



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 539**

51 Int. Cl.:
C09B 67/22 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05740255 .4**
96 Fecha de presentación : **11.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1756233**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Mezclas de tinturas azoicas fibrorreactivas.**

30 Prioridad: **24.05.2004 GB 0411589**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

73 Titular/es:
DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GmbH
Industriepark Höchst
65926 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Ebenezer, Warren James y**
Russ, Werner, Hubert

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 539 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).

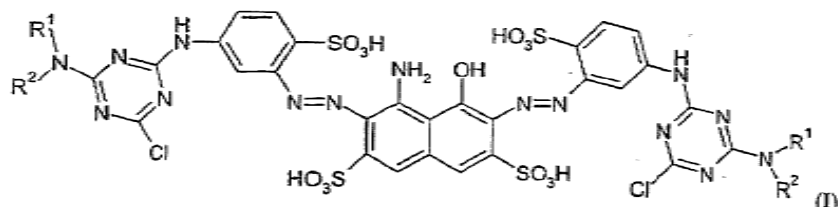
DESCRIPCIÓN

Mezclas de tinturas azoicas fibrorreactivas.

5 La presente invención se refiere al campo de las tinturas fibrorreactivas.

Las tinturas reactivas bis-azoicas que contienen clorotriazinas sustituidas con aminas como grupos reactivos son conocidas en la bibliografía y se describen por ejemplo en EP-A-0170612 y DE-A-3443962. DE-A-3443962 describe tinturas de acuerdo con la fórmula (I),

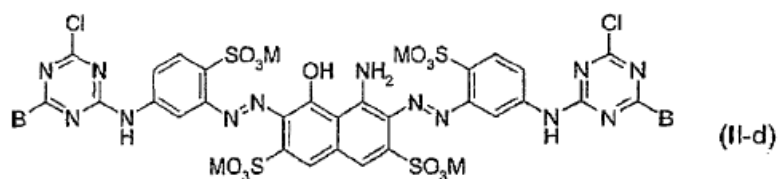
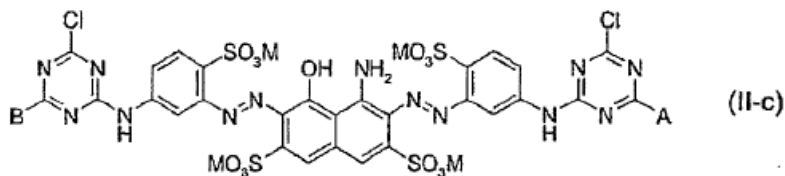
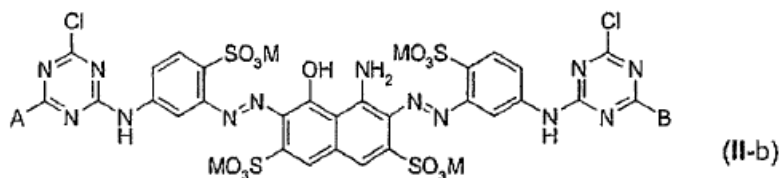
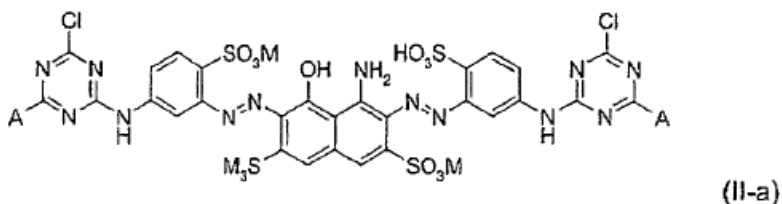
10



donde ambos restos amino -NR¹R² son idénticos. El documento EP-A-0170612 describe tinturas basadas en el ácido H o K donde los dos sustituyentes amino pueden ser idénticos o diferentes.

