

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 793**

51 Int. Cl.:
C09B 67/22 (2006.01)
D06P 1/38 (2006.01)
D06P 3/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02775071 .0**
96 Fecha de presentación: **14.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1438358**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Procedimiento de tinción tricromática y mezclas de colorantes usadas en el mismo**

30 Prioridad:
17.10.2001 GB 0124842

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY, P.O. BOX
662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG

72 Inventor/es:
GISLER, Markus y
WALD, Roland

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 383 793 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

Procedimiento de tinción tricromática y mezclas de colorantes usadas en el mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la tinción o estampación tricromática de sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno con mezclas de colorantes, y también a dichas mezclas de colorantes, y a los sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, teñidos o estampados con ellas.

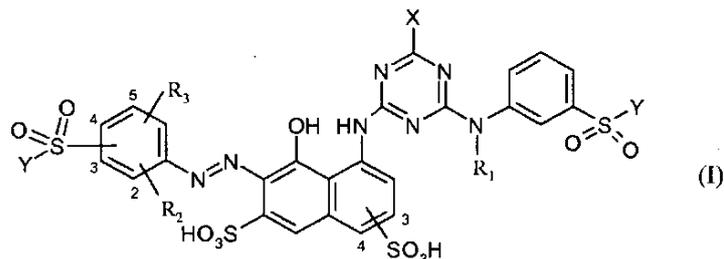
Tricromática describe el mezclamiento aditivo de colores de colorantes adecuados que tiñen de amarillo o naranja, rojo y azul, con los que se puede obtener cualquier matiz deseado en el espectro visible seleccionando adecuadamente las relaciones cuantitativas para los colorantes.

10 La tinción tricromática es bien conocida de la bibliografía para diversas clases de colorantes, por ejemplo a partir de los documentos EP 83299, DE 2623178, EP 226982 y EP808940. Además, la tinción tricromática o los colorantes usados en esta solicitud son conocidos también a partir de los documentos JP2001-200174, EP735112, EP486176 y WO02051944.

15 Un comportamiento tricromático óptimo de cualquier mezcla de colorantes amarillos (o anaranjados), rojos y azules depende de forma crucial de las características de migración y de afinidad neutra. Los colorantes que tienen características idénticas o muy similares con respecto a la afinidad neutra y a la migración son muy compatibles con respecto al comportamiento tricromático.

20 Es un objeto del presente invento proporcionar un procedimiento de tinción tricromática y mezclas de colorantes tricromáticas asociadas, que consisten en al menos un componente rojo, al menos un componente amarillo (o anaranjado) y al menos un componente azul, con lo que se obtiene una tinción tricromática con buenas solidesces.

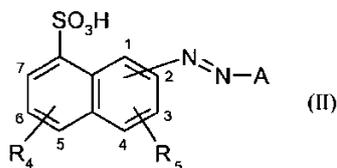
Este objeto se consigue mediante un procedimiento de tinción tricromática que está caracterizado por el uso de una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de rojo de la fórmula (I)



en la que

- 25 R_1 es un grupo alquilo de C_{1-4} o un grupo alquilo de C_{2-4} sustituido,
 R_2 y R_3 son, independientemente uno del otro, H; -OH; -CN; alquilo de C_{1-2} ; -SO₃H; -COOH; -O-alquilo de C_{1-2} o -NH₂,
 X es un radical halógeno, y
 Y significa -CH=CH₂ o -CH₂CH₂-Z, en el que Z es un radical que puede ser eliminado con álcali,
 30 y al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado);
 y al menos un compuesto que tiñe de azul,

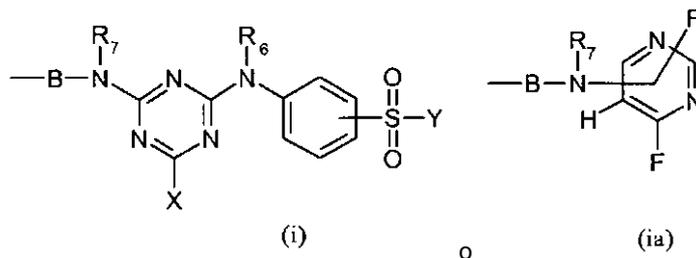
en el que el al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) es al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de la fórmula (II)



35 en la que

- R_4 y R_5 significan, independientemente uno del otro, H o -SO₃H,

A significa un grupo de fórmula (i) o (ia)

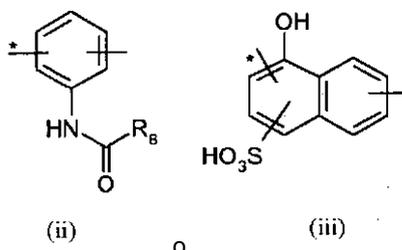


en las que

X e Y tienen los mismos significados como se definen anteriormente,

5 R₆ y R₇ significan, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

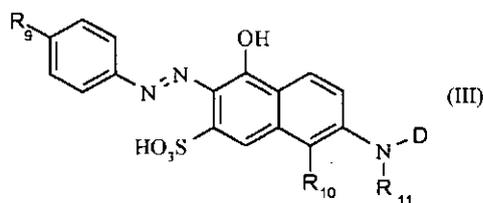
B significa



en las que R₈ significa alquilo de C₁₋₄; -NH₂ o -NH-alquilo de C₁₋₄,

y el asterisco marca el enlace al grupo -N=N-;

10 y/o al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (III)



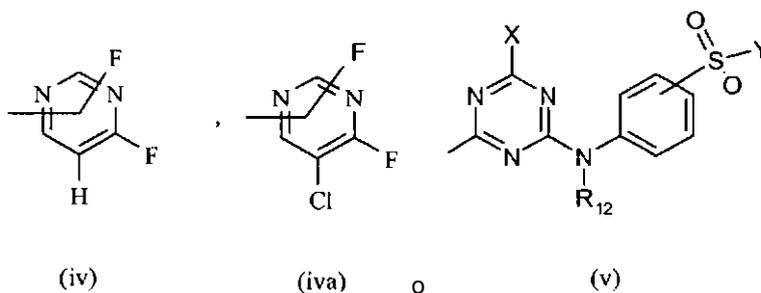
en la que

R₉ significa -SO₃H o -SO₂Y, en el que Y tiene la misma definición como antes,

R₁₀ significa H o -SO₃H,

15 R₁₁ significa H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

D significa

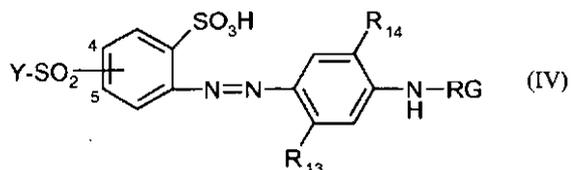


en las que

X e Y tienen los mismos significados como anteriormente, y

R₁₂ significa H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

y/o al menos un compuesto que tñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IV)



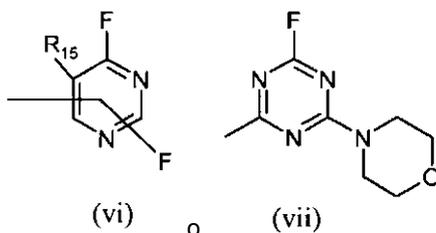
5

en la que

R₁₃ significa H; metilo; metoxi, etoxi; -NHCONH₂ o -NHCOCH₃,

R₁₄ significa H; metilo; metoxi o etoxi,

RG significa



10

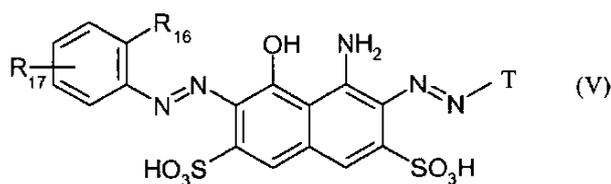
en las que

R₁₅ significa H or cloro,

Y tiene la misma definición como anteriormente, y puede estar enlazado en una posición meta o para con respecto al grupo azo.

