

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 384**

51 Int. Cl.:
C09B 62/515 (2006.01)
C09B 62/095 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09B 62/44 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05797037 .8**
96 Fecha de presentación: **10.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1802709**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Colorantes reactivos, su preparación y su uso**

30 Prioridad:
19.10.2004 EP 04105136

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

73 Titular/es:
**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:
**SCHMIEDL, Jürgen y
SCHOEHN, Damien**

74 Agente/Representante:
Zuazo Araluze, Alexander

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).

ES 2 378 384 T3

DESCRIPCIÓN

Colorantes reactivos, su preparación y su uso.

La presente invención se refiere a colorantes reactivos novedosos, a un procedimiento para su preparación y a su uso en la coloración o impresión de materiales de fibra textiles.

La práctica de la coloración usando colorantes reactivos ha conducido recientemente a que se realicen demandas más altas sobre la calidad de las coloraciones y la rentabilidad del procedimiento de coloración. Como resultado, sigue existiendo una necesidad de colorantes reactivos novedosos que tengan propiedades mejoradas, especialmente con respecto a su aplicación.

El documento DE-A 28 42 640 da a conocer colorantes de complejo metálico 1:2 que contienen un resto fluorotriazina y un grupo reactivo adicional que son adecuados para la coloración o impresión de poliamidas naturales y sintéticas y proporcionan coloraciones distinguidas por una estabilidad extraordinaria frente a agentes oxidantes.

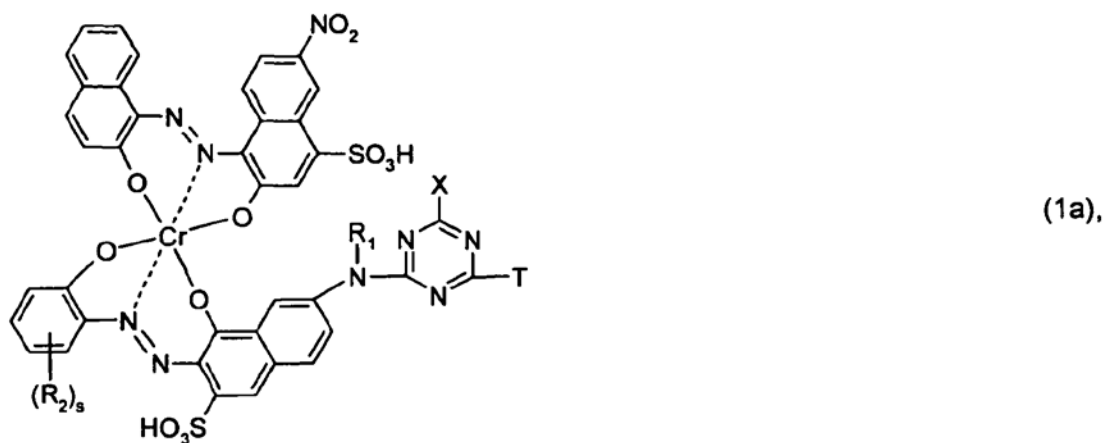
Actualmente la coloración requiere colorantes reactivos que tengan suficiente sustantividad y al mismo tiempo tengan buena facilidad de eliminación mediante lavado de colorante no fijado. También deben tener un buen rendimiento de color y alta reactividad, siendo el objetivo proporcionar especialmente coloraciones que tengan altos grados de fijación. Los colorantes conocidos no satisfacen estos requisitos en todas las propiedades.

Las coloraciones de negro intenso sobre poliamida sólo podían lograrse hasta la fecha usando colorantes ácidos, pero tales coloraciones no son sólidos frente a la humectación a temperaturas elevadas. Las coloraciones intensas que de manera simultánea son permanentemente sólidos frente a la humectación sólo pueden obtenerse usando colorantes reactivos.

El problema subyacente a la presente invención es por consiguiente encontrar, para la coloración e impresión de materiales de fibra, colorantes reactivos mejorados novedosos que tengan las cualidades caracterizadas anteriormente en un alto grado, especialmente cuando se usan los colorantes para la coloración de materiales de fibra de poliamida sintética. Los colorantes novedosos deben distinguirse por altos rendimientos de fijación y altas estabilidades de unión fibra-colorante. Los colorantes deben producir especialmente coloraciones que tengan buenas propiedades de solidez en todos los aspectos, por ejemplo solidez a la luz y a la humectación.

Se ha encontrado que el problema planteado se resuelve en gran parte mediante los colorantes novedosos definidos a continuación en el presente documento.

Por consiguiente la presente invención se refiere a colorantes reactivos de fórmula



en la que R_1 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 sustituido o no sustituido,

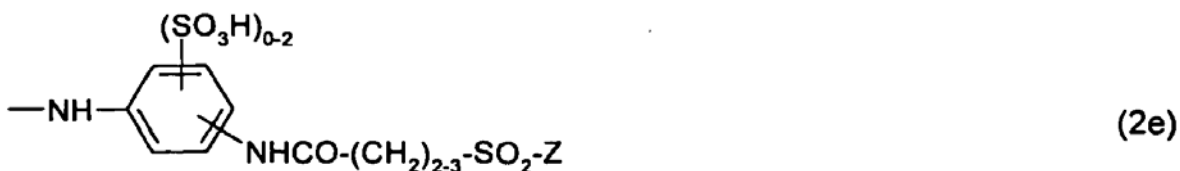
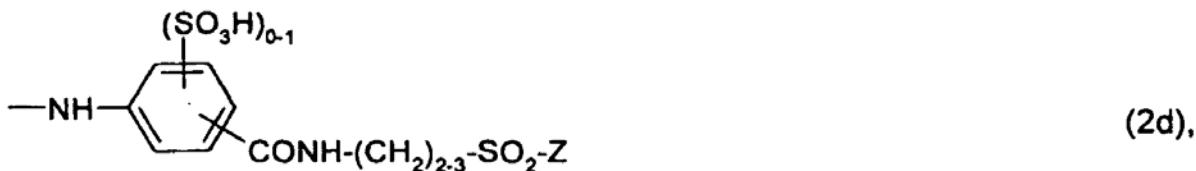
R_2 indica nitro,

X es cloro,

T es un radical reactivo con fibra de fórmula

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2-\text{Z}$ (2a),

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2-\text{Z}$ (2b),



5 (R₃)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂,

Hal es halógeno, y

10 s es el número 1.

En el radical de fórmula (2c), Me es el radical metilo y Et el radical etilo. Dichos radicales son, además del hidrógeno, adecuados como sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

15 Como alquilo C₁-C₄ para R₁ y R₃, cada uno independientemente de cualquier otro, se tienen en cuenta por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo y especialmente metilo. En el caso de R₁, los radicales alquilo mencionados no están sustituidos o están sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano, carboxilo, alcoxilo C₁-C₄ o con fenilo, preferiblemente con hidroxilo, sulfato, alcoxilo C₁-C₄ o con fenilo. Para R₁, se prefieren los correspondientes radicales no sustituidos.

Como alcoxilo C₁-C₄ para R₃, se tienen en cuenta por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo o isobutoxilo, preferiblemente metoxilo o etoxilo y especialmente metoxilo.