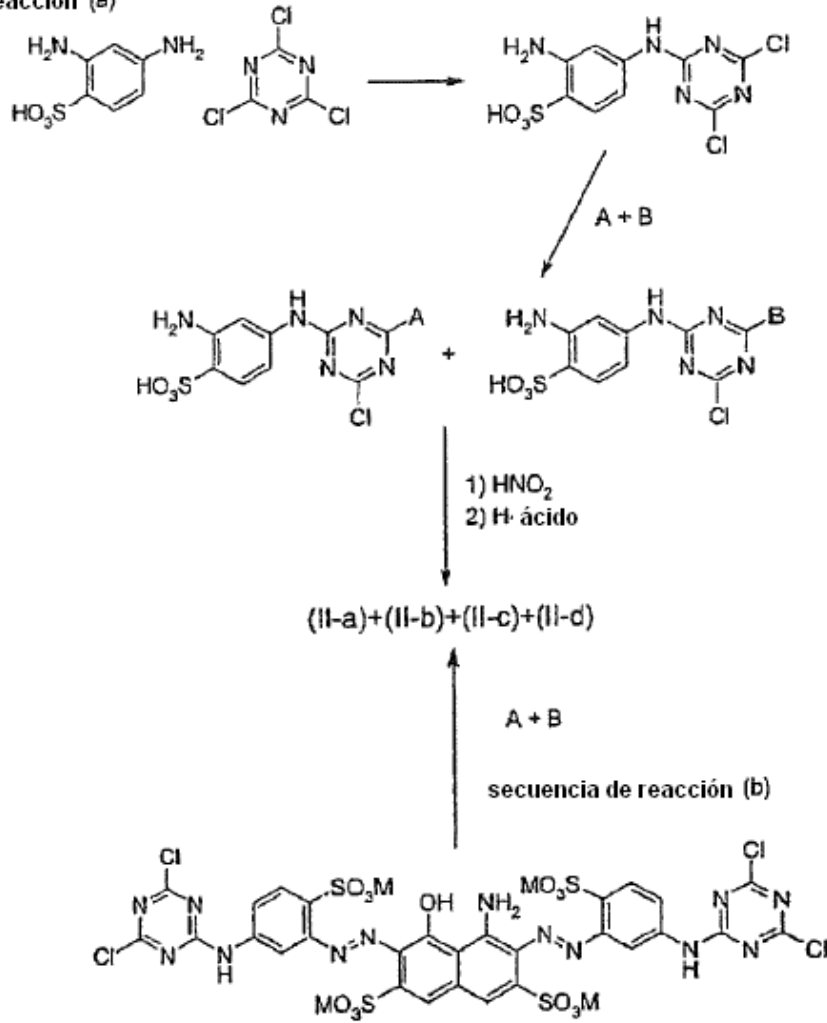
15

Los inventores de la presente invención han hallado de modo sorprendente que las mezclas de tintura de acuerdo con la fórmula general (II-a) a (II-d)



que se obtienen por el uso de una mezcla de aminas (A y B) en una de las secuencias de reacción (a) o (b),

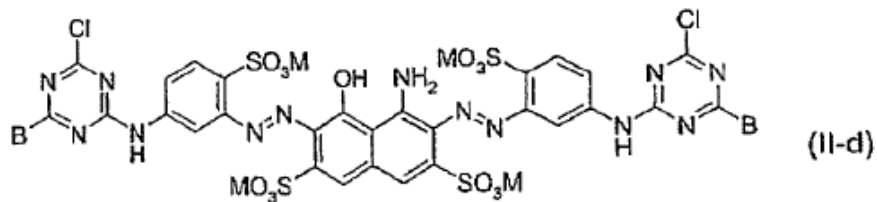
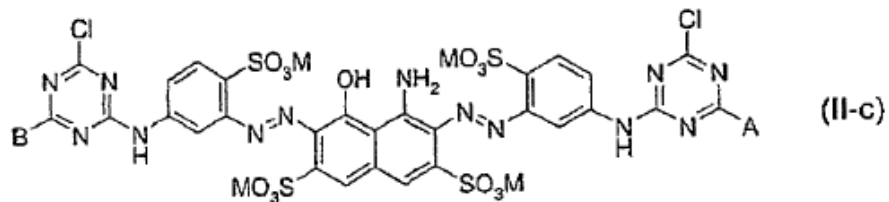
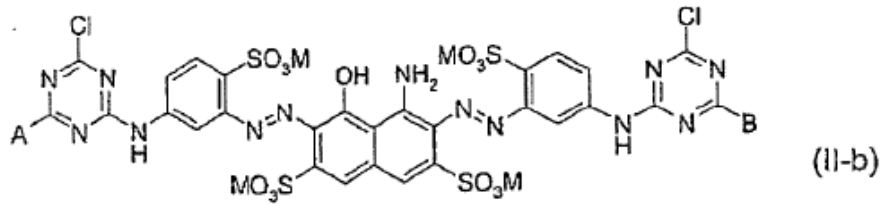
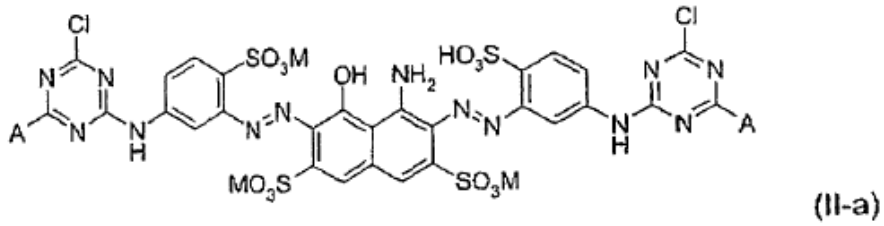
secuencia de reacción (a)



dan

excelentes niveles de desarrollo, si al menos una de las aminas, A o B, usadas es diisopropanolamina.

- 5 De este modo la presente invención reivindica mezclas de tinturas reactivas que comprenden una tintura de la fórmula (II-a) y al menos una de las tinturas (II-b) a (II-d)



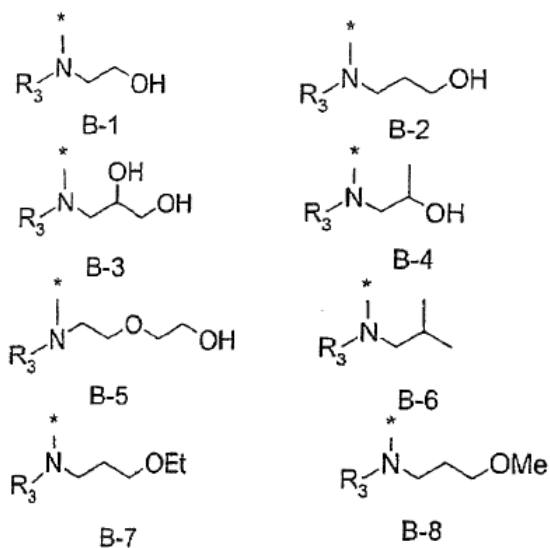
donde

M es H, un metal alcalino, un ion amonio o el equivalente de un metal alcalinotérreo y es con preferencia H, sodio o potasio;

5

A es diisopropanolamina

B es una amina de una de las fórmulas generales B-1 a B-8



donde R_3 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, β -hidroxietilo, hidroxipropilo, β -cianoetilo, β - carboxietilo. R_3 es con preferencia hidroxietilo.

