



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 650**

51 Int. Cl.:
C09B 69/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05825277 .6**

96 Fecha de presentación : **19.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1831315**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Colorantes que son solubles en disolventes orgánicos.**

30 Prioridad: **29.12.2004 EP 04107037**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Ruch, Thomas y**
Luterbacher, Ursula

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 650 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

Colorantes que son solubles en disolventes orgánicos

5 La presente invención se relaciona con colorantes a base de compuestos azo que son solubles en disolventes orgánicos, con un proceso para su preparación y con su uso en la producción de plásticos coloreados o partículas poliméricas coloreadas y también como tintas para impresión y colorantes para impresión, composiciones de recubrimiento y tintes para madera.

GB0791443 divulga colorantes disazo derivados de bis-aminopirazoles, en donde los anillos aromáticos están sustituidos con grupos nitro y sulfo. Los contraiones divulgados son amonio o sodio. Los colorantes son adecuados para colorear lana a partir de baños colorantes.

10 US3954398 divulga colorantes disazo que están libres de grupos -SO₃H y que son adecuados para teñir fibras poliéstericas.

US3541076 divulga colorantes básicos azo libres de ácido sulfónico y de grupos ácidos carboxílicos. Los colorantes son adecuados para teñido o impresión de fibras de celulosa tratadas con taninos, seda, cuero o fibras completamente sintéticas tales como fibras acetato rayón poliamida o fibras poliéstericas modificadas con ácido.

15 US3344133 divulga colorantes monoazo, que no contienen ningún ácido sulfónico, ácido carboxílico o grupos hidroxilo aromáticamente enlazados. Los colorantes son adecuados para teñir fibras textiles sintéticas hidrófobas a partir de una dispersión acuosa.

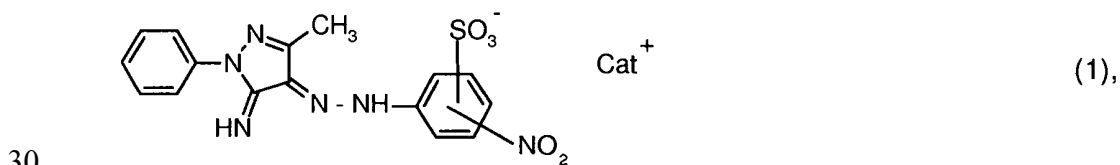
CH536348 divulga colorantes monoazo opcionalmente cuaternizados que están libres de grupos ácidos, en particular grupos sulfónicos ácidos. Los colorantes son adecuados para tinción acuosa procesada.

20 EP0331170 divulga colorantes útiles en material de transferencia sensible al calor, que son colorantes de tipo monoazo no iónicos.

25 El objetivo de la presente invención es el de proveer colorantes libres de metales pesados que sean muy solubles en disolventes orgánicos, que tengan buena solubilidad, alta firmeza del color y buena resistencia a la luz, que puedan ser utilizados, por ejemplo, como colorantes solubles para impresión y tintes para madera y en la coloración de plásticos polares, y que sean solamente ligeramente solubles en agua. Esto no puede ser logrado utilizando los compuestos libres de metales pesados conocidos en la actualidad.

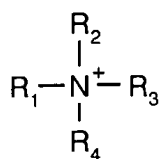
Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que los colorantes de acuerdo con la invención, que están en la forma de sales orgánicas específicas, logran el objetivo anteriormente mencionado en un grado sustancial.

La presente invención se relaciona por lo tanto con colorantes de fórmula

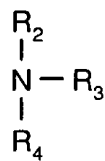


en donde

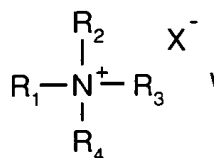
Cat⁺ es el catión amonio



de una amina de fórmula



o de un compuesto de amonio de fórmula



- 5 en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C₂ - C₁₄ lineal o ramificado sustituido por hidroxilo o por amino o no sustituido, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, siendo al menos uno de los sustituyentes R₁ a R₄ alquilo C₂ - C₁₄ lineal o ramificado sustituido por hidroxilo o amino o no sustituido, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, y

X es halógeno u -OH.

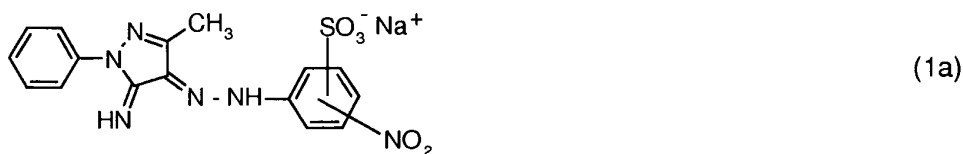
- 10 Como Cat⁺ existe un catión especialmente preferido derivado de Primene81 R®, un producto comercial de Rohm & Haas, una mezcla de amina primaria con una cadena lateral de alquilo C₁₂ - C₁₄ fuertemente ramificado, o de hidróxido de tetraalquilamonio C₁ - C₁₄, especialmente hidróxido de tetrabutilamonio. Los cationes Cat⁺ pueden estar también en forma de mezclas.

Cat⁺ es más especialmente +N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄.