20 Como halógeno para R₃, cada uno independientemente de cualquier otro, se tienen en cuenta por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro.

R₁ es preferiblemente hidrógeno.

Preferiblemente, (R₃)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo.

25 R₃ es de manera especialmente preferible hidrógeno.

T es preferiblemente un radical de fórmula (2c), (2d), (2e) o (2f), especialmente de fórmula (2c) o (2d) y más especialmente de fórmula (2c).

Hal en el radical reactivo con fibra de fórmula (2f) es preferiblemente cloro o bromo, especialmente bromo.

- 5 Como grupo saliente U se tienen en cuenta, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C₁-C₄ o -OSO₂-N(alquilo C₁-C₄)₂. Preferiblemente, U es un grupo de fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ o -OPO₃H₂, especialmente -Cl o -OSO₃H.

Por consiguiente ejemplos de radicales Z adecuados son vinilo, β-bromo- o β-cloro-etilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo y β-tiosulfatoetilo. Z es preferiblemente vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo y especialmente vinilo.

- 10 El radical de fórmula (2c) es preferiblemente un radical de fórmula

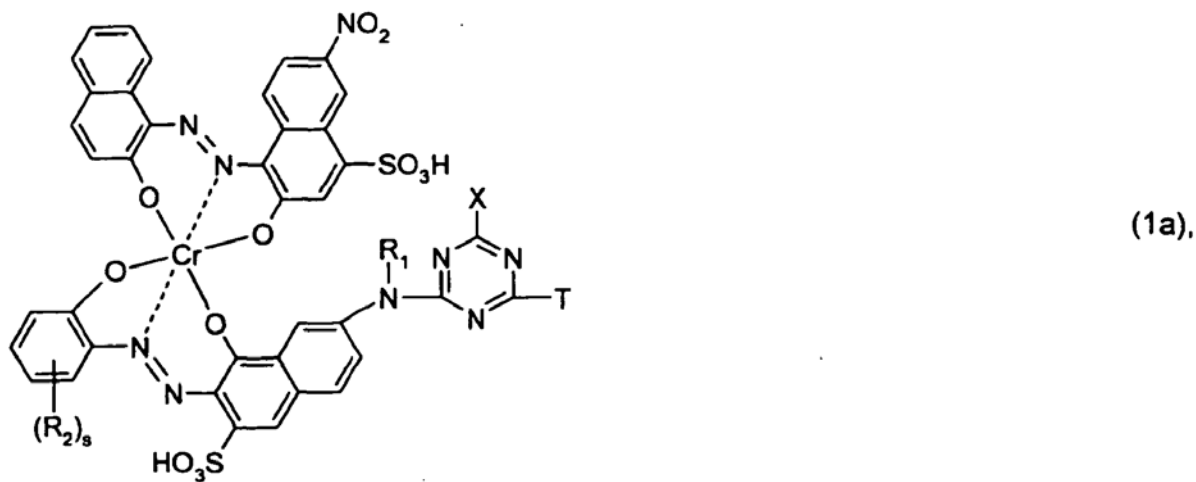


o



en las que Z tiene las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente.

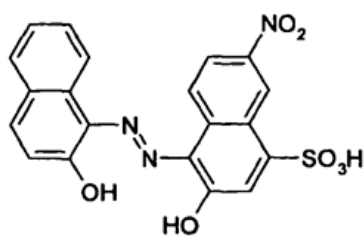
Se da preferencia a colorantes reactivos de fórmula



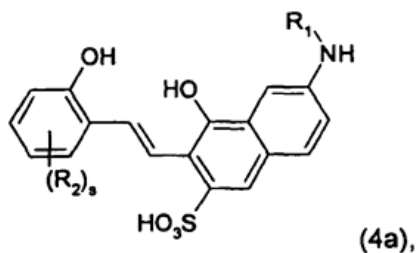
- 15 en la que R₁, R₂, X, T y s tienen cada uno las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente y R₁ es hidrógeno, T es un radical de la fórmula anterior (2c), especialmente de fórmula (2c') o (2c'') y Z es vinilo, β-sulfatoetilo o β-cloroetilo, especialmente vinilo.

Los colorantes según la invención se preparan mediante

- 20 (i) preparar a partir de los compuestos de fórmulas

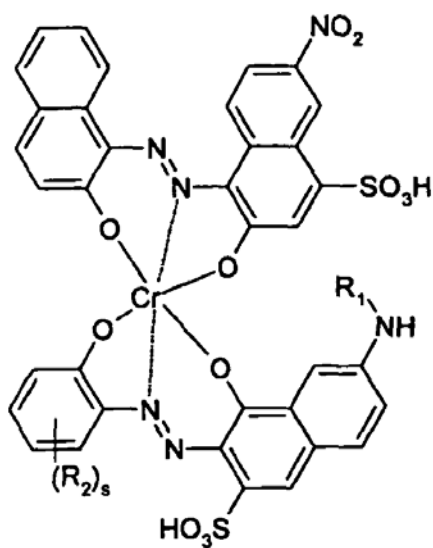


(3a) y



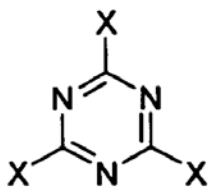
(4a),

usando un compuesto de cromo adecuado, el colorante de complejo metálico 1:2 de fórmula



(5a),

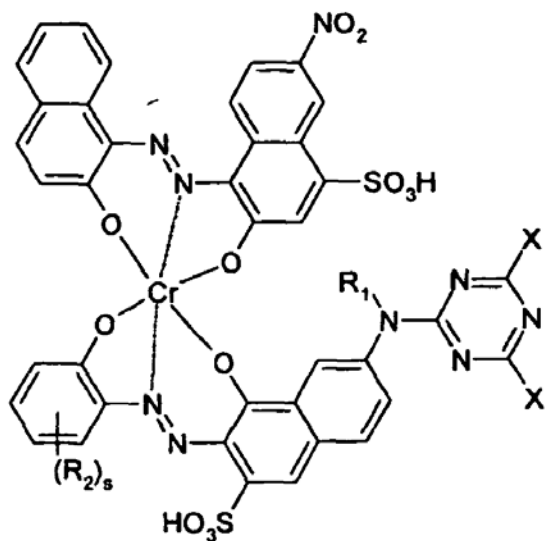
5 y (ii) en una primera etapa de condensación, condensar el colorante de complejo metálico 1:2 de fórmula (5a) obtenido según (i) con un haluro cianúrico de fórmula



(6)

y

(iii) en una segunda etapa de condensación, condensar el producto de condensación primario de fórmula



(7a),

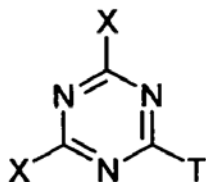
obtenido según (ii) con un compuesto de fórmula

T-H

(8),

o

- 5 (iv) condensar el colorante de complejo metálico 1:2 de fórmula (5a) obtenido según (i) con un compuesto de fórmula



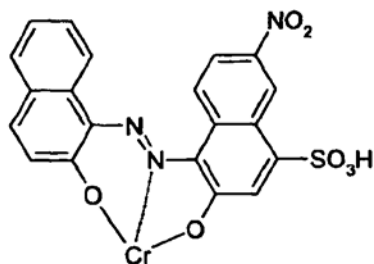
(9),

teniendo cada uno de R₁, R₂, Me, X, T y s las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente.