- 5
- La mezcla de amina A y B pueden variar en la relación molar de de A:B entren 75:25 y 25:75 especialmente 50:50. Se describen tinturas diazoicas fibrorreactivass similares en el documento EP A 409 778 que porta por ejemplo, un sustituyente 2-hidroxí-propilamina, adecuado para teñir sustratos que contienen hidroxí.
- 10 Las mezclas de tinturas de la presente invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o líquida (disuelta). En forma sólida generalmente contienen las sales electrolíticas habituales en el caso de sales hidrosolubles y en particular tinturas fibrorreactivas, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y también los auxiliares habituales en las tinturas comerciales, tales como sustancias buffer capaces de establecer un pH en solución acuosa entre 3 y 7, tal como acetato de sodio, borato de sodio, bicarbonato de sodio,
- 15 citrato de sodio, dihidrógeno-fosfato de sodio e hidrogenfosfato disódico, pequeñas cantidades de secantes o, si están presentes en líquido, solución acuosa (que incluye la presencia de espesantes de tipo habitual en las pastas de estampado), sustancias que aseguran la permanencia de estas preparaciones, por ejemplo, preservantes de moho.
- 20 En general, las mezclas de tinturas de la presente invención están presentes como tintura en polvo que contienen 10 a 80% en peso, sobre la base del tintura en polvo o preparación, de un sal electrolítica diluyente que estandariza la concentración, tal como las mencionadas anteriormente. Estas tinturas en polvo se pueden incluir adicionalmente a las anteriormente mencionadas sustancias buffer en una cantidad total de hasta 10%, sobre la base de la tintura en polvo. Si las mezclas de tinturas de la presente invención están presentes en solución acuosa, el contenido de tintura total de estas soluciones acuosas es hasta aproximadamente 50% en peso, por ejemplo entre 5 y 50% en peso, y el contenido de sal electrolítica de estas soluciones acuosas con preferencia será inferior a 10% en peso, sobre la base de las soluciones acuosas. Las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden incluir las sustancias buffer mencionadas anteriormente en una cantidad que es generalmente hasta 10% en peso, por ejemplo
- 25 0,1 a 10% en peso, se da preferencia a hasta 4% en peso, en especial 2 a 4% en peso.
- 30 Las mezclas de tinturas de la presente invención son mezclas de tinturas reactivas adecuadas para teñir y estampar materiales de fibra que contienen hidroxí- y/o carboxamido por los métodos de aplicación y fijación numerosamente descritos en la técnica para las tinturas fibrorreactivas. Estos proporcionan tonalidades de excepcional brillo, potencia y económicas. Tales mezclas de tinturas especialmente cuando se usan para el teñido por agotamiento de
- 35 materiales celulósicos pueden exhibir propiedades excelentes que incluyen acumulación, solubilidad acuosa, resistencia a la luz, lavado y robustez de las variables del proceso. Estos también son totalmente compatibles con tinturas similares diseñadas para aplicación a temperatura alta (80–100 °C) a tejidos celulósicos, y de este modo lleve a procesos de aplicación altamente reproducibles, con tiempos de aplicación cortos.
- 40 La presente invención en consecuencia también proporciona el uso de las tinturas de la invención para teñir y estampar materiales de fibra que contienen hidroxí y/o carboxamido y procesos para teñir y estampar tales materiales de acuerdo con la invención. Usualmente la tintura se aplica al sustrato en forma disuelta y se fija sobre la fibra por acción de un álcali o por calentamiento o ambos.

Los materiales de fibra que contienen hidroxilo son materiales naturales o sintéticos de fibra que contienen hidroxilo, por ejemplo materiales de fibra de celulosa, que incluyen en forma de papel, o sus productos regenerados y alcoholes polivinílicos. Los materiales de fibra de celulosa con preferencia son de algodón pero también de otras fibras vegetales naturales, tales como fibras de lino, cáñamo, yute y ramio. Las fibras de celulosa regeneradas son por ejemplo fibras discontinuas de viscosa filamentos de viscosa.

Materiales de fibra que contienen carboxamido son por ejemplo poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, en particular en la forma de fibras, por ejemplo lana y otros pelajes de animal, seda, cuero, nylon 6,6, nylon 6, nylon 11 y nylon 4.

La aplicación de las mezclas de tinturas de la invención es por procesos generalmente conocidos para teñir y estampar materiales de fibra por las técnicas de aplicación conocidas para las tinturas fibrorreactivas. Las tinturas de acuerdo con la invención son altamente compatibles con tinturas similares para aplicaciones a temperatura alta (80–100 °C) y son ventajosamente útiles en los procesos de teñido por agotamiento. De modo similar, los procesos de estampado convencional para las fibras de celulosa, se pueden llevar a cabo en una fase única, por ejemplo por estampado con una pasta de estampado que contiene bicarbonato de sodio o algún otro agente de unión y el colorante, y posterior tratamiento con vapor a temperaturas apropiadas, o en dos fases, por ejemplo, por estampado con una pasta de estampado neutra o débilmente ácida que contiene el colorante y posterior fijación por el paso del material estampado a través de un baño alcalino que contiene electrolitos caliente o por fulardado con un licor de fulardado que contiene electrolitos alcalinos y posterior dosificación de este material tratado o posterior vaporización o posterior tratamiento con calor seco, y producir estampados intensos con contornos bien definidos y un campo blanco claro. El cambio de las condiciones de fijado solo tiene efecto mínimo sobre la producción de las estampas. No solo el teñido sino también en el estampado los grados de fijación obtenidos con las mezclas de tinturas de la invención son muy altas. El aire caliente usado en la fijación con calor seco por los procesos de termofijación habituales tiene una temperatura de 120 a 200 °C. Además de la vaporización habitual a 101 a 103 °C, también es posible usar vapor sobrecalentado y vapor de alta presión de hasta 160 °C.

Los agentes de unión de ácido responsables de la fijación de las tinturas a las fibras de celulosa por ejemplo son sales básicas hidrosolubles de metal alcalino y de metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos y compuestos que liberan álcali cuando están calientes. De adecuación particular son los hidróxidos de metal alcalino y las sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles a medios, los compuestos de metal alcalino preferidos con los compuestos de sodio y potasio. Estos agentes de unión al ácido son por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio y hidrogenofosfato disódico.

El tratamiento de las tinturas de acuerdo con la invención con los agentes de unión al ácido con o sin calentamiento une las tinturas químicamente a las fibras celulósicas. En especial, las tinturas sobre la celulosa, después de que se les ha dado el usual tratamiento posterior de enjuague para eliminar las porciones de tintura no fijada, muestran propiedades excelentes.

Los teñidos de las fibras de poliuretano y poliamida se llevan a cabo habitualmente en un medio ácido. El baño de tintura puede contener por ejemplo, ácido acético y/o sulfato de amonio y/o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio para llevarlo al pH deseado. Para obtener un teñido de igualdad de nivel aceptable, es aconsejable añadir auxiliares de nivelación habituales, por ejemplo sobre la base de un producto de reacción de cloruro cianúrico con tres veces la cantidad molar de un ácido aminobencensulfónico o ácido aminonaftalensulfónico o sobre la base de un producto de reacción de, por ejemplo estearilamina con óxido de etileno. En general el material por teñir se introduce en el baño a una temperatura de aproximadamente 40 °C y se agita en este durante algún tiempo, el baño de tintura luego se ajusta al pH ácido débil deseado, con preferencia con ácido acético débil, y el teñido real se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 98 °C. Sin embargo, los teñidos también se pueden llevar a cabo en ebullición o a temperaturas de hasta 120 °C (a presión superatmosférica).

Las mezclas de tinturas de la invención además se pueden usar para producir tintas para estampar los sustratos descritos anteriormente, por ejemplo, tejidos, en especiales tejidos celulósicos y papel.

Si se usa el proceso de chorro de tinta las tinturas de la invención se formulan en tintas acuosas, que luego se pulverizan en gotitas pequeñas directamente sobre el sustrato. Existe un proceso continuo, en el que la tinta se presiona en forma piezoeléctrica a través de una boquilla a una velocidad uniforme y se desvían sobre el sustrato por un campo eléctrico, que depende del patrón que se va a producir, y existe un proceso de chorro de tinta interrumpido o goteo por demanda, en que la tinta se expelle solo cuando se coloca un punto de color. Esta última forma del proceso emplea un cristal piezoeléctrico o una cánula calentada (proceso de burbuja o chorro térmico) para ejercer la presión en el sistema de tinta y de este modo eyectar una microgota de tinta. Estas técnicas se describen en Text. Chem. Color, volumen 19 (8), páginas 23 ff y volumen 21, páginas 27 ff.

Las tintas de estampado para el proceso de chorro de tinta contienen las mezclas de tinturas de la invención en

cantidades, por ejemplo, de 0,1% en peso a 50% en peso, con preferencia en cantidades de 1% en peso a 30% en peso, y con particular preferencia en cantidades de 5% en peso a 25% en peso, sobre la base del peso total de la tinta. El pH de estas tintas de impresión con preferencia se ajusta a 7,0 a 9,0 por el uso de un sistema buffer adecuado. Este sistema se usa en cantidades de 0,1–3% en peso, con preferencia en 0,5–1,5% en peso, sobre la base del peso total de la tinta.

Los sistemas buffer útiles para las tintas de estampado incluyen por ejemplo bórax, hidrogenfosfato disódico, fosfonatos modificados, y sistemas buffer como se describe en: "Chemie der Elemente", VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1st edición 1988, páginas 665 a 666, Holleman–Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, WDG & Co. Verlage 47t to 56t edición, pages 109 to 110, Laborchemikalienverlag der Fa. MERCK, Darmstadt, Ausgabe 1999, páginas 1128 a 1133, "Der Fischer Chemicals Katalog" (Fischer Scientific UK, 1999) páginas 409 a 411, Riedel–de Haen, Laborchemikalien 1996, páginas 946 a 951, Riedel–de Haen, Labor–Hilfstabellen No. 6, soluciones buffer.

Las mezclas de tinturas de la invención usadas en las tintas en el proceso de chorro de tinta tienen en particular un contenido de sal de menos de 0,1% en peso, por ejemplo 0,01 a 0,099% en peso, sobre la base del peso de las tinturas. Si es necesario, la mezcla de tintura se debe desalinizar, por ejemplo, por procesos de separación de membrana, antes de usar las tintas de acuerdo con la invención. Para el uso de las tintas en el proceso de flujo continuo, se puede ajustar la conductividad de 0,5 a 25 mS/m por el añadido de un electrolito. Los electrolitos útiles incluyen por ejemplo, nitrato de litio y nitrato de potasio.

Las tintas para el proceso de chorro de tinta también pueden incluir otros solventes orgánicos con un contenido total de 1–20%, con preferencia 1–15% en peso, sobre la base del peso total de la tinta. Los solventes orgánicos adecuados incluyen por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol, 1–propanol, isopropanol, 1–butanol, terbutanol y alcohol pentílico; alcoholes polihídricos, tales como 1,2–etanodiol, 1,2,3–propanodiol, butanodiol, 1,3–butanodiol, 1,4–butanodiol, 1,2–propanodiol, 2,3–propanodiol, pentanodiol, 1,4–pentanodiol, 1,5–pentanodiol, 1,2–hexanodiol, D,L–1,2–hexanodiol, 1,6–hexanodiol, y 1,2–ocanodiol;

