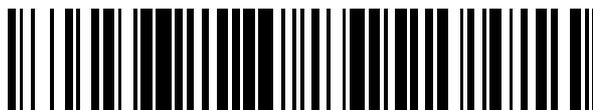


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 060**

51 Int. Cl.:
C09B 62/45 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02720371 .0**
96 Fecha de presentación: **15.04.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1395635**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

54 Título: **Colorantes monoazoicos que reaccionan con las fibras**

30 Prioridad:
20.04.2001 GB 0109727
21.09.2001 GB 0122699

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.10.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 388 060 T3

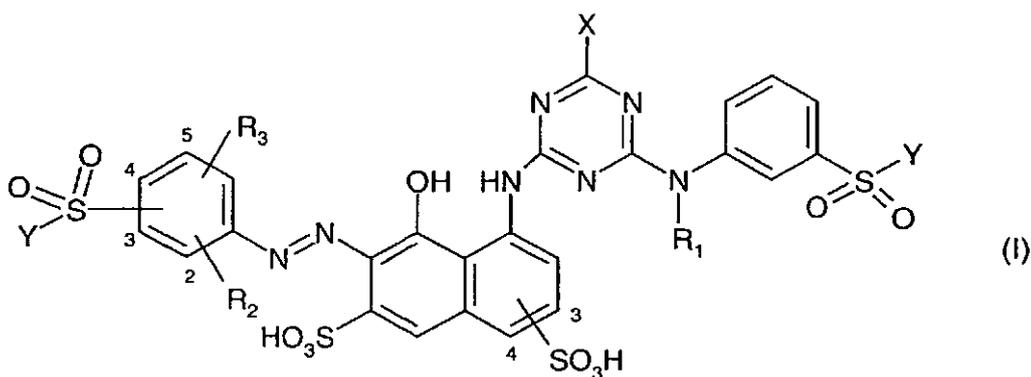
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Colorantes monoazoicos que reaccionan con las fibras

Esta invención se refiere a materias colorantes que reaccionan con las fibras, a un procedimiento para obtenerlas, y a su uso para teñir o imprimir sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxí o que contienen nitrógeno.

- 5 Según la invención, se proporcionan materias colorantes que reaccionan con las fibras, que son compuestos de la fórmula (I)



en la que

R₁ es un radical -C₂H₅,

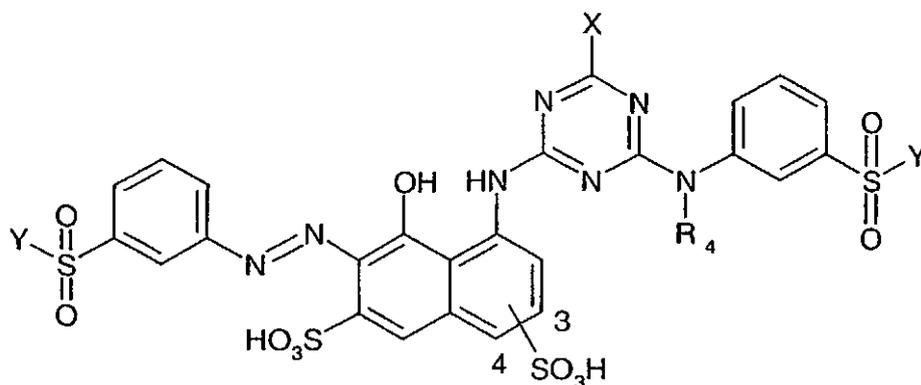
- 10 R₂ y R₃ son, cada uno independientemente entre sí, H; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H; o -Oalquilo de C₁₋₂,

X es un radical halógeno, e

Y significa -CH=CH₂ o -CH₂CH₂-Z, en el que Z es un radical que puede ser eliminado mediante álcali, o una sal de los mismos y/o mezclas de los mismos,

con las condiciones de que

- 15 (i) se excluyan del alcance de la protección los compuestos de la fórmula siguiente



en la que X e Y tienen los mismos significados como se definen anteriormente, y R₄ es etilo, e

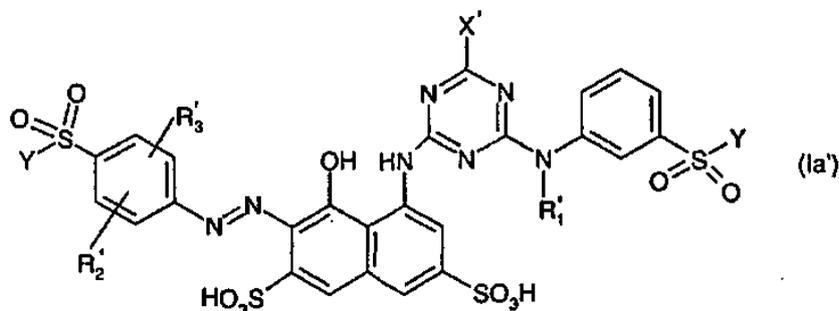
(ii) igualmente se excluyan del alcance de la protección las mezclas con al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es Cl y al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es F.

- 20 En el compuesto de fórmula (I), los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados. Preferiblemente, X es Cl o F. Preferiblemente, Z es un grupo -OSO₃H.

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula (I), R₂ y R₃ son H.

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula (I), el grupo Y está unido al anillo fenílico en posición 3, 4 ó 5, más preferiblemente en posición 4.

Compuestos preferidos según la fórmula (I) tienen la fórmula siguiente (Ia')



5 en la que

X' es Cl o F,

R'1 es -C2H5,

R'2 y R'3 son, independientemente entre sí, H; alquilo de C1-2; -SO3H o -Oalquilo de C1-2, especialmente H; -CH3; -SO3H o -OCH3,