Un haluro cianúrico adecuado de fórmula (6) es cloruro cianúrico.

- 10 El compuesto de fórmula (9) se conoce o puede prepararse en analogía a procedimientos conocidos, por ejemplo mediante condensación de un haluro cianúrico de fórmula (6) con un compuesto de fórmula (8) en la que T tiene las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente.

Los colorantes de complejo de cromo 1:2 de fórmula (5a) se conocen o pueden obtenerse en analogía a compuestos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto de complejo de cromo 1:1 de fórmula

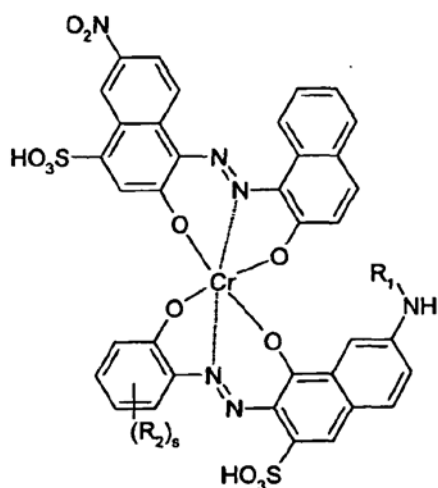


(10a)

- 15 con un compuesto azoico de fórmula (4a), teniendo cada uno de R₁, (R₂)_s y s las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente en el presente documento.

- 5 La reacción del compuesto de complejo de cromo 1:1 de fórmula (10a) con un compuesto azoico de fórmula (4a) se lleva a cabo, por ejemplo, en medio acuoso a una temperatura de, por ejemplo, desde 40 hasta 130°C, especialmente desde 70 hasta 100°C, a un valor de pH de, por ejemplo, desde 8 hasta 14, especialmente a un valor de pH de desde 10 hasta 13. La reacción se lleva a cabo más ventajosamente en presencia de un medio alcalino o neutralizante de ácido mineral, por ejemplo en presencia de un carbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, siendo el sodio el metal alcalino preferido.

En la preparación del complejo metálico según (i), además del complejo metálico 1:2 de fórmula (5a) habitualmente también se obtiene el isómero de coordinación del mismo de fórmula



(5b).

- 10 Además de los complejos metálicos dados a conocer en la forma de las fórmulas en el contexto de la presente invención, por ejemplo de las fórmulas (1a), (5a) y (7a), debe considerarse que la descripción también incluye los correspondientes isómeros de coordinación.

Los compuestos de fórmula (3a), (4a), (8) y (10a) se conocen o pueden obtenerse en analogía a procedimientos conocidos.

- 15 Por ejemplo, pueden obtenerse compuestos de complejo de cromo 1:1 de fórmula (10a) según procedimientos de cromación convencionales, en los que puede realizarse la reacción con una sal de cromo, por ejemplo, en medio acuoso, opcionalmente a presión, a una temperatura de, por ejemplo, desde 90 hasta 130°C. Sales de cromo adecuadas son, por ejemplo, acetato de cromo (III), nitrato de cromo (III), cloruro de cromo (III), salicilato de cromo (III) y sulfato de cromo (III).

- 20 Pueden obtenerse compuestos de fórmulas (3a) y (4a) según reacciones de acoplamiento y diazotación habituales. La diazotación se lleva a cabo generalmente mediante la acción de ácido nitroso en disolución acuosa de ácido mineral a baja temperatura, por ejemplo desde 0 hasta 20°C, y el acoplamiento ventajosamente a valores de pH alcalino, por ejemplo a valores de pH de desde 8 hasta 12.

- 25 Los colorantes de complejo de cromo 1:2 pueden obtenerse, por ejemplo, de manera análoga a los procedimientos mencionados en los documentos GB-A-716 753, GB-A-719 274, GB-A-745 641 y GB-A-851 861.

Las reacciones de condensación se llevan a cabo de una manera conocida en sí misma, habitualmente en disolución acuosa a una temperatura de, por ejemplo, desde 0 hasta 50°C y un valor de pH de, por ejemplo, desde 2 hasta 10.

- 30 La condensación del colorante de complejo metálico 1:2 de fórmula (5a) con el haluro cianúrico de fórmula (6) según (ii) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 0 hasta 5°C y un valor de pH de desde 3 hasta 6. La condensación del producto de condensación primario de fórmula (7a) con el compuesto de fórmula (8) según (iii) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 0 hasta 30°C y un valor de pH de desde 4 hasta 6. La condensación del colorante de complejo metálico 1:2 de fórmula (5a) con un compuesto de fórmula (9) según (iv) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 20 hasta 50°C y un valor de pH de desde 4 hasta 6.

- 35 Además, el producto final puede someterse opcionalmente a una reacción de conversión. Una reacción de conversión de este tipo es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo vinilizable T (Z o Q) en su forma de vinilo mediante tratamiento con una disolución diluida de hidróxido de sodio, tal como, por ejemplo, la conversión del grupo β -sulfatoetilsulfonilo o β -cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del grupo α,β -dihalopropionilamino en el radical α -haloacrililamino. Tales reacciones se conocen en sí mismas. La reacción de conversión se lleva a

cabo generalmente en medio de neutro a alcalino a una temperatura de, por ejemplo, desde 20 hasta 70°C, a un valor de pH de, por ejemplo, desde 6 hasta 14.

Los colorantes reactivos de fórmula (1a) contienen grupos sulfo, que están cada uno o bien en forma del sulfoácido libre o bien, preferiblemente, en forma de una sal del mismo, por ejemplo una sal de sodio, litio, potasio o amonio, o una sal de una amina orgánica, por ejemplo una sal de trietanolamónio.

Los colorantes reactivos de fórmula (1a) pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo cloruro de sodio o dextrina.

Los colorantes reactivos de fórmula (1a) según la invención pueden comprender opcionalmente adyuvantes adicionales que, por ejemplo, mejoran el manejo o aumentan la estabilidad en almacenamiento, tales como, por ejemplo, tampones, dispersantes o agentes antipolvo. Los expertos en la técnica conocen tales adyuvantes.

Los colorantes reactivos según la invención son adecuados, por ejemplo, para la coloración o impresión de materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo. Ejemplos que pueden mencionarse son seda, lana, materiales de fibra celulósica de todos los tipos y poliuretanos, así como fibras de poliamida. Materiales de fibra celulósica son, por ejemplo, fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada. Los colorantes reactivos según la invención también son adecuados para la coloración o impresión de fibras que contienen grupos hidroxilo presentes en materiales textiles en combinación, por ejemplo combinaciones de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

Se da preferencia a la coloración o impresión de materiales de fibra de poliamida sintética o natural, especialmente materiales de fibra de poliamida sintética, tales como, por ejemplo, poliamida 6 (poli-ε-caprolactama), poliamida 6,6 (poli(amida del ácido hexametilendecanoico)), poliamida 7, poliamida 6,12 (poli(amida del ácido hexametilendodecanoico)), poliamida 11 o poliamida 12, copoliamidas con poliamida 6,6 o poliamida 6, tales como, por ejemplo, polímeros de hexametildiamina, ε-caprolactama y ácido adípico y polímeros de ácido adípico, hexametildiamina y ácido isoftálico o de ácido adípico, hexametildiamina y 2-metilpentametildiamina o 2-etiltetrametildiamina. Además, los colorantes reactivos de fórmula (1a) según la invención son adecuados para la coloración o impresión de materiales textiles en combinación o hilos de poliamida sintética y lana.

