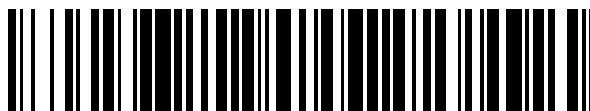


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 195**

51 Int. Cl.:  
**C09B 62/513** (2006.01)  
**C09B 62/09** (2006.01)  
**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04722872 .1**  
96 Fecha de presentación: **24.03.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1608708**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Mezclas de colorantes reactivos y su uso**

30 Prioridad:  
**01.04.2003 CH 565032003**  
**18.11.2003 EP 03104262**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**TZIKAS, Athanassios y**  
**ROENTGEN, Georg**

74 Agente/Representante:  
**Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 380 195 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Mezclas de colorantes reactivos y su uso.

5 La presente invención se refiere a mezclas de colorantes reactivos que son adecuadas para la coloración o impresión de materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo y producen coloraciones o impresiones que tienen buenas propiedades de solidez en todos los aspectos.

10 La práctica de la coloración 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 composiciones de coloración fácilmente disponibles, novedosas que tengan buenas propiedades, especialmente con respecto a su aplicación.

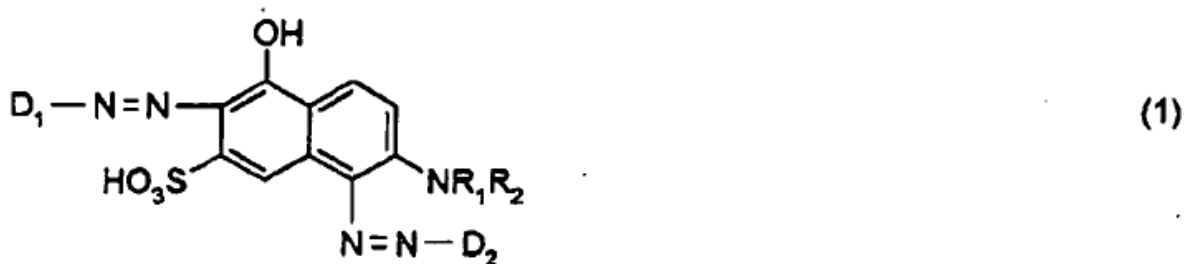
15 Actualmente la coloración requiere colorantes reactivos que tengan, por ejemplo, suficiente sustantividad y al mismo tiempo buena facilidad de eliminación mediante lavado de colorante no fijado. También deben presentar un buen rendimiento tintóreo y alta reactividad, siendo el objetivo obtener especialmente coloraciones que tengan altos grados de fijación. En muchos casos, el comportamiento de acumulación de colorantes reactivos es insuficiente para cumplir las demandas que se realizan, especialmente cuando la coloración es en tonos muy intensos.

20 Los colorantes reactivos bisazoicos preparados a partir de ácido 1-hidroxi-8-aminonaftalen-3,6-disulfónico como componente de acoplamiento se dan a conocer en "Dyes and Pigments". 22 (1993), 99-116. El documento WO 01/68775 describe colorantes reactivos similares que contienen un resto fluoro- o cloro-triazina que puede mezclarse con sustancias colorantes apropiadas de la misma clase y producen coloraciones que presentan buena solidez a la humedad y resistencia a la oxidación.

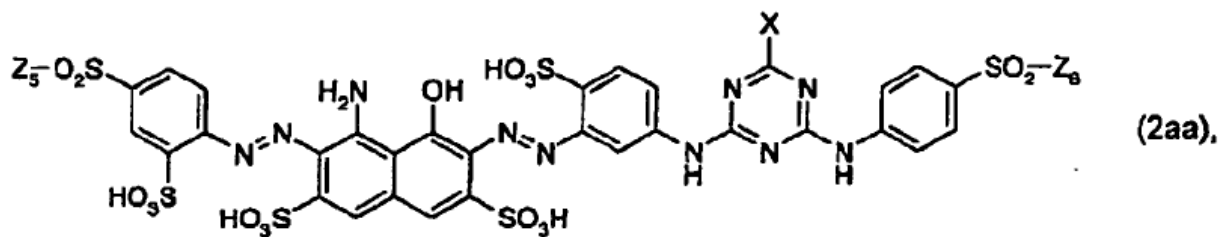
25 Las mezclas que contienen dos colorantes reactivos bisazoicos dadas a conocer en el documento WO 03/080739, aunque presentan alta sustantividad acoplada con la capacidad de que partes no fijadas se eliminen mediante lavado, no son suficientemente estables a la hidrólisis ácida.

30 El problema subyacente a la presente invención es por tanto proporcionar nuevas mezclas de colorantes reactivos que son particularmente adecuadas para la coloración o impresión de materiales de fibra y que presentan las cualidades descritas anteriormente en un alto grado. Los colorantes también deben producir coloraciones que tengan buenas propiedades de solidez en todos los aspectos, por ejemplo solidez a la luz y a la humectación.

35 Por consiguiente la presente invención se refiere a mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante de fórmula



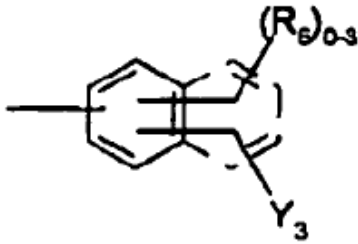
40 junto con al menos un colorante de fórmula



en las que

45 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o sustituido,

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí un radical de fórmula



(5),

en la que

5 (R<sub>6</sub>)<sub>0-3</sub> indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxilo, nitro y sulfo,

Y<sub>3</sub> es un radical reactivo con fibra de fórmula

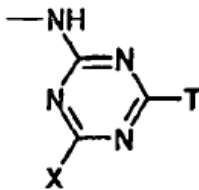
10 -SO<sub>2</sub>-Z (3a),

-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3b),

15 -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3c),

-NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>Hal (3d),

20 -NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> (3e) o



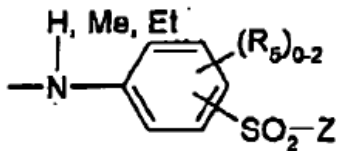
(3f),

en el que

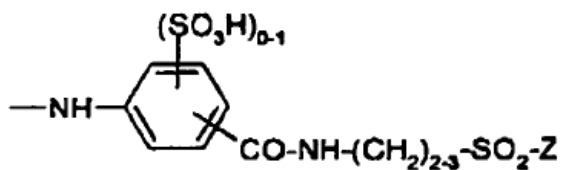
25 X es halógeno, T tiene independientemente las mismas definiciones que X, o es un radical reactivo con fibra o un sustituyente no reactivo con fibra de fórmula

-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (4a),

30 -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (4b), o

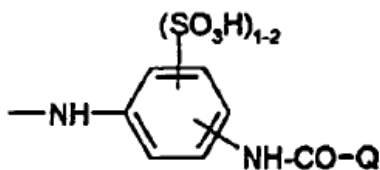


(4c),



(4d)

o



(4e),

(R<sub>5</sub>)<sub>0-2</sub> indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y sulfo,

5 Z es vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>Hal o -C(Hal)=CH<sub>2</sub>,

10 m y n son cada uno independientemente entre sí el número 2, 3 ó 4, y

Hal es halógeno,

15 Z<sub>6</sub> y Z<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas.

En el radical de fórmula (4c), Me es un radical metilo y Et es un radical etilo. Se tienen en cuenta los radicales mencionados, además del hidrógeno, como sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

20 Como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, cada uno independientemente entre sí, se tienen en cuenta por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo o n-octilo. De interés es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los radicales alquilo mencionados puede estar no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano, carboxilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o con fenilo, preferiblemente con hidroxilo, sulfato, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o con fenilo. Se da preferencia a los correspondientes radicales no sustituidos.

25 Como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para R<sub>5</sub>, se tienen en cuenta por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo y especialmente metilo.

30 Como alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para R<sub>5</sub>, se tienen en cuenta por ejemplo metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo o isobutoxilo, preferiblemente metoxilo o etoxilo y especialmente metoxilo.

Como halógeno para R<sub>5</sub>, se tienen en cuenta por ejemplo flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro o bromo y especialmente cloro.

35 Preferiblemente uno de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno y el otro es uno de los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituidos o sustituidos mencionados anteriormente.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son especialmente hidrógeno.

40 (R<sub>5</sub>)<sub>0-2</sub> indica preferiblemente desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo.

R<sub>5</sub> es especialmente hidrógeno.

45 Los radicales D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> en la mezclas de colorantes según la invención pueden comprender sustituyentes habituales para colorantes azoicos.