10 Y significa -CH=CH2 o -CH2CH2-Z, en el que Z es un grupo -OSO3H,

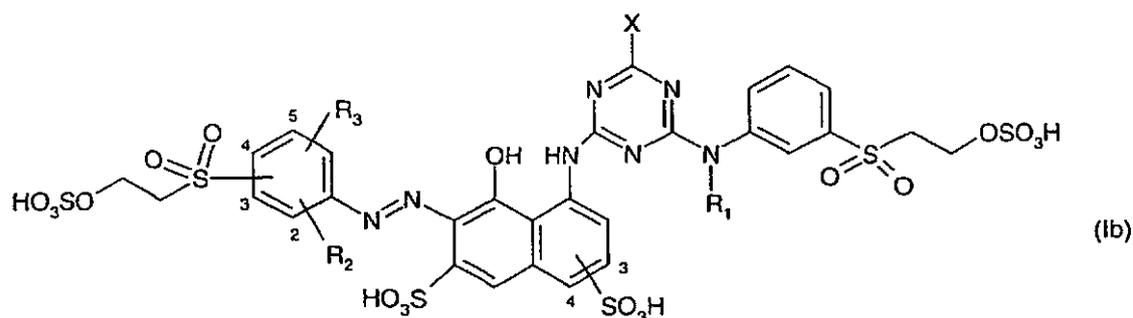
o una sal de los mismos y/o mezclas de los mismos,

con la condición de que

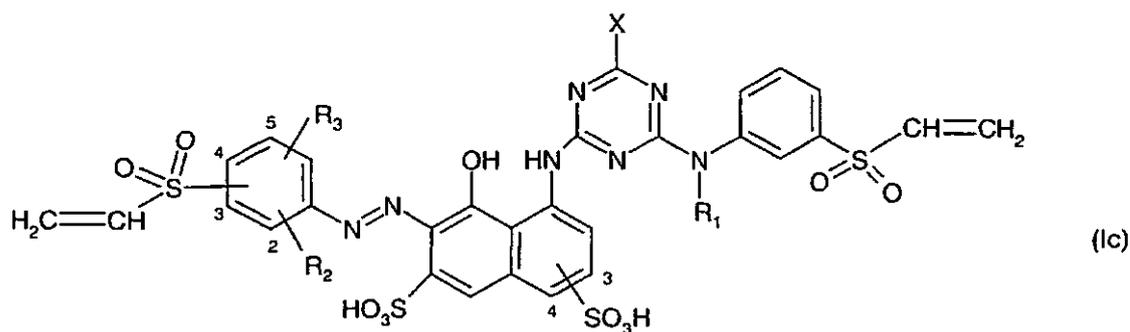
(i) se excluyan del alcance de la protección las mezclas con al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es Cl y al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es F.

15 Cuando una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras está en forma de sal, el catión asociado con los grupos sulfo no es crítico, y puede ser cualquiera de aquellos cationes no cromóforos convencionales en el campo de materias colorantes que reaccionan con las fibras, con la condición de que la sal correspondiente sea sustancialmente soluble en agua. Los ejemplos de tales cationes son cationes de metales alcalinos, por ejemplo iones potasio, litio o sodio, y cationes de amonio, por ejemplo cationes mono-, di-, tri- y tetrametil- o mono-, di-, tri- y tetraetilamonio. Los cationes pueden ser iguales o diferentes, es decir, los compuestos pueden estar en forma de sal mixta.

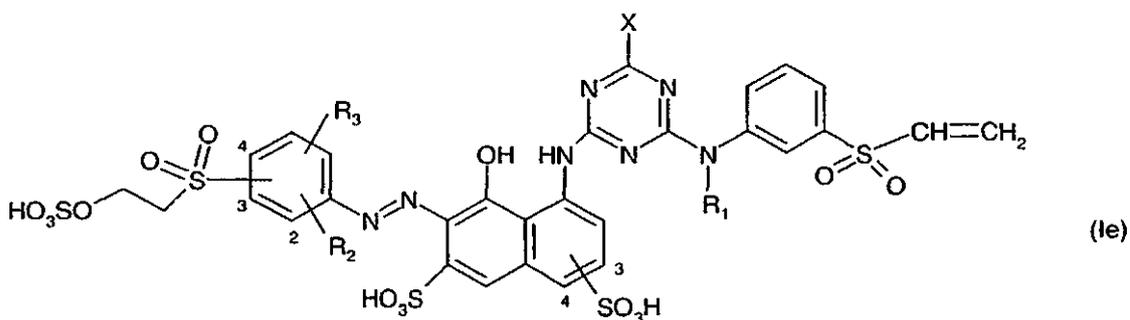
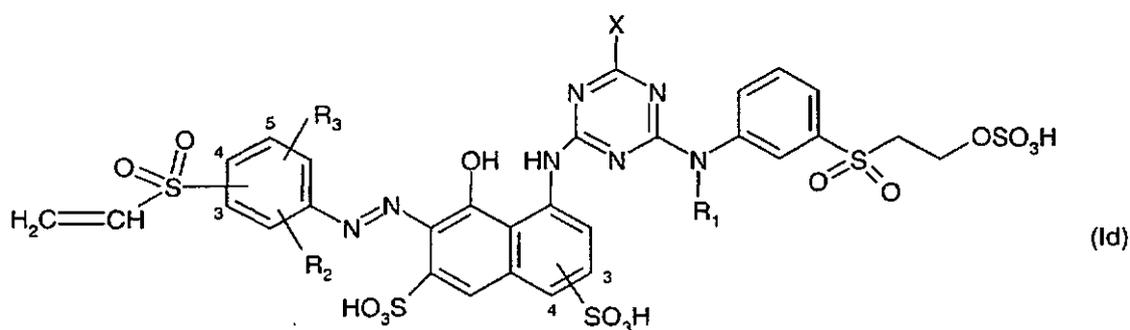
En otro aspecto de la invención, se proporciona una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (Ib)



y un compuesto de fórmula (Ic)



y un compuesto de fórmula (Id) y un compuesto de fórmula (Ie)



- 5 en la que todos los sustituyentes tienen los significados como se definen anteriormente. Debido al procedimiento de formar tal mezcla, cada sustituyente tiene el mismo significado en las fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie), y cada grupo está fijo en la misma posición en las fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie).

En los documentos de patentes publicados EP979849, EP709436, EP486176, EP719841, EP94055, EP545219 y EP957137 se describen colorantes reactivos que también son adecuados para teñir o imprimir sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.

Una mezcla preferida comprende alrededor de

- 5 - 45% en peso de un compuesto de fórmula (Ib) y
- 40 - 55% en peso de una mezcla de un compuesto de fórmulas (Id) y (Ie)
- 5 - 50% en peso de un compuesto de fórmula (Ic).

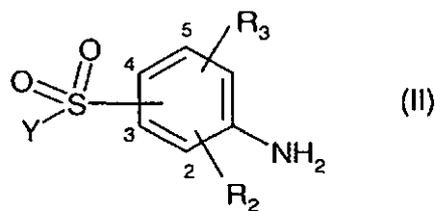
15 El total de una mezcla es 100%. Los porcentajes en peso (% en peso) se refieren a la cantidad total de los 3 componentes.