polialquilenglicoles, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol; alquilenglicoles que tienen 2 a 8 grupos alquileo, por ejemplo, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tioglicol, butiltriglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol; alquil éteres bajos de alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monohexil éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol monobutil éter, tripropilenglicol monometil éter, tetraetilenglicol monometil éter, tetraetilenglicol monobutil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monoetil éter, propilenglicol monobutil éter y tripropilenglicol isopropil éter;

polialquilenglicol éteres, por ejemplo, polietilenglicol monometil éter, polipropilenglicol glicerol éter, polietilenglicol tridecil éter y polietilenglicol nonilfenil éter;

aminas, por ejemplo, metilamina, etilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, N–acetiletanolamina, N–formiletanolamina, etilendiamina;

derivados de urea, por ejemplo, urea, tiourea, N–metilurea, N,N'–dimetilurea, etilurea, 1,1,3,3–tetrametilurea;

amidas, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida y acetamida;

cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona y diacetona alcohol,

éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 2–butoxietanol, alcohol bencílico, 2–butoxietanol, gamma–butirolactona y ε–caprolactama;

también sulfolano, dimetilsulfolano, metilsulfolano, 2,4–dimetilsulfolano, dimetilsulfona, butadienosulfona, dimetilsulfóxido, dibutilsulfóxido, N–ciclohexilpirrolidona, N–metil–2–pirrolidona, N–etilpirrolidona, 2–pirrolidona, 1–(2–hidroxietil)–2–pirrolidona, 1–(3–hidroxipropil)–2–pirrolidona, 1,3–dimetil–2–imidazolidinona, 1,3–dimetil–2–imidazolinona, 1,3–bismetoximetilimidazolidina, 2–(2–metoxietoxi)etanol, 2–(2–etoxietoxi)etanol, 2–(2–butoxietoxi)etanol, 2–(2–propoxietoxi)etanol, piridina, piperidina, butirolactona, trimetilolpropano, 1,2–dimetoxipropano, dioxano, acetato de etilo, etilendiaminatetraacetato, etilpentil éter, 1,2–dimetoxipropano y trimetilolpropano..

Las tintas de impresión para el proceso de chorro de tinta también pueden incluir los aditivos habituales, por ejemplo, moderadores de la viscosidad para ajustar las viscosidades en el rango de 1,5 a 40,0 mPa*s en un rango de temperatura de 20 a 50 °C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPa*s y las tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPa*s.

Los moderadores de la viscosidad útiles incluyen aditivos reológicos, por ejemplo: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona y sus copolímeros, poliéterpoliol, espesantes asociados, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, poliéterurea, poliuretano y éteres celulósicos no iónicos.

Como aditivos adicionales estas tintas pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar las tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan si es necesario en función del proceso usado (térmico o piezotecnología). Las sustancias tensioactivas útiles incluyen por ejemplo: tensioactivos no iónicos, butildiglicol, 1,2–hexanodiol.

Las tintas también pueden incluir aditivos habituales, por ejemplo, sustancias para inhibir el crecimiento fúngico y bacteriano en cantidades de 0,01 a 1% en peso sobre la base del peso total de la tinta.

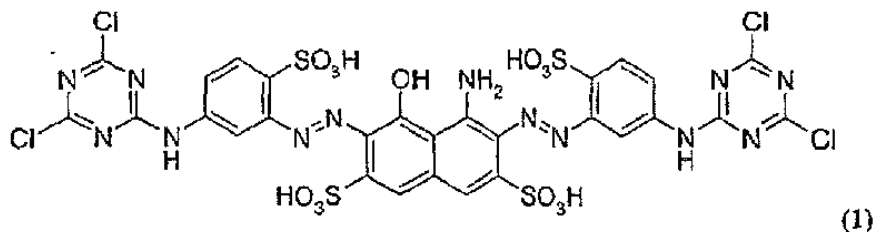
5 Las tintas se pueden preparar de una manera convencional por la mezcla de sus componentes en agua en las proporciones deseadas.

Los siguientes ejemplos de la presente sirven para ilustrar la invención. Las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario. Las partes en peso se refieren a partes en volumen como el kilogramo se refiere al litro.

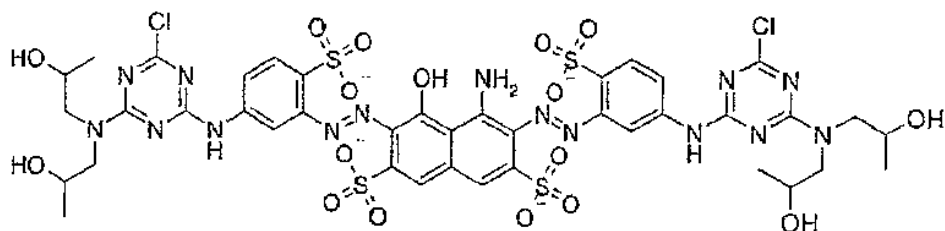
10 Los compuestos descritos en los Ejemplos en términos de una fórmula se indican en la forma de los ácidos libres; en general, se preparan y aíslan en la forma de sus sales de metal alcalino, tales como sales de litio, sodio o potasio, y se usan para teñir en la forma de sus sales. Los compuestos y componentes iniciales mencionados en los siguientes Ejemplos, en especial los Ejemplos de la Tabla, en la forma del ácido libre se pueden usar de modo similar en la síntesis como tal o en la forma de sus sales, con preferencia, sales de metal alcalino.

