con un compuesto de la fórmula (V)



65 en donde X², X⁵ y M son como se definió en la reivindicación 1.

9. Un procedimiento para la preparación de una mezcla de materia colorante de conformidad con una o más de las reivindicaciones 3 a 7 a) a través de mezclado mecánico de los colorantes individuales de las fórmulas (I) y (II) en

ES 2 281 727 T3

forma sólida o en la forma de soluciones acuosas en las proporciones requeridas o b) a través de la síntesis por medio de reacciones de condensación usuales usando mezclas apropiadas de compuestos de las fórmulas (III), (IV), (V) y de un compuesto de la fórmula H-L-H, en donde L es como se definió en la reivindicación 3.

- 5 10. Un procedimiento para el teñido y estampado de materiales de fibra que contienen hidroxi y/o carboxamido en donde una materia colorante de la fórmula (I) de conformidad con las reivindicaciones 1 y/o 2 o una mezcla de materia colorante de conformidad con una o más de las reivindicaciones 3 a 7, se usa.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65