15

y el al menos un compuesto que tñe de azul se selecciona de al menos un compuesto que tñe de azul de fórmula (V)

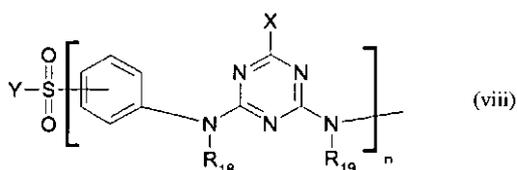


en la que

R₁₆ significa H o -SO₃H, y

20

R₁₇ significa

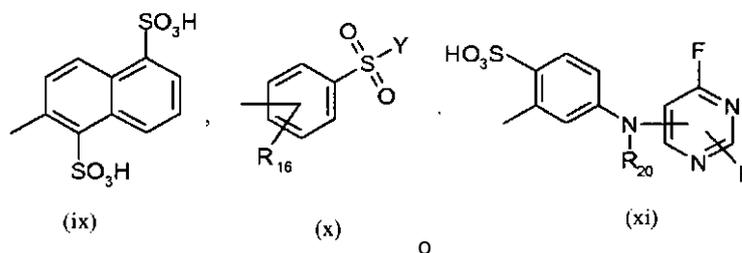


en la que

X e Y tienen los mismos significados como se definen anteriormente,

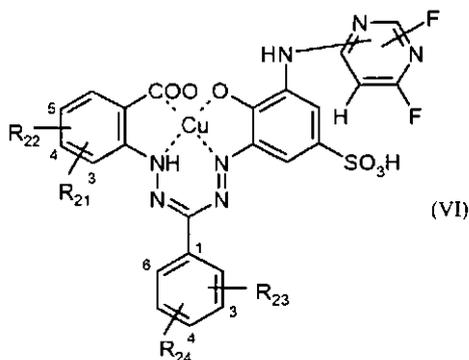
R₁₈ y R₁₉ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

n es 0 ó 1,
T significa



en las que

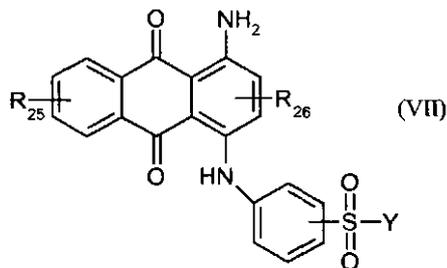
- 5 R_{16} e Y tienen los mismos significados como se definen anteriormente, y R_{20} es H; alquilo de C_{1-4} no sustituido o alquilo de C_{1-4} sustituido.
y/o al menos un compuesto que tñe de azul de fórmula (VI)



en la que

- 10 R_{21} es H o -COOH,
cada uno de R_{22} y R_{24} es independientemente H; -COOH; -SO₃H; -NHCOCH₃; -NHCOCH₂Y₁; -NHCOY₂=CH₂ o -NHCOCH₂Y₁,
 R_{23} es -COOH,
Y₁ es cloro; bromo; -OSO₃H o -SSO₃H, y
15 Y₂ es H; cloro o bromo.

y/o al menos un compuesto que tñe de azul de fórmula (VII)

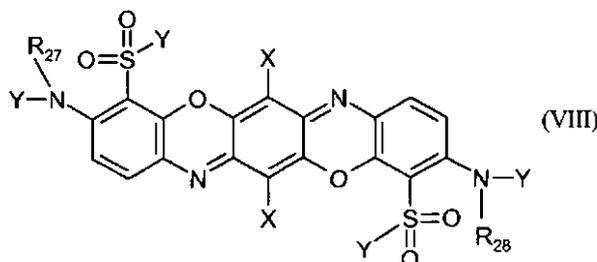


en la que

- 20 Y tiene los mismos significados como anteriormente,
 R_{25} significa H o -SO₃H,

R₂₆ significa H o -SO₃H.

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIII)



en la que

5 cada Y tiene, independientemente uno del otro, los mismos significados como se definen anteriormente

R₂₇ y R₂₈ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido.

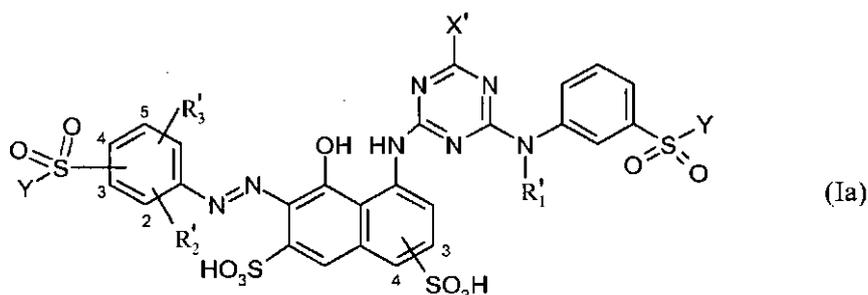
Diversos agentes auxiliares, tales como compuestos tensioactivos, agentes solubilizantes, espesantes, sustancias formadoras de geles, antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, tampones, agentes de protección contra la luz y agentes para el cuidado, pueden estar presentes adicionalmente en la composición según la invención.

Dichos agentes auxiliares son en particular agentes humectantes, antiespumantes, agentes niveladores, espesantes y plastificantes.

15 Para la preparación de tintas para procedimientos de estampación, se usan unos disolventes orgánicos adecuados o sus mezclas. Por ejemplo, alcoholes, éteres, ésteres, nitrilos, amidas de ácidos carboxílicos, amidas cíclicas, ureas, sulfonas y óxidos de sulfonas.

Además, a la composición de tinta se pueden añadir agentes auxiliares adicionales, tales como, por ejemplo, compuestos que ajustan la viscosidad y/o la tensión superficial.

Un procedimiento de tinción tricromática preferido se caracteriza por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de rojo de la fórmula (Ia)



20 en la que

X' es Cl o F,

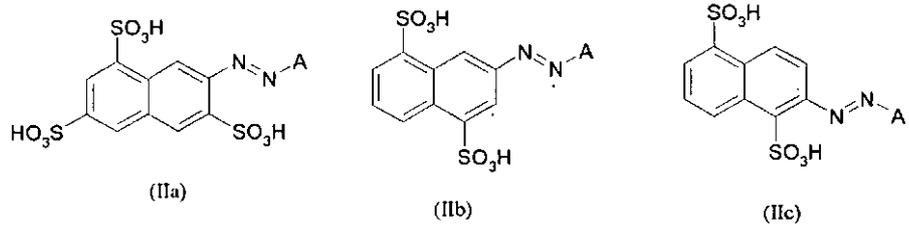
R'₁ es alquilo de C₁₋₂, especialmente -C₂H₅, o un grupo alquilo de C₂₋₄, que está monosustituido con Cl, F, Br, -OH, -CN o -NH₂,

25 R'₂ y R'₃ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H o -Oalquilo de C₁₋₂, especialmente H; -CH₃; -SO₃H o -OCH₃, y

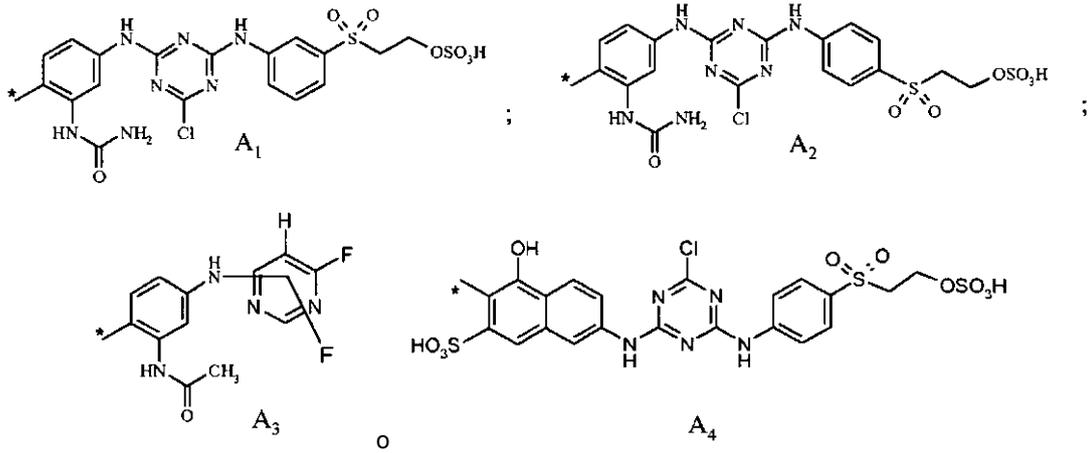
el grupo -SO₂Y está unido al anillo fenílico en la posición 3, 4 ó 5, en el que Y es como se define anteriormente y

al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de la fórmula (II), (III) y/o (IV) y al menos un compuesto que tiñe de azul según la fórmula (V), (VI), (VII) y/o (VIII).