Ejemplo 1:

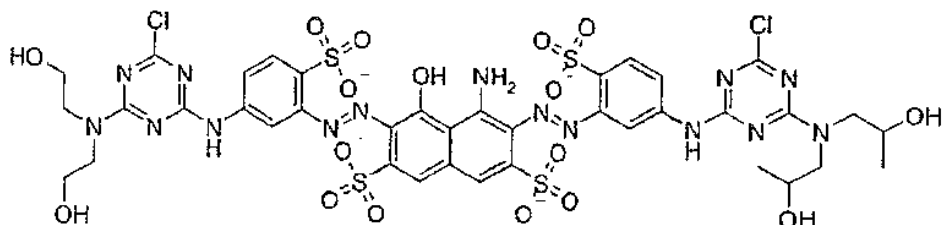
20 Se añadió diisopropanolamina (2,66 g, 0,02 mol) y dietanolamina (2,10 g, 0,02 mol) a una solución agitada de tintura azul marino bis-diclorotriazinilo (1) (0,02 mol) en agua (200 ml) a temperatura ambiente.



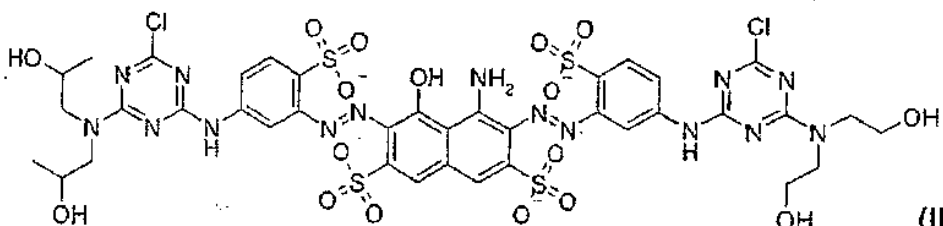
25 El pH de la mezcla se ajustó y mantuvo a 9 por la adición de la solución de NaOH 2 N y la mezcla se agitó toda la noche. La cromatografía posterior indicó que la reacción se completó y la solución se ajustó a pH 6 con HCl 2 N, se tamizó y dializó para eliminar la sal antes de evaporar a sequedad para dar el producto como un polvo oscuro (25,8 g) que exhibió datos analíticos compatibles con los esperados de la mezcla de los productos (II-1 a (II-4).
Máx 604 nm



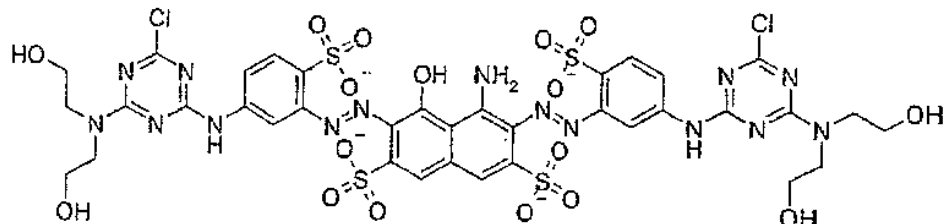
(II-1)



(II-2)



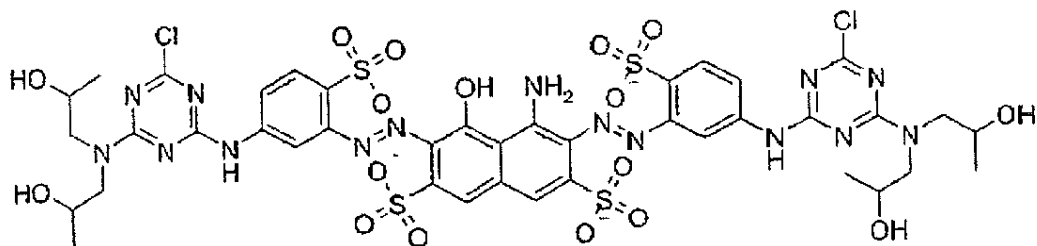
(II-3)



(II-4)

Ejemplo 2

- 5 Se añadió diisopropanolamina (2,66 g, 0,02 mol) a una solución agitada de la tintura azul marino bis-diclorotriazinilo (1) (0,01 mol) en agua (300 ml) a temperatura ambiente. El pH de la mezcla se ajustó y se mantuvo a 10 por la adición de la solución de NaOH 2N y la mezcla se agitó toda la noche. La cromatografía posterior indicó que la reacción se completó y la solución se ajustó a pH 6 con HCl 2 N y se añadió sal para precipitar el producto. El sólido se aisló por filtración, se dializó y evaporó para dar el producto como un polvo oscuro (8,3 g) que exhibió datos analíticos compatibles con el producto esperado (II-1). máx 603 nm máx. 50500.
- 10