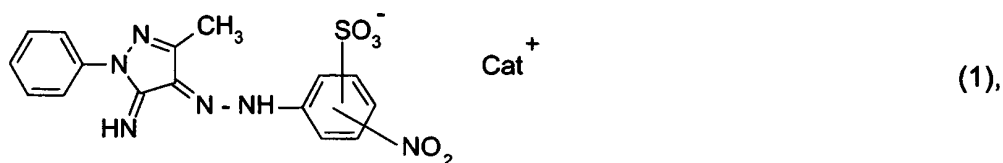
- 15 Igualmente se da preferencia a colorantes de fórmula (1) en donde Cat⁺ es un catión orgánico que contiene al menos un radical ramificado.

En el contexto de la presente invención, un catión orgánico Cat⁺ que contiene al menos un radical ramificado se entiende que significa, por ejemplo, una amina primaria que tiene una cadena ramificada de alquilo C₃ - C₁₄ o una amina secundaria, terciaria o cuaternaria que tiene al menos una cadena de alquilo C₃ - C₁₄ lineal o ramificada.

- 20 Los colorantes de fórmula (1) pueden ser preparados de acuerdo con métodos ya conocidos. Se obtienen, por ejemplo, por medio de conversión de la sal del colorante de fórmula



en un disolvente orgánico/medio acuoso, utilizando un compuesto orgánico de amonio que contiene al catión Cat⁺, para formar el colorante de fórmula



- 25 teniendo Cat⁺ la definición y los significados preferidos dados anteriormente.

Los disolventes en ese caso pueden ser disolventes orgánicos polares, tales como, por ejemplo, alcoholes, amidas, cetonas, carboxilatos, por ejemplo acetato de etilo, hidrocarburos clorados, tales como CH_2Cl_2 o CHCl_3 , hidrocarburos, por ejemplo hexano, heptano, tolueno o xileno, o también aminas. La temperatura de reacción puede ir en general desde temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) hasta el punto de ebullición del disolvente empleado.

Los compuestos de fórmula (1a) son conocidos o pueden ser preparados de una forma ya conocida.

Los disolventes orgánicos en los cuales los colorantes de acuerdo con la invención son solubles son, por ejemplo, alcoholes cíclicos lineales o ramificados, cetonas cíclicas lineales o ramificadas, carboxilatos, tolueno, xileno e hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, CH_2Cl_2 o CHCl_3 .

Los colorantes de acuerdo con la invención tienen una solubilidad especialmente buena en solventes polares, especialmente en metanol, etanol, acetato de etilo, acetato de butilo, metil etil cetona e isobutil metil cetona.

La presente invención se relaciona también con un proceso para producción de plásticos coloreados o partículas poliméricas coloreadas, que comprende mezclar entre sí un material orgánico de alto peso molecular y una cantidad con capacidad de coloración efectiva de al menos un colorante de fórmula (1).

La coloración de sustancias orgánicas de alto peso molecular utilizando el colorante de fórmula (1) se realiza, por ejemplo, mezclando dicho colorante con tales sustratos utilizando molinos de rodillo o aparatos de mezcla o de molienda, dando como resultado que el colorante se disuelva o se distribuya finamente en el material de alto peso molecular. Se procesa luego el material orgánico de alto peso molecular con el colorante mezclado de acuerdo con métodos ya conocidos, tales como, por ejemplo, calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, rotación, vertimiento o moldeo por inyección, mediante los cuales el material coloreado adquiere su forma final. También se puede realizar la mezcla del colorante inmediatamente antes de la etapa real de procesamiento, por ejemplo alimentando simultáneamente en forma continua colorante en polvo y un material orgánico de alto peso molecular granulado o en polvo y, opcionalmente, también ingredientes adicionales tales como aditivos, directamente en la zona de entrada de una extrusora, mezclando los constituyentes justo antes del procesamiento. Generalmente, sin embargo, se prefiere mezclar el colorante dentro del material orgánico de alto peso molecular previamente, debido a que pueden obtenerse sustratos más uniformemente coloreados.

Con el propósito de producir molduras no rígidas o para reducir su fragilidad, frecuentemente es deseable incorporar los así llamados plastificantes dentro de los compuestos de alto peso molecular antes de darles forma. Se pueden utilizar como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebáico. En el proceso de acuerdo con la invención, los plastificantes se pueden incorporar en los polímeros antes o después de la incorporación del colorante. También es posible, además de añadir el colorante de fórmula (1) a los materiales orgánicos de alto peso molecular, añadir colorantes adicionales u otros colorantes en las cantidades deseadas con el propósito de lograr diferentes tonos de color, opcionalmente junto con aditivos adicionales, por ejemplo rellenos o secantes.

Se da preferencia a la coloración de plásticos termoplásticos, especialmente en la forma de fibras o películas.

Los materiales orgánicos preferidos de alto peso molecular que pueden ser coloreados de acuerdo con la invención son, en forma muy general, polímeros que tienen una constante dieléctrica $\geq 2,5$, especialmente poliésteres, policarbonato (PC), poliestireno (PS), polimetil metacrilato (PMMA), poliamida, polietileno, polipropileno, estireno/acrilonitrilo (SAN) y acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS). Se prefieren especialmente poliésteres y poliamida. Se prefieren más especialmente poliésteres aromáticos lineales que pueden ser obtenidos por medio de policondensación de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilén glicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, por ejemplo polietilén tereftalato (PET) o polibutilén tereftalato (PBTP); también policarbonatos, por ejemplo aquellos obtenidos a partir de α, α -dimetil-4,4-dihidroxidifenilmetano y fosgeno, o polímeros con base en cloruro de polivinilo y en poliamida, por ejemplo poliamida-6 o poliamida-6.6.

Los colorantes de acuerdo con la invención imparten a los materiales anteriormente mencionados, especialmente a los materiales poliéstericos y de poliamida, tonos de color fuerte que tienen muy buenas propiedades de firmeza en uso, especialmente una buena firmeza a la luz.

Los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la invención también pueden ser utilizados en la impresión de materiales de fibras hidrófobos semisintéticos y, especialmente, sintéticos, más especialmente materiales textiles, y también en la impresión de papel, películas plásticas o láminas metálicas, especialmente láminas de aluminio.

Los materiales textiles semisintéticos que entran en consideración son especialmente acetato de celulosa 2½ y triacetato de celulosa.

Los materiales textiles hidrófobos sintéticos consisten especialmente de poliésteres aromáticos lineales, por ejemplo poliésteres de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilén glicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano; de policarbonatos, por ejemplo policarbonatos obtenidos a partir de α, α -dimetil-4,4'-dihidroxi-difenilmetano y fosgeno, y de fibras con base en cloruro de polivinilo y poliamida.

- 5 Los colorantes de acuerdo con la invención son también altamente adecuados para la impresión de mezclas de poliéster/lana y poliéster/fibra celulósica.

Dicho material textil puede estar en una variedad de formas para procesamiento, por ejemplo en la forma de fibras, hilos o telas no tejidas, en la forma de tejidos o tejidos de punto.

- 10 En es conveniente convertir los colorantes de acuerdo con la invención en una preparación colorante antes de utilizarlos. Para tal fin, se muele el colorante hasta que el tamaño de partícula alcance un valor promedio 0,1 a 10 micrones. La molienda puede realizarse en presencia de dispersantes. Por ejemplo, se muele el colorante seco con un dispersante o se lo amasa en forma de una pasa con un dispersante y luego se lo seca al vacío o por medio de atomización. Las reparaciones así obtenidas pueden ser utilizadas, después de la adición de agua, para preparar colorantes para impresión o pastas para impresión.

- 15 La presente invención se relaciona también con el uso de los colorantes de acuerdo con la invención en la preparación de colorantes para impresión o pastas para impresión, opcionalmente también junto con otros colorantes, así como los colorantes para impresión o pastas para impresión obtenidos.

- 20 La cantidad de colorantes que se añaden a los colorantes para impresión o a las pastas para impresión depende de la firmeza deseada para el color; en general, han probado ser adecuadas cantidades desde 0,01 hasta 15% en pesos, especialmente desde 0,02 hasta 10% en peso, con base en el material que va a ser impreso.

Para la impresión, se utilizarán los espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma británica, goma arábica, goma cristalina, harina de algarrobo, tragacanto, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, ácido poliacrílico o copolímeros de los mismos, o alcoholes polivinílicos.

- 25 Las pastas para impresión también incluyen, si se desea, donantes de ácido, tales como butirólactona o hidrógeno fosfato de sodio, preservantes, agentes secuestrantes, emulsificantes, disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes, ésteres, tolueno y xileno, aglomerantes, por ejemplo nitrocelulosa y copolímeros de vinilo, suavizantes, por ejemplo ácido cítrico, agentes oxidantes, agentes de desaireación, estabilizadores contra luz y estabilizadores contra UV.

- 30 Para impresión, se aplica la pasta para impresión directamente a toda la superficie del material que va a ser impreso o a partes del mismo, utilizando convenientemente máquinas para impresión del tipo habitual, por ejemplo impresión flexográfica/calcofónica, impresión offset, máquinas de impresión rotatorias o de película plana. Las pastas para impresión de acuerdo con la invención son también adecuadas para impresión por transferencia.

Los colorantes de acuerdo con la invención le imparten a los materiales mencionados, especialmente a los materiales poliéstericos, niveles de tonos de color que tienen muy buenas propiedades de firmeza en uso.

- 35 La presente invención se relaciona también con el uso de los colorantes de fórmula (1) en la preparación de tintas para impresión, preferiblemente de tintas utilizadas en un método de inyección de tinta.

La presente invención se relaciona también con las tintas acuosas utilizadas en el método de impresión de inyección de tinta que incluye al menos un colorante de fórmula (1).

- 40 La cantidad total de colorantes presentes en las tintas es preferiblemente de 0,5 a 35% en peso, especialmente de 1 a 30% en peso y más especialmente de 1 a 20% en peso, con base en el peso total de la tinta. En el límite inferior especialmente preferido es de 1,2% en peso, especialmente de 1,5% en peso. El límite superior especialmente preferido es de 15% en peso, especialmente de 10% en peso.

- 45 Las tintas contienen preferiblemente un solubilizante o un humectante, tal como disolvente orgánico miscible en agua, por ejemplo un alcohol $C_1 - C_4$, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol o isobutanol; una amida, por ejemplo dimetilformamida o dimetil acetamida; una cetona o cetona alcohol, por ejemplo acetona, metil isobutil cetona, diacetona alcohol; un éter, por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano; un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona o 1,3-dimetil-2-imidazolidona; un polialquilén glicol, preferiblemente un polietilén glicol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 100 a 800, por ejemplo dietilén glicol, trietilén glicol, tetraetilén glicol, polietilén glicol 200, polietilén glicol 300, polietilén glicol 400 o polietilén glicol 600, especialmente que tenga un peso molecular de 150 a 400, o un polipropilén glicol de

5 bajo peso molecular, por ejemplo dipropilén glicol, tripropilén glicol, polipropilén glicol P 400 o polipropilén glicol P 425; un alquil éter C₁ - C₄ de un polialquilén glicol, por ejemplo dietilén glicol monobutil éter, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; un alquilén glicol C₂ - C₆ o un tioglicol, por ejemplo etilén glicol, propilén glicol, butilén glicol, 1,5-pentanediol, tiodiglicol, hexilén glicol; además un poliol, por ejemplo glicerol o 1,2,6-hexanetriol; o un alquil éter C₁ - C₄ de un alcohol polihídrico, por ejemplo 2-metoxietanol o 1-metoxipropan-2-ol.

10 Más especialmente, las tintas incluyen al menos un solubilizante o humectante del grupo que consiste de polietilén glicoles que tenga un peso molecular de 150 a 400, dietilén glicol monobutil éter, N-metil-2-pirrolidona y glicerol y especialmente tetraetilén glicol, polietilén glicol 400, dietilén glicol monobutil éter y glicerol, usualmente en una cantidad de 2 a 30% en peso, especialmente de 5 a 25% en peso y más especialmente de 20 a 25% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas pueden incluir además solubilizantes, por ejemplo ε-caprolactama.

15 Como humectantes en las tintas de acuerdo con la invención también entran en consideración, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (convenientemente en la forma de una solución acuosa al 50 a 60%) y glicerol y/o propilén glicol en cantidades preferiblemente de 0,1 a 30% en peso, especialmente de 2 a 30% en peso.

Las tintas pueden incluir espesantes de origen natural o sintético, entre otras cosas para ajustar la viscosidad.

20 Los ejemplos de espesantes que pueden ser mencionados incluyen espesantes de alginato comercialmente disponibles, éteres de almidón y éteres de harina de algarrobo, especialmente alginato de sodio por sí mismo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metil, etil, carboximetil, hidroxietil, metil hidroxietil, hidroxipropil o hidroxipropilmetil celulosa, especialmente preferiblemente de 20 a 25 por ciento en peso de carboximetil celulosa. Pueden mencionarse además como espesantes sintéticos, por ejemplo, aquellos con base en ácidos poli(met)-acrílicos o poli(met)acrilamidas.

Las tintas pueden contener tales espesantes en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 2% en peso, especialmente de 0,01 a 1% en peso y más especialmente de 0,01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la tinta.

25 Las tintas pueden contener también sustancias amortiguadoras, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato. Los ejemplos que pueden ser mencionados son bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrógeno fosfato de sodio, hidrógeno fosfato disódico, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y también citrato de sodio. Se utilizan en cantidades especialmente de 0,1 a 3% en peso, más especialmente de 0,1 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta, para establecer un valor de pH, por ejemplo, de 4 a 9, especialmente de 5 a 8,5.

30 Otros aditivos que pueden estar presentes en las tintas son agentes tensoactivos o humectantes.

Los agentes tensoactivos o humectantes que entran en consideración son los tensoactivos aniónicos o no iónicos comercialmente disponibles.

35 Además, las tintas pueden contener también aditivos habituales, por ejemplo antiespumantes o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o de bacterias. Tales aditivos son usualmente utilizados en cantidades de 0,01 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta. Los preservantes considerados son agentes que producen formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, especialmente soluciones acuosas de formaldehído, por ejemplo solución es de formaldehído al 30 a 40 por ciento en peso, compuestos imidazol, por ejemplo 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, compuestos tiazol, por ejemplo 1,2-benzisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, compuestos de yodo, nitrilos, fenoles, compuestos haloalquiltio o derivados de piridina, especialmente 1,2-benzisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona.

40 Las tintas pueden ser preparadas en forma habitual mezclando los componentes individuales, por ejemplo en la cantidad deseada de etanol o de agua. Se remueven la materia suspendida y los componentes insolubles presentes en las tintas, por ejemplo, por medio de filtración a través de filtros que tengan un tamaño de poro de 0,2 a 0,5 μm.

45 Se da preferencia a las tintas que tiene la viscosidad de 1 a 40 mPa-s, especialmente de 1 a 20 mPa-s y más especialmente de 1 a 10 mPa-s.

Las tintas de acuerdo con la invención son adecuadas para uso en sistemas de grabado en los cuales la tinta sale desde un pequeño orificio en la forma de gotitas y es dirigida sobre un sustrato plano sobre el cual se forma una imagen. Los sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, papel, películas plásticas o materiales de fibra textil, preferiblemente películas plásticas o de papel y especialmente un papel recubierto de plástico. Los sistemas de

registro adecuados incluyen, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta comercialmente disponibles para uso en impresión sobre papel o impresión sobre textiles.

5 Como ejemplos de papel que puede ser impreso con las tintas de acuerdo con la invención pueden mencionarse papel para inyección de tinta comercialmente disponible, papel fotográfico, papel satinado, papel recubierto de plásticos, por ejemplo Papel Epson para Inyección de Tinta, Papel Fotográfico Epson, Papel Satinado Epson, Película Satinada Epson, Papel Especial para Inyección de Tinta HP, Papel Fotográfico Satinado Encad y Papel Fotográfico Ilford. Las películas plásticas que pueden ser impresas con las tintas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, transparentes o nuboso/opaco. Las películas plásticas adecuadas son, por ejemplo, Película Transparentes 3M. Se da preferencia a papel satinado, tal como, por ejemplo, Papel Satinado Epson.

10 Como materiales de fibras textiles se toma en consideración especialmente materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, por ejemplo textiles tejidos elaborados de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas, especialmente seda.

15 En el caso del método de impresión por inyección de tinta, se esparcen las gotitas individuales de tinta sobre un sustrato a partir de una boquilla en una forma controlada. Se utilizan principalmente para ese propósito el método continuo de inyección de tinta y el método de caída de gota por demanda. En el caso del método continuo de inyección de tinta, las gotitas se producen en forma continua, siendo las gotitas no requeridas para la operación de impresión descargadas en un recipiente y recicladas. En el caso del método de caída de gota por demanda, por otro lado, las gotitas se generan según se desee y se las utiliza para la impresión; es decir, las gotitas se generan únicamente cuando son requeridas para la operación de impresión. La producción de las gotitas puede efectuarse, 20 por ejemplo, por medio de una cabeza piezoeléctrica de inyección de tinta o por medio de energía térmica (chorro de burbujas). Para el proceso de acuerdo con la invención, se prefiere la impresión por medio de una cabeza piezoeléctrica de inyección de tinta, pero se da preferencia también a la impresión de acuerdo con el método continuo de inyección de tinta.

25 La presente invención se relaciona también con los usos anteriormente mencionados de los colorantes de acuerdo con la invención, tal como en un método de impresión del material de fibra hidrófobo semisintético o sintético, especialmente material textil, que comprende la aplicación de los colorantes de acuerdo con la invención a dicho material. El material de fibra hidrófobo mencionado es preferiblemente material textil poliésterico.

30 Otros sustratos que pueden ser tratados por medio del proceso de acuerdo con la invención y también las condiciones preferidas para el proceso pueden ser encontrados aquí más arriba en la explicación más detallada del uso de los colorantes de acuerdo con la invención.

La invención se relaciona también con el material de fibra hidrófobo, preferiblemente material textil poliésterico, películas plásticas y de papel o láminas metálicas, impresas utilizando dicho proceso.

Los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la invención son además adecuados para otros métodos de grabado, por ejemplo impresión por termotransferencia.

35 Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique otra cosa, partes son partes en peso y porcentajes son porcentajes en peso. Las temperaturas se dan en grados Celsius. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que aquella entre gramos y centímetros cúbicos.

Ejemplo 1:

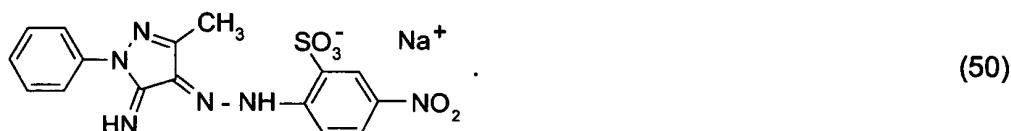
Diazotización

40 En un recipiente para sulfonación, se agitan 10,94 g de sal sódica/amoniaco de 2-sulfo-4-nitroanilina (86%) en 160 ml de agua desmineralizada y luego se añaden 14 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se lleva a cabo luego un enfriamiento de 0 a 5°C utilizando un baño de hielo, y se añaden 10 ml de nitrito de sodio 4 M en un lapso de 15 minutos. Se agita la mezcla durante quince minutos adicionales. Se destruye el exceso de nitrito de sodio utilizando ácido aminosulfónico 1 M.

45 Acoplamiento

Se introducen 550 ml de agua desmineralizada como carga inicial en un vaso de precipitados de vidrio. Se suspenden allí 7,14 g de amino-3-metilfenilpirazol (97%). Se calienta la suspensión de color beige a 60°C y el valor del pH, que es aproximadamente de 7,1, se ajusta en 4,0 utilizando 10 ml de ácido clorhídrico 1 N. Se transfiere luego la solución a un recipiente para sulfonación de 750 ml y se enfría aproximadamente a 5°C. Se añade luego la suspensión diazo a la solución de acoplamiento en el lapso de 2 horas utilizando un vaso de precipitados 50

- 5 alimentador, durante el cual se mantiene el valor del pH en 4,5 utilizando 14,3 ml de solución de hidróxido de sodio (30%). La temperatura permanece en la región de 5°C. Se obtiene una suspensión de color rojo-anaranjado que además es agitada luego aproximadamente durante una hora. Se añaden luego 200 ml de cloruro de sodio (10%) y se lleva a cabo una agitación durante 12 horas adicionales. Se filtra posteriormente la suspensión y luego se la lava con 100 ml de solución de cloruro de sodio al 20%. Se seca la torta del filtrado en una cámara de vacío durante 12 horas a 70°C. Se obtiene un producto crudo que contiene 27,7 g del compuesto de fórmula



Ejemplo 2:

Diazotización

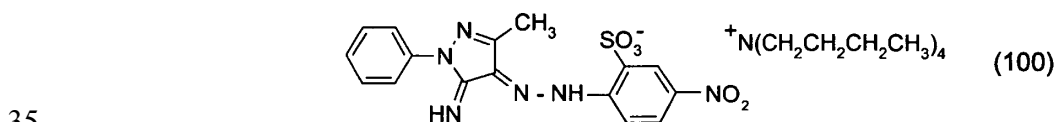
- 10 En un recipiente de reacción, se agitan 46,8 g de 2-sulfo-4-nitroanilina (85,5%) en 800 ml de agua desmineralizada y luego se añaden 5 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se lleva a cabo luego un enfriamiento de 0 a 5°C utilizando un baño de hielo, y se añaden 45 ml de nitrito de sodio 4 M en un lapso de 40 minutos con la adición simultánea de una pequeña cantidad (aproximadamente 2 ml) de ácido clorhídrico. Se agita la mezcla durante 45 minutos adicionales. Se destruye el exceso de nitrito de sodio utilizando ácido aminosulfónico 1 M.

- 15 Acoplamiento

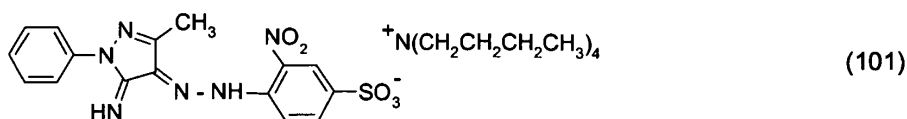
- Se introducen 100 ml de agua desmineralizada y 150 ml de 2-etoxietanol (etil cellosolve/etilén glicol monoetil éter) como carga inicial en un vaso de precipitados de vidrio. Se disuelven allí 30,3 g de amino-3-metil-fenilpirazol (97%). Se añaden luego 2 gotas de solución de hidróxido de sodio al 30% y se agita la mezcla durante 45 minutos. Se añade posteriormente la solución de acoplamiento en el lapso de 30 minutos a la solución de diazonio enfriada sobre hielo, durante el cual se mantiene el valor de pH entre 2,8 y 3,8 por medio de la adición de hidrógeno carbonato de sodio. Se obtiene una suspensión viscosa de color rojo-anaranjado que se diluye con un total de 500 ml de agua desmineralizada. Se ajusta luego el valor del pH de la suspensión diluida en 6,0 utilizando hidrógeno carbonato de sodio, y se agita adicionalmente la suspensión durante 90 minutos, se filtra y se lava con 400 ml de solución de cloruro de sodio al 12%. Se seca la torta del filtrado al vacío durante 12 horas a 70°C. Se obtiene un producto crudo que contiene 94,7 g del compuesto de fórmula (50).
- 20
- 25

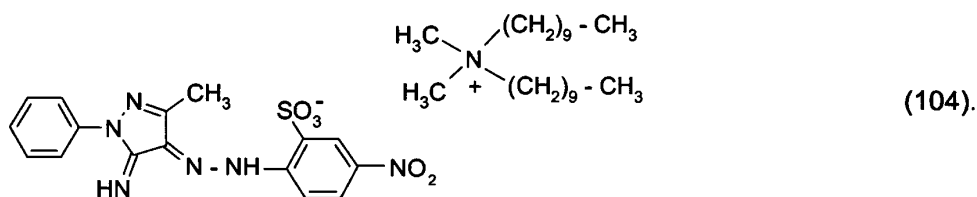
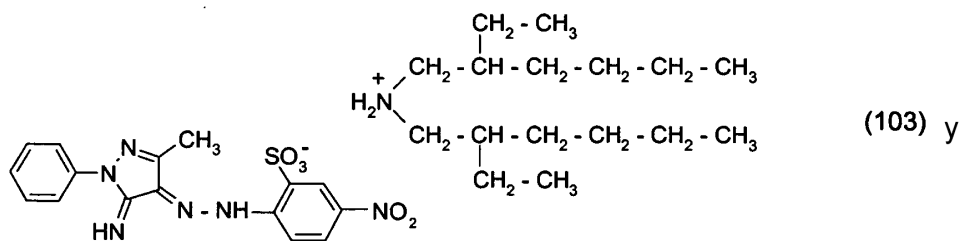
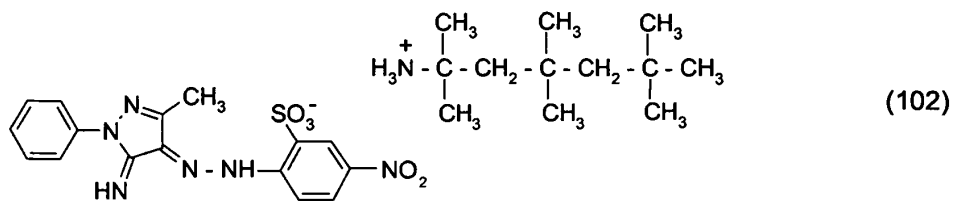
Conversión en sal (0,01 moles)

- Se introducen 620 ml de agua desmineralizada como carga inicial en un recipiente para sulfonación de 4 bocas. Se añaden al mismo 10 g del compuesto de fórmula (50) (53% de contenido). Se calienta la suspensión a 78°C y se ajusta el pH en 7,0 utilizando una solución de hidróxido de sodio (30%), con lo cual se convierte en una solución. Se añaden luego 500 ml de isobutil metil cetona y 4 g de bromuro de tetrabutilamonio (98%) en forma sucesiva. El producto pasa a la fase orgánica. Se ajusta luego el valor de pH en 3,5 utilizando ácido fórmico (100%) y es posteriormente agitado durante 15 a 20 minutos. Se separa la fase orgánica en un embudo de separación y se lo concentra completamente utilizando un evaporador rotatorio. Se obtienen 8,0 g (95,3% del teórico) del colorante puro de fórmula
- 30



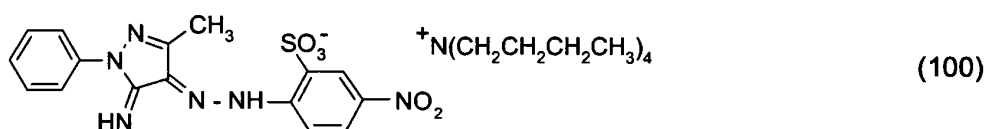
Los colorantes de las fórmulas que se presentan a continuación se preparan en forma análoga a los Ejemplos 1 y 2:





Ejemplo 1 de un colorante para impresión:

5 3,0% en peso del colorante de fórmula



se agita en

97,0% en peso de una formulación que consiste de

10 12,0% en peso de NC AH 27 (ATBC al 20%) [una nitrocelulosa, soluble en etanol, que contiene 20% en peso de acetil tributil citrato],

2,0% en peso de Herculyn DE [un agente repelente de agua],

10,0% en peso de etoxipropanol,

20,0% en peso de acetato de etilo y

hasta homogeneidad.

15 El colorante para impresión produce una coloración anaranjada intensa brillante sobre papel, películas plásticas o láminas metálicas.

Ejemplo 2 de un colorante para impresión:

3,0% en peso de colorante de fórmula (100)

se agita en

97,0% en peso de una formulación que consiste de

5 14,0% en peso de vinilito VYHH (UCC) [un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (85%/15%)],

10,0% en peso de etoxipropanol y

76,0% en peso de MEK [metil etil cetona]

hasta homogeneidad.

10 El colorante para impresión produce una coloración anaranjada intensa brillante sobre papel, películas plásticas o láminas metálicas.

Ejemplo 3 de un colorante para impresión:

3,0% en peso del colorante de fórmula (101)

se agita en

97,0% en peso de una formulación que consiste de

15 12,0% en peso of NC AH 27 (ATBC al 20%) [una nitrocelulosa, soluble en etanol, que contiene 20% en peso de acetil tributil citrato],

2,0% en peso de Herculyn DE [un agente repelente de agua],

10,0% en peso of etoxipropanol,

20,0% en peso de acetato de etilo y

20 56,0% en peso de etanol

hasta homogeneidad.

El colorante para impresión produce una coloración anaranjada intensa brillante sobre papel, películas plásticas o láminas metálicas.

Ejemplo 4 de un colorante para impresión:

25 3,0% en peso del colorante de fórmula (100)

se agita en

97,0% en peso de una formulación que consiste de

11,0% en peso de nitrocelulosa A400,

9,0% en peso de Dowanol PM(A) (metoxipropil acetato),

30 20,0% en peso de acetato de etilo y

60,0% en peso de etil alcohol

hasta homogeneidad.

El colorante para impresión produce una coloración anaranjada intensa brillante sobre papel, películas plásticas o láminas metálicas.

Ejemplo 5 de un colorante para impresión:

3,0% en peso del colorante de fórmula (101)

5 se agita en

97,0% en peso de una formulación que consiste de

6,5% en peso de Movital B20H (un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo),

1,5% en peso de Foralyn 5020-F (aditivo para mejorar el brillo),

30,0% en peso de etoxipropanol,

10 40,0% en peso de Dowanol PMA (metoxipropil acetato) y

22,0% en peso de diacetona alcohol

hasta homogeneidad.

El colorante para impresión produce una coloración anaranjada intensa brillante sobre papel, películas plásticas o láminas metálicas.

15 **Ejemplo de un tinte para Madera que contiene solvente:**

3,0 partes en peso del colorante azo de fórmula (100),

40,0 partes en peso de etil alcohol,

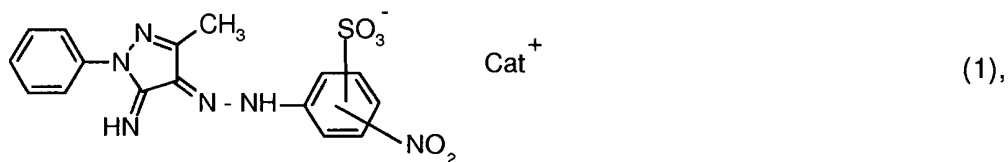
40,0 partes en peso de 1-metoxi-2-propanol y

17,0 partes en peso de isopropanol

20 La tinte para madera obtenida de acuerdo con el Ejemplo anterior es aplicada a una pieza de 10 x 5,5 cm de ceniza de madera utilizando un pincel. Se seca la pieza de madera teñida al aire durante 12 horas.

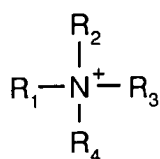
REIVINDICACIONES

1. Un colorante de fórmula

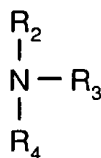


en donde

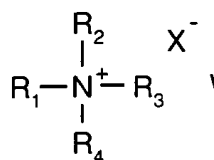
5 Cat⁺ es el catión amonio



de una amina de fórmula



o de un compuesto de amonio de fórmula



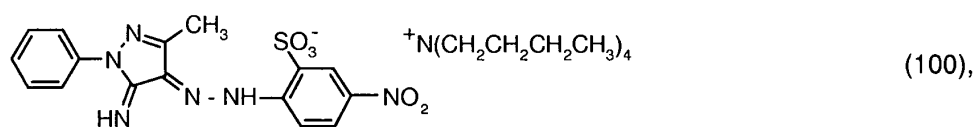
10

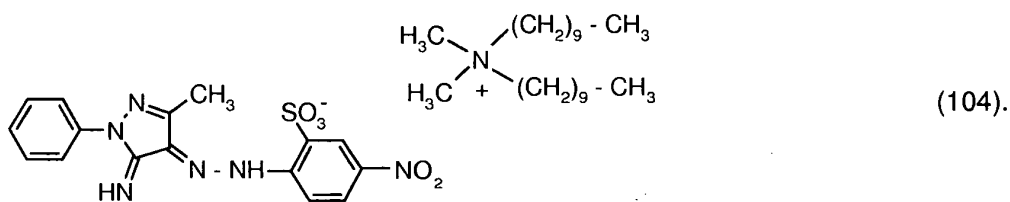
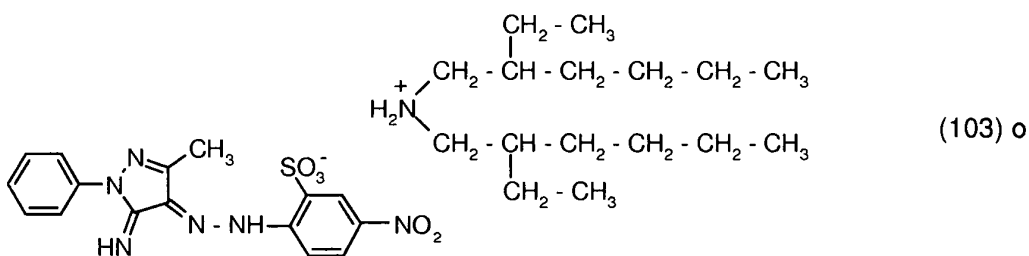
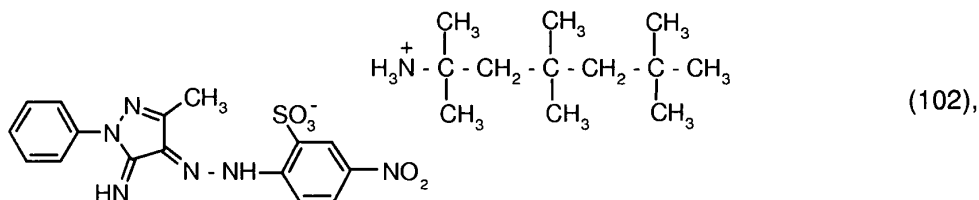
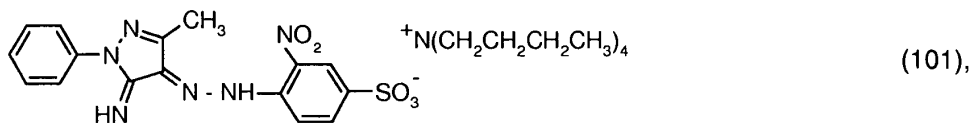
en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C₂ - C₁₄ lineal o ramificado sustituido por hidroxilo o por amino o no sustituido, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, siendo al menos uno de los sustituyentes R₁ a R₄ alquilo C₂ - C₁₄ lineal o ramificado sustituido por hidroxilo o amino o no sustituido, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, y

15 X es halógeno u -OH.

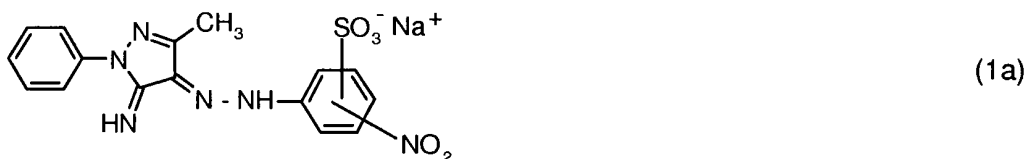
2. Un colorante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Cat⁺ se deriva de hidróxido de tetraalquilamonio C₁ - C₁₄.

3. Un colorante de acuerdo con la reivindicación 1 de fórmula

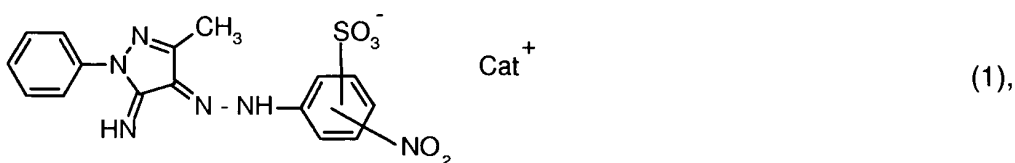




- 5 4. Un proceso para la preparación de un colorante de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprenden la conversión en una sal del colorante de fórmula



en un disolvente orgánico/medio acuoso, utilizando un compuesto orgánico de amonio que contiene el catión Cat^+ , para formar el colorante de fórmula



10

en donde Cat^+ se define como en la reivindicación 1.

5. Un colorante para impresión que contiene un tinte de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
6. Una pasta para impresión que contiene un tinte de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 5 7. Una tinta para impresión que contiene un colorante de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
8. Un método para colorear o imprimir material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, especialmente material textil, que comprenden la aplicación o incorporación en dicho material de uno o más de los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 10 9. Un método de acuerdo a la reivindicación 8, en donde el material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, preferiblemente material textil, consiste de fibras poliestéricas.
10. Un método para colorear o imprimir papel, películas plásticas o láminas metálicas, preferiblemente láminas de aluminio, que comprende la aplicación o incorporación en dicho material de uno o más de los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 15 11. El uso de un colorante de fórmula (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la coloración o impresión de material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, papel, películas plásticas o láminas metálicas, preferiblemente láminas de aluminio.
12. Del material coloreado o impreso de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 11.
13. El uso de una tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 7 en una impresora de chorro de tinta.

20

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

5 Documentos de patente citados en la descripción

- GB 0791443 A [0002]
- US 3344133 A [0005]
- US 3954398 A [0003]
- CH 536348 [0006]
- US 3541076 A [0004]
- EP 0331170 A [0007]

10

15