El procedimiento según la invención también es ventajosamente adecuado para la coloración o impresión de microfibras de poliamidas sintéticas. Se entiende que las microfibras significan materiales de fibra que se componen de hebras que tienen una finura individual de menos de 1 denier (1,1 dTex). Tales microfibras se conocen y se preparan habitualmente mediante hilatura por fusión.

Dicho material textil puede estar en una variedad muy amplia de formas de procesamiento, por ejemplo en forma de fibras, hilo, materiales textiles tejidos o materiales textiles tricotados y en forma de alfombras.

Los colorantes reactivos de fórmula (1a) pueden usarse para la coloración o impresión según métodos de coloración e impresión habituales. Además de comprender agua y los colorantes, los líquidos de coloración o pastas de impresión pueden comprender además aditivos, por ejemplo agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación o agentes que influyen sobre la propiedad del material textil, por ejemplo suavizantes, aditivos para acabados resistentes a la llama o repelentes de la suciedad, agua y aceite y también ablandadores de agua y espesantes naturales o sintéticos, por ejemplo alginatos y éteres de celulosa.

En el caso de material de alfombra tejida, métodos de impresión tales como impresión por desplazamiento o coloración por espaciado son importantes.

Se da preferencia a la coloración, que se lleva a cabo especialmente según el método de agotamiento y, en el caso de coloración de alfombras, también puede llevarse a cabo según el método continuo.

La coloración se lleva a cabo preferiblemente a un valor de pH de desde 2 hasta 7, especialmente desde 2,5 hasta 5,5 y más especialmente desde 3 hasta 4,5. La razón del líquido puede elegirse dentro de un amplio intervalo, por ejemplo desde 1:5 hasta 1:50, preferiblemente desde 1:5 hasta 1:30. La coloración se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 80 hasta 130°C, especialmente desde 85 hasta 120°C.

Los colorantes reactivos de fórmula (1a) producen coloraciones niveladas que tienen buenas propiedades en todos los aspectos, por ejemplo buena solidez al cloro, a la fricción, a la humectación, a la fricción en húmedo, al lavado, al agua, al agua del mar y a la transpiración, y buena solidez a la luz. También se distinguen por una acumulación de color uniforme, buena afinidad, alta reactividad, buena capacidad de fijación y muy buena capacidad de acumulación. Los colorantes según la invención tienen buena solubilidad en agua y pueden combinarse fácilmente con otros colorantes.

Los colorantes de fórmula (1a) según la invención también son adecuados como agentes de coloración para su uso en sistemas de registro. Tales sistemas de registro son, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles comercialmente para la impresión en papel o material textil, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos, y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para este fin, en primer lugar se ponen los

colorantes según la invención en una forma adecuada para su uso en sistemas de registro. Una forma adecuada es, por ejemplo, una tinta acuosa, que comprende los colorantes según la invención como agentes de coloración. Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando juntos los componentes individuales en la cantidad de agua deseada.

- 5 Como sustratos se tienen en cuenta los materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo mencionados anteriormente, especialmente materiales de fibra de poliamida sintética o natural. Los materiales de fibra son preferiblemente materiales de fibra textiles.

Sustratos que también se tienen en cuenta son papel y películas de plástico.

- 10 Como ejemplos de papel pueden mencionarse papel para chorro de tinta, papel fotográfico, papel brillante, papel recubierto con plástico, por ejemplo papel para chorro de tinta Epson, papel fotográfico Epson, papel brillante Epson, película brillante Epson, papel para chorro de tinta especial HP, papel fotográfico con brillo Encad y papel fotográfico Ilford disponibles comercialmente. Las películas de plástico son, por ejemplo, transparentes o turbias/opacas. Películas de plástico adecuadas son, por ejemplo, película de transparencia 3M.

- 15 Dependiendo de la naturaleza del uso, por ejemplo impresión de material textil o impresión de papel, puede ser necesario, por ejemplo, adaptar en consecuencia la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente propiedades que tienen una influencia sobre la afinidad para el sustrato en cuestión.

- 20 Los colorantes usados en las tintas acuosas deben tener preferiblemente un bajo contenido en sal, es decir que éstos deben tener un contenido total de sales de menos del 0,5% en peso, basado en el peso de los colorantes. Colorantes que tienen contenidos en sales relativamente altos como resultado de su preparación y/o como resultado de la posterior adición de diluyentes pueden desalarse, por ejemplo mediante procedimientos de separación en membrana, tales como ultrafiltración, osmosis inversa o diálisis.

- 25 Las tintas tienen preferiblemente un contenido total de colorantes de desde el 1 hasta el 35% en peso, especialmente desde el 1 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 1 hasta el 20% en peso, basado en el peso total de la tinta. El límite inferior preferido en este caso es del 1,5% en peso, preferiblemente el 2% en peso y especialmente el 3% en peso.

- 30 Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C_1 - C_4 , por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol o isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida o dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetona, por ejemplo acetona o diacetona-alcohol; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona o 1,3-dimetil-2-imidazolidona, polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol; tioglicoles y alquilenglicoles C_2 - C_6 , por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; otros polioles, por ejemplo glicerol o 1,2,6-hexanotriol; y éteres de alquilo C_1 - C_4 de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; preferiblemente N-metil-2-pirrolidona, dietilenglicol, glicerol o especialmente 1,2-propilenglicol, habitualmente en una cantidad de desde el 2 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 5 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso, basándose en el peso total de la tinta.

Además, las tintas también pueden comprender solubilizadores, por ejemplo ϵ -caprolactama.

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

- 45 Los ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato disponibles comercialmente, éteres de almidón o éteres de harina de semilla de algarroba, especialmente alginato de sodio solo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metil-hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropil-metilcelulosa, especialmente con preferiblemente desde el 20 hasta el 25% en peso de carboxi-metilcelulosa. Espesantes sintéticos que también pueden mencionarse son, por ejemplo, aquéllos basados en poli(ácidos (met)acrílicos) o poli(met)acrilamidas y también polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de, por ejemplo, desde 2000 hasta 20000, tal como, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol o polialquilenglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno.

- 50 Las tintas comprenden tales espesantes, por ejemplo, en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, especialmente desde el 0,01 hasta el 1% en peso y preferiblemente desde 0,01 hasta el 0,5% en peso, basado en el peso de la tinta.

- 55 Las tintas también pueden comprender sustancias tampón, por ejemplo bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tripilfosfato de sodio, pentapilfosfato de sodio y citrato de sodio. Éstos se usan especialmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta, con el fin de establecer un valor de pH de, por ejemplo,

desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8,5.