Una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras, o una mezcla de la misma, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie), presenta buena compatibilidad con otras materias colorantes conocidas. En consecuencia, se puede mezclar con otras materias colorantes para formar una composición, que se puede usar para teñir o imprimir sustratos adecuados. Dichas otras materias colorantes deben ser compatibles con un

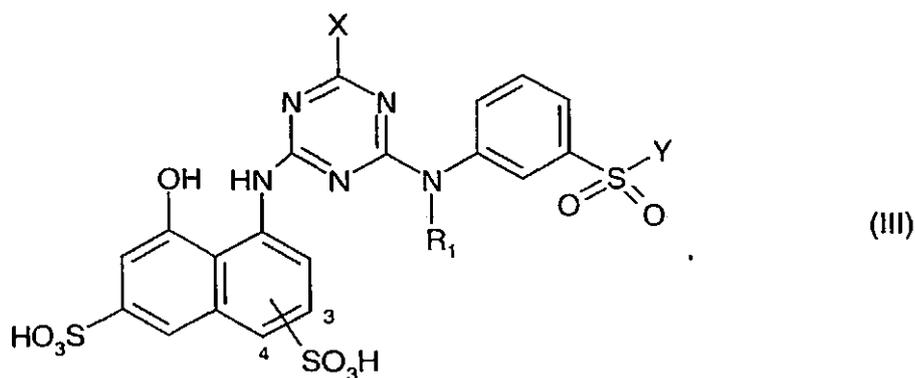
compuesto de fórmula (I) o sus mezclas, esto es, deben tener propiedades de tinción o estampación similares, por ejemplo propiedades de solidez.

En consecuencia, la invención proporciona en otro de sus aspectos una composición para teñir o imprimir, que comprende una materia colorante de la fórmula (I) que reacciona con las fibras, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie).

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para formar una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras, o una sal de la misma, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto diazotado de la fórmula (II)



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



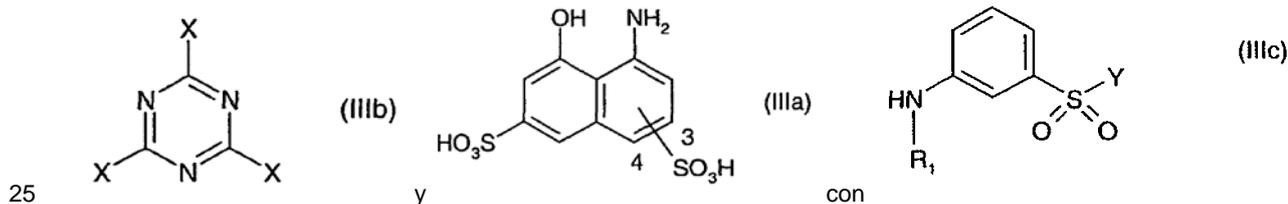
en la que todos los sustituyentes tienen los significados como se definen anteriormente.

15 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente 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.

Una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras se puede aislar según métodos conocidos, por ejemplo precipitando a fuerza iónica elevada, filtrando y secando opcionalmente vacío y a temperatura ligeramente elevada.

20 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o de aislamiento, una materia colorante de la fórmula (I) que reacciona con las fibras se puede obtener en forma de ácido libre o en forma de sal o en forma de sal mixta, que contiene por ejemplo uno o más de los cationes mencionados anteriormente. Una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras se puede convertir desde la forma de sal o forma de sal mixta en la forma de ácido libre, o viceversa, usando técnicas convencionales.

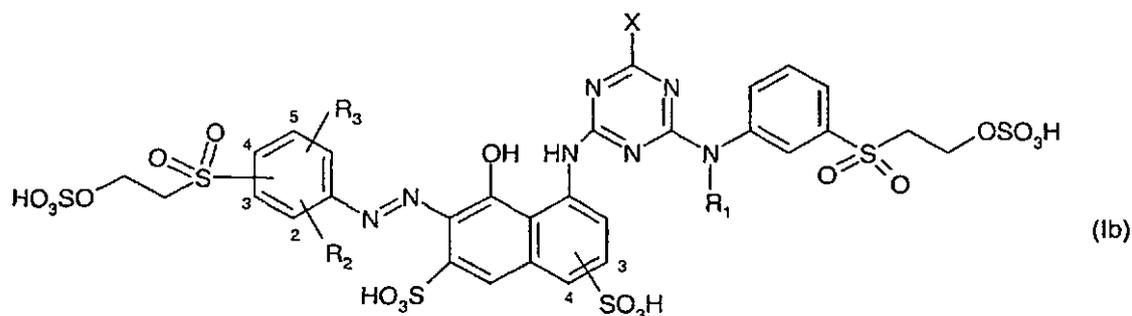
Los compuestos de fórmula (III) son obtenibles mediante una reacción de condensación de



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

Los compuestos (II) se pueden obtener mediante síntesis bien conocidas a partir de materiales de partida habituales bien conocidos por los expertos en la técnica.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para formar mezclas de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) como se describen anteriormente, caracterizado porque un compuesto de fórmula (Ib)



5

en el que todos los sustituyentes se definen anteriormente, se hace reaccionar con NaOH.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en un medio acuoso a una temperatura de 10 a 40°C y a un pH entre 6 y 11.

Variando la relación de moles del NaOH con relación al compuesto de partida (fórmula (Ib)), se puede variar la relación de estos componentes en la mezcla.

10

Una materia colorante de la fórmula (I) reactiva con las fibras, o una mezcla de la misma, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) son útiles como una materia colorante que reacciona con las fibras para teñir o imprimir sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno. Los sustratos preferidos 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.

15

En consecuencia, en otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de una materia colorante que reacciona con las fibras de acuerdo con la fórmula (I), o una sal de la misma, o una mezcla de la misma, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie), como una materia colorante que reacciona con las fibras para teñir o imprimir sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.

20

La tinción o estampación se puede llevar a cabo según métodos conocidos, convencionales en el campo de materias colorantes que reaccionan con las fibras.

En un procedimiento de tinción preferido, se usa el método de tinción por agotamiento a temperaturas en el intervalo de 40 a 100°C, más preferiblemente 50 a 80°C. Una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras, o una mezcla de la misma, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie), da buenos rendimientos de agotamiento y de fijación. Además, cualquier materia colorante no fijada se lava fácilmente del sustrato.