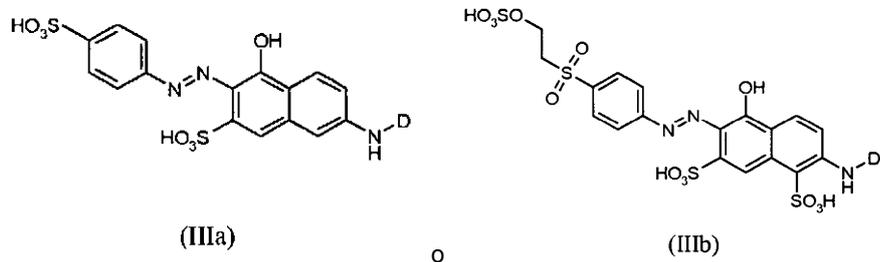
30 Un procedimiento de tinción tricromática más preferido se caracteriza por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IIa), (IIb) y/o (IIc)



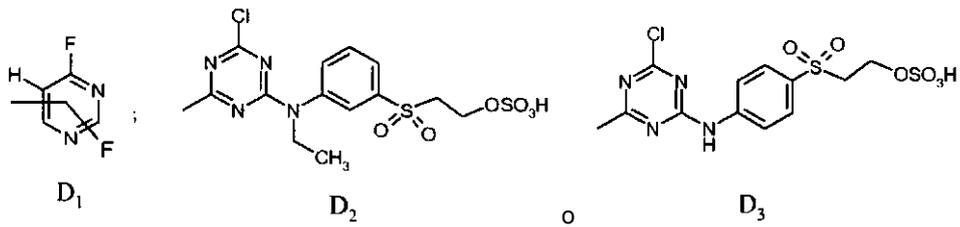
en las que A es



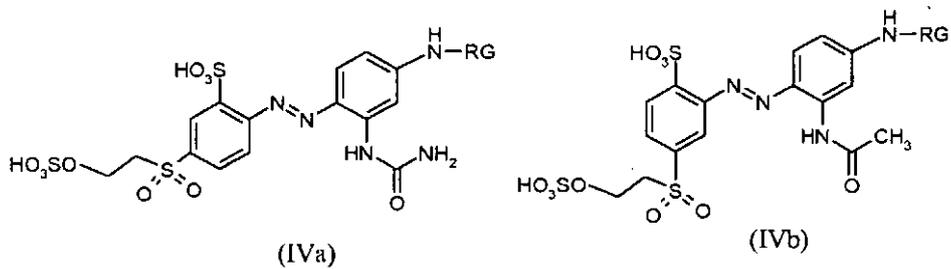
5 y/o al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IIIa) o (IIIb)



en las que D es

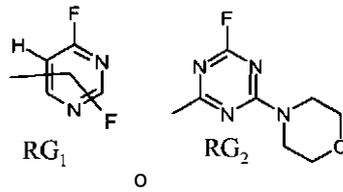


y/o al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IVa) o (IVb)

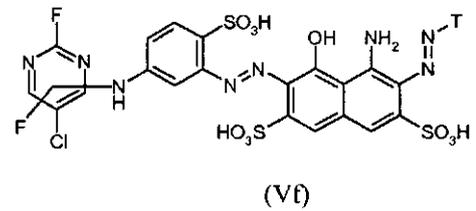
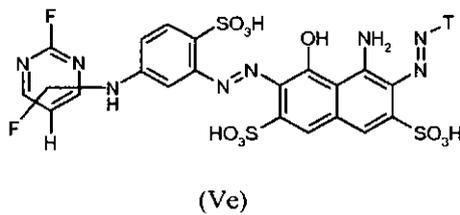
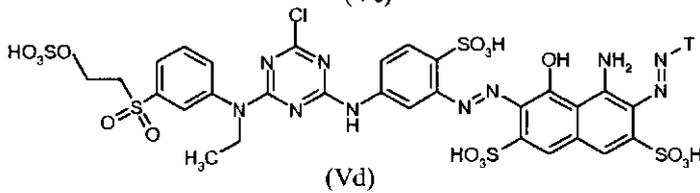
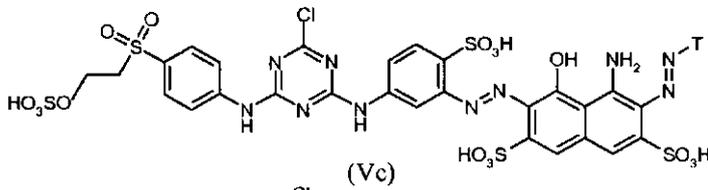
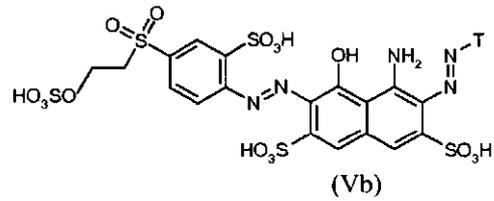
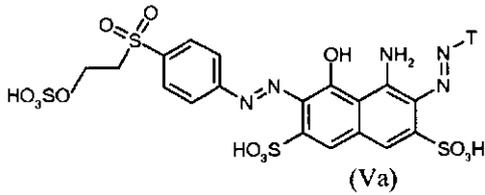


10

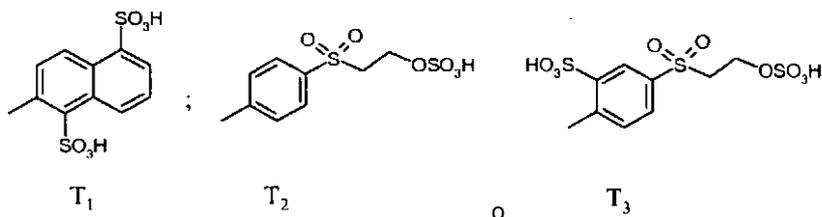
en las que RG es



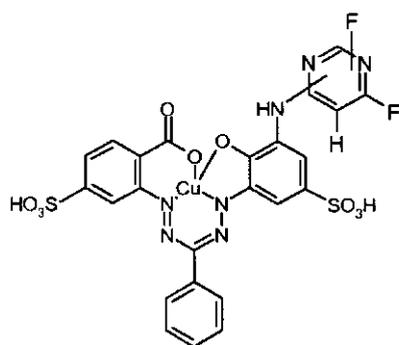
Un procedimiento de tinción tricromática más preferido se caracteriza por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve) y/o (Vf)



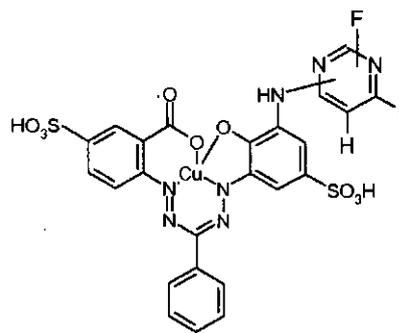
5 en las que T es



y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIa) o (VIb)

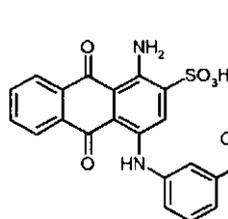


(VIa)

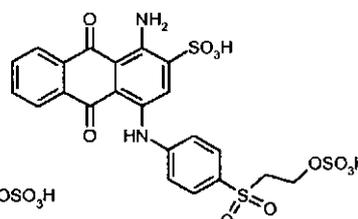


(VIb)

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIIa) o (VIIb)

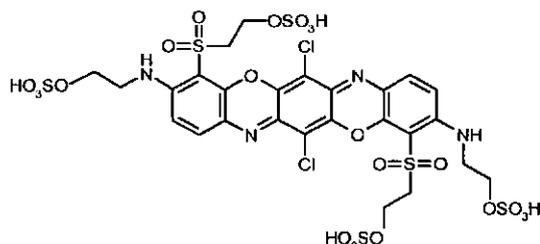


(VIIa)



(VIIb)

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIIIa)



(VIIIa)

5

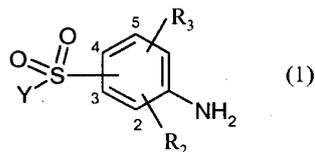
Ha de observarse que todos los compuestos pueden estar presentes también en forma de una sal. Las sales útiles incluyen en particular sales de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio, o las sales de una amina orgánica.