Como aditivos adicionales, las tintas pueden comprender tensioactivos o humectantes.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos o no iónicos disponibles comercialmente. Como humectantes en las tintas según la invención se tienen en cuenta, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una disolución acuosa a 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.

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.

Además, las tintas pueden comprender adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo, antiespumantes o especialmente conservantes 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, basado en el peso total de la tinta.

Como conservantes se tienen en cuenta agentes que proporcionan formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, disoluciones de formaldehído a aproximadamente desde el 30 hasta el 40% en peso, especialmente acuosas, compuestos de imidazol, por ejemplo 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, compuestos de tiazol, por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, compuestos de yodo, nitrilos, fenoles, compuestos de haloalquiltio o derivados de piridina, especialmente 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona. Un conservante adecuado es, por ejemplo, una disolución al 20% en peso de 1,2-bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol (Proxel® GXL).

Las tintas también pueden comprender aditivos adicionales, tales como telómeros o polímeros fluorados, por ejemplo polietoxiperfluoroalcoholes (productos Forafac® o Zonyl®) en una cantidad de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

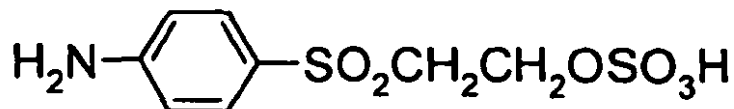
En el caso del método de impresión por chorro de tinta, se pulverizan gotas individuales de tinta sobre un sustrato desde una boquilla de una manera controlada. Para este fin, se usan principalmente el método de chorro de tinta continuo y el método de goteo por demanda. En el caso del método de chorro de tinta continuo, se producen las gotas de manera continua, descargándose las gotas no requeridas para la operación de impresión a un receptáculo y reciclándose. En el caso del método de goteo por demanda, por otro lado, se generan gotas según se desea y se usan para la impresión; es decir, sólo se generan las gotas cuando se requiere para la operación de impresión. La producción de las gotas puede realizarse, por ejemplo, por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico o por medio de energía térmica (chorro de burbujas). Se da preferencia a la impresión por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico y a la impresión según el método de chorro de tinta continuo.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden los colorantes de fórmula (1a) según la invención y al uso de tales tintas en un método de impresión por chorro de tinta para imprimir una variedad de sustratos, especialmente materiales de fibra textiles, aplicándose las definiciones y preferencias indicadas anteriormente a los colorantes, las tintas y los sustratos.

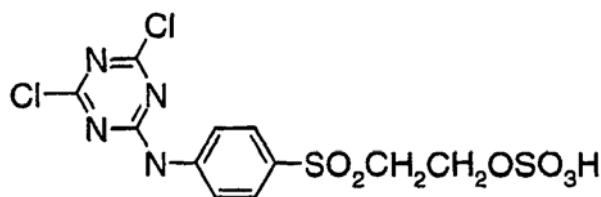
Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se facilitan en grados centígrados, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al % en peso. Partes en peso se refiere a partes en volumen en una razón de kilogramos con respecto a litros.

Ejemplo 1:

(a) Se agitan 26,4 partes de un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula

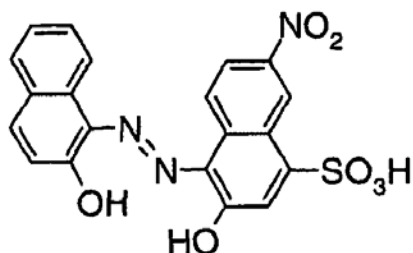


en 100 partes de agua. Se enfría la suspensión hasta 0°C mediante la adición de aproximadamente 50 partes de hielo y se ajusta hasta pH 4 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio, manteniéndose la temperatura a 0°C mediante enfriamiento con hielo. Se alimenta lentamente la disolución obtenida en una suspensión de 18,2 partes de cloruro cianúrico en 20 partes de agua, aproximadamente 80 partes de hielo y 0,2 partes de Na₂HPO₄·12H₂O, manteniéndose el pH a 3 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio y manteniéndose la temperatura a 0°C mediante la adición de hielo. Se obtiene una suspensión que comprende el compuesto de fórmula

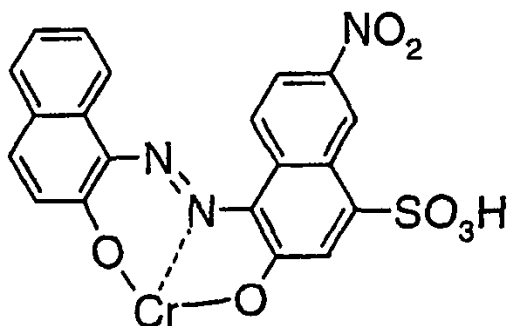


indicado aquí en forma del ácido libre.

(b) Se preparan 43 partes de un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula

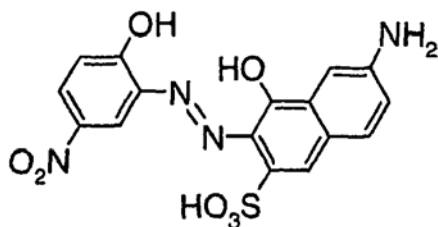


- 5 en una suspensión con 550 partes de agua, 15 partes de ácido fórmico y 6,8 partes de acetato de cromo (III) y se calienta a una temperatura de desde 100 hasta 105°C durante 20 horas en un autoclave. La presión es de aproximadamente 3 bares. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se separa el producto precipitado mediante filtración, se lava con agua y se seca a vacío a una temperatura de 50°C. Se obtiene un compuesto de complejo 1:1 que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



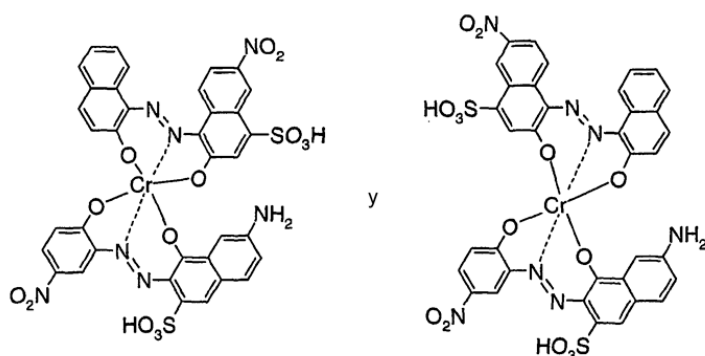
10

(c) Se agitan 38,8 partes del colorante monoazoico que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula

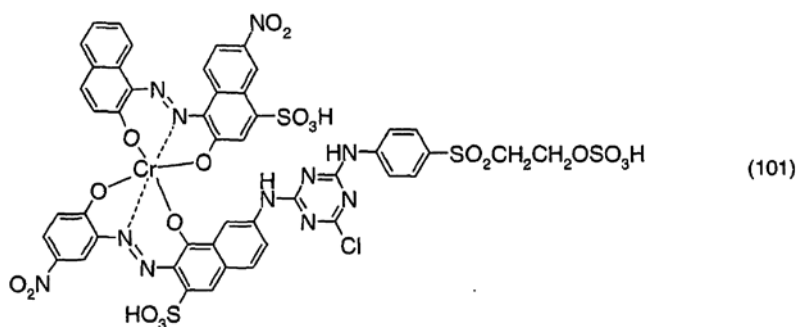


15

y que se ha preparado según procedimientos habituales a partir de 4-nitro-2-aminofenol diazotado y ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, junto con 47 partes del complejo de cromo obtenido según (b) en 600 partes de agua hasta ser homogéneo y se calienta hasta 70°C. Se establece un valor de pH de desde 8,0 hasta 8,5 y se mantiene mediante la adición de disolución de hidróxido de sodio 2 N. Entonces se lleva a cabo la agitación a la temperatura anterior hasta que ninguno de los dos compuestos de partida puede detectarse en la disolución transparente resultante. Se obtienen los compuestos de coordinación isoméricos que, en forma de los ácidos libres, corresponden a las fórmulas



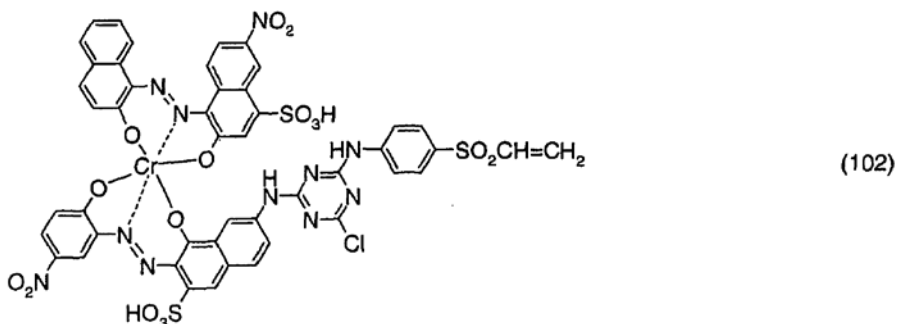
- (d) Se deja que la disolución transparente se enfríe hasta 50°C, se ajusta el pH hasta un valor de aproximadamente 5 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso, y se añade lentamente la suspensión obtenida según (a), manteniéndose el pH a un valor de 5 mediante la adición de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Con el fin de completar la reacción, se lleva a cabo la agitación durante dos horas adicionales y se libera de sal la disolución mediante diálisis a pH de 6 a 7 y se concentra hasta sequedad mediante evaporación. Se obtiene un colorante que, en forma del ácido libre, corresponde al compuesto de fórmula



- y el isómero de coordinación del mismo ($\lambda_{\text{máx.}} = 570 \text{ nm}$) y produce coloraciones o impresiones sobre fibras que contienen grupos amino en tonos de negro intenso que tienen muy buenas propiedades de solidez en todos los aspectos.

Ejemplo 2:

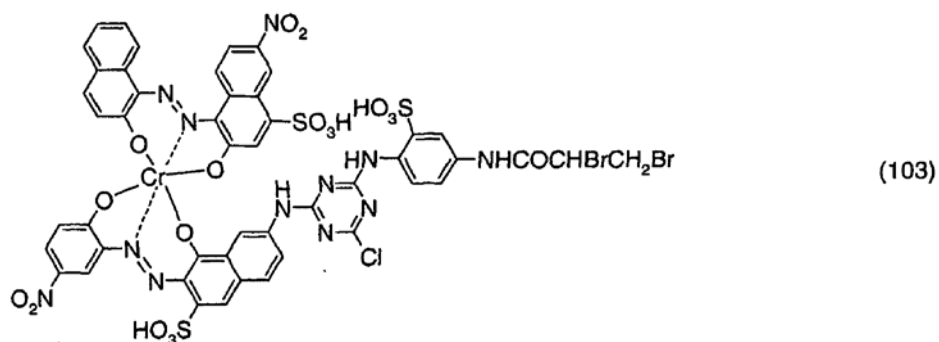
- Se trata una disolución acuosa del colorante según el ejemplo 1 durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente con hidróxido de sodio a un valor de pH de 11. Se libera de sal la disolución obtenida mediante diálisis y se concentra mediante evaporación. Se obtiene un colorante que, en forma del ácido libre, corresponde al compuesto de fórmula



- y su isómero de coordinación ($\lambda_{\text{máx.}} = 572 \text{ nm}$). El colorante de fórmula (102) colorea fibras que contienen grupos amino en tonos de negro intenso que tienen muy buenas propiedades de solidez a la humedad permanente, incluso sin fijación posterior, especialmente cuando se usa el procedimiento de coloración descrito en la solicitud de patente europea EP 1 687 478.

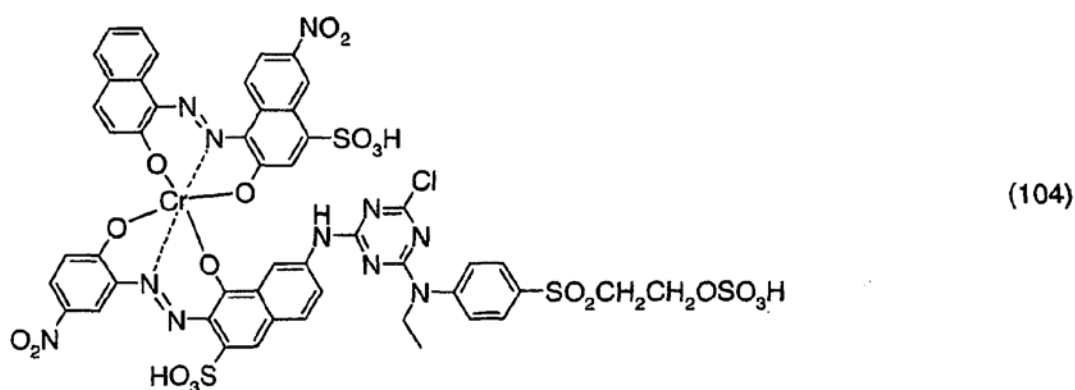
Ejemplos 3 a 6:

Pueden obtenerse los colorantes de las fórmulas



($\lambda_{\text{máx.}}$ 570 nm)

y

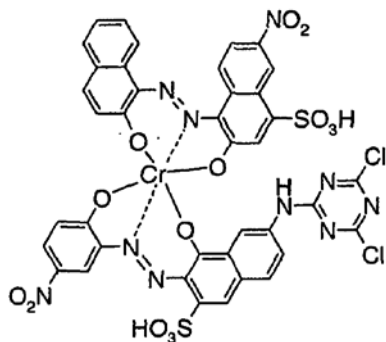


5 ($\lambda_{\text{máx.}}$ 570 nm)

así como las correspondientes formas acriladas y viniladas, de una manera análoga a la descrita en los ejemplos 1 y 2 (además de los colorantes de fórmulas (103) y (104) dados a conocer en forma de fórmulas, debe considerarse que la descripción también incluye los correspondientes isómeros de coordinación).

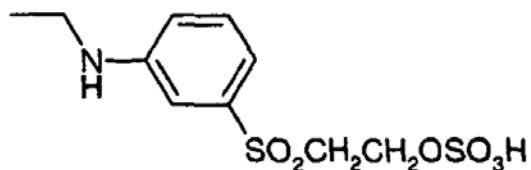
Ejemplo 7:

- 10 (a) En el transcurso de desde 10 hasta 15 minutos a una temperatura de desde 0 hasta 2°C, se suspenden 4,7 partes de cloruro cianúrico en 47 partes de hielo, 23 partes de agua y 0,025 partes de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$. Entonces, en el transcurso de 45 minutos a una temperatura de desde 0 hasta 2°C, se alimenta una disolución de 22,3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1(c), manteniéndose la temperatura a desde 0 hasta 2°C mediante la adición de hielo y manteniéndose el valor de pH a desde 5 hasta 6 mediante la adición de disolución acuosa de hidróxido de sodio 2 N. Entonces se lleva a cabo la agitación durante 40 minutos a desde 0 hasta 2°C y pH constante. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula
- 15

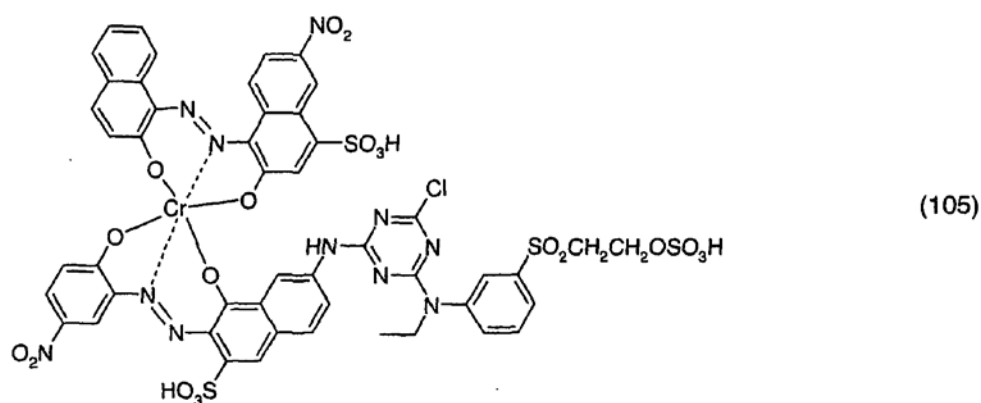


y su isómero de coordinación.

- (b) Se disuelven 8,2 partes de un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



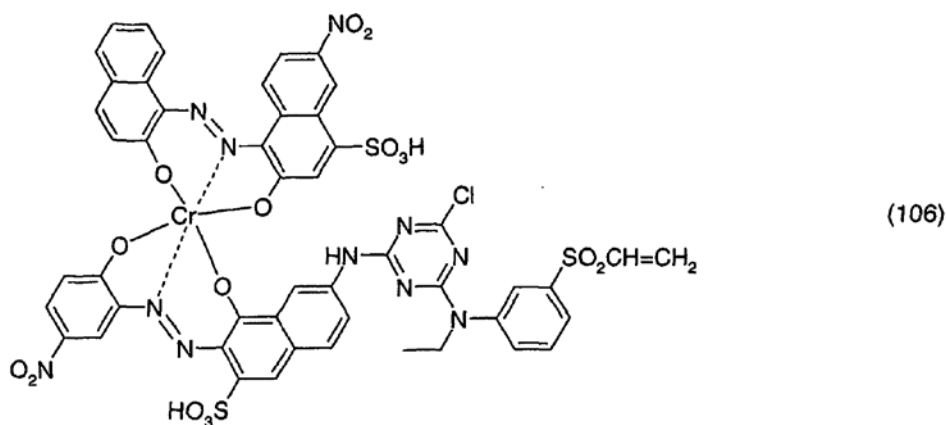
- 5 en 140 partes agua. Se añade gota a gota la disolución así obtenida en el transcurso de 45 minutos a la disolución obtenida según (a). Durante la adición, se mantiene el valor de pH a 6 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 2 N. Entonces se lleva a cabo la agitación durante la noche a pH 6. Se libera de sal la disolución de reacción mediante diálisis y se concentra mediante evaporación. Se obtiene un colorante que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



y su isómero de coordinación ($\lambda_{\text{máx.}} = 572 \text{ nm}$) y que produce coloraciones o impresiones sobre fibras que contienen grupos amino en tonos de negro intenso que tienen muy buenas propiedades de solidez a la humedad.

10 Ejemplo 8:

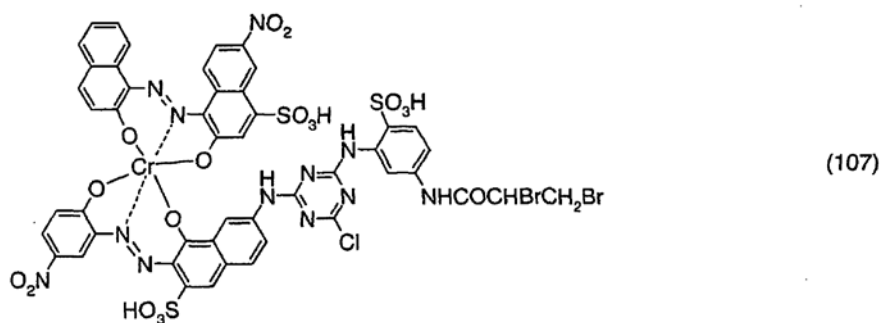
Se trata una disolución acuosa del colorante según el ejemplo 7 durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente con hidróxido de sodio a un valor de pH de 11. Se libera de sal la disolución obtenida mediante diálisis y se concentra mediante evaporación. Se obtiene un colorante que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



- 15 y sus isómeros de coordinación ($\lambda_{\text{máx.}} = 573 \text{ nm}$). El colorante de fórmula (106) colorea fibras que contienen grupos amino en tonos de negro intenso que tienen muy buenas propiedades de solidez a la humedad permanente, incluso sin fijación posterior, especialmente cuando se usa el procedimiento de coloración descrito en la solicitud de patente europea EP 1 687 478.

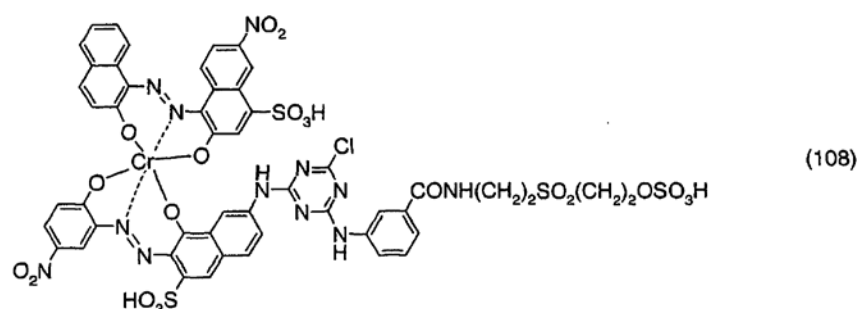
Ejemplos 9 a 12:

- 20 Pueden obtenerse los colorantes de fórmula



($\lambda_{\text{máx.}}$ 574 nm)

y



5 ($\lambda_{\text{máx.}}$ 574 nm)

así como las correspondientes formas acriladas y viniladas, de una manera análoga a la descrita en los ejemplos 7 y 8 (además de los colorantes de fórmulas (107) y (108) dados a conocer en forma de fórmulas, debe considerarse que la descripción también incluye los correspondientes isómeros de coordinación).

Procedimiento de coloración 1:

- 10 Se colorean 10 partes de material de fibra de poliamida 6,6 (tricotado Helanca) en 500 partes de un líquido acuoso que se ajusta hasta pH 3 usando ácido acético. La proporción del colorante según el ejemplo 8 es del 2% basado en el peso de fibra. El tiempo de coloración a una temperatura de 98°C es de desde 30 hasta 90 minutos. Entonces se retira el material de fibra coloreado, se aclara con agua y se libera del colorante no fijado con un lavado con sosa a pH de 10 a 11,5 y de 70 a 90°C en el transcurso de desde 20 hasta 30 minutos. Después de aclararse con agua de nuevo y acidificarse hasta pH 4 en un baño de ácido acético, se seca el material de fibra. Se obtienen coloraciones de negro intenso que tienen propiedades de solidez a la humedad sin igual.

Procedimiento de coloración 2:

- 20 Se tratan 70 g de un material textil en combinación que consiste en el 72% de microfibras de poliamida y el 28% de elastano en un aparato de coloración durante 10 minutos a 40°C con 1,5 litros de líquido que contiene 3 g de ácido fórmico, 0,4 g de agente humectante y 0,7 g de un agente de nivelación. El pH del líquido es de 2,9. Entonces se añaden 3,8 g del colorante según el ejemplo 2, previamente disueltos en una pequeña cantidad de agua. Se trata el material que va a colorearse durante 5 min. a 40°C en el líquido de coloración y entonces se calienta hasta 100°C y se colorea durante 20 min. a esta temperatura. Posteriormente, se añaden 14 g de cloruro de calcio y entonces se lleva a cabo la coloración durante 40 min. Tras la coloración, se trata el material durante 20 min. a desde 70 hasta 90°C usando 1,5 litros de un baño de tratamiento posterior que contiene 2 g de 1,6-hexametilendiamina. Entonces se aclara el material y se acaba de manera convencional. Se obtiene una coloración de nivel intenso que tiene muy buenas propiedades de solidez.

- 30 Con el fin de mejorar las propiedades de solidez adicionalmente, pueden añadirse una etapa de fijación posterior convencional o un tratamiento posterior alcalino. Para el tratamiento posterior alcalino, se trata la coloración durante 20 minutos a desde 60 hasta 80°C en un baño nuevo que contiene 2 g/l de sosa y que tiene un pH de 9,2.

Procedimiento de coloración 3:

Se usa un baño de colorante que, por 1000 partes de baño de colorante, contiene 3 partes del colorante según el ejemplo 2 y también 1 parte de un espesante disponible comercialmente, 1 parte de un agente humectante no iónico y la cantidad de ácido cítrico necesaria para proporcionar al baño de colorante un pH de 5,0, para la coloración

continúa de un material de alfombra tejida de poliamida 6,6. Entonces se fija el material de alfombra tejida con vapor durante 5 min. a 100°C, y se lava y se seca de manera habitual. Se distingue el material de alfombra tejida por una coloración de negro oscuro uniforme que tiene buenas propiedades de solidez.

Procedimiento de coloración 4:

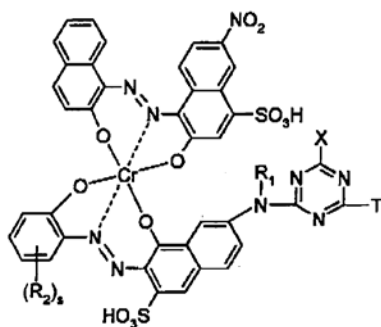
- 5 Se agitan 10 partes de hilo de tricotado de lana a 30°C en un baño de colorante que contiene 1,6 partes del colorante según el ejemplo 2, 0,5 partes de sulfato de sodio y 2 partes de acetato de sodio por 100 partes de agua y que se ha ajustado hasta un valor de pH de 4,5 usando ácido acético (al 80%). Se lleva el líquido hasta ebullición en el transcurso de 45 minutos y se mantiene a la temperatura de ebullición durante de 45 a 70 minutos adicionales. Entonces se retira el material coloreado, se aclara a fondo con agua fría y se seca. Se obtiene una coloración de negro intenso que tiene muy buenas propiedades de solidez.
- 10

Procedimiento de impresión I

- (a) Se colorea con foulard un satén de algodón mercerizado con un líquido que contiene 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (captación del líquido del 70%) y se seca.
- 15 (b) Usando un cabezal de chorro de tinta de goteo por demanda (chorro de burbujas), se imprime el satén de algodón pretratado según la etapa (a) con una tinta acuosa que contiene
- el 15% en peso del colorante reactivo de fórmula (102) según el ejemplo 2,
 - el 15% en peso de 1,2-propilenglicol y
 - el 70% en peso de agua.
- 20 Se seca completamente la impresión y se fija con vapor saturado durante 8 minutos a 102°C, se aclara en frío, se elimina mediante lavado a ebullición, se aclara de nuevo y se seca.

REIVINDICACIONES

1. Colorante reactivo de fórmula



(1a),

en la que

5 R_1 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 sustituido o no sustituido,

R_2 indica nitro,

X es cloro,

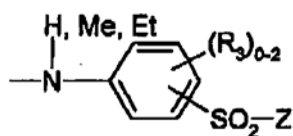
T es un radical reactivo con fibra de fórmula

-NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z

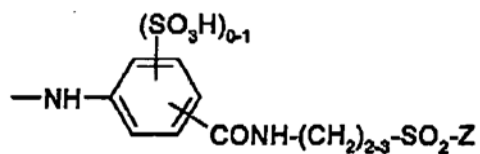
(2a),

10 -NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z

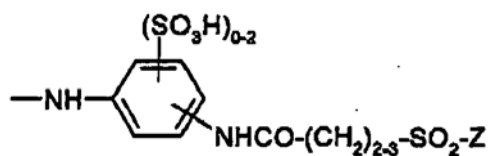
(2b),



(2c),

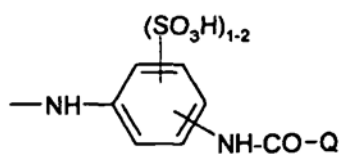


(2d),



(2e)

0



(2f),

15 $(R_3)_{0-2}$ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxilo C_1 - C_4 y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂,

Hal es halógeno y

s es el número 1.

2. Colorante reactivo según la reivindicación 1, en el que R_1 es hidrógeno.
3. Colorante reactivo según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en el que Z es vinilo, β -cloroetilo o β -sulfatoetilo.
4. Uso de un colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la coloración o impresión de material de fibra que contiene nitrógeno o que contiene grupos hidroxilo.
5. Uso según la reivindicación 4, en el que se colorea o se imprime material de fibra de poliamida sintética o natural, especialmente material de fibra de poliamida sintética.
6. Tinta acuosa que comprende un colorante reactivo de fórmula (1a) según la reivindicación 1.
7. Procedimiento para imprimir material de fibra textil, papel o película de plástico según el método de impresión por chorro de tinta, que comprende usar una tinta acuosa según la reivindicación 6.