25

En un procedimiento de estampación preferido, se usa el método de fulardado, por ejemplo fulardado con difusión y fijado en vapor, fulardado con difusión y fijado en calor, fulardado con difusión y fijado en seco, fulardado con difusión y fijado en frío, fulardado con difusión y fijado en Jigger, y fulardado con difusión y fijado en caliente.

30

Como alternativa, la estampación se puede llevar a cabo usando métodos de chorro de tinta. La preparación de tintas para chorro de tinta comprende el uso de una materia colorante o una mezcla de materias colorantes según la fórmula (I), o una sal de las mismas o una mezcla de las mismas, o una mezcla de compuestos de fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie). Una tinción o estampación obtenida con dicha materia colorante que reacciona con las fibras presenta buenas solidez.

35

Los colorantes y las mezclas de los colorantes son captados por las fibras muy rápidamente, lo que conduce a ciclos rápidos del procedimiento en, por ejemplo, los procedimientos de tinción continuos. Igualmente, las propiedades de acumulación son buenas.

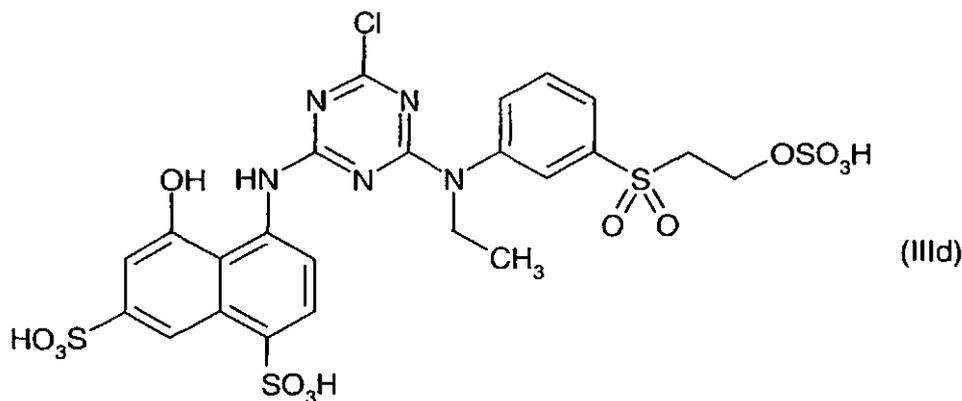
Las tinciones e impresiones obtenidas usando mezclas de materias colorantes presentan buenas propiedades de solidez, que son comparables con aquellas propiedades de solidez obtenidas con un compuesto de fórmula (I) solo.

40

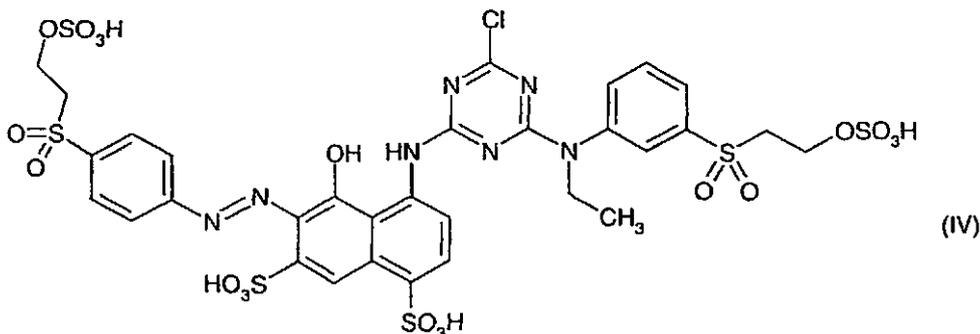
Los siguientes ejemplos ilustran la invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes están en peso excepto que se indique lo contrario, y todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5 Se disolvieron 63,8 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico en 600 partes de agua a 10°C a 15°C. El pH se ajustó con disolución de hidróxido de sodio a 6 a 7. Esta disolución se añadió en porciones a una suspensión que se preparó de 200 partes de una mezcla de agua/hielo y 37 partes de 2,4,6-triclorotriazina en presencia de un agente tensoactivo. Después de que la condensación está terminada, se añaden 70 partes de 3-etilaminofenil-(2'sulfatoetil)sulfona, y el pH se incrementa hasta 3,5 - 4 mediante adición de disolución al 15% de carbonato de sodio durante 3 - 4 horas. Se obtiene el componente de acoplamiento de la siguiente fórmula (IIIId)



10 Se diazotan 58 partes de 4-aminofenil-(2'sulfatoetil)sulfona en una disolución de 120 partes de agua, 120 partes de hielo y 40 partes de una disolución de HCl al 30% mediante 52 partes de una disolución 4N de nitrito de sodio. Esta disolución de reacción se añade al componente de acoplamiento de fórmula (IIIId). El valor del pH se ajusta a 5 - 5,5 mediante adición de una disolución al 15% de carbonato de sodio, y la temperatura se mantiene a 15 - 20°C. Después de aclarar, el compuesto obtenido de fórmula (IV)



15 se precipita a fuerza iónica elevada, se separa por filtración y se seca a vacío a 50°C, o se seca mediante secado por pulverización. El compuesto obtenido tiñe las fibras de celulosa con tonos rojos. Las tinciones resultantes mostraron excelentes propiedades de resistencia a la luz y de solidez en húmedo, con lo que la materia colorante no fijada se puede eliminar fácilmente mediante lavado, incluso de tinciones profundas. La materia colorante tiene un comportamiento excelente de migración en la fase de sal.

Los siguientes ejemplos 2-18 se obtienen según los métodos descritos en el ejemplo 1.