50 Los ejemplos de la gama de sustituyentes que pueden mencionarse incluyen: grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 12 átomos de carbono, especialmente desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n- o iso-propilo, o n-, iso-, sec- o terc-butilo, grupos alcoxilo que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono, especialmente desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metoxilo, etoxilo, n- o iso-propoxilo, o n-, iso-, sec- o terc-butoxilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido en el resto alquilo, por ejemplo con hidroxilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o con sulfato, por ejemplo 2-hidroxietoxilo, 3-hidroxipropoxilo, 2-sulfatoetoxilo, 2-metoxietoxilo o 2-etoxietoxilo, grupos alcanoilamino que tienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono, especialmente grupos alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tales como acetilamino o propionilamino, benzoilamino o grupos alcocarbonilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tales como metoxycarbonilamino o etoxicarbonilamino, amino, N-mono- o N,N-di-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> cada uno no sustituido o sustituido en el resto alquilo, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo, sulfato o con alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metilamino, etilamino, N,N-dimetil- o N,N-dietilamino, sulfometilamino, β-hidroxietilamino, N,N-di(β-hidroxietilamino), N-β-sulfatoetilamino, fenilamino no sustituido o sustituido en el resto fenilo con metilo, metoxilo, halógeno o con sulfo, N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-N-fenilamino no

5 sustituido o sustituido en el resto alquilo con hidroxilo, sulfo o con sulfato o sustituido en el resto fenilo con metilo, metoxilo, halógeno o con sulfo, por ejemplo N-metil-N-fenilamino, N-etil-N-fenilamino, N-β-hidroxietil-N-fenilamino o N-β-sulfoetil-N-fenilamino, naftilamino sustituido con sulfo o no sustituido, grupos alcanoílo que tienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono, especialmente desde 2 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo acetilo o propionilo, benzóilo, alcoxycarbonilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alcoxilo, tal como metoxicarbonilo o etoxicarbonilo, alquilsulfonilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilsulfonilo o etilsulfonilo, fenil- o naftil-sulfonilo, trifluorometilo, nitro, ciano, hidroxilo, halógeno, tal como flúor, cloro o bromo, carbamoílo, N-alquilcarbamoílo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como N-metilcarbamoílo o N-etilcarbamoílo, sulfamoílo, N-alquilsulfamoílo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como N-metilsulfamoílo, N-etilsulfamoílo, N-propilsulfamoílo, N-isopropilsulfamoílo o N-butilsulfamoílo, N-(β-hidroxietil)sulfamoílo, N,N-di(β-hidroxietil)sulfamoílo, N-fenilsulfamoílo, ureido, carboxilo, sulfometilo, sulfo o sulfato y también radicales reactivos con fibra. Adicionalmente, los radicales alquilo pueden estar interrumpidos por oxígeno (-O-) o un grupo amino (-NH-, -N(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)).

15 En una realización interesante de la presente invención, al menos uno de los radicales D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> porta al menos un grupo reactivo con fibra.

En una realización interesante adicional de la presente invención, cada uno de los radicales D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> porta al menos un grupo reactivo con fibra.

20 Debe entenderse que radicales reactivos con fibra son los que pueden hacerse reaccionar con los grupos hidroxilo de celulosa, con los grupos amino, carboxilo, hidroxilo y tiol en lana y seda o con los grupos amino y posiblemente carboxilo de poliamidas sintéticas para formar enlaces químicos covalentes. Los radicales reactivos con fibra se unen generalmente al radical del colorante directamente o a través de un elemento puente. Radicales reactivos con fibra adecuados son, por ejemplo, los que tienen al menos un sustituyente que puede eliminarse en un radical alifático, aromático o heterocíclico o aquéllos en los que los radicales mencionados contienen un radical adecuado para la reacción con el material de fibra, por ejemplo un radical vinilo.

25 Tales radicales reactivos con fibra se conocen por sí mismos y un gran número de ellos se describen, por ejemplo en Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" volumen 6, páginas 1-209, Academic Press, Nueva York, Londres 1972 o en el documento US-A-5 684138.

X en el radical reactivo con fibra de fórmula (3f) es, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro y especialmente cloro.

35 T es preferiblemente un radical reactivo con fibra o un sustituyente no reactivo con fibra de fórmula (4a), (4b), (4c), (4d) o (4e) y es especialmente un radical reactivo con fibra de fórmula (4a), (4b), (4c), (4d) o (4e).

40 Cuando T es un sustituyente no reactivo con fibra, este sustituyente puede ser, por ejemplo, hidroxilo; alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o sustituido, por ejemplo, con hidroxilo, carboxilo o con sulfo; amino; amino que está mono o di-sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo posible que el alquilo esté no sustituido o sustituido adicionalmente, por ejemplo con sulfo, sulfato, hidroxilo, carboxilo o con fenilo, especialmente con sulfo o hidroxilo, e interrumpido uno o más veces con el radical -O-; ciclohexilamino; morfolino; N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-N-fenilamino o fenilamino o naftilamino, estando el fenilo o naftilo no sustituido o sustituido, por ejemplo, con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxilo, sulfo o con halógeno.

45 Ejemplos de sustituyentes T no reactivos con fibra adecuados son amino, metilamino, etilamino, β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, ciclohexilamino, morfolino, 2-, 3- ó 4-clorofenilamino, 2-, 3- ó 4-metilfenilamino, 2-, 3- ó 4-metoxifenilamino, 2-, 3- ó 4-sulfofenilamino, disulfofenilamino, 2-, 3- ó 4-carboxifenilamino, 1- ó 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metoxilo, etoxilo, n- o iso-propoxilo e hidroxilo.

50 Como sustituyente no reactivo con fibra, T es preferiblemente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o sustituido con hidroxilo, carboxilo o con sulfo, hidroxilo, amino, N-mono- o N,N-di-alquiloamino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> cada uno no sustituido o sustituido en el resto alquilo con hidroxilo, sulfato o con sulfo, morfolino, fenilamino no sustituido o sustituido en el anillo de fenilo con sulfo, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o con metoxilo, o N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-N-fenilamino no sustituido o sustituido de la misma manera, estando el alquilo no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfo o con sulfato, o naftilamino no sustituido o sustituido con desde 1 hasta 3 grupos sulfo.

55 Sustituyentes T no reactivos con fibra especialmente referidos son amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ó 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ó 4-sulfofenilamino y N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-N-fenilamino.

60 En el caso de los radicales T reactivos con fibra de fórmulas (4a) y (4b), Z es preferiblemente β-cloroetil. En el caso de los radicales T reactivos con fibra de fórmulas (4c) y (4d), Z es preferiblemente vinilo o β-sulfatoetil.

65

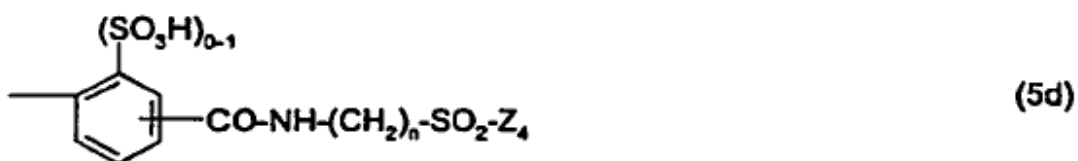
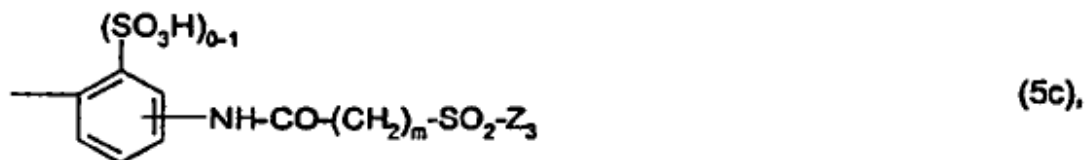
Quando T es un radical reactivo con fibra, T es preferiblemente un radical de fórmula (4c) o (4d), especialmente de fórmula (4c).

5 Hal en los radicales reactivos con fibra de fórmulas (3d), (3e) y (4e) es preferiblemente cloro o bromo, especialmente bromo.

Como grupo saliente U se tienen en cuenta, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o -OSO<sub>2</sub>-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. U es preferiblemente un grupo de fórmula -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, especialmente -Cl u -OSO<sub>3</sub>H y preferiblemente -OSO<sub>3</sub>H.

10 Ejemplos de radicales Z adecuados son por consiguiente 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.

15 D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí preferiblemente un radical de fórmula



20 especialmente de fórmula (5a), (5b) o (5e), en las que

(R<sub>6a</sub>)<sub>0-2</sub> indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo,

25 Y<sub>3a</sub> es α,β-dibromopropionilamino o α-bromoacrililamino,

m es el número 2 ó 3, especialmente 3,

n es el número 2 ó 3, especialmente 2, y

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y Z<sub>4</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.

5 Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> son preferiblemente cada uno independientemente entre sí vinilo o β-sulfatoetilo.

Z<sub>3</sub> es preferiblemente β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, especialmente β-cloroetilo.

Z<sub>4</sub> es preferiblemente β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, especialmente β-sulfatoetilo.

10 Cada uno de r y s es preferiblemente el número 1 y la suma de r + s es el número 2.

Se da preferencia a los colorantes de fórmula (1) en la que

15 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno, y

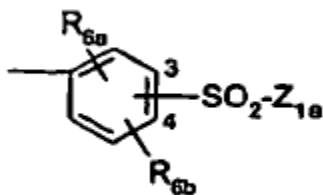
D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí un radical de fórmula (5a), (5b), (5c), (5d) ó (5e), preferiblemente de fórmula (5a), (5b) ó (5e) y especialmente de fórmula (5a).

20 Los radicales D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> en los colorantes de fórmula (1) son idénticos o no idénticos, preferiblemente no idénticos.

Se da preferencia especial a los colorantes de fórmula (1) en la que

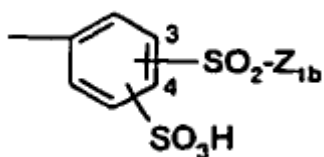
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno,

25 D<sub>1</sub> es un radical de fórmula y



(5aa)

30 D<sub>2</sub> es un radical de fórmula



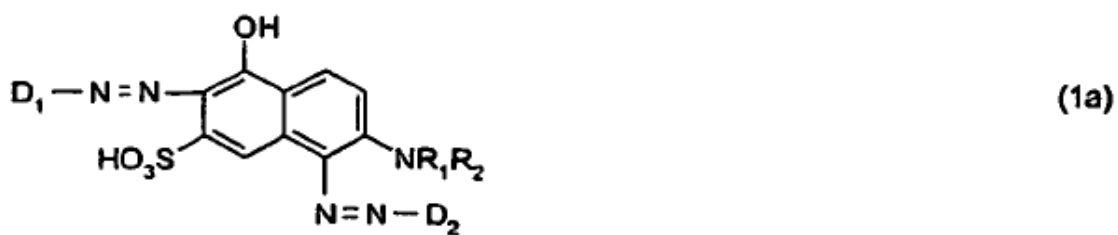
(5ab),

en las que

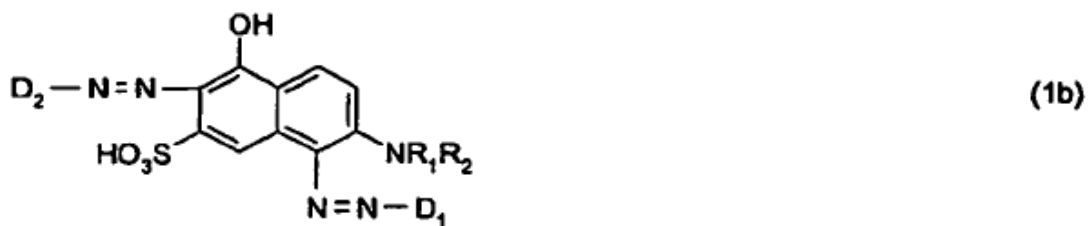
35 R<sub>6a</sub> y R<sub>6b</sub> son cada uno independientemente entre sí metilo o metoxilo, R<sub>6a</sub> es especialmente metilo y R<sub>6b</sub> es especialmente metoxilo, y

Z<sub>1a</sub> y Z<sub>1b</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.

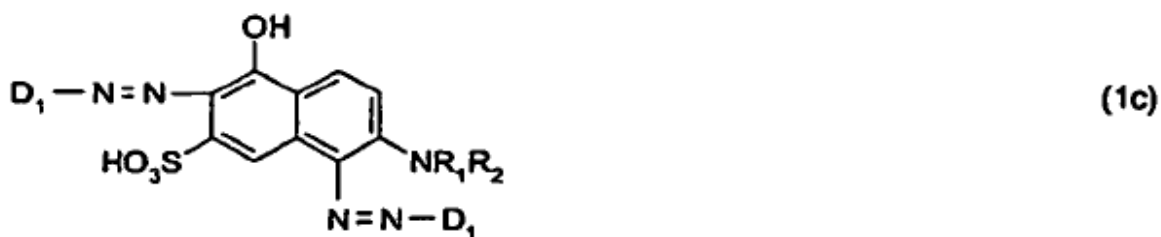
40 El colorante de fórmula (1) también puede ser una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto de fórmulas (1a) y (1b)



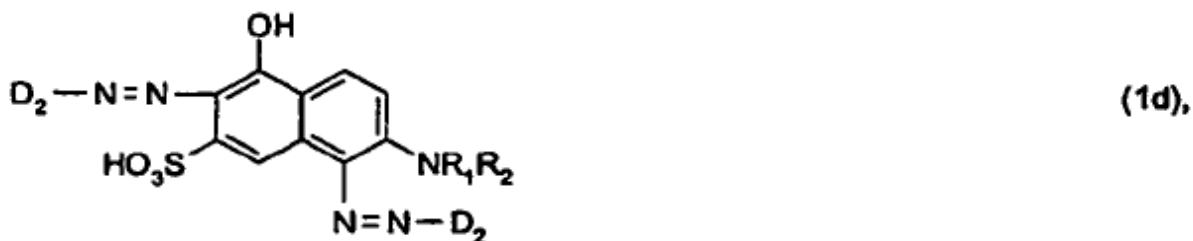
y



5 junto con al menos un compuesto de fórmulas (1c) y (1d)



y



10 en las que

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no son idénticos, y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> tienen las definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente.

15 Las mezclas de colorantes según la invención pueden prepararse, por ejemplo, mezclando los colorantes individuales. Ese procedimiento de mezclado se lleva a cabo, por ejemplo, en molinos adecuados, por ejemplo molinos de bolas o molinos de púas, y también en amasadoras o mezcladoras.

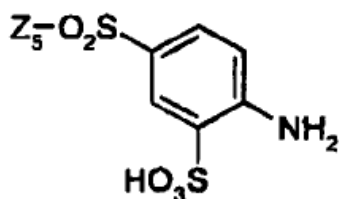
20 Algunos de los colorantes de fórmula (1) se conocen o pueden prepararse según los procedimientos conocidos por sí mismos. Se dan a conocer colorantes de fórmula (1) y mezclas de colorantes de fórmulas (1a), (1b), (1c) y (1d), por ejemplo, en el documento WO-A-00/06652. En lo que respecta a los colorantes de la fórmula (2aa) véase el documento US 4622390.

25 La presente invención se refiere también al colorante novedoso de la fórmula (2aa) mencionada anteriormente, en la que las respectivas definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente se aplican para X, Z<sub>5</sub> y Z<sub>6</sub>.

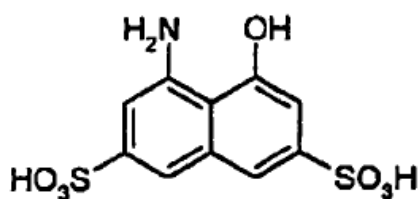
El colorante de fórmula (2aa) según la invención se prepara, por ejemplo, haciendo reaccionar entre sí en orden adecuado aproximadamente 1 equivalente molar cada uno de un compuesto de fórmula

30

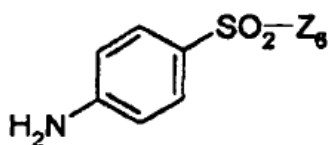




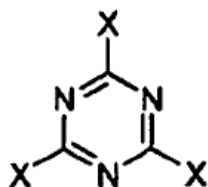
(6),



(7),

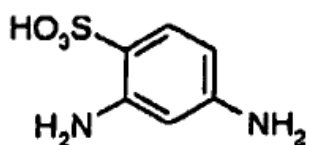


(8),



(9)

y



(10),

5 en las que X, Z<sub>5</sub> y Z<sub>6</sub> tienen las respectivas definiciones y significados preferidos proporcionados anteriormente.

El cloruro cianúrico o fluoruro cianúrico es adecuado como haluro cianúrico de fórmula (9), especialmente cloruro cianúrico.

10 Puesto que las etapas de procedimiento mencionadas anteriormente pueden llevarse a cabo en diferentes órdenes, si se desea simultáneamente, son posibles diferentes variantes de procedimiento. Generalmente la reacción se lleva a cabo por etapas, seleccionándose ventajosamente el orden en el que se llevan a cabo las reacciones sencillas entre los componentes de reacción individuales según las condiciones específicas. En una realización preferida:

15 (i) se diazota y se acopla aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (6) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (7);

(ii) se condensa aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (8) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (9);

20 (iii) se hace reaccionar aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (10) con aproximadamente un equivalente molar del compuesto obtenido según (ii) para formar un producto de condensación secundario; y

25 (iv) se diazota y se acopla aproximadamente un equivalente molar del producto de condensación secundario obtenido según (iii) con el compuesto obtenido según (i).

30 La diazotación y el acoplamiento se llevan a cabo de manera habitual, por ejemplo mediante diazotación del compuesto de fórmula (6) y el producto de condensación secundario obtenido según (iii) en una disolución de ácido mineral, por ejemplo en una disolución de ácido clorhídrico, con un nitrito, por ejemplo nitrito de sodio, a baja temperatura, por ejemplo a desde 0 hasta 5°C, y luego mediante acoplamiento con el componente de acoplamiento apropiado en un medio de neutro a ligeramente ácido, por ejemplo a un pH de desde 3 hasta 7, preferiblemente desde 3 hasta 4 o desde 5,5 hasta 6,5, y a bajas temperaturas, por ejemplo desde 0 hasta 30°C.

35 Las reacciones de condensación generalmente se llevan a cabo de manera análoga a procedimientos conocidos, generalmente en una disolución acuosa a temperaturas de, por ejemplo, desde 0 hasta 50°C y a un valor de pH de, por ejemplo, desde 3 hasta 10.

40 Los compuestos de fórmulas (6), (7), (8), (9) y (10) se conocen o pueden prepararse de manera análoga a compuestos conocidos.

45 Los colorantes reactivos de fórmulas (1) y (2aa) en las mezclas de colorantes según la invención contienen grupos sulfo que están cada uno presentes o bien en forma de ácido sulfónico libre o bien, preferiblemente, en forma de sal, por ejemplo en forma de una sal de sodio, litio, potasio o amonio o una sal de una amina orgánica, por ejemplo en forma de sal de trietanolamónio.

Los colorantes reactivos de fórmulas (1) y (2aa) y por consiguiente también las mezclas de colorantes pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo cloruro de sodio o dextrina.

5 Los colorantes de fórmulas (1) y (2aa) están presentes en la mezcla de colorantes según la invención en una razón en peso de, por ejemplo, desde 1:99 hasta 99:1, preferiblemente desde 5:95 hasta 95:5 y especialmente desde 10:90 hasta 90:10.

10 Cuando sea apropiado las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes reactivos de fórmula (2aa) según la invención pueden comprender adyuvantes adicionales que, por ejemplo, mejoran el manejo o aumentan la estabilidad en almacenamiento, por ejemplo tampones, dispersantes o agentes que eliminan el polvo. Los expertos en la técnica conocen tales adyuvantes.

15 Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes de fórmula (2aa) según la invención son adecuados para la coloración e impresión de una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo. Ejemplos son seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos y especialmente materiales de fibra celulósica de todos los tipos. Tales materiales de fibra celulósica son, por ejemplo, las fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada. Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes según la invención también son adecuadas para la coloración o impresión de fibras que contienen grupos hidroxilo presentes en materiales textiles en combinación, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida. Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes según la invención son especialmente adecuados para la coloración o impresión de materiales de fibra celulósica, especialmente los que contienen algodón. También pueden usarse para la coloración o impresión de materiales de fibra de poliamida sintética o natural.

25 Por consiguiente la presente invención refiere también al uso de las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes de fórmula (2aa) según la invención en la coloración o impresión de materiales de fibra, especialmente celulósica, que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo.

30 Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes de fórmula (2aa) según la invención pueden aplicarse al material de fibra y fijarse a la fibra de una variedad de maneras, especialmente en forma de disoluciones acuosas de colorante y pastas de impresión. Son adecuadas tanto para el procedimiento de agotamiento como para la coloración según el procedimiento de coloración con foulard, según los cuales los artículos se impregnan con disoluciones acuosas de colorante, cuando sea apropiado que contienen sal, y los colorantes se fijan tras tratamiento alcalino o en presencia de un álcali, cuando sea apropiado con la acción de calor o mediante almacenamiento a temperatura ambiente durante varias horas. Tras la fijación, se aclaran a fondo las coloraciones o impresiones con agua fría y caliente, si se desea con la adición de un agente que actúa como dispersante y promueve la difusión de colorante no fijado.

40 Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes según la invención se distinguen por su alta reactividad, buena capacidad de fijación y muy buena capacidad de acumulación. Por consiguiente, pueden usarse en el procedimiento de coloración de agotamiento a bajas temperaturas de coloración y requieren sólo cortos periodos de vaporización en el procedimiento con vapor de foulard. Los grados de fijación son altos y el colorante no fijado puede eliminarse mediante lavado fácilmente, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación notablemente pequeña, es decir, la pérdida de enjabonado es muy pequeña. Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes según la invención también son especialmente adecuados para imprimir, especialmente sobre algodón, y también para imprimir fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o materiales textiles en combinación que contienen lana o seda.

50 Las coloraciones e impresiones producidas usando las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes según la invención tienen una alta resistencia tintórea y una alta estabilidad de unión fibra-colorante tanto en el rango ácido como en el alcalino, así como buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad, tales como solidez al lavado, al agua, al agua de mar, a la coloración cruzada y a la transpiración, y buena solidez al plisado, al planchado en caliente y a la fricción. Las coloraciones obtenidas presentan regularidad de la fibra y regularidad de la superficie.

55 Las mezclas de colorantes según la invención y los colorantes de fórmula (2aa) 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 ese fin, en primer lugar se pone(n) la mezcla de colorantes según la invención o 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 la mezcla de colorantes según la invención o los colorantes según la invención como agente de coloración. Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando entre sí los constituyentes individuales en la cantidad de agua deseada.

65 Los sustratos que se tienen en cuenta incluyen los materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen

grupos hidroxilo mencionados anteriormente, especialmente materiales de fibra celulósica. El sustrato es preferiblemente un material de fibra textil.

También son adecuados como sustratos papel o películas de plástico.

Los ejemplos de papel que pueden mencionarse incluyen 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.

Dependiendo del tipo de 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 las propiedades que tienen un efecto sobre la afinidad por el sustrato en cuestión.

Los colorantes usados en las tintas acuosas deben tener preferiblemente un bajo contenido en sal, es decir, 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 sal 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.

Las tintas preferiblemente tienen 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. Como límite inferior, se prefiere un límite del 1,5% en peso, preferiblemente el 2% en peso y especialmente el 3% en peso.

Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol e isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida y dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetona, por ejemplo acetona y diacetona-alcohol; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano y dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidona; polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol y polipropilenglicol; tioglicoles y alquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; polioles adicionales, por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexanotriol; y éteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etanol y 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.

Las tintas también pueden comprender solubilizadores, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactama.

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

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, metilhidroxietilcelulosa, 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.

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 el 0,01 hasta el 0,5 % en peso, basado en el peso total de la tinta.

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, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato 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.

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

10 Las tintas pueden comprender también aditivos habituales, tales como agentes antiespumantes o especialmente conservantes que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. 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.

15 Los conservantes que se tienen en cuenta incluyen 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).

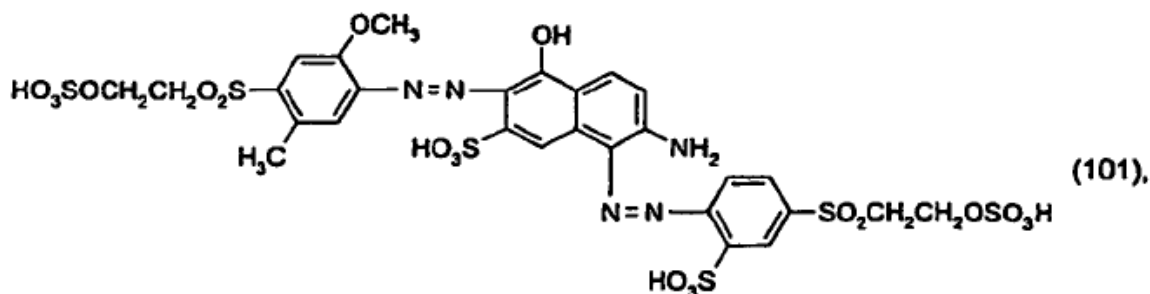
20 Las tintas también pueden comprender aditivos adicionales, tales como telómeros o polímeros fluorados, por ejemplo polietoxiperfluoroalcoholes (productos Forafac® o Zonyl®) en una cantidad de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

25 En el método de impresión por chorro de tinta, se pulverizan gotas individuales de la tinta sobre un sustrato de una manera controlada desde una boquilla. Para este fin, se usan principalmente el método de chorro de tinta continuo y el método de goteo por demanda. En el método de chorro de tinta continuo, se generan las gotas de manera continua, conduciéndose cualquier gota no requerida para la impresión a un recipiente de recogida y reciclándose, mientras que en el método de goteo por demanda, se generan gotas y se imprimen según se requiera; es decir, sólo se generan las gotas cuando se requieren para la 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 prefiere la impresión por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico y la impresión según el método de chorro de tinta continuo.

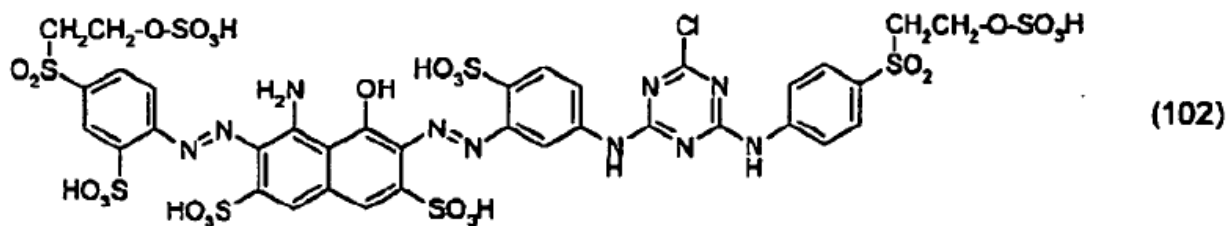
35 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden las mezclas de colorantes según la invención o los colorantes de fórmula (2aa) según la invención y al uso de tales tintas en un método de impresión por chorro de tinta para la impresión de diversos sustratos, especialmente materiales de fibra textiles, aplicándose las definiciones y significados preferidos mencionados anteriormente a las mezclas de colorantes, las tintas y los sustratos.

40 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.

45 Ejemplo 1: Se introducen 100 partes de un material textil de algodón a una temperatura de 60°C en un baño de colorante que contiene 0,6 partes del colorante de fórmula

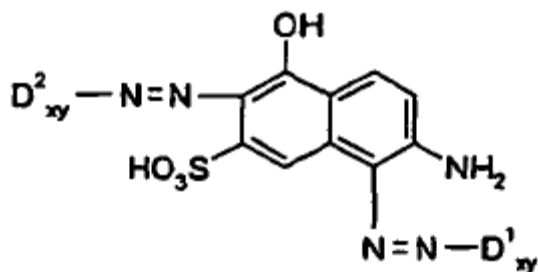


50 5,4 partes del colorante de fórmula



5 y 60 partes de cloruro de sodio en 1000 partes de agua. Tras 45 minutos a 60°C, se añaden 20 partes de sosa calcinada. Se mantiene la temperatura del baño de colorante a 60°C durante 45 minutos adicionales. Entonces se aclara el material textil coloreado y se seca de una manera habitual. Se obtiene una coloración azul marino que tiene buenas propiedades de solidez.

Ejemplos 3 a 59: Procediendo como en el ejemplo 1, pero usando en lugar de 0,6 partes del colorante de fórmula (101) 0,6 partes del colorante de la fórmula general



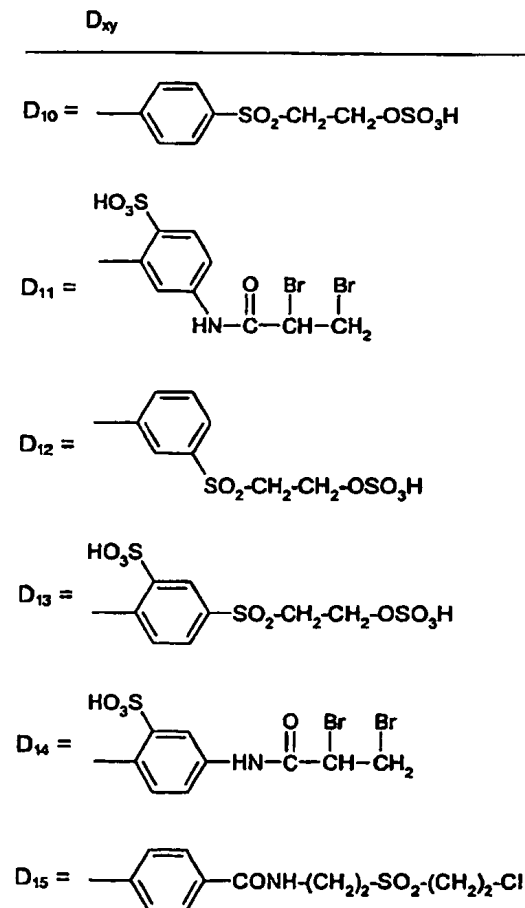
10 en la que  $D^1_{xy}$  y  $D^2_{xy}$  corresponden cada uno a los radicales indicados en la tabla 1 y esos radicales son tal como se definen en la tabla 2, se obtienen asimismo coloraciones azul marino que tienen buenas propiedades de solidez.

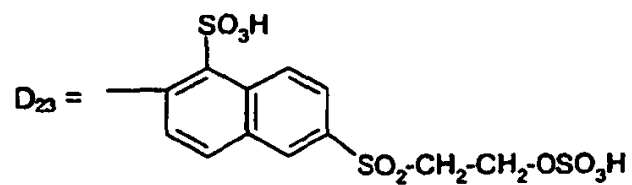
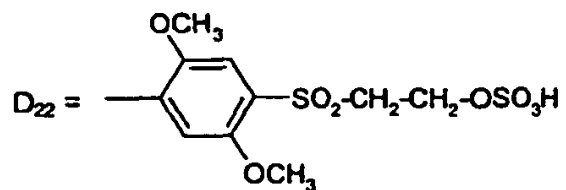
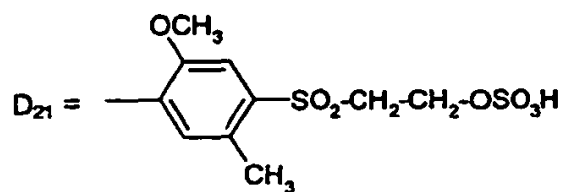
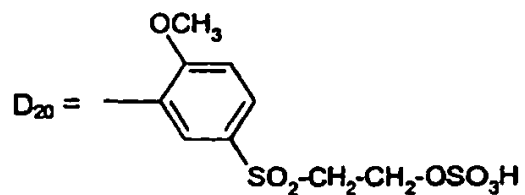
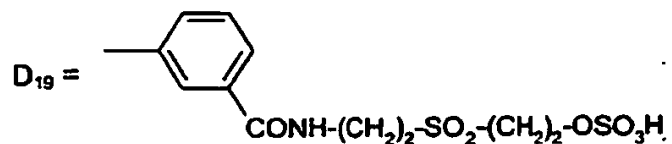
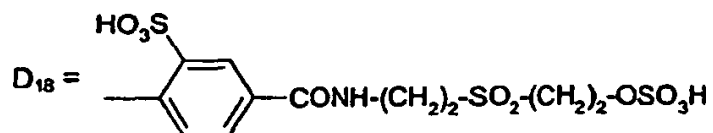
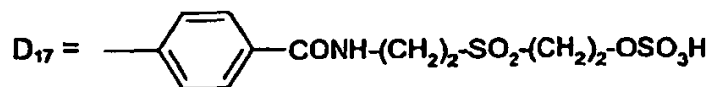
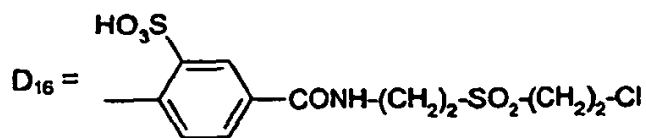
15 Tabla 1:

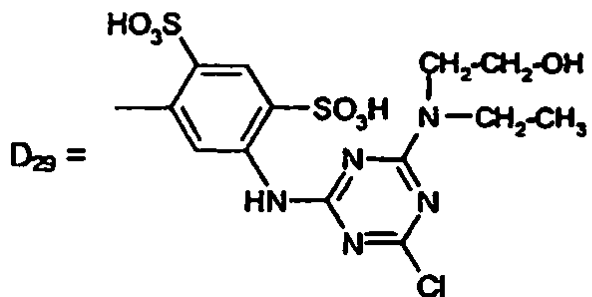
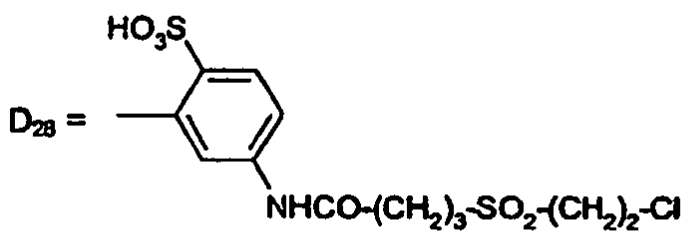
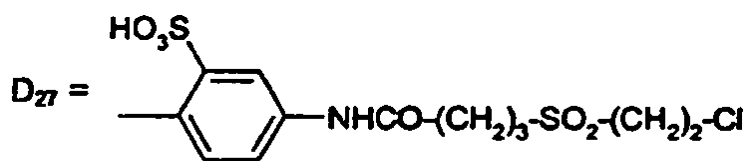
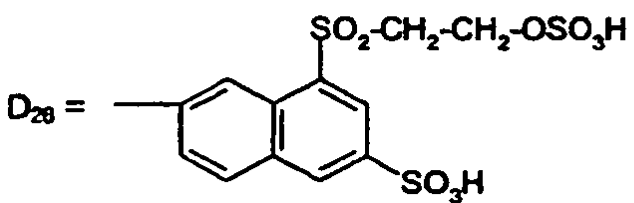
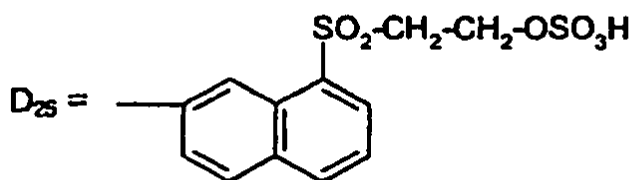
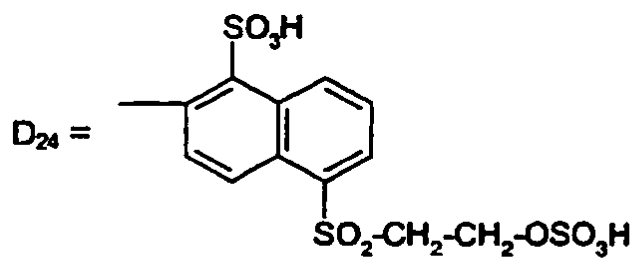
Ej.	$D^1_{xy}$	$D^2_{xy}$	Tono
3	D <sub>11</sub>	D <sub>11</sub>	azul marino
4	D <sub>12</sub>	D <sub>12</sub>	azul marino
5	D <sub>13</sub>	D <sub>13</sub>	azul marino
6	D <sub>14</sub>	D <sub>14</sub>	azul marino
7	D <sub>15</sub>	D <sub>15</sub>	azul marino
8	D <sub>16</sub>	D <sub>16</sub>	azul marino
9	D <sub>17</sub>	D <sub>17</sub>	azul marino
10	D <sub>18</sub>	D <sub>18</sub>	azul marino
11	D <sub>19</sub>	D <sub>19</sub>	azul marino
12	D <sub>20</sub>	D <sub>20</sub>	azul marino
13	D <sub>21</sub>	D <sub>21</sub>	azul marino
14	D <sub>22</sub>	D <sub>22</sub>	azul marino
15	D <sub>23</sub>	D <sub>23</sub>	azul marino
16	D <sub>24</sub>	D <sub>24</sub>	azul marino
17	D <sub>25</sub>	D <sub>25</sub>	azul marino
18	D <sub>26</sub>	D <sub>26</sub>	azul marino
19	D <sub>10</sub>	D <sub>12</sub>	azul marino
20	D <sub>12</sub>	D <sub>10</sub>	azul marino
21	D <sub>10</sub>	D <sub>13</sub>	azul marino
22	D <sub>13</sub>	D <sub>10</sub>	azul marino
23	D <sub>10</sub>	D <sub>20</sub>	azul marino
24	D <sub>21</sub>	D <sub>13</sub>	azul marino
25	D <sub>10</sub>	D <sub>14</sub>	azul marino
26	D <sub>10</sub>	D <sub>15</sub>	azul marino
27	D <sub>10</sub>	D <sub>16</sub>	azul marino
28	D <sub>10</sub>	D <sub>17</sub>	azul marino
29	D <sub>10</sub>	D <sub>18</sub>	azul marino
30	D <sub>10</sub>	D <sub>19</sub>	azul marino

31	D <sub>10</sub>	D <sub>21</sub>	azul marino
32	D <sub>10</sub>	D <sub>22</sub>	azul marino
33	D <sub>10</sub>	D <sub>23</sub>	azul marino
34	D <sub>10</sub>	D <sub>24</sub>	azul marino
35	D <sub>10</sub>	D <sub>25</sub>	azul marino
36	D <sub>10</sub>	D <sub>26</sub>	azul marino
37	D <sub>13</sub>	D <sub>20</sub>	azul marino
38	D <sub>14</sub>	D <sub>11</sub>	azul marino
39	D <sub>29</sub>	D <sub>32</sub>	azul marino
40	D <sub>29</sub>	D <sub>30</sub>	azul marino
41	D <sub>29</sub>	D <sub>10</sub>	azul marino
42	D <sub>29</sub>	D <sub>31</sub>	azul marino
43	D <sub>33</sub>	D <sub>33</sub>	azul marino
44	D <sub>28</sub>	D <sub>28</sub>	azul marino
45	D <sub>28</sub>	D <sub>27</sub>	azul marino
46	D <sub>10</sub>	D <sub>29</sub>	azul marino
47	D <sub>10</sub>	D <sub>31</sub>	azul marino
48	D <sub>11</sub>	D <sub>31</sub>	azul marino
49	D <sub>31</sub>	D <sub>11</sub>	azul marino
50	D <sub>33</sub>	D <sub>11</sub>	azul marino
51	D <sub>34</sub>	D <sub>34</sub>	azul marino
52	D <sub>21</sub>	D <sub>34</sub>	azul marino
53	D <sub>34</sub>	D <sub>21</sub>	azul marino
54	D <sub>34</sub>	D <sub>10</sub>	azul marino
55	D <sub>10</sub>	D <sub>34</sub>	azul marino
56	D <sub>31</sub>	D <sub>31</sub>	azul marino
57	D <sub>10</sub>	D <sub>33</sub>	azul marino
58	D <sub>13</sub>	D <sub>32</sub>	azul marino
59	D <sub>19</sub>	D <sub>21</sub>	azul marino

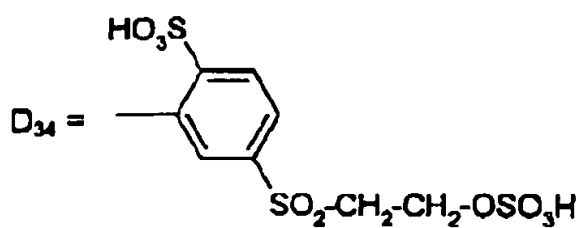
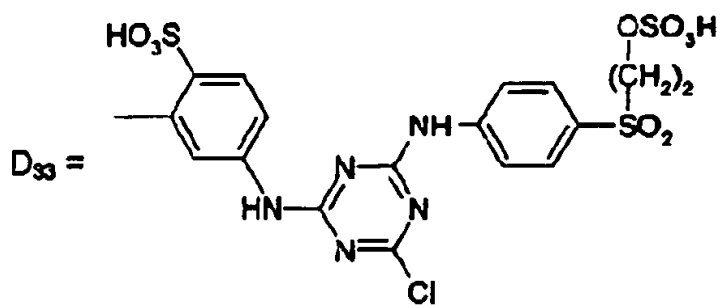
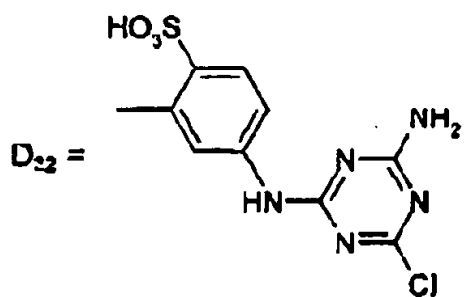
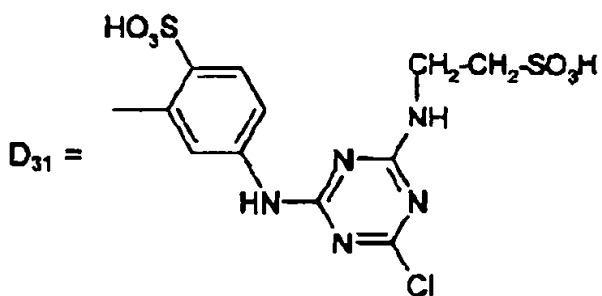
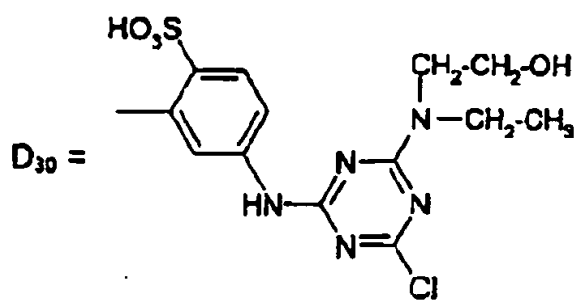
Tabla 2:





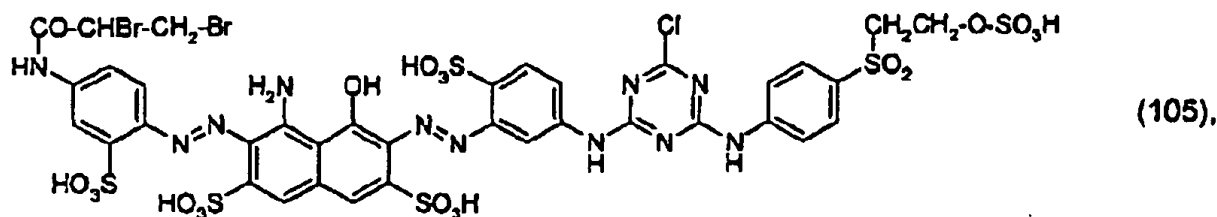






**Ejemplo 60:** (no se refiere al contenido reivindicado) Procediendo como en el ejemplo 1, pero usando en lugar de 5,4 partes del colorante de fórmula (102) 5,4 partes del colorante de fórmula

**60**

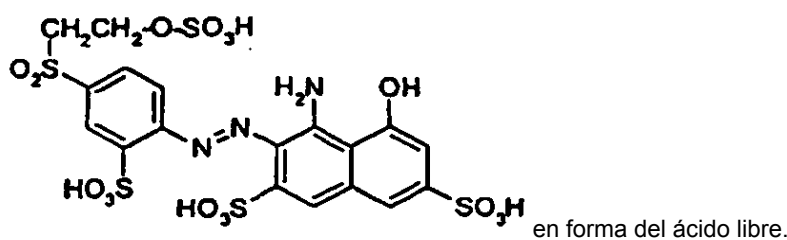


5 se obtienen asimismo coloraciones azul marino que tienen buenas propiedades de solidez.

Ejemplo de preparación:

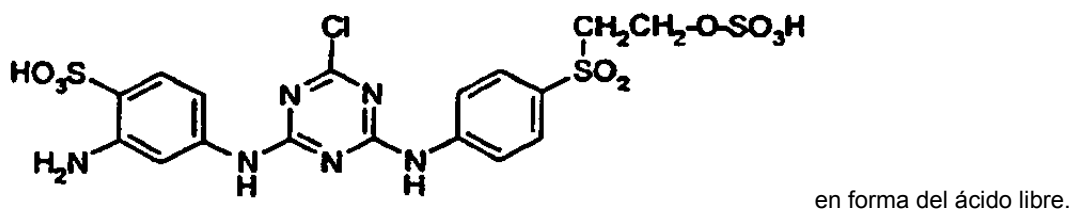
10 (a) Se suspenden 36,1 partes de ácido 4-(β-sulfatoetilsulfonyl)anilín-2-sulfónico en 300 partes de agua, se disuelven hasta neutralidad con disolución de carbonato de sodio saturada y se enfría hasta 0°C; se añaden 7 partes de nitrito de sodio, 60 partes de hielo y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y se diazota la mezcla durante 2 horas. Entonces se destruye el nitrito en exceso usando ácido sulfámico.

15 (b) A la disolución diazoica según (a) se le añade una disolución de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (ácido H) en 500 partes de agua, disolución que se ha ajustado a un pH de 4 con ácido clorhídrico. Durante la reacción de acoplamiento se mantiene el pH a desde 3 hasta 3,5 con acetato de sodio. Se obtiene el colorante monoazoico que corresponde a la fórmula



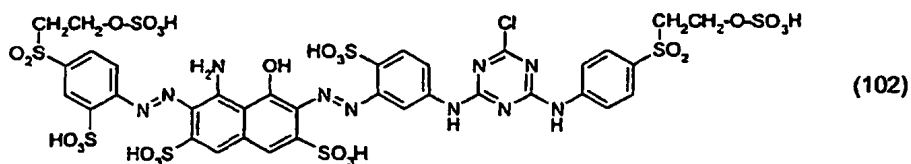
20 (c) Se añade una disolución neutra de 28,1 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonyl)anilina en 100 partes de agua a una suspensión obtenida mediante agitación de una disolución de 19,5 partes de cloruro cianurónico en 80 partes de acetona en una mezcla de 200 partes de agua y 200 partes de hielo. Se continúa la reacción de condensación durante 1 hora con agitación a desde 0 hasta 5°C y a un pH de desde 3 hasta 4. Se mantiene el pH a este valor mediante la adición de hidrogenocarbonato de sodio.

25 (d) Se añade una disolución neutra de 17,6 partes de ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico en 180 partes de agua a la suspensión obtenida según (c), y se agita la mezcla durante un día a 25°C y a un pH de desde 6,5 hasta 7,2. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula



35 (e) Entonces se añaden 250 partes de hielo y 60 partes de ácido clorhídrico conc. a la disolución según (d), y se enfría la mezcla hasta 0°C y se diazota lentamente a esa temperatura con 7 partes de nitrito de sodio.

40 (f) Se ajusta la disolución diazoica según (e) a un pH de desde 5,5 hasta 6 con hidrogenocarbonato de sodio y se acopla con el colorante monoazoico obtenido según (b) a un pH de desde 5,8 hasta 6,2. Una vez que se completa la reacción, se precipita el producto de reacción mediante la adición de cloruro de potasio, se separa mediante filtración, se lava con disolución saturada de cloruro de potasio y se seca a vacío a 40°C. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula



en forma del ácido libre, y colorea el algodón con un tono azul marino con buenas propiedades de solidez en todos los aspectos.

5

#### Procedimiento de coloración I

Se colocan 100 partes de material textil de algodón a 60°C en 1500 partes de un baño de colorante que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del colorante reactivo obtenido según el ejemplo de preparación. Tras 45 minutos a 60°C, se añaden 20 g/l de sosa calcinada. Se continúa la coloración a esa temperatura durante 45 minutos adicionales. Entonces se aclaran los artículos coloreados, se enjabonan en ebullición durante un cuarto de una hora con un detergente no iónico, se aclaran de nuevo y se secan.

15

Como alternativa al procedimiento descrito, pueden llevarse a cabo la coloración a 80°C en lugar de a 60°C.

#### Procedimiento de coloración II

Se disuelven 0,1 partes del colorante según el ejemplo de preparación en 200 partes de agua, y se añaden 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un agente de nivelación (basado en el producto de condensación de un óxido de etileno y amina alifática superior) y 0,5 partes de acetato de sodio. Entonces se ajusta el pH a un valor de 5,5 usando ácido acético (80%). Se calienta el baño de colorante a 50°C durante 10 minutos y entonces se añaden 10 partes de un material textil de lana. Se calienta el baño de colorante hasta una temperatura de 100°C en el transcurso de aproximadamente 50 minutos y se lleva a cabo la coloración a esa temperatura durante 60 minutos. Entonces se enfría el baño de colorante hasta 90°C y se retiran los artículos coloreados. Se lava el material textil de lana con agua caliente y fría, entonces se centrifuga y se seca.

25

#### Procedimiento de impresión I

Mientras se agita rápidamente, se espolvorean 3 partes del colorante según el ejemplo de preparación en 100 partes de una disolución madre de espesante que contiene 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobenzenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. Se usa la pasta de impresión así obtenida para imprimir un material textil de algodón, se lleva a cabo la coloración y se somete a vapor el material textil impreso resultante en vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. Entonces se aclara el material textil impreso, si se desea se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, y entonces se seca.

35

#### Procedimiento de impresión II

(a) Se colorea con foulard un satén de algodón mercerizado usando 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.

40

(b) Se imprime el satén de algodón pretratado según la etapa (a) usando una tinta acuosa que contiene

45

- el 15% en peso del colorante reactivo de fórmula (102) según el ejemplo de preparación,

- el 15% en peso de 1,2-propilenglicol y

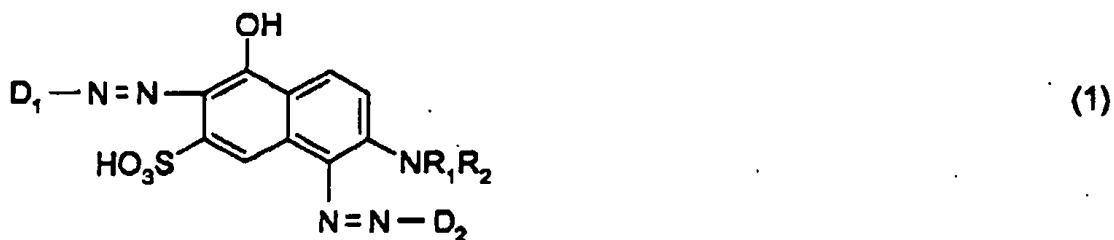
- el 70% en peso de agua.

usando un cabezal de chorro de tinta de goteo por demanda (chorro de burbujas). Se seca completamente la impresión y se fija con vapor saturado a 120°C durante 8 minutos, se aclara en frío, se elimina mediante lavado en ebullición, se aclara de nuevo y se seca.

50

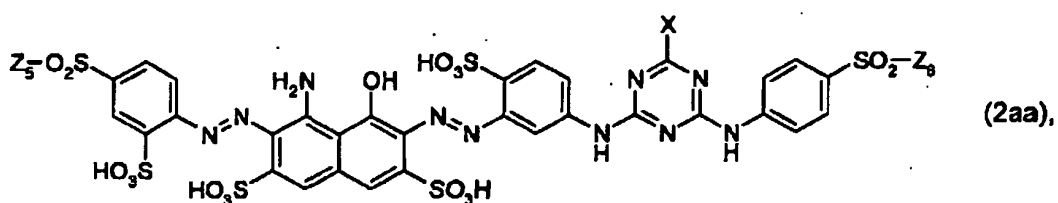
REIVINDICACIONES

1. Mezcla de colorantes que comprende al menos un colorante de fórmula



5

junto con al menos un colorante de fórmula



10

en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o sustituido,

15

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí un radical de fórmula



en la que

(R<sub>6</sub>)<sub>0-3</sub> indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxilo, nitro y sulfo,

Y<sub>3</sub> es un radical reactivo con fibra de fórmula

-SO<sub>2</sub>-Z (3a),

-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3b),

-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3c),

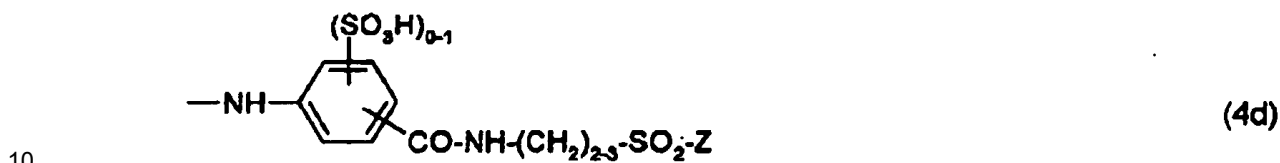
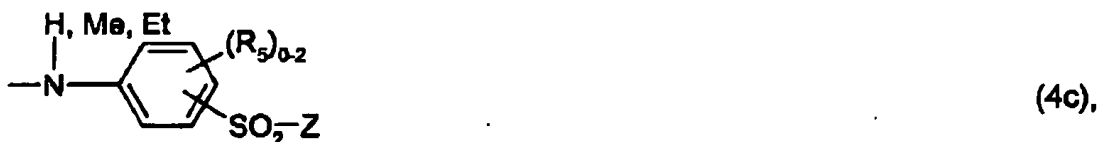
-NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>Hal (3d),

-NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> (3e) o

35



en el que X es halógeno, T tiene independientemente las mismas definiciones que X, o es un radical reactivo con fibra o un sustituyente no reactivo con fibra de fórmula



15 (R<sub>5</sub>)<sub>0-2</sub> indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y sulfuro,

Z es vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

20 Q es un grupo -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal o -C(Hal)=CH<sub>2</sub>,

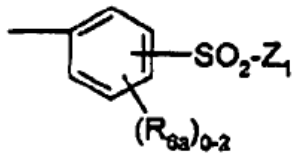
m y n son cada uno independientemente entre sí el número 2, 3 ó 4, y

Hal es halógeno,

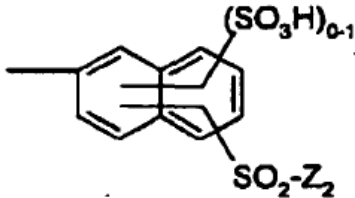
25 Z<sub>5</sub> y Z<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas.

2. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, en la que

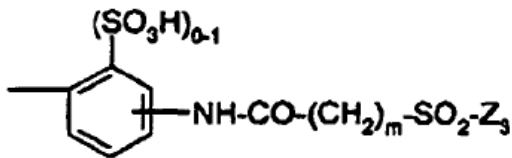
30 D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son cada uno independientemente entre sí un radical de fórmula



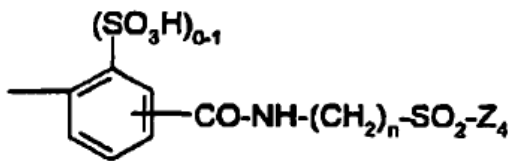
(5a),



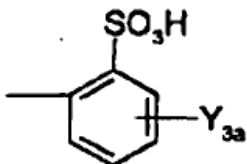
(5b),



(5c),

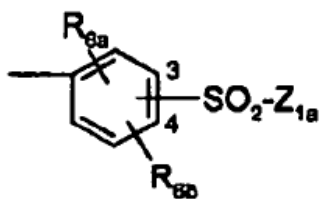


(5d)



(5e).

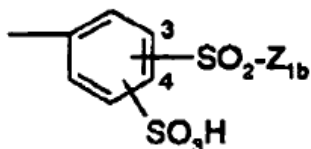
- 5 en las que
- (R<sub>8a</sub>)<sub>0-2</sub> indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y sulfo,
- 10 Y<sub>8a</sub> es α,β-dibromopropionilamino o α-bromoacriloilamino,
- m es el número 2 ó 3,
- n es el número 2 ó 3, y
- 15 Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y Z<sub>4</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.
3. Mezcla de colorantes según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en la que
- 20 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno.
4. Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno,
- 25 D<sub>1</sub> es un radical de fórmula



(5aa)

y

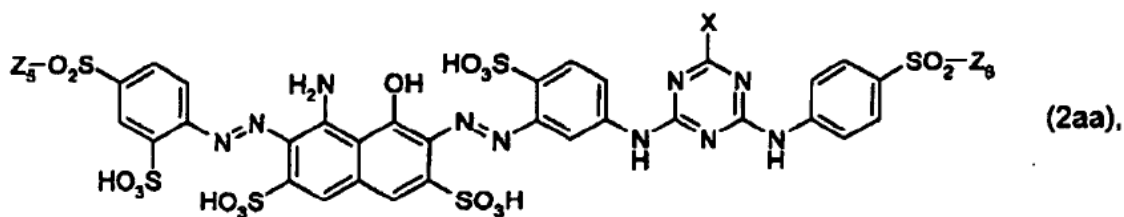
D<sub>2</sub> es un radical de fórmula



(5ab),

- 5 en las que R<sub>6a</sub> y R<sub>6b</sub> son cada uno independientemente entre sí metilo o metoxilo, y Z<sub>1a</sub> y Z<sub>1b</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.
- 10 5. Uso de una mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la coloración o impresión de materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo.

6. Colorante de fórmula



(2aa),

- 15 en la que X es halógeno, y Z<sub>6</sub> y Z<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas.
- 20 7. Uso de un colorante de fórmula (2aa) según la reivindicación 6, en la coloración o impresión de materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo.
- 25 8. Tinta acuosa que comprende una mezcla de colorantes según la reivindicación 1 o un colorante según la reivindicación 6.
- 30 9. Uso de una tinta acuosa según la reivindicación 8, en un método de impresión por chorro de tinta para imprimir materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo.