

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 371**

51 Int. Cl.:
C09B 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05823536 .7**
96 Fecha de presentación: **19.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1831314**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **TINTES QUE SON SOLUBLES EN DISOLVENTES ORGÁNICOS.**

30 Prioridad:
29.12.2004 EP 04107050

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
RUCH, Thomas y
LUTERBACHER, Ursula

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

ES 2 369 371 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

Tintes que son solubles en disolventes orgánicos

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

El documento US 3.943.122 da a conocer materias colorantes azo adecuadas para teñir o acabar cuero, que pueden estar presente como materias colorantes bis o tris-azo y que generalmente presentan una subestructura de benzhidrol.

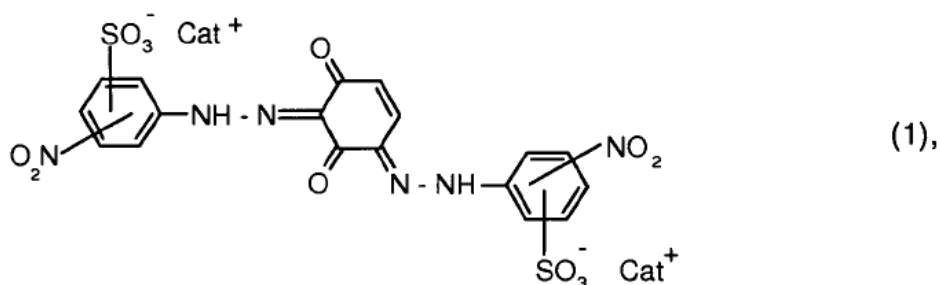
10 El documento DE 2 203 614 también da a conocer materias colorantes poli-azo similares a las anteriores, que son adecuadas para teñir cuero.

Los resúmenes de patente de Japón JP 58 173 171 también dan a conocer materias colorantes di-azo específicas adecuadas como tintas o agentes de grabado.

15 El objeto de la presente invención es proporcionar tintes libres de metales pesados que son muy solubles en disolventes orgánicos, que tienen buena solubilidad, alta resistencia del color y buena solidez a la luz, que pueden usarse, por ejemplo, como tintes de impresión solubles y tintes para madera y en la coloración de plásticos polares, y son sólo ligeramente solubles en agua. Esto no puede lograrse usando los compuestos libres de metales pesados conocidos actualmente.

20 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los tintes según la invención, que están en forma de sales orgánicas específicas, logran el objeto mencionado anteriormente en un grado sustancial.

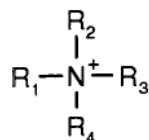
La presente invención se refiere por consiguiente a tintes de fórmula



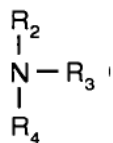
en la que

Cat⁺ es

25 el catión amonio

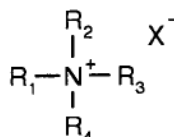


de una amina de fórmula



o de un

compuesto de amonio de fórmula



5 en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C_2 - C_{14} lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, siendo al menos uno de los sustituyentes R_1 a R_4 alquilo C_2 - C_{14} lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, y

10 X es halógeno u -OH.

Como Cat^+ se prefiere especialmente un catión derivado de Primene81 R° , un producto comercial de Rohm & Haas, una mezcla de amina primaria con una cadena lateral de alquilo C_{12} - C_{14} fuertemente ramificada, o de hidróxido de tetraalquilamonio C_1 - C_{14} , especialmente hidróxido de tetrabutilamonio.

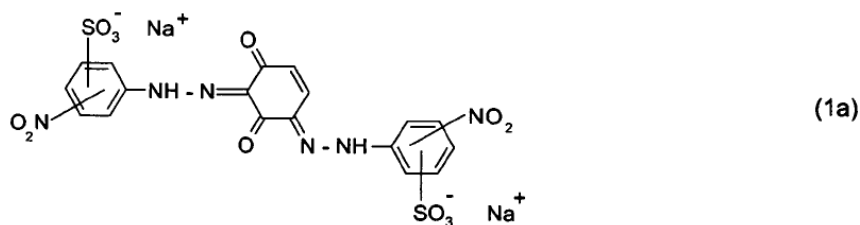
Los cationes Cat^+ también pueden estar en forma de mezclas.

15 Cat^+ es más especialmente $+N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4$.

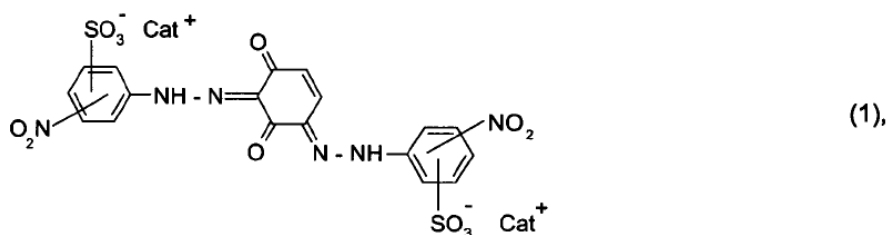
Asimismo se da preferencia a tintes de fórmula (1) en la que Cat^+ contiene al menos un radical ramificado.

En el contexto de la presente invención, se entiende que Cat^+ que contiene al menos un radical ramificado significa, por ejemplo, una amina primaria que tiene una cadena de alquilo C_3 - C_{14} ramificada o una amina secundaria, terciaria o cuaternaria que tiene al menos una cadena de alquilo C_3 - C_{14} lineal o ramificada.

20 Los tintes de fórmula (1) pueden prepararse según métodos conocidos *per se*. Éstos se obtienen, por ejemplo, mediante la conversión en sal del tinte de fórmula



en un medio de disolvente orgánico/agua, usando un compuesto de amonio orgánico que contiene el catión Cat^+ , para formar el tinte de fórmula



teniendo Cat^+ la definición y los significados preferidos facilitados anteriormente.