20 TABLA 1 / Ejemplos 2-12

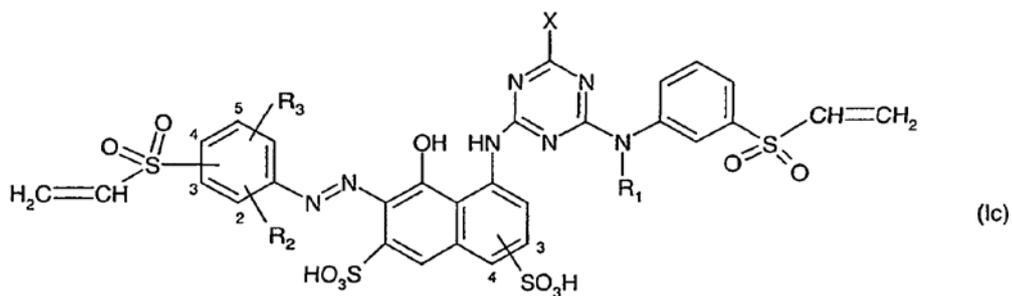
<p style="text-align: right;">(Ib)</p>						
Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X

2	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
3	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
4	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
5	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
6	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
7	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
8	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
9	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
10	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
11	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	F
12	3	3	-CH ₂ CH ₃	(4)-OCH ₃	H	Cl

Los siguientes ejemplos 16 - 31 se obtienen según el método descrito en el ejemplo 1. Pero los compuestos obtenidos según la fórmula (Ib) se hacen reaccionar con compuestos según la fórmula (Ic) añadiendo 2 moles de NaOH.

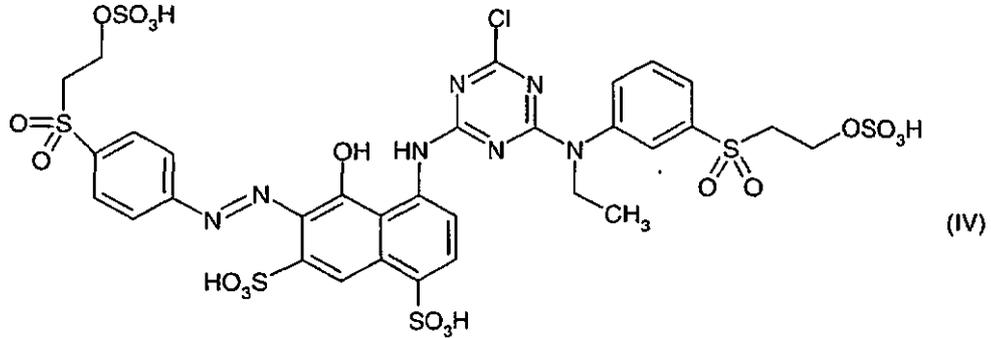
5 TABLA 2 / Ejemplos 13-24

Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
13	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
14	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
15	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
16	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
17	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
18	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
19	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
20	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
21	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
22	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
23	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	F
24	3	3	-CH ₂ CH ₃	(4)-OCH ₃	H	Cl

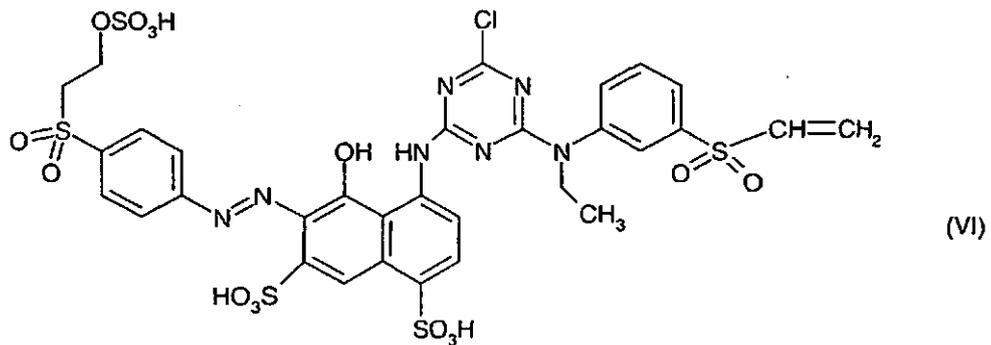
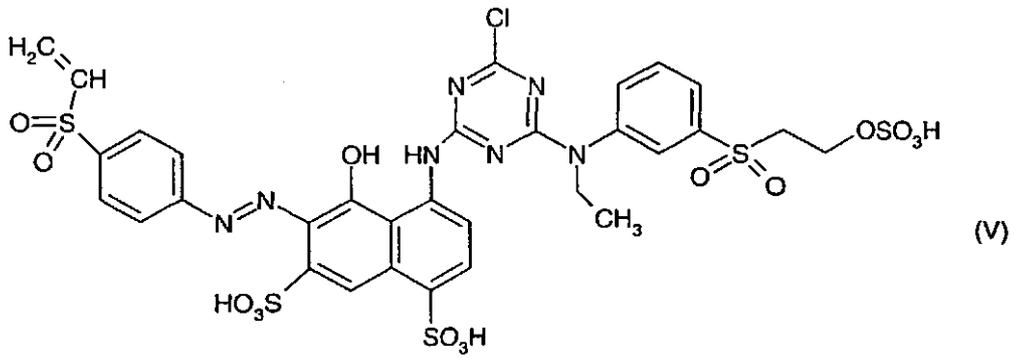


EJEMPLO 25

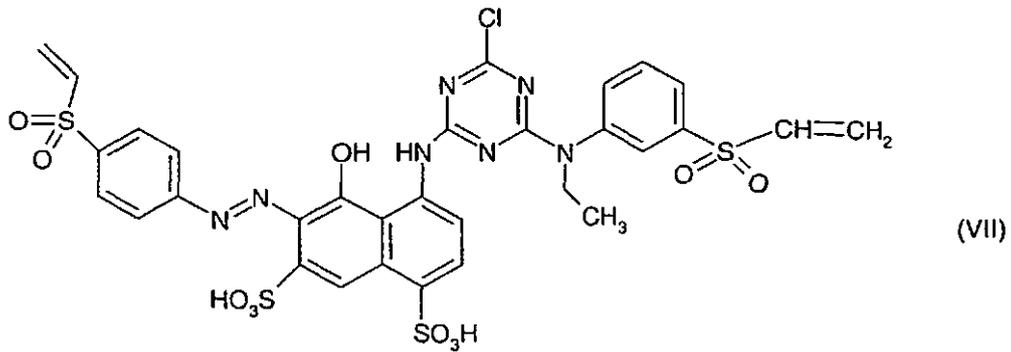
Se repite el procedimiento según el Ejemplo 1. Pero en lugar de precipitar a fuerza iónica elevada, el compuesto que tiene la fórmula (IV)



- 5 se añade 1 mol de NaOH a una temperatura de 25°C y a un pH de 7 - 8. La mezcla de reacción se agita durante 5 h. La formulación obtenida contiene alrededor de 25% en peso de un compuesto de fórmula (IV), alrededor de 50% de una mezcla de fórmulas (V) y (VI)