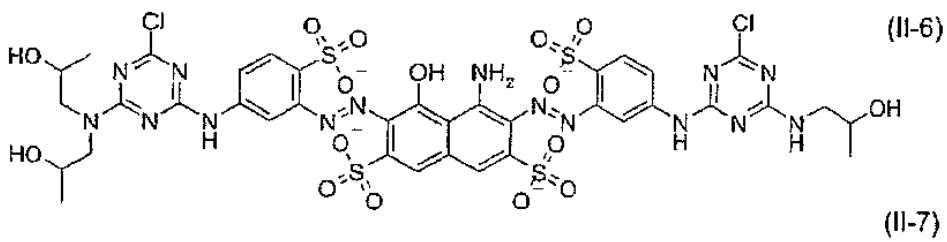
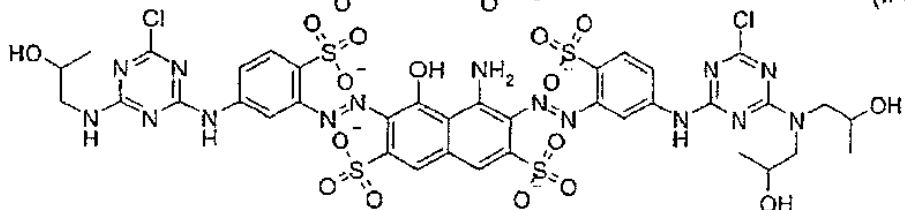
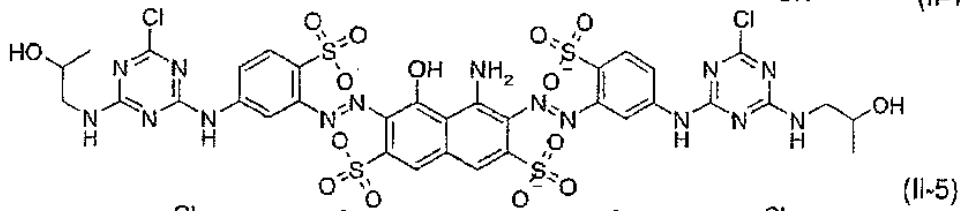
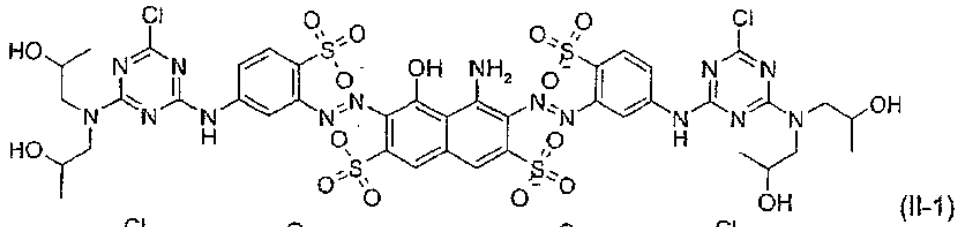


(II-1)

Ejemplo 3

- 15 Se añadió diisopropanolamina (1,12 g, 0,0084 mol) y dl-1-amino-2-propanol (0,315 g, 0,0042 mol) a una solución agitada de la tintura azul marino bis-diclorotriazinilo (1) (0,0063 mol) en agua (350 ml) a temperatura ambiente. El pH de la mezcla se ajustó y mantuvo a 10 por la adición de la solución de NaOH 2 N y la mezcla se agitó durante 4 horas. La cromatografía posterior indicó que la reacción se completó y la solución se ajustó a pH 6 con HCl 2 N, y se

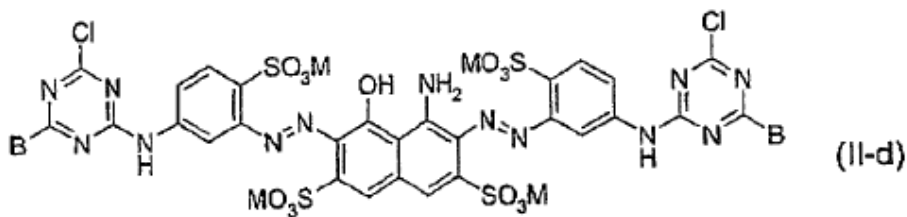
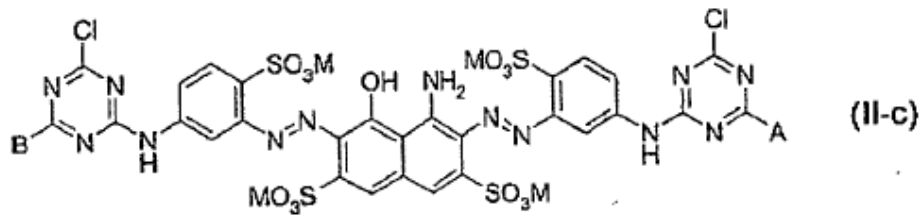
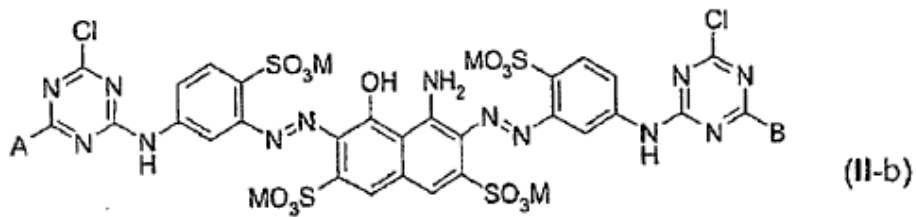
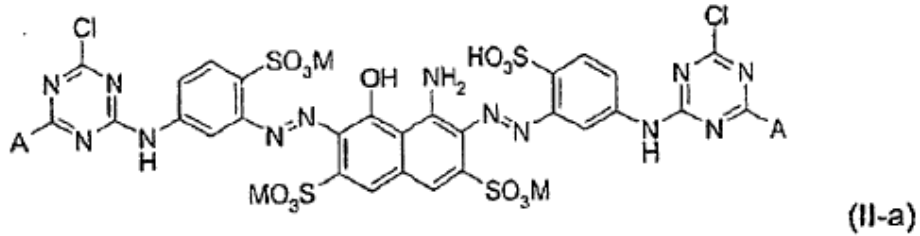
tamizó y dializó para eliminar la sal antes de evaporar a sequedad para dar el producto como un polvo oscuro (9,9 g) que exhibió datos analíticos compatibles con los esperados de la mezcla de los productos (II-1), (II-5), (II-6), (II-7). máx. 605nm.