De forma similar, se ha de observar que los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

10

Los sustratos orgánicos preferidos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno son cuero y materiales fibrosos, que comprenden poliamidas naturales o sintéticas y, particularmente, celulosa natural o regenerada, tal como algodón, viscosa y rayón hilado. Los sustratos más preferidos son materiales textiles que comprenden algodón.

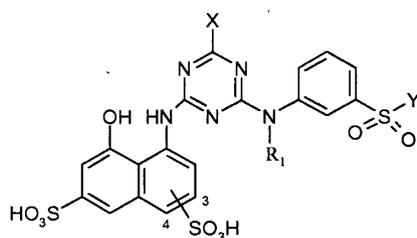
Los compuestos de la fórmula (I) se preparan haciendo reaccionar un compuesto diazotado de la fórmula (1)



(1)

15

en la que todos los sustituyentes tienen los significados como se definen anteriormente, con un compuesto de la fórmula (2)



(2)

en la que todos los sustituyentes tienen los significados como se definen anteriormente.

El procedimiento se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura de 0 a 40°C, más preferiblemente 0 a 25°C, y a un pH de entre 1 y 7, más preferiblemente 1 y 6.

5 Una materia colorante de fórmula (I) se puede aislar según métodos conocidos, por ejemplo precipitando con sal, filtrando y secando opcionalmente a vacío y a temperatura ligeramente elevada.

Los compuestos que tiñen de amarillo (o anaranjado) son conocidos del estado de la técnica, y por lo tanto se pueden producir de acuerdo con el procedimiento dado en la técnica anterior. Por ejemplo, el documento WO9963005 y F. Lehr, Dyes Pigm. (1990), 14(4), 257.

10 Los compuestos que tiñen de azul también son conocidos del estado de la técnica, y por lo tanto se pueden producir de acuerdo con el procedimiento dado en la técnica anterior. Por ejemplo, los documentos EP 99721, EP 84314, WO0168775, EP 149170, EP 497174 y DE 4241918.

15 La invención proporciona además mezclas de colorantes para la tinción o estampación tricromática de sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, que se usan en los procedimientos anteriores según la invención.

El procedimiento inventivo para la tinción o estampación tricromática se puede aplicar a todos los procedimientos de tinción y estampación que son habituales y conocidos, por ejemplo el procedimiento continuo, el procedimiento de agotamiento, el procedimiento de tinción con espuma y el procedimiento de estampación (impresión) por chorro de tinta.

20 La composición de los componentes colorantes individuales en la mezcla de colorantes tricromática usada en el procedimiento según la invención depende del matiz deseado. Por ejemplo, un matiz marrón utiliza de manera preferida 30-65% en peso del componente amarillo (o anaranjado) según la invención, 10-30% en peso del componente rojo según la invención, y 10-30% en peso del componente azul según la invención.

25 El componente rojo, como se describe anteriormente, puede consistir en un único componente o en una mezcla de diferentes componentes rojos individuales.

Lo mismo se aplica a los componentes amarillos (o anaranjados) y azules.

La cantidad total de los colorantes en el procedimiento según la invención está entre 0,01 y 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso.

30 La presente invención proporciona además sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno que han sido teñidos o estampados mediante una mezcla de colorantes según la invención.

El procedimiento según la invención proporciona tinciones y estampaciones que tienen una acumulación homogénea de matices a lo largo de todo el espectro de matices con agotamiento en el tono, con un alto agotamiento del baño, incluso en el caso de fibras con baja saturación, y con una alta acumulación de colorantes sobre finas fibras, particularmente sobre microfibras.

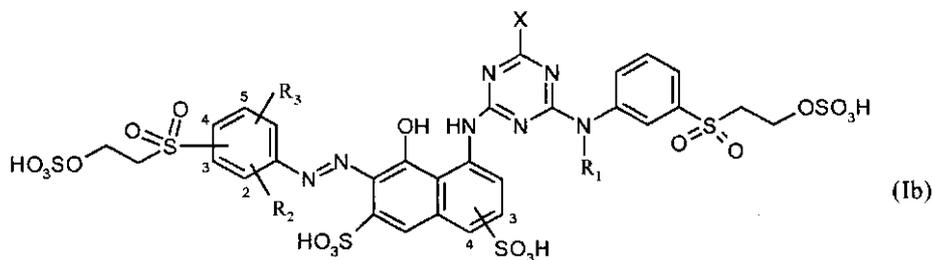
35 Las tinciones o estampaciones resultantes son notables por unas solideces en húmedo muy elevadas, especialmente las solideces frente al lavado, transpiración y agua. Estas buenas solideces en húmedo y frente a la fabricación, que de ninguna manera son inferiores al nivel de solidez de las tinciones y estampaciones con complejos metálicos, se obtienen sin ningún tratamiento posterior. Con un tratamiento posterior adicional, estas solideces incluso se superan.

40 Estos resultados excelentes son proporcionados por unos elementos libres de metales, que satisfacen los requisitos ecológicos actuales y futuros de los institutos y reglamentaciones nacionales.

Las tablas que siguen muestran algunos ejemplos de los componentes individuales de las mezclas de colorantes que se usan en el procedimiento de tinción tricromática de la invención.

TABLA 1 / Ejemplos 1-18

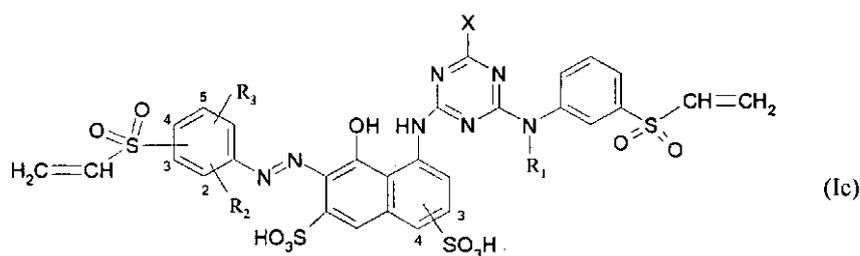
Ejemplos de compuestos de tñen de rojo de fórmula (Ib) según la fórmula (I)



Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
1	3	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
2	3	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
3	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
4	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
5	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
6	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
7	4	3	-CH ₃	H	H	F
8	3	3	-CH ₃	H	H	F
9	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
10	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
11	4	3	-CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	F
12	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
13	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
14	5	3	-CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F
15	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
16	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
17	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F
18	3	3	-CH ₂ CH ₃	(4)-OCH ₃	H	Cl

5 TABLA 2 / Ejemplos 19-35

Ejemplos de compuestos de tñen de rojo de fórmula (Ic) según la fórmula (I)

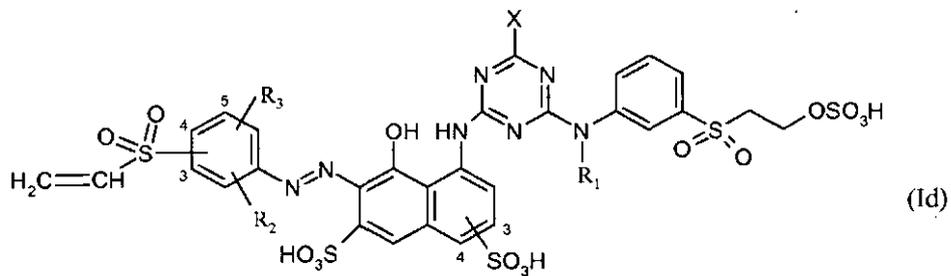
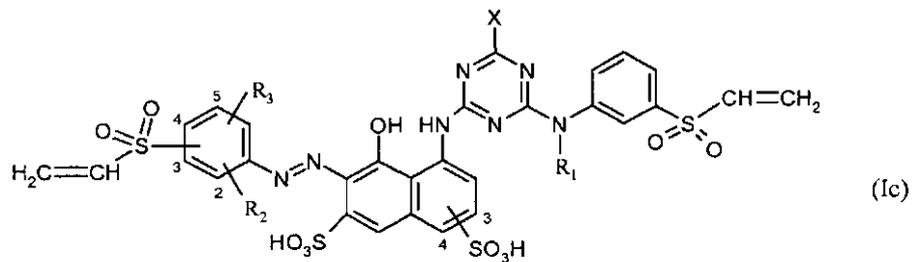
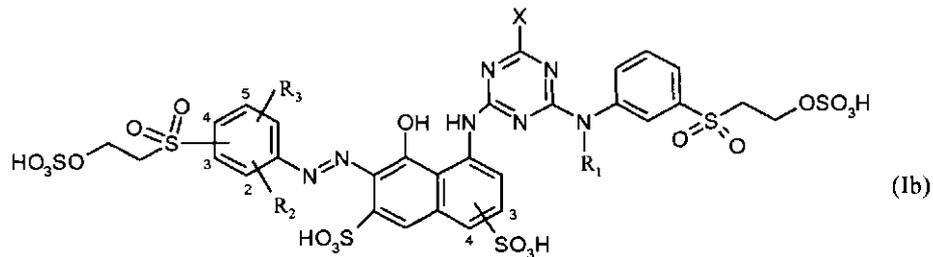


Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
19	3	4	-CH ₂ CH ₃	H-	H	Cl
20	3	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
21	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
22	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
23	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
24	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
25	4	3	-CH ₃	H	H	F
26	3	3	-CH ₃	H	H	F
27	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
28	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
29	4	3	-CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	F
30	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
31	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
32	5	3	-CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F

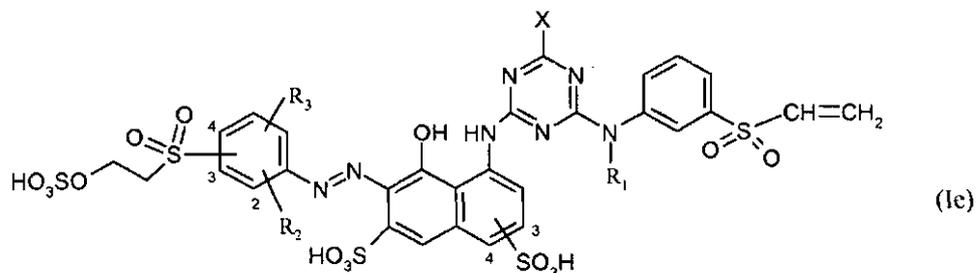
Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
33	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
34	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
35	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F

TABLA 3 / Ejemplos 36-52

Ejemplos de mezclas de compuestos de tñen de rojo de fórmula (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) según la fórmula (I)



+

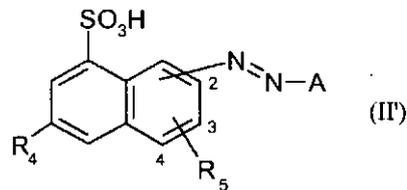


Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
36	3	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
37	3	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
38	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
39	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
40	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
41	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F

Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
42	4	3	-CH ₃	H	H	F
43	3	3	-CH ₃	H	H	F
44	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
45	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
46	4	3	-CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	F
47	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
48	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
49	5	3	-CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F
50	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
51	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
52	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F

TABLA 4 / Ejemplos 53-56

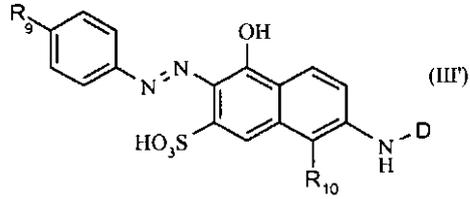
Ejemplos de compuestos de tñen de amarillo (o anaranjado) de fórmula (II') según la fórmula (II)



Ej.	R ₄	R ₅	A	Posición -N=N-
53	SO ₃ H	(3)-SO ₃ H		2
54	SO ₃ H	(3)-SO ₃ H		2
55	H	(4)-SO ₃ H		3
56	SO ₃ H	(3)-SO ₃ H		2

TABLA 5 / Ejemplos 57-59

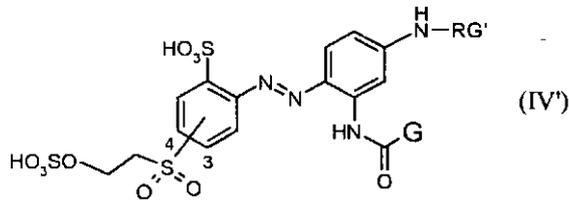
Ejemplos de compuestos de tñen de anaranjado de fórmula (III') según la fórmula (III)



Ej.	R ₉	R ₁₀	D
57	-SO ₃ H	H	
58	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	SO ₃ H	
59	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	SO ₃ H	

5 TABLA 6 / Ejemplos 60-62

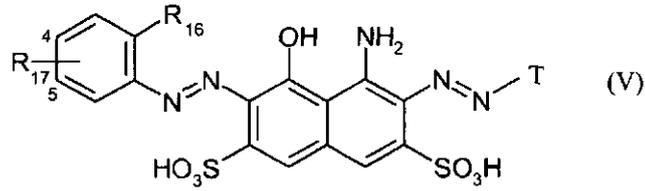
Ejemplos de compuestos de tñen de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IV') según la fórmula (IV)



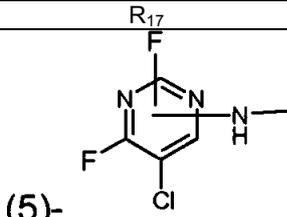
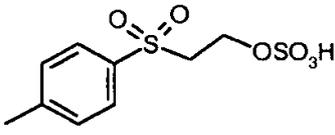
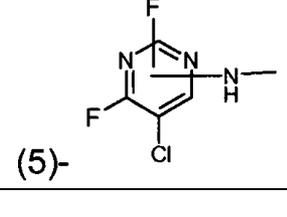
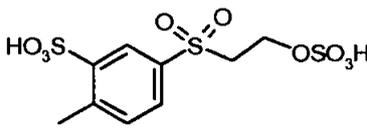
Ej.	Posición -SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	G	RG'
60	4	-NH ₂	
61	3	-CH ₃	
62	4	-CH ₃	

TABLA 7 / Ejemplos 63-72

Ejemplos de compuestos de tñen de azul de fórmula (V)



Ej.	R ₁₇	R ₁₆	T
63	(4)-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H	
64	(4)-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H	
65	(5)-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	-SO ₃ H	
66	(5)- 	-SO ₃ H	
67	(5)- 	-SO ₃ H	
68	(5)- 	-SO ₃ H	
69	(5)- 	-SO ₃ H	
70	(5)- 	-SO ₃ H	

Ej.	R ₁₇	R ₁₆	T
71	 (5)-	-SO ₃ H	
72	 (5)-	-SO ₃ H	

Los ejemplos de aplicación aquí más abajo sirven para ilustrar la presente invención. Las partes están en peso, y las temperaturas están en grados Celsius, excepto que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1 DE APLICACIÓN

- 5 Una muestra de 20 g de un tejido tricotado de algodón blanqueado se transfiere a una disolución de 16 g de sulfato de sodio en 200 ml de agua a 60°C,
- 0,5% (calculado sobre el peso de la tela) de un colorante rojo según el Ejemplo 1
 - 0,8% de un colorante amarillo como según el Ejemplo 55
 - 0,5% de un colorante azul como en la Fórmula VIa, y
- 10 se añaden porciones de 0,3, 0,7 y 1 g de carbonato de sodio a 60°C después de 30, 45 y 60 minutos, respectivamente. La temperatura se mantiene durante otros 60 minutos. La tela teñida se enjuaga en agua destilada caliente durante 2 minutos y en agua de grifo caliente durante 1 minuto. Después de mantenerla en 1000 ml de agua destilada en ebullición durante 20 minutos, la tela se seca. Esto proporciona una tinción marrón del algodón con buenas solidez.

15 EJEMPLOS 2-16

Estos ejemplos se realizan de manera análoga al Ejemplo 1 de Uso, pero usando las mezclas de colorantes como se mencionan más abajo. El matiz resultante se indica entre paréntesis.

EJEMPLO 2 DE APLICACIÓN (matiz oliva)

- 0,2% de un colorante rojo como en el Ejemplo 1
- 20 0,4% de un colorante amarillo como en el Ejemplo 55
- 0,6% de un colorante azul como en la Fórmula VIa

EJEMPLO 3 DE APLICACIÓN (matiz pardo)

- 0,3% de un colorante rojo como en el Ejemplo 39
- 0,9% de un colorante anaranjado como en el Ejemplo 6
- 25 0,6 % de un colorante azul como en la Fórmula VIa

EJEMPLO 4 DE APLICACIÓN (matiz oliva)

- 0,1% de un colorante rojo como en el Ejemplo 39
- 0,5% de un colorante amarillo como en el Ejemplo 60
- 0,6% de un colorante azul como en la Fórmula VIa

30 EJEMPLO 5 DE APLICACIÓN (matiz pardo)

- 0,5% de un colorante rojo como en el Ejemplo 2

0,9% de un colorante amarillo como en el Ejemplo 55

0,3% de un colorante azul como en el Ejemplo 69

EJEMPLO 6 DE APLICACIÓN (matiz oliva)

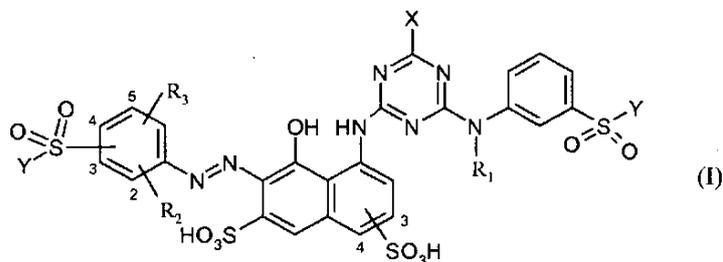
0,2% de un colorante rojo como en el Ejemplo 2

5 0,4% de un colorante amarillo como en el Ejemplo 55

0,3% de un colorante azul como en el Ejemplo 69.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tinción tricromática para teñir o estampar sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, caracterizado por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de rojo de la fórmula (I)



5

en la que

R₁ es un grupo alquilo de C₁₋₄ o un grupo alquilo de C₂₋₄ sustituido,

R₂ y R₃ son, independientemente uno del otro, H; -OH; -CN; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H; -COOH; -O-alquilo de C₁₋₂ o -NH₂,

10

X es un radical halógeno, y

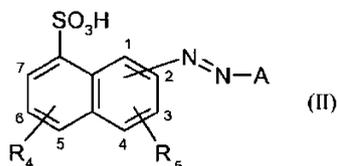
Y significa -CH=CH₂ o -CH₂CH₂-Z, en el que Z es un radical que puede ser eliminado con álcali,

y al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado)

y al menos un compuesto que tiñe de azul,

en el que el al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) es al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de la fórmula (II)

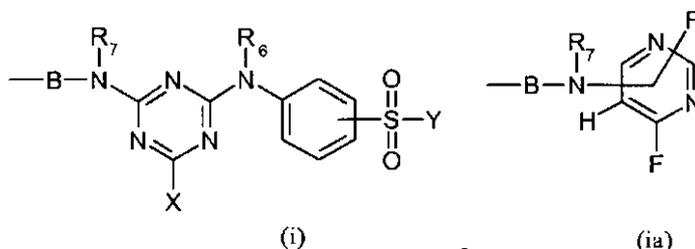
15



en la que

R₄ y R₅ significan, independientemente uno del otro, H o -SO₃H,

A significa un grupo de fórmula (i) o (ia)



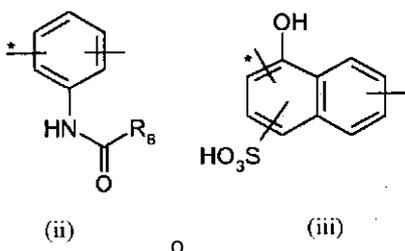
20

en las que

X e Y tienen los mismos significados como se definen en la reivindicación 1,

R₆ y R₇ significan, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

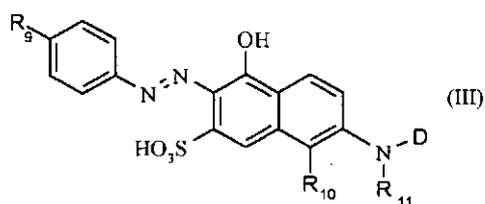
B significa



en las que R₈ significa alquilo de C₁₋₄; -NH₂ o -NH-alquilo de C₁₋₄,

y el asterisco marca el enlace al grupo -N=N-;

y/o al menos un compuesto que tinte de amarillo (o anaranjado) de fórmula (III)



5

en la que

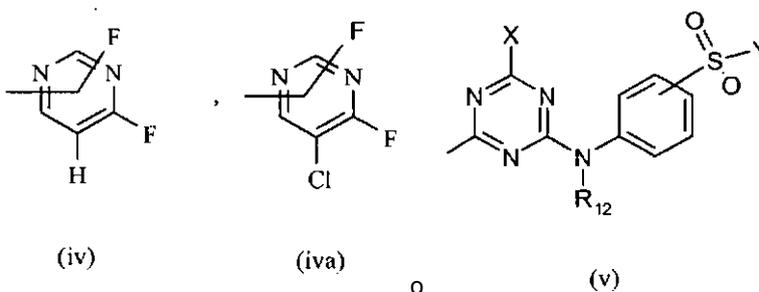
R₉ significa -SO₃H o -SO₂Y, en el que Y tiene la misma definición como se define en la reivindicación 1,

R₁₀ significa H o -SO₃H,

R₁₁ significa H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

10

D significa



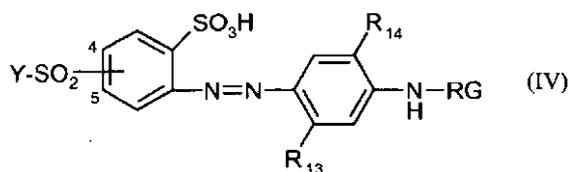
en las que

X e Y tienen los mismos significados como se definen en la reivindicación 1, y

R₁₂ significa H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

15

y/o al menos un compuesto que tinte de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IV)

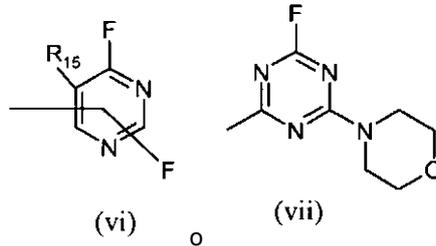


en la que

R₁₃ significa H; metilo; metoxi, etoxi; -NHCONH₂ o -NHCOCH₃,

R₁₄ significa H; metilo; metoxi o etoxi,

RG significa

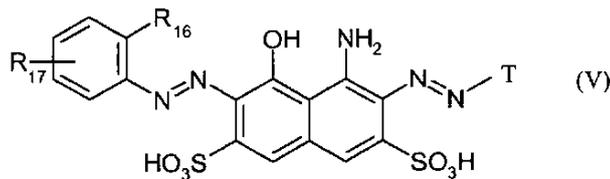


en las que

5 R₁₅ significa H or cloro,

Y tiene la misma definición como se define en la reivindicación 1, y puede estar enlazado en una posición meta o para con respecto al grupo azo.

y el al menos un compuesto que tñe de azul se selecciona de al menos un compuesto que tñe de azul de fórmula (V)

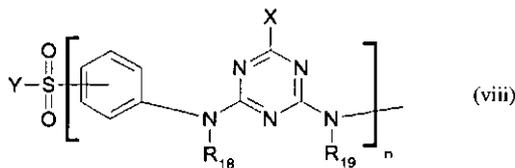


10

en la que

R₁₆ significa H o -SO₃H, y

R₁₇ significa



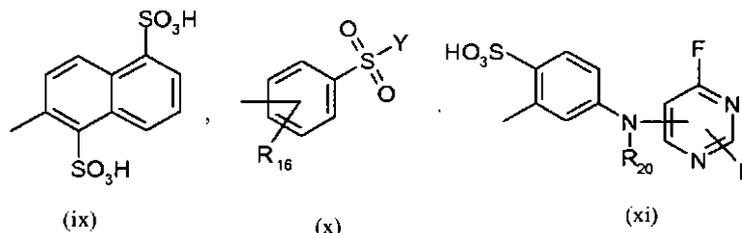
15 en la que

X e Y tienen los mismos significados como se definen en la reivindicación 1,

R₁₈ y R₁₉ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido,

n es 0 ó 1,

T significa



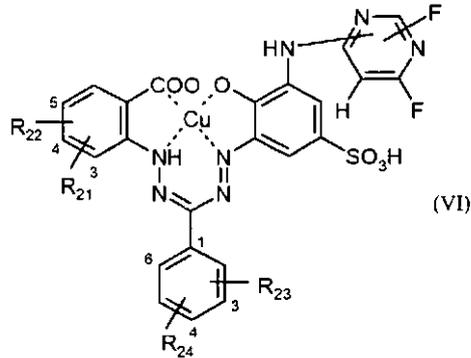
20

en las que

R₁₆ tiene los significados como se definen anteriormente, e Y tiene los significados como se definen en la reivindicación 1, y

R₂₀ es H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido.

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VI)



5

en la que

R₂₁ es H o -COOH,

cada uno de R₂₂ y R₂₄ es independientemente H; -COOH; -SO₃H; -NHCOCH₃; -NHCOCH₂Y₁; -NHCOY₂=CH₂ o -NHCOCH₂Y₁,

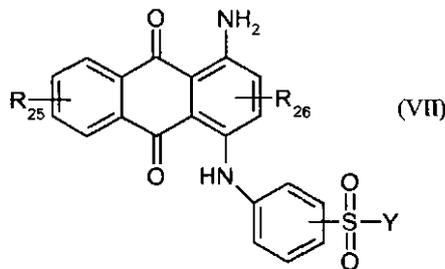
10

R₂₃ es -COOH,

Y₁ es cloro; bromo; -OSO₃H o -SSO₃H, y

Y₂ es H; cloro o bromo.

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VII)



15

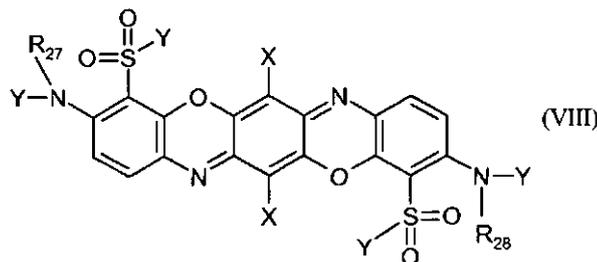
en la que

Y tiene los mismos significados como se definen en la reivindicación 1,

R₂₅ significa H o -SO₃H,

R₂₆ significa H o -SO₃H.

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIII)



20

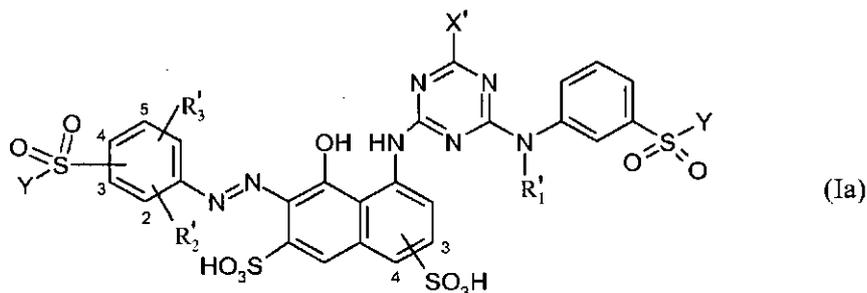
en la que

cada Y tiene, independientemente uno del otro, los mismos significados como se definen en la reivindicación 1

R₂₇ y R₂₈ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₄ no sustituido o alquilo de C₁₋₄ sustituido.

5

2. Procedimiento de tinción tricromática según la reivindicación 1, caracterizado por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de rojo de la fórmula (Ia)



en la que

X' es Cl o F,

10

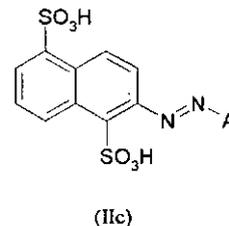
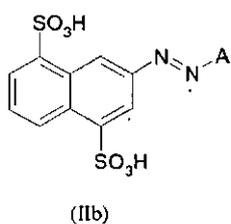
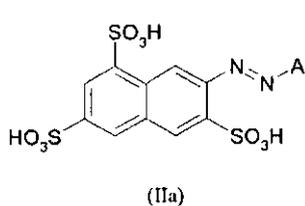
R'₁ es alquilo de C₁₋₂, especialmente -C₂H₅, o un grupo alquilo de C₂₋₄, que está monosustituido con Cl, F, Br, -OH, -CN o -NH₂,

R'₂ y R'₃ son, independientemente uno del otro, H; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H o -Oalquilo de C₁₋₂, especialmente H; -CH₃; -SO₃H o -OCH₃, y

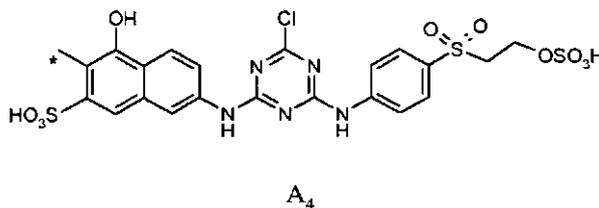
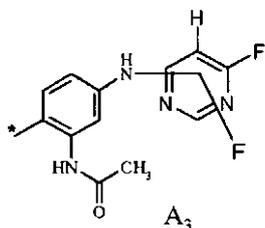
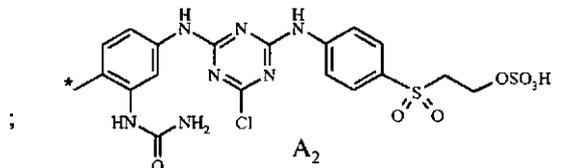
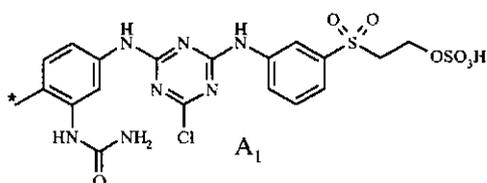
el grupo -SO₂Y está unido al anillo fenílico en la posición 3, 4 ó 5, en el que Y es como se define en la reivindicación 1.

15

3. Procedimiento de tinción tricromática según la reivindicación 1, caracterizado por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tiñe de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IIa), (IIb) y/o (IIc)

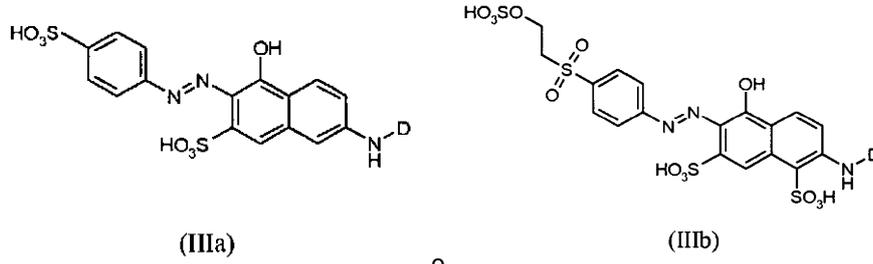


en las que A es

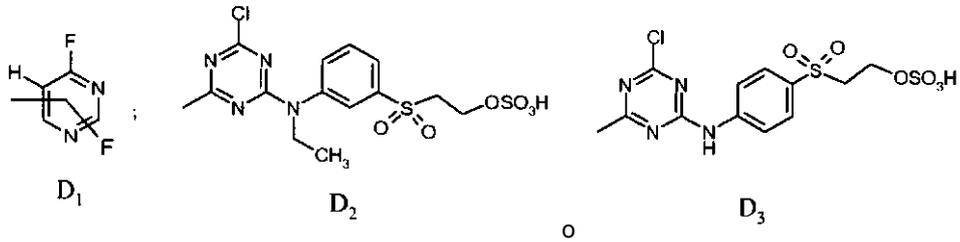


20

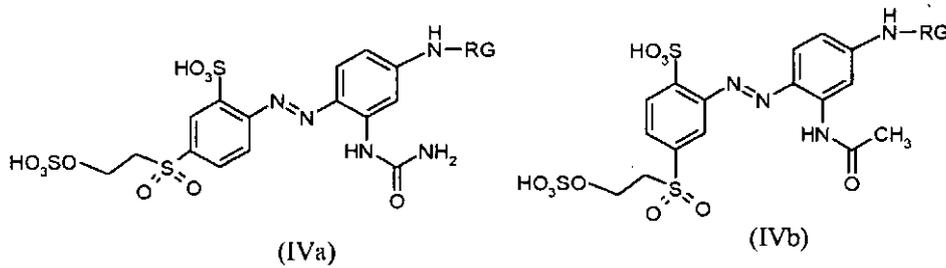
y/o al menos un compuesto que tinte de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IIIa) o (IIIb)



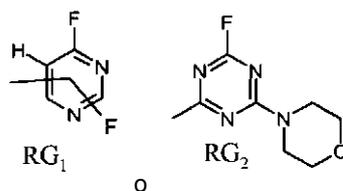
en las que D es



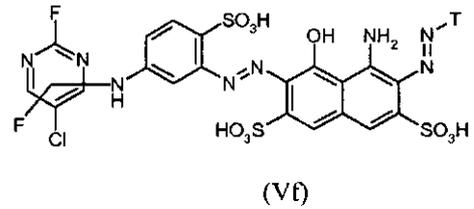
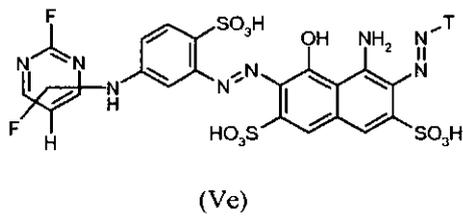
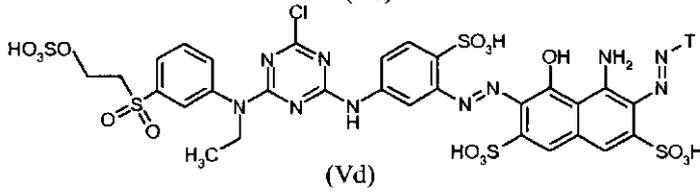
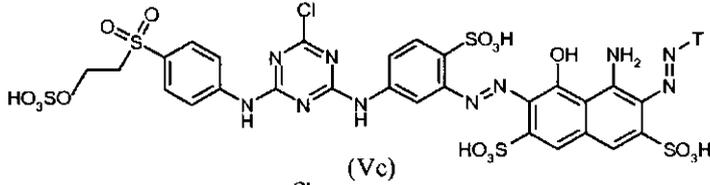
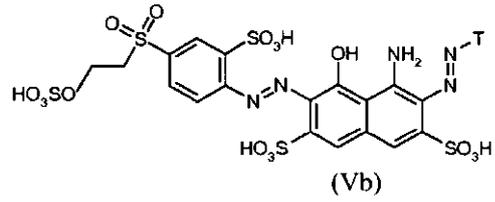
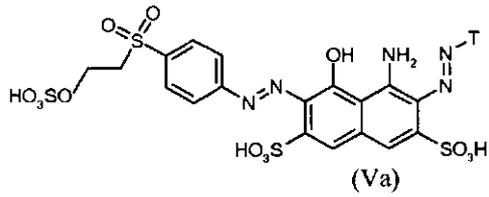
5 y/o al menos un compuesto que tinte de amarillo (o anaranjado) de fórmula (IVa) o (IVb)



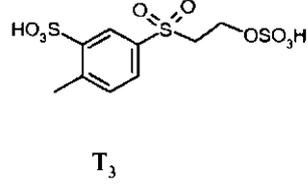
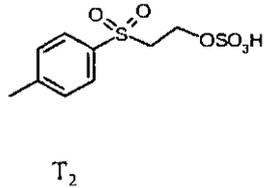
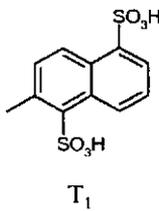
en las que RG es



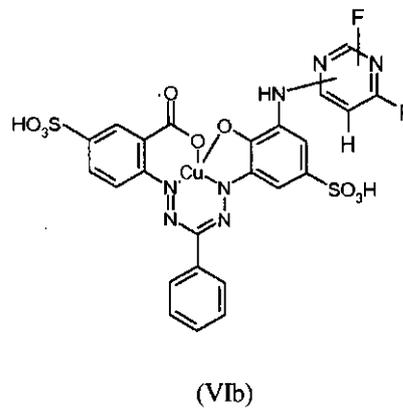
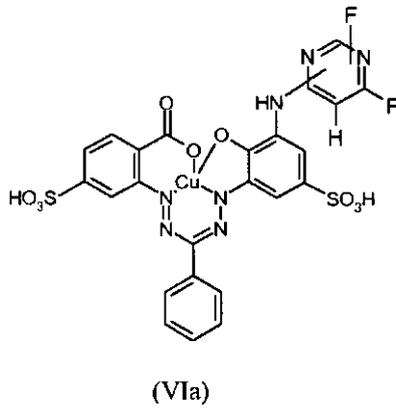
10 4. Procedimiento de tinción tricromática según la reivindicación 1, caracterizado por usar una mezcla de colorantes que comprende al menos un compuesto que tinte de azul de fórmula (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve) y/o (Vf)



en las que T es

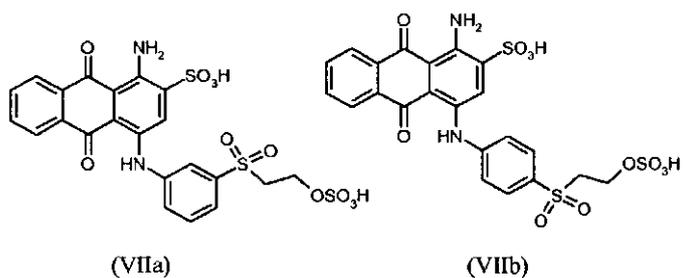


y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIa) o (VIb)

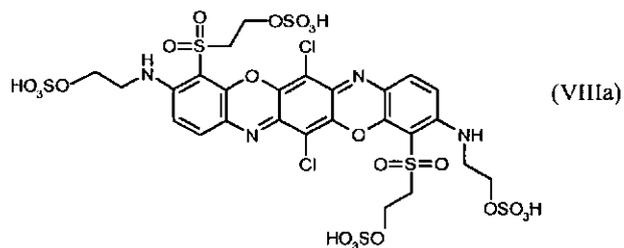


5

y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIIa) o (VIIb)



y/o al menos un compuesto que tiñe de azul de fórmula (VIIIa)



5. Mezclas de colorantes usadas en los procedimientos de las reivindicaciones 1-4.

6. Sustratos que consisten en sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, teñidos o estampados mediante un procedimiento de tinción tricromática según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.