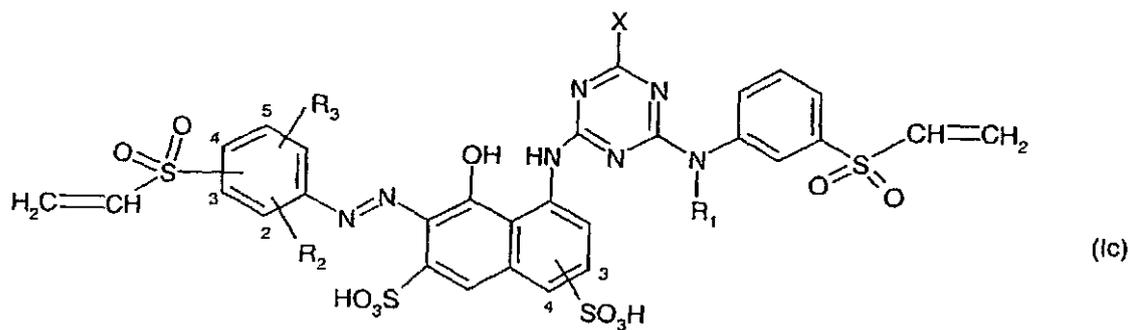
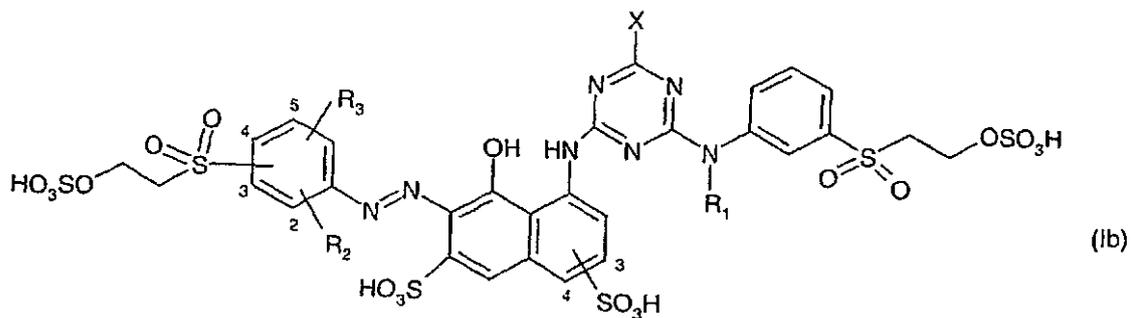
- 10 y alrededor de 25% de un compuesto de fórmula (VII)

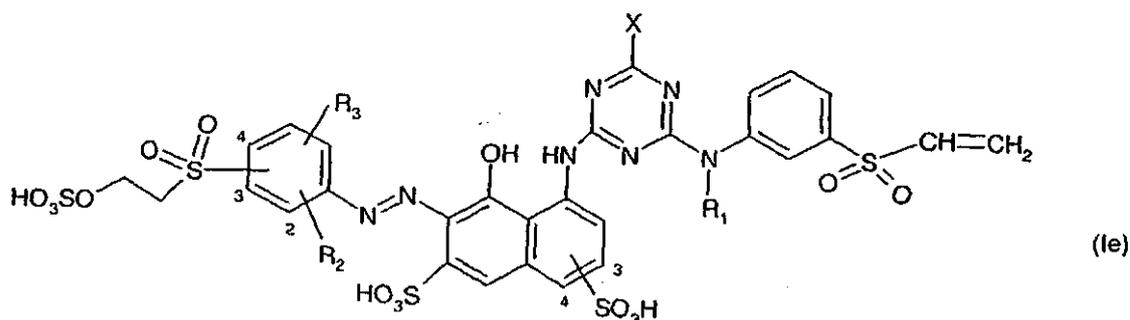
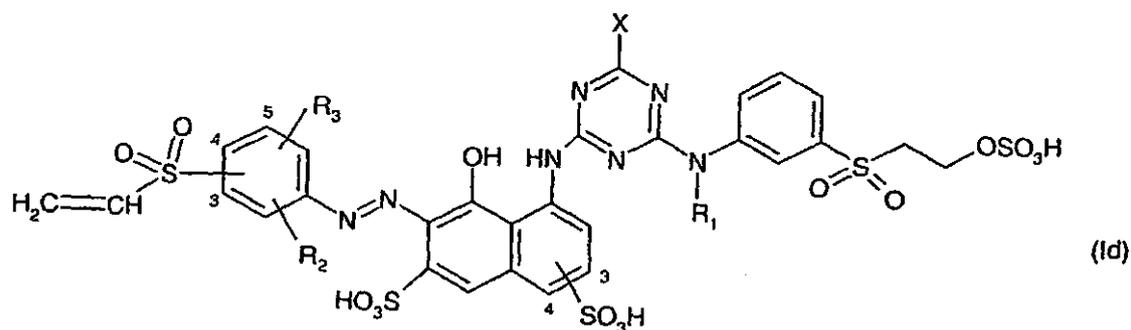


5 La formulación obtenida tiñe fibras de celulosa en tonos rojos. Las tinciones resultantes mostraron excelentes propiedades de resistencia a la luz y de solidez en húmedo, con lo que la materia colorante sin fijar se puede eliminar fácilmente por lavado, incluso a partir de tinciones profundas. La mezcla de materiales colorantes tiene un excelente comportamiento de migración en la fase de sal. La relación de estos componentes se puede variar mediante la cantidad en moles de NaOH que se añade.

Los siguientes ejemplos 26-36 se obtienen según el método descrito en el ejemplo 25. La mezcla de materias colorantes obtenida contiene la misma relación de cada componente (lb), (lc), (ld) y (le).

TABLA 3 / Ejemplos 26 - 36





Ej.	Posición de -O ₂ S-	Posición de -SO ₃ H	R ₁	R ₂	R ₃	X
26	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
27	4	3	-CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
28	4	4	-CH ₂ CH ₃	H	H	F
29	5	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	H	Cl
30	4	3	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-CH ₃	Cl
31	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-OCH ₃	(5)-OCH ₃	Cl
32	4	4	-CH ₂ CH ₃	(2)-SO ₃ H	H	Cl
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
36	3	3	-CH ₂ CH ₃	(4)-OCH ₃	H	Cl

EJEMPLO A DE APLICACIÓN

0,3 partes de la materia colorante del Ejemplo 1 se disuelven en 150 partes de agua desmineralizada y 12 partes de NaCl. El baño de tinción se calienta hasta 60°C, después se añaden 10 partes de tejido de algodón (blanqueado). Después de 30 minutos a 60°C, se añaden al baño 3 partes de carbonato de sodio (calcinado). La adición se hace en porciones de 0,1, 0,3, 0,6 y 2 partes cada 10 minutos. Durante la adición del carbonato de sodio la temperatura se mantiene a 60°C. Posteriormente, el baño de tinción se calienta hasta 60°C, y la tinción se efectúa durante una hora adicional a 60°C. El tejido teñido se enjuaga entonces con agua fría corriente durante 3 minutos y posteriormente con agua caliente corriente durante 3 minutos adicionales. El teñido se lava a ebullición durante 15 minutos en 500 partes de agua desmineralizada en presencia de 0,25 partes de jabones de Marsella. Después de enjuagarlo con agua caliente corriente (durante 3 minutos) y centrifugarlo, el teñido se seca en un secador de gabinete a alrededor de 70°C. Se obtiene un algodón teñido de color rojo con excelentes propiedades de resistencia la luz y solidez en húmedo.

De forma similar, las materias colorantes así como las mezclas de la Tabla 1, 2 y 3 se emplean para teñir algodón según el método descrito en el ejemplo A de aplicación.

EJEMPLO B DE APLICACIÓN

5 A un baño de tinción que contiene 100 partes de agua desmineralizada y 8 partes de sal de Glauber (calcinada), se añaden 10 partes de tejido de algodón (blanqueado). El baño se calienta hasta 50°C en 10 minutos, y se añaden 0,5 partes de la mezcla de materias colorantes del Ejemplo 29. Después de 30 minutos adicionales a 50°C, se añade 1 parte de carbonato de sodio (calcinado). A continuación, el baño de tinción se calienta hasta 60°C y se continúa la tinción a 60°C durante 45 minutos adicionales. El tejido teñido se enjuaga con agua fría corriente y a continuación con agua caliente corriente, y se lava a ebullición de acuerdo con el método dado en el ejemplo A de aplicación.
10 Después de enjuagar y teñir se obtiene un teñido de algodón rojo.

De forma similar, las materias colorantes así como las mezclas de la Tabla 1, 2 y 3 se emplean para teñir algodón según el método descrito en el ejemplo B de aplicación.

EJEMPLO C DE APLICACIÓN

15 Se disolvieron 20 partes del colorante del ejemplo 29 de preparación en 1.000 partes de agua desmineralizada, y después se añadieron 75 partes de disolución de silicato de sodio al 27% en peso y 24 partes de disolución de hidróxido de sodio al 30% en peso. Esta disolución de colorante se aplicó a 100 partes de cretona de algodón blanqueada, a 25°C, mediante fulardado de impregnación hasta una absorción en húmedo de 65%, y el tejido se fulardó entonces con difusión y fijación a temperatura ambiente durante 5 horas. El tejido seco se enjuagó primero con agua fría corriente y a continuación con agua caliente, y después se lavó como en el ejemplo A de aplicación. El aclarado y el secado deja una tinción roja en el algodón, que tiene muy buena resistencia a la luz y solidez en húmedo.
20

EJEMPLO D DE APLICACIÓN

Una pasta de estampación que consiste en

40	partes de la material colorante del Ejemplo 1
100	partes de urea
350	partes de agua
500	partes de un espesante de alginato de sodio al 4% y
10	partes de bicarbonato de sodio
<hr/>	
1000	partes en total

se aplica a tejido de algodón de acuerdo con los métodos de estampación convencionales. El tejido estampado se seca y fija en vapor a 102-104°C durante 4-8 minutos. Se enjuaga en agua fría y a continuación en agua caliente, se lava a ebullición (de acuerdo con el método descrito en el ejemplo A de aplicación) y se seca. Se obtiene un estampado rojo el cual tiene buenas propiedades de solidez generales.
25

De forma similar, las materias colorantes así como las mezclas de la Tabla 1, 2 y 3 se emplean para estampar algodón según el método dado en el ejemplo C de aplicación.

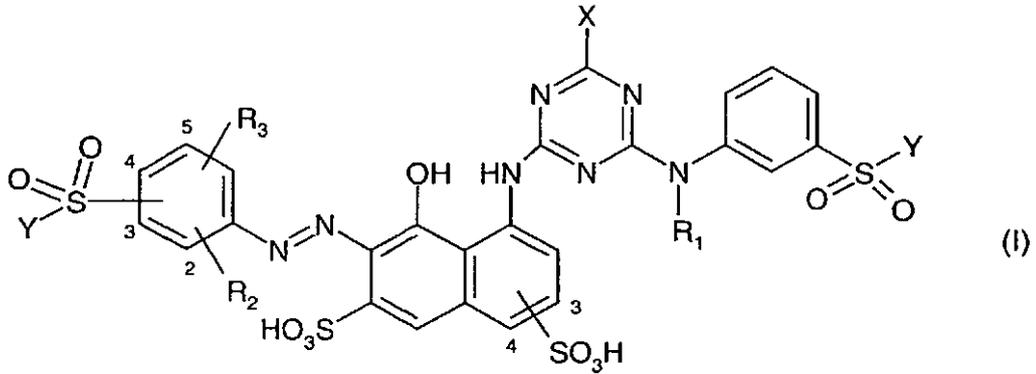
EJEMPLO E DE APLICACIÓN

30 Se disuelven a 25°C con agitación 2,5 partes de la materia colorante obtenida en el Ejemplo 1 en una mezcla de 20 partes de dietilenglicol y 77,5 partes de agua, para obtener una tinta de estampación adecuada para la estampación por chorro de tinta.

De forma similar, las materias colorantes así como las mezclas de la Tabla 1, 2 y 3 también se pueden usar de manera análoga a la descrita en el ejemplo D de aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto según la fórmula (I)



en la que

R₁ es un radical -C₂H₅,

5 R₂ y R₃ son, cada uno independientemente entre sí, H; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H; o -Oalquilo de C₁₋₂,

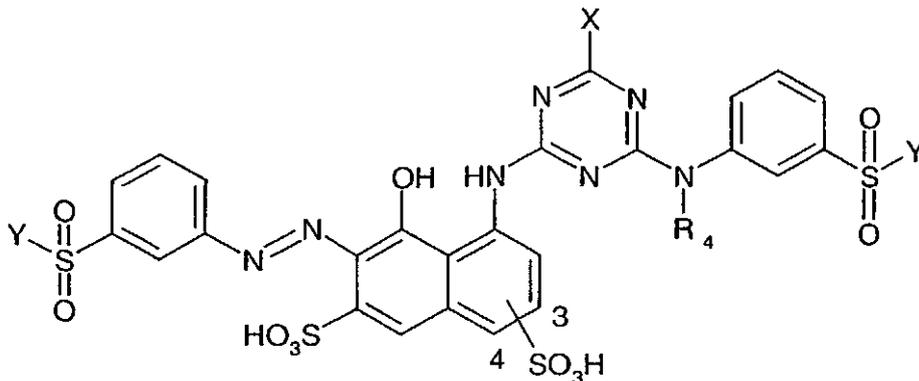
X es un radical halógeno, e

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

o una sal del mismo y/o sus mezclas,

con las condiciones de que

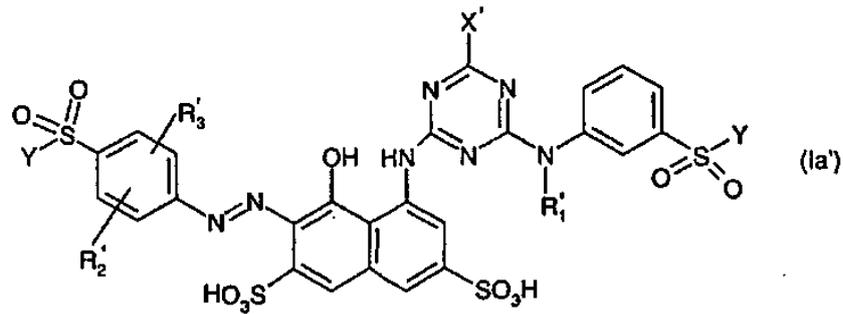
10 (i) se excluyan del alcance de la protección los compuestos de la fórmula siguiente



en la que X e Y tienen los mismos significados como se definen anteriormente, y R₄ significa metilo o etilo, e

(ii) igualmente se excluyan del alcance de la protección las mezclas con al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es Cl y al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es F.

15 2. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, que tiene la fórmula (Ia')



en la que

X' es Cl o F,

R₁ es un radical -C₂H₅,

5 R₂ y R₃ son, independientemente entre sí, H; alquilo de C₁₋₂; -SO₃H o -Oalquilo de C₁₋₂, especialmente H; -CH₃; -SO₃H o -OCH₃,

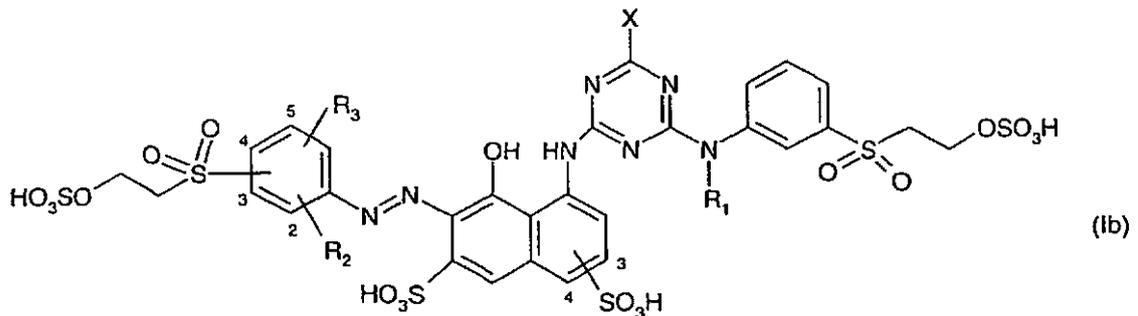
Y significa -CH=CH₂ o -CH₂CH₂-Z, en el que Z es un grupo -OSO₃H,

o una sal del mismo y/o sus mezclas,

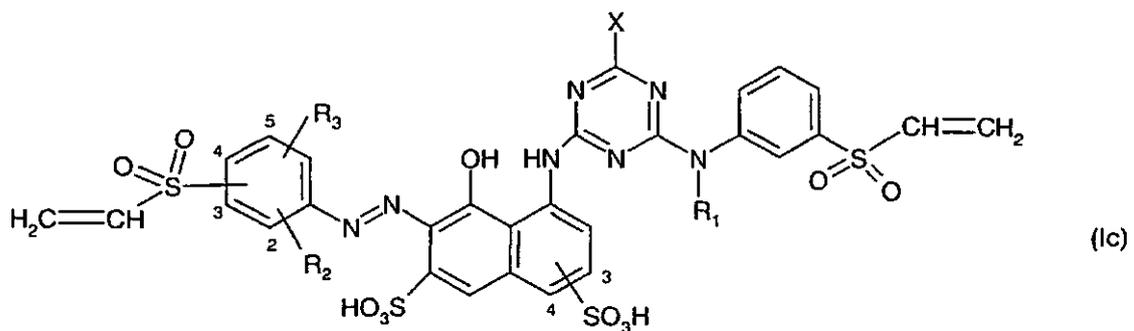
con la condición de que

10 (i) se excluyan del alcance de la protección las mezclas con al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es Cl y al menos un compuesto de fórmula (I) en la que X es F.

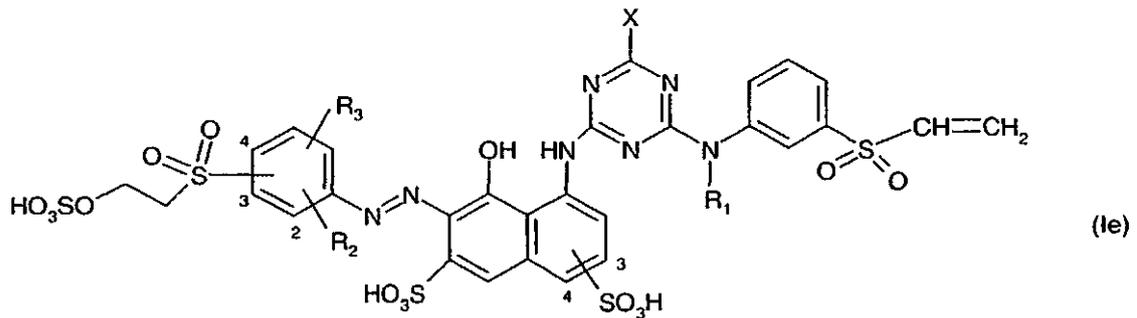