REIVINDICACIONES

1. Mezclas de tinturas reactivas que comprenden una tintura de la fórmula (IIa) y al menos una de las tinturas (II-b) a (II-d)

5



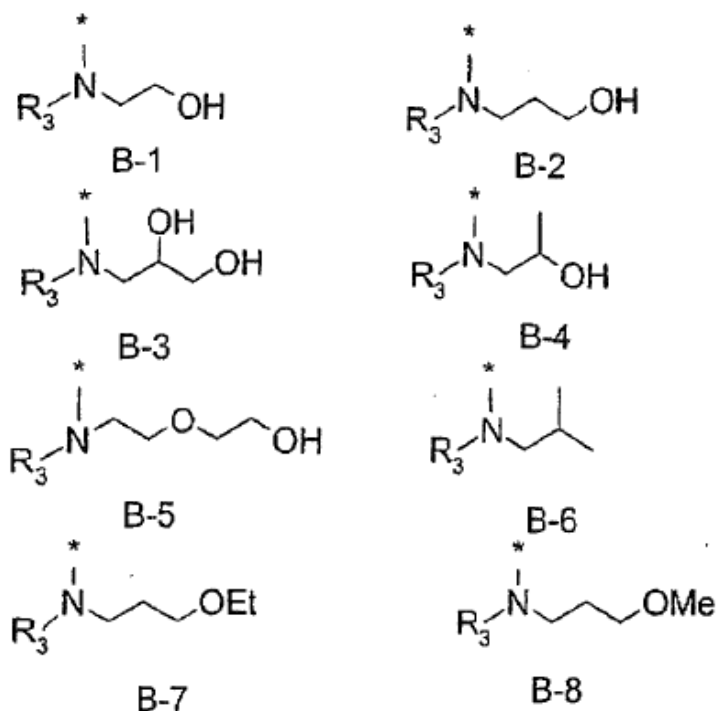
donde

M es H, un metal alcalino, un ion amonio o el equivalente de un metal alcalinotérreo y con preferencia es H, sodio o potasio;

A es diisopropanolamina

B es una amina de una de las fórmulas generales B-1 a B-8

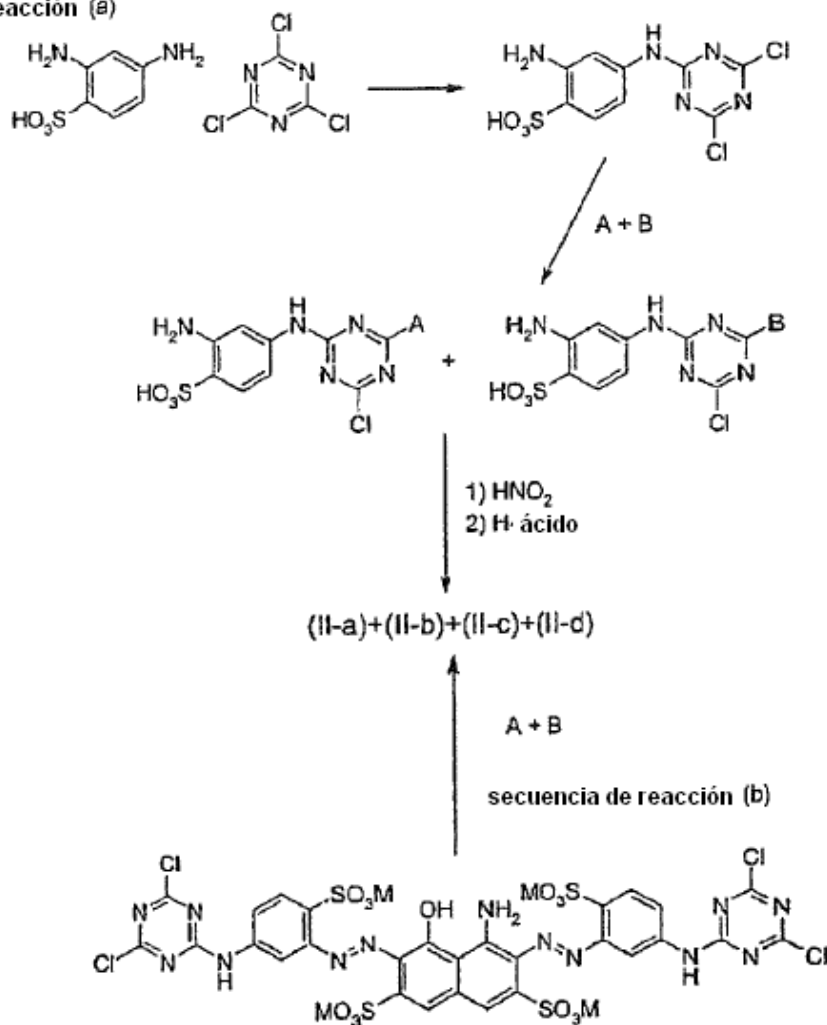
10



donde R_3 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, β -hidroxietilo, hidroxipropilo, β -cianoetilo, β -carboxietilo.

- 5 2. Mezclas de tinturas reactivas de acuerdo con la reivindicación 1 donde la relación de tintura de acuerdo con la fórmula (II-a) para las tinturas de acuerdo con al menos una de la fórmula (II-b) a (II-d) es de 75:25 a 25:75 en peso.
3. Mezclas de tinturas reactivas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R_3 es β -hidroxietilo.
- 10 4. Un proceso para preparar una mezcla de tinturas reactivas de acuerdo con la reivindicación 1 por el uso de una mezcla de aminas (A) y (B), en donde la relación de amina (A) a amina (B) es de 75:25 a 25:75 en una de las secuencias de reacción (a) o (b).

secuencia de reacción (a)



donde A y B son como se definieron en la reivindicación 1.

- 5. Un proceso para teñir y estampar materiales de fibra que contienen hidroxilo y/o carboxamido en los que se usa una tintura de la fórmula I de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 ó 2.
- 6. Tintas de impresión para el proceso de chorro de tinta que comprende una o más mezclas de tintura de la invención de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 7. Materiales de fibra que contienen hidroxilo y/o carboxamido que tienen mezclas de tinturas fijas de acuerdo con la reivindicación 1.