Los disolventes en ese caso pueden ser disolventes orgánicos polares, tales como, por ejemplo, alcoholes, amidas, cetonas, carboxilatos, tales como 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 ser generalmente de desde temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) hasta el punto de ebullición del disolvente empleado.

Los compuestos de fórmula (1a) se conocen o pueden prepararse de manera conocida *per se*.

Los disolventes orgánicos en los que los tintes según 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 tintes según la invención tienen especialmente buena solubilidad en disolventes polares, especialmente en metanol, etanol, acetato de etilo, acetato de butilo, metil etil cetona e isobutil metil cetona.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de plásticos coloreados o partículas de color poliméricas, que comprende combinar entre sí un material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de al menos un tinte de fórmula (1).

La coloración de sustancias orgánicas de alto peso molecular usando el tinte de fórmula (1) se efectúa, por ejemplo, mezclando un tinte de este tipo con tales sustratos usando molinos de rodillos o aparatos de mezclado o trituración, con el resultado de que el tinte se disuelve o se distribuye finamente en el material de alto peso molecular. Entonces se procesa el material orgánico de alto peso molecular con el tinte mezclado según métodos conocidos *per se*, tales como, por ejemplo, calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, hilado, vertido o moldeo por inyección, mediante los cuales el material coloreado adquiere su forma final. La mezcla del tinte también puede efectuarse inmediatamente antes de la etapa de procesamiento real, por ejemplo alimentando simultáneamente de manera continua el tinte pulverulento y un material orgánico de alto peso molecular granulado o pulverulento y, opcionalmente, también componentes adicionales, tales como aditivos, directamente en la zona de entrada de una prensa extrusora, mezclándose los constituyentes justo antes de su procesamiento. Generalmente, sin embargo, se da preferencia a mezclar el tinte en el material orgánico de alto peso molecular de antemano, porque pueden obtenerse sustratos coloreados de manera más uniforme.

Con el fin de producir moldeos no rígidos o reducir su fragilidad, es deseable frecuentemente incorporar los denominados plastificantes en los compuestos de alto peso molecular antes de su conformación. Pueden usarse como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico. En el procedimiento según la invención, los plastificantes pueden incorporarse en los polímeros antes o después de la incorporación del colorante. También es posible, además de añadir el tinte de fórmula (1) a los materiales orgánicos de alto peso molecular, añadir adicionalmente tintes u otros colorantes en cantidades deseadas con el fin de lograr diferentes tonos de color, opcionalmente junto con aditivos adicionales, por ejemplo cargas o desecantes.

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

Materiales orgánicos de alto peso molecular preferidos que pueden colorearse según la invención son, muy en general, polímeros que tienen una constante dieléctrica $\geq 2,5$, especialmente poliésteres, policarbonato (PC), poliestireno (PS), poli(metacrilato de metilo) (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 obtenerse mediante la policondensación de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, o productos de condensación del ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBTP); también policarbonatos, por ejemplo los obtenidos a partir de α , α -dimetil-4,4-dihidroxidifenilmetano y fosgeno, o

polímeros basados en poli(cloruro de vinilo) y en poliamida, por ejemplo poliamida-6 o poliamida-6,6.

Los tintes según la invención confieren a los materiales mencionados anteriormente, especialmente a los materiales de poliéster y poliamida, tonos de color fuerte que tienen muy buenas propiedades de solidez en uso, especialmente una buena solidez a la luz.

- 5 Los tintes de fórmula (1) según la invención también pueden usarse en la impresión de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y especialmente sintéticos, más especialmente materiales textiles, y también en la impresión de papel, películas de plástico o láminas de metal, especialmente láminas de aluminio.

Materiales textiles semisintéticos que se tienen en consideración son especialmente 2,5-acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

- 10 Los materiales textiles hidrófobos sintéticos consisten especialmente en poliésteres aromáticos lineales, por ejemplo poliésteres de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, 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 basadas en poli(cloruro de vinilo) y en poliamida.

- 15 Los tintes según la invención también son altamente adecuados para la impresión de poliéster/lana y poliéster/combinaciones de fibras celulósicas.

Dicho material textil puede estar en una variedad de formas de procesamiento, por ejemplo en forma de fibras, hilos o géneros no tejidos, en forma de materiales textiles tejidos o materiales textiles tricotados.

- 20 Es ventajoso convertir los tintes según la invención en una preparación de tinte antes de su uso. Para ese fin, el tinte está tan triturado que su tamaño de partícula es en promedio de desde 0,1 hasta 10 micras. La trituración puede llevarse a cabo en presencia de dispersantes. Por ejemplo, el tinte secado se tritura con un dispersante o se amasa en forma de pasta con un dispersante y entonces se seca a vacío o mediante atomización. Las preparaciones así obtenidas pueden usarse, tras la adición de agua, para preparar colorantes de impresión o pastas de impresión.

- 25 La presente invención se refiere también al uso de los tintes según la invención en la preparación de colorantes de impresión o pastas de impresión, opcionalmente también junto con otros tintes, así como a los colorantes de impresión o pastas de impresión obtenidos.

La cantidad de tintes que va a añadirse en los colorantes de impresión o pastas de impresión depende de la resistencia del color deseada; en general, cantidades de desde el 0,01 hasta el 15% en peso, especialmente desde el 0,02 hasta el 10% en peso, basándose en el material que va a imprimirse, han demostrado ser adecuadas.

- 30 Para imprimir, se usarán los espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma británica, goma arábiga, goma cristal, harina de algarroba, tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poli(acrilamidas, poli(ácido acrílico) o copolímeros de los mismos, o poli(alcoholes vinílicos).

- 35 Las pastas de impresión también comprenden, si se desea, donadores de ácido, tales como butirólactona o hidrogenofosfato de sodio, conservantes, agentes secuestrantes, emulsionantes, disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes, ésteres, tolueno y xileno, aglutinantes, por ejemplo nitrocelulosa y copolímeros de vinilo, suavizantes, por ejemplo ácido cítrico, agentes oxidantes, agentes desaireantes, estabilizadores de la luz y estabilizadores de UV.

- 40 Para imprimir, se aplica la pasta de impresión directamente a toda la superficie del material que va a imprimirse o a partes del mismo, usándose ventajosamente máquinas de impresión del tipo habitual, por ejemplo impresión flexográfica/en huecograbado, impresión offset, máquinas de impresión rotativas o de película plana. Las pastas de impresión según la invención también son adecuadas para impresión por transferencia.

Los tintes según la invención confieren a los materiales mencionados, especialmente a materiales de poliéster, tonos de color estables que tienen muy buenas propiedades de solidez en uso.

La presente invención se refiere también al uso de los tintes de fórmula (1) en la preparación de tintas de impresión, preferiblemente tintas usadas en un método de chorro de tinta.

- 45 La presente invención se refiere también a las tintas acuosas usadas en el método de impresión de chorro de tinta que comprende al menos un tinte de fórmula (1).

La cantidad total de tintes presentes en las tintas es preferiblemente de desde el 0,5 hasta el 35% en peso,

especialmente desde el 1 hasta el 30% en peso y más especialmente desde el 1 hasta el 20% en peso, basándose en el peso total de la tinta. El límite inferior especialmente preferido es el 1,2% en peso, especialmente el 1,5% en peso. El límite superior especialmente preferido es el 15% en peso, especialmente el 10% en peso.

5 Las tintas comprenden preferiblemente un solubilizante o un humectante, tal como un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo a alcohol C₁-C₄, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol o isobutanol; una amida, por ejemplo dimetilformamida o dimetilacetamida; 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 polialquilenglicol, preferiblemente un polietilenglicol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de desde 100 hasta 800, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 300, polietilenglicol 400 o polietilenglicol 600, especialmente que tiene un peso molecular de desde 150 hasta 400, o un polipropilenglicol de bajo peso molecular, por ejemplo dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol P 400 o polipropilenglicol P 425; un alquil C₁-C₄ éter de un polialquilenglicol, por ejemplo monobutil éter de dietilenglicol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; un alquilen C₂-C₆ glicol o un tioglicol, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,5-pentanodiol, tioglicol, hexilenglicol; adicionalmente un polioli, por ejemplo glicerol o 1,2,6-hexanotriol; o un alquil C₁-C₄ éter de un alcohol polihidroxilado, por ejemplo 2-metoxietanol o 1-metoxipropan-2-ol.

Más especialmente, las tintas comprenden al menos un solubilizante o humectante del grupo que consiste en polietilenglicoles que tienen un peso molecular de desde 150 hasta 400, monobutil éter de dietilenglicol, N-metil-2-pirrolidona y glicerol y especialmente tetraetilenglicol, polietilenglicol 400, monobutil éter de dietilenglicol y glicerol, habitualmente en una cantidad de desde el 2 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 5 hasta el 25% en peso y más especialmente desde el 20 hasta el 25% en peso, basándose en el peso total de la tinta.

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

25 Como humectantes en las tintas según la invención también se tienen en consideración, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una disolución acuosa del 50 al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 2 hasta el 30% en peso.

Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético, entre otros para ajustar la viscosidad.

30 Los ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato comercialmente disponibles, éteres de almidón y éteres de harina de algarroba, especialmente alginato de sodio por sí mismo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metil, etil, carboximetil, hidroxietil, metilhidroxietil, hidroxipropil o hidroxipropilmetilcelulosa, especialmente con preferiblemente desde el 20 hasta el 25 por ciento en peso de carboximetilcelulosa. Pueden mencionarse adicionalmente como espesantes sintéticos, por ejemplo, los basados en poli(ácidos (met)-acrílicos) o poli(met)acrilamidas.

35 Las tintas contienen tales espesantes en una cantidad de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 2% en peso, especialmente desde el 0,01 hasta el 1% en peso y más especialmente desde el 0,01 hasta el 0,5% en peso, basándose en el peso total de la tinta.

40 Las tintas también pueden comprender sustancias tampón, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato. Ejemplos que pueden mencionarse son bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y también citrato de sodio. Se usan especialmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 3% en peso, más especialmente desde el 0,1 hasta el 1% en peso, basándose en el peso total de la tinta, para establecer un valor de pH de, por ejemplo, desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8,5.

Aditivos adicionales que pueden estar presentes en las tintas son tensioactivos o agentes humectantes.

45 Tensioactivos o agentes humectantes que se tienen en consideración son los tensioactivos aniónicos o no iónicos comercialmente disponibles.

Adicionalmente, las tintas pueden comprender además aditivos habituales, por ejemplo antiespumantes o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento fúngico y/o bacteriano. Tales aditivos se usan habitualmente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basándose en el peso total de la tinta.

50 Conservantes que se tienen en consideración son agentes que producen formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, especialmente disoluciones de formaldehído acuosas, por ejemplo disoluciones de

formaldehído del 30 al 40 por ciento en peso, compuestos de imidazol, por ejemplo 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, compuestos de tiazol, por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-noctil-isotiazolin-3-ona, compuestos de yodo, nitrilos, fenoles, compuestos de haloalquiltio o derivados de piridina, especialmente 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-noctil-isotiazolin-3-ona.

- 5 Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando entre sí los componentes individuales, por ejemplo en la cantidad deseada de etanol o agua. Se eliminan la materia suspendida y los componentes insolubles presentes en las tintas, por ejemplo, mediante filtración a través de filtros que tienen un tamaño de poro de desde 0,2 a 0,5 μm .

Se da preferencia a tintas que tienen una viscosidad de desde 1 hasta 40 mPa·s, especialmente desde 1 hasta 20 mPa·s y más especialmente desde 1 hasta 10 mPa·s.

- 10 Las tintas según la invención son adecuadas para su uso en sistemas de grabación en los que la tinta sale desde una pequeña apertura en forma de gotas y se dirige sobre un sustrato plano en el que se forma una imagen. Los sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, papel, películas de plástico o materiales de fibra textil, preferiblemente papel o películas de plástico y especialmente a papel recubierto con plásticos. Los sistemas de grabación adecuados incluyen, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta comercialmente disponibles para su uso en impresión de papel o impresión textil.

- 15 Como ejemplos de papel que puede imprimirse con las tintas según la invención puede mencionarse papel de chorro de tinta comercialmente disponible, papel de fotografía, papel brillante, papel recubierto con plásticos, por ejemplo Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper e Ilford Photo Paper. Películas de plástico que pueden imprimirse con las tintas según la invención son, por ejemplo, transparentes o empañadas/opacas. Las películas de plástico adecuadas son, por ejemplo, 3M Transparency Film. Se da preferencia a papel brillante, tal como, por ejemplo, Epson Glossy Paper.

Como materiales de fibra textil se tiene en consideración especialmente materiales de fibra que contienen grupo hidroxilo o que contienen nitrógeno, por ejemplo material textil tejido hecho de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas, especialmente seda.

- 25 En el caso del método de impresión de chorro de tinta, se pulverizan gotas de tinta individuales sobre un sustrato desde una boquilla de manera controlada. Es principalmente el método de chorro de tinta continuo y el método de goteo por demanda los que se usan para este fin. En el caso del método de chorro de tinta continuo, las gotas se producen de manera continua, las gotas que no se requieren para la operación de impresión se descargan a un receptáculo y se reciclan. En el caso del método de goteo por demanda, por otro lado, se generan gotas tal como se desea y se usan para imprimir; es decir, se generan gotas sólo cuando se requiere para la operación de impresión. La producción de las gotas puede efectuarse, por ejemplo, por medio de un cabezal piezoeléctrico de chorro de tinta o mediante energía térmica (chorro de burbujas). Para el procedimiento según la invención, se prefiere la impresión por medio de un cabezal piezoeléctrico de chorro de tinta, pero se da preferencia también a la impresión según el método de chorro de tinta continuo.

- 35 La presente invención también se refiere a los usos mencionados anteriormente de los tintes según la invención, tal como en un método de impresión de material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, especialmente material textil, que comprende aplicar los tintes según la invención a dicho material. El material de fibra hidrófobo mencionado es preferiblemente material de poliéster textil.

- 40 Sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención y también condiciones de procedimiento preferidas pueden encontrarse anteriormente en el presente documento en la explicación más detallada del uso de los tintes según la invención.

La invención también se refiere al material de fibra hidrófobo, preferiblemente material textil de poliéster, papel y películas de plástico o láminas de metal, impresos usando dicho procedimiento.

- 45 Los tintes de fórmula (1) según la invención son además adecuados para otros métodos de grabación, por ejemplo impresión por termotransferencia.

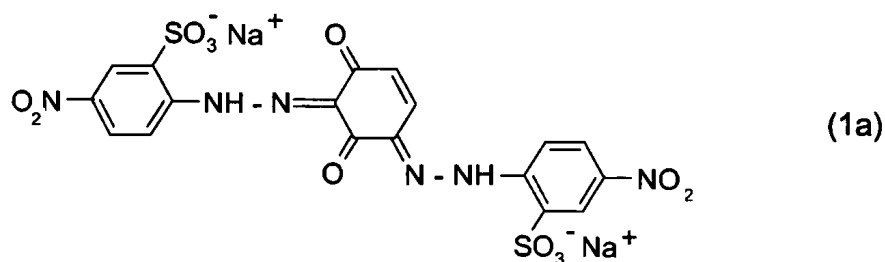
Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. Las temperaturas se dan en grados Celsius. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre gramos y centímetros cúbicos.

Ejemplo 1:

- 50 Diazotización

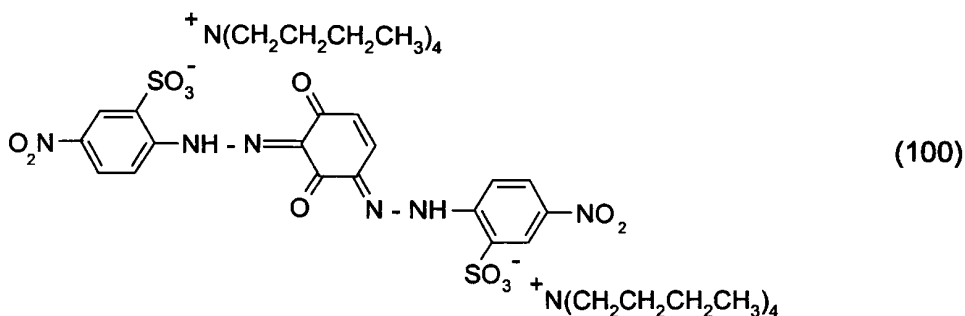
5 En un matraz de sulfonación, se agitan 298,8 g de sal de sodio/amonio de 2-sulfo-4-nitroanilina (86%) en 4800 ml de agua desmineralizada y entonces se añaden 130 ml de ácido clorhídrico (37%). Entonces se lleva a cabo enfriamiento hasta desde 0 hasta 5°C usando un baño de hielo, y se añaden 278,4 ml de nitrito de sodio 4 M durante el transcurso de 15 minutos. Se agita adicionalmente la mezcla durante una hora. Se destruye el exceso de nitrito de sodio usando ácido aminosulfónico 1 M.

10 Entonces se aumenta el valor de pH hasta 2,5 usando NaOH al 30%. Se añade gota a gota una disolución de 60 g de resorcinol y 1200 ml de agua durante el transcurso de 30 minutos, durante el cual se mantiene el valor de pH a aproximadamente 3. La temperatura permanece en la región de 5°C. Tras 25 minutos, se aumenta la temperatura hasta 10°C y el valor de pH hasta 5. Entonces se agita la suspensión roja anaranjada durante aproximadamente una hora y, cuando es necesario, se descompone el exceso de diazo usando una cantidad pequeña de resorcinol. Se agita adicionalmente la mezcla de reacción durante 12 horas a temperatura ambiente, y entonces se separa por filtración y posteriormente se lava con 100 ml de disolución de cloruro de sodio al 20%. Entonces se seca la torta de filtro a vacío durante 12 horas a 70°C. Se obtienen 315 g del compuesto de fórmula



15 Conversión en sal (0,01 moles)

20 Se introducen 200 ml de agua desmineralizada como carga inicial en un matraz de sulfonación de 4 bocas y se calientan hasta 40°C. Se añaden 7,36 g del compuesto de fórmula (1a) al mismo en porciones. Se ajusta la suspensión a pH 7,0 usando disolución de hidróxido de sodio 1 N, tras lo cual se convierte en una disolución. Entonces se añaden en sucesión 300 ml de isobutil metil cetona y 7,73 g de bromuro de tetrabutilamonio (98%) y se calienta la mezcla hasta una temperatura interna de 68°C. Entonces se ajusta el valor de pH a 3,5 usando ácido fórmico (100%) y posteriormente se agita durante desde 15 hasta 20 minutos. Se separa la fase orgánica en un embudo de separación y entonces se concentra completamente. Se obtienen 10,4 g (89,5% de la teoría) de un tinte naranja de fórmula



25 **Ejemplo 2:**

30 En un vaso de precipitados de vidrio, se agitan 52,5 g (81,5%) de 2-sulfo-4-nitroanilina en 800 ml de agua desmineralizada y entonces se añaden 7 ml de ácido clorhídrico al 37%. Entonces se lleva a cabo enfriamiento hasta desde 0 hasta 5°C usando un baño de hielo, y se alimentan 46,4 ml de nitrito de sodio 4 M durante el transcurso de 45 minutos con la adición simultánea de una cantidad pequeña (aproximadamente 2 ml) de ácido clorhídrico. Se agita adicionalmente la mezcla durante 40 minutos. Se destruye el exceso de nitrito de sodio usando ácido aminosulfónico 1 M.

Acoplamiento

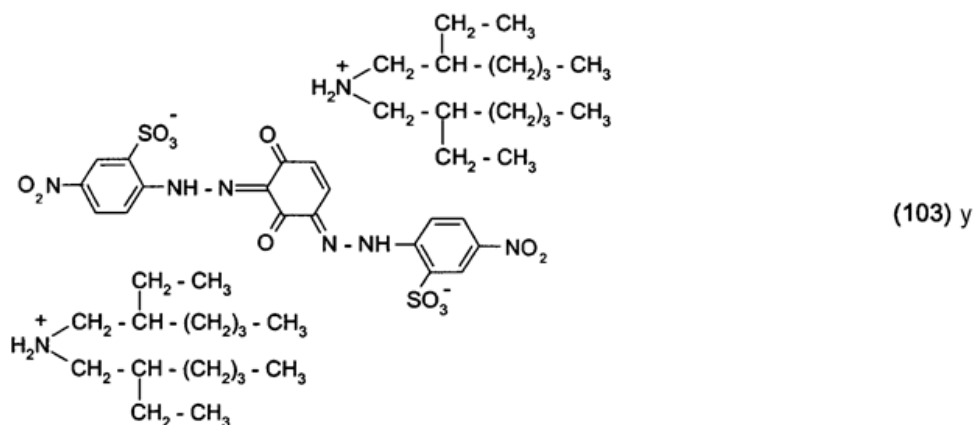
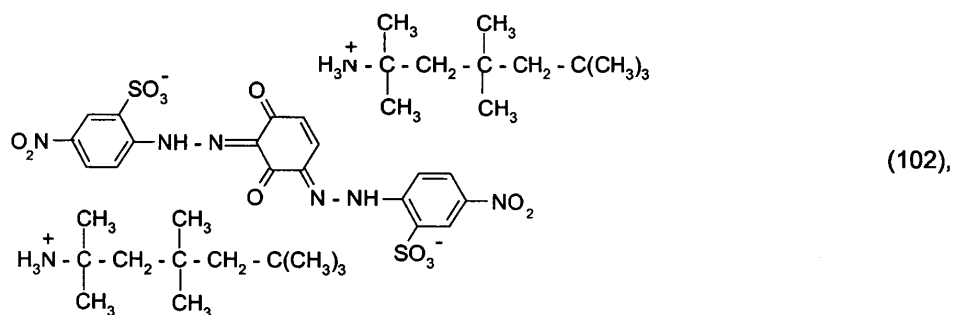
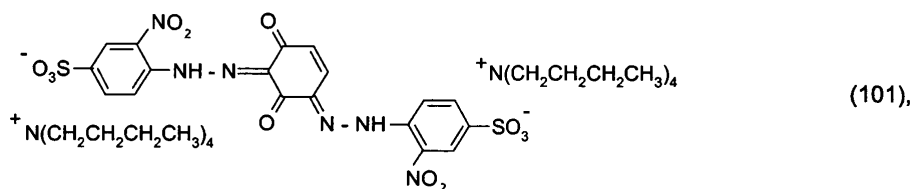
Se disuelven 10,0 g de resorcinol (Fluka purum) en 100 ml de agua desmineralizada en un vaso de precipitados de

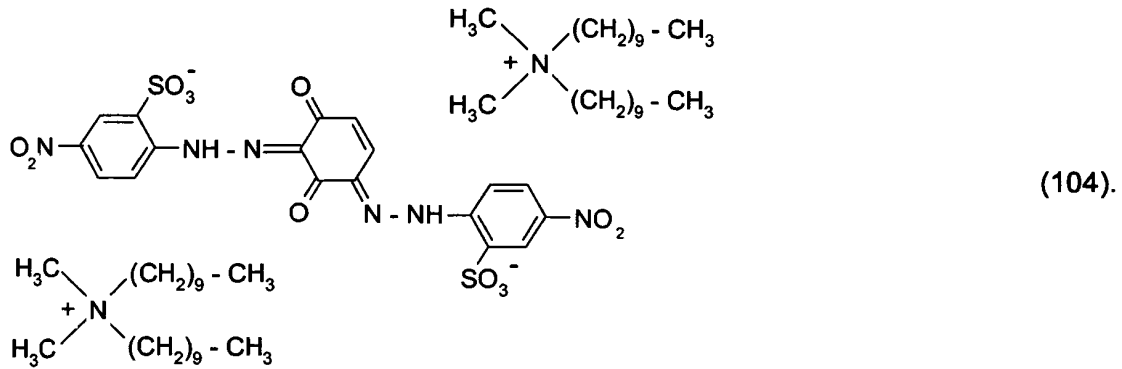
- 5 vidrio. Se añade posteriormente la disolución de acoplamiento resultante a la disolución de diazonio enfiada con hielo durante el transcurso de 30 minutos, durante lo cual se mantiene el valor de pH a desde 2,3 hasta 3,7 mediante la adición de hidrogenocarbonato de sodio. Se obtiene una suspensión roja anaranjada espesa. Entonces se ajusta el valor de pH a 6,4 usando hidrogenocarbonato de sodio, y se diluye con 100 ml de agua desmineralizada. Se agita adicionalmente la suspensión durante 150 minutos, y entonces se filtra y se lava posteriormente con 200 ml de disolución de cloruro de sodio al 12%. Se seca la torta de filtro en a cabina de vacío durante 12 horas a 70°C. Se obtienen 74 g de un compuesto de fórmula (1a).

Conversión en sal (0,016 moles)

- 10 Se introducen 250 ml de agua desmineralizada como carga inicial en un matraz de sulfonación de 4 bocas y se calienta hasta 70°C. Se añaden 11,0 g del compuesto de fórmula (1a) al mismo en porciones. Se ajusta la suspensión a pH 7,0 usando disolución de hidróxido de sodio 1 N, tras la cual se convierte en una disolución. Entonces se añaden 150 ml de acetato de etilo y 12,5 g de bromuro de tetrabutilamonio (98%) en sucesión y se calienta la mezcla hasta una temperatura interna de 68°C. Se separa la fase orgánica en un embudo de separación.
- 15 Se extrae la fase acuosa de nuevo usando 100 ml de acetato de etilo. Entonces se concentran completamente las fases orgánicas. Se obtienen 14,7 g (83% de la teoría) de un tinte naranja de fórmula (100).

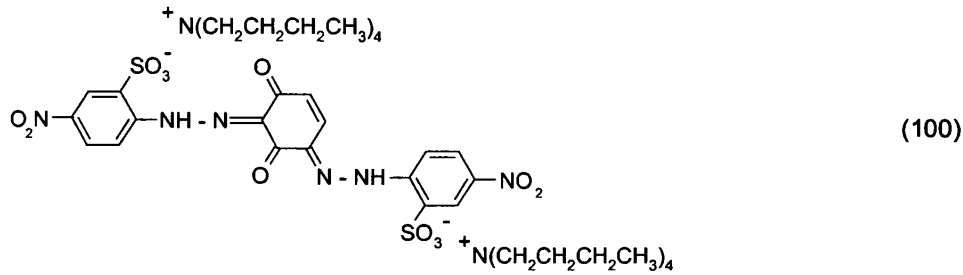
Se preparan tintes de las fórmulas a continuación de manera análoga a los ejemplos 1 y 2:





Ejemplo 1 de un colorante de impresión:

Se agitan el 3,0% en peso del tinte de fórmula



5 en

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

el 12,0% en peso de NC AH 27 (ATBC al 20%) [una nitrocelulosa, soluble en etanol, que contiene

el 20% en peso de citrato de acetiltributilo],

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

10 el 10,0% en peso de etoxipropanol,

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

el 56,0% en peso de etanol

hasta que es homogéneo.

15 El colorante de impresión da una coloración amarilla rojiza brillante intensa sobre papel, películas de plástico o láminas de metal.

Ejemplo 2 de un colorante de impresión:

Se agitan el 3,0% en peso del tinte de fórmula (100) en

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

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

20 el 10,0% en peso de etoxipropanol y el

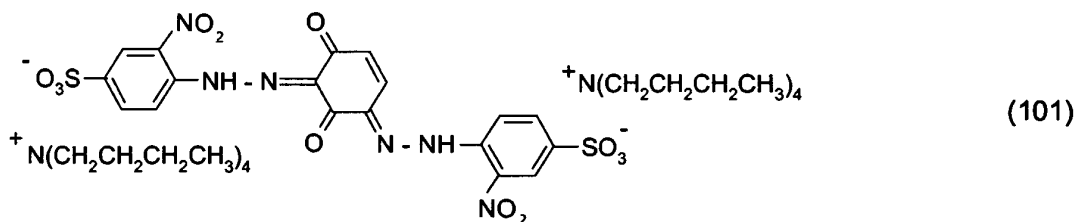
76,0% en peso de MEK [metil etil cetona]

hasta que es homogéneo.

El colorante de impresión da una coloración amarilla rojiza brillante intensa sobre papel, películas de plástico o láminas de metal.

5 Ejemplo 3 de un colorante de impresión:

Se agitan el 3,0% en peso del tinte de fórmula



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

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

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

el 10,0% en peso de etoxipropanol,

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

el 56,0% en peso de etanol

15 hasta que es homogéneo.

El colorante de impresión da una coloración amarilla rojiza brillante intensa sobre papel, películas de plástico o láminas de metal.

Ejemplo 4 de un colorante de impresión:

Se agitan el 3,0% en peso del tinte de fórmula (100)

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

el 11,0% en peso de nitrocelulosa A400,

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

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

el 60,0% en peso de alcohol etílico

25 hasta que es homogéneo.

El colorante de impresión da una coloración amarilla rojiza brillante intensa sobre papel, películas de plástico o láminas de metal.

Ejemplo 5 de un colorante de impresión:

Se agitan el 3,0% en peso del tinte de fórmula (100) en

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

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

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

el 30,0% en peso de etoxipropanol,

5 el 40,0% en peso de Dowanol PMA (acetato de metoxipropilo) y

el 22,0% en peso de diacetona-alcohol

hasta que es homogéneo.

El colorante de impresión da una coloración amarilla rojiza brillante intensa sobre papel, películas de plástico o láminas de metal.

10 **Ejemplo de un tinte para madera que contiene disolvente:**

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

40,0 partes en peso de alcohol etílico,

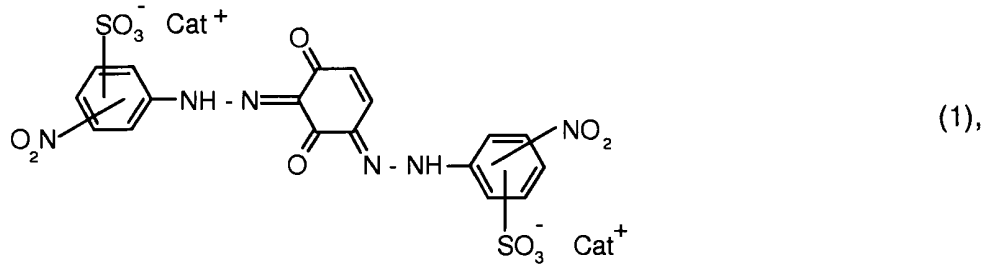
40,0 partes en peso de 1-metoxi-2-propanol y

17,0 partes en peso de isopropanol

15 Se aplica el tinte para madera obtenido según el ejemplo anterior a un trozo de madera de fresno de 10x5,5 cm usando una brocha de pintar. Se seca el trozo de madera teñido al aire durante 12 horas.

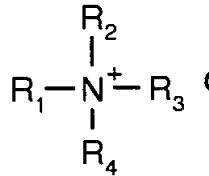
REIVINDICACIONES

1. Tinte de fórmula

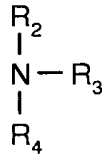


en la que

5 Cat^+ es el catión amonio

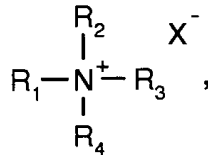


de una amina de fórmula



10 o de un

compuesto de amonio de fórmula

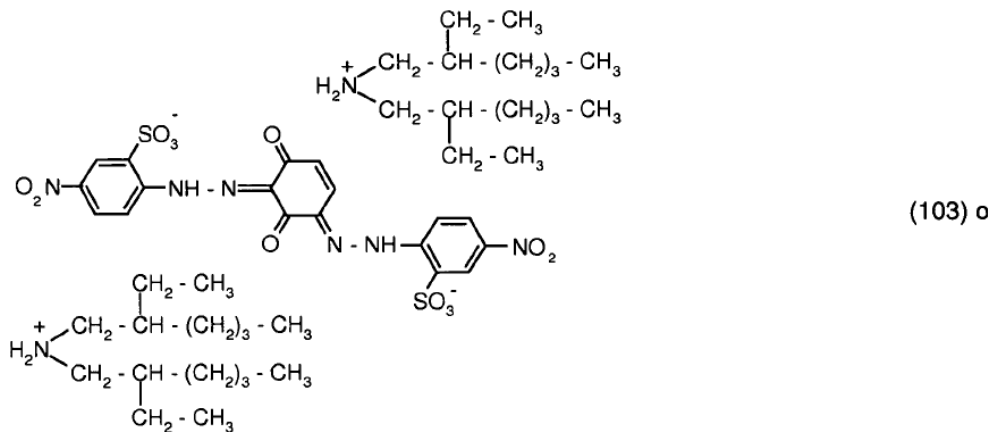
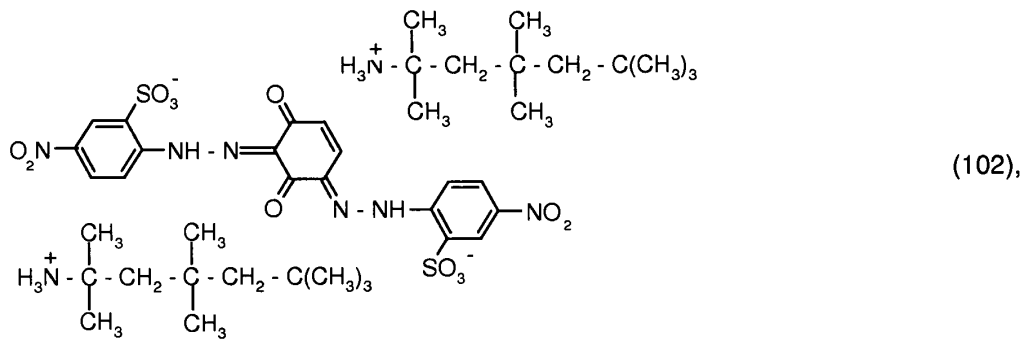
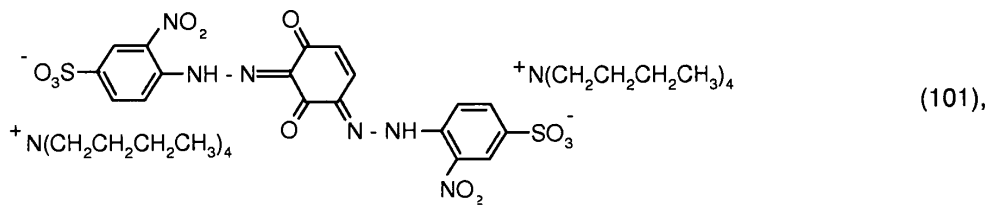
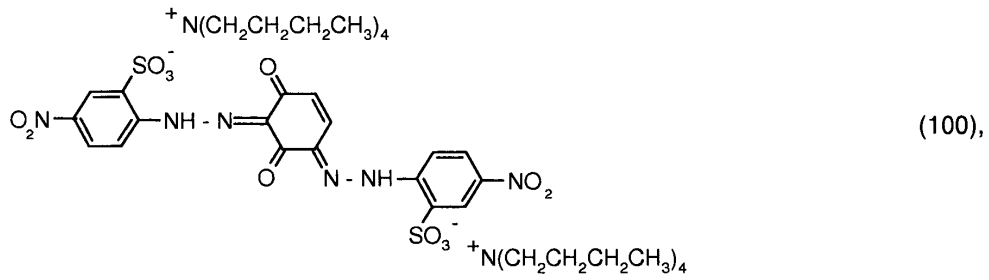


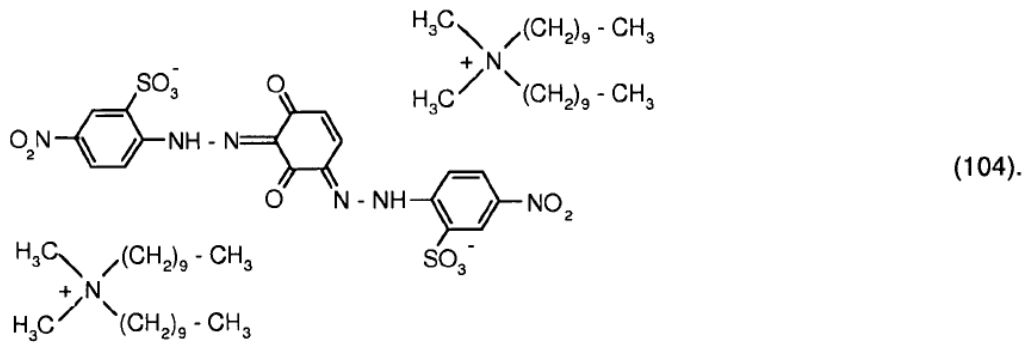
en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno

15 independientemente de los otros hidrógeno o alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, siendo al menos uno de los sustituyentes R_1 a R_4 alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, y X es halógeno u - OH.

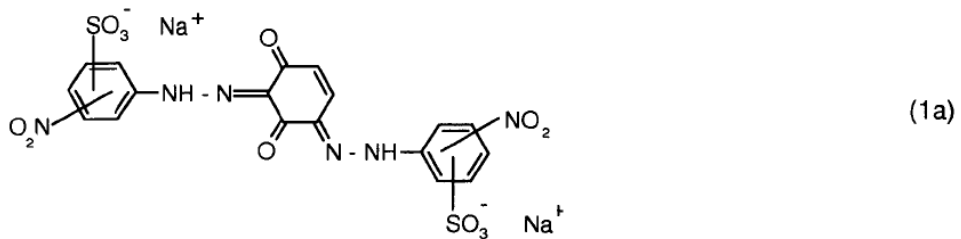
2. Tinte según la reivindicación 1, en el que Cat^+ se deriva de hidróxido de tetraalquilamonio $\text{C}_1\text{-C}_{14}$.

3. Tinte según la reivindicación 1 de fórmula

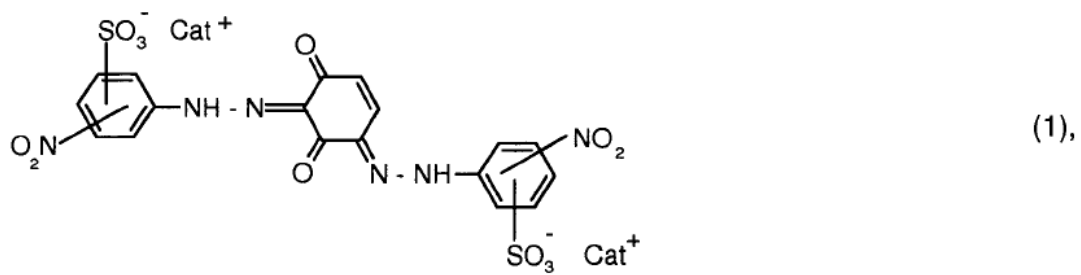




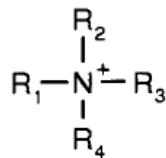
4. Procedimiento para la preparación de un tinte de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende la conversión en sal del tinte de fórmula



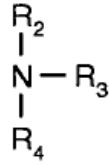
5 en un medio de disolvente orgánico/agua, usando un compuesto de amonio orgánico que contiene el catión Cat^+ , para formar el tinte de fórmula



en la que Cat^+ es el catión de amonio

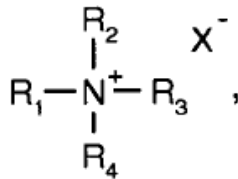


10 de una amina de fórmula



o de un

compuesto de amonio de fórmula



5 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno

independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C₂-C₁₄ lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, siendo al menos uno de los sustituyentes R₁ a R₄ alquilo C₂-C₁₄ lineal o ramificado no sustituido o sustituido con hidroxilo o amino, y opcionalmente interrumpido por un átomo de oxígeno, y X es halógeno u - OH.

10 5. Colorante de impresión que comprende un tinte de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

6. Pasta de impresión que comprende un tinte de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

7. Tinta de impresión que comprende un tinte de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

15 8. Método de tinción o impresión de material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, especialmente material textil, que comprende aplicar a o incorporar en dicho material uno o más tintes de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

9. Método según la reivindicación 8, en el que el material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, preferiblemente material textil, consiste en fibras de poliéster.

20 10. Método de coloración o impresión de papel, películas de plástico o láminas de metal, preferiblemente láminas de aluminio, que comprende aplicar a o incorporar en dicho material uno o más tintes de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

11. Uso de un tinte de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la coloración o impresión de material de fibra hidrófobo sintético o semisintético, papel, películas de plástico o láminas de metal, preferiblemente láminas de aluminio.

12. Material coloreado o impreso según las reivindicaciones 8 a 11.

25 13. Uso de una tinta de impresión según la reivindicación 7 en un impresora de chorro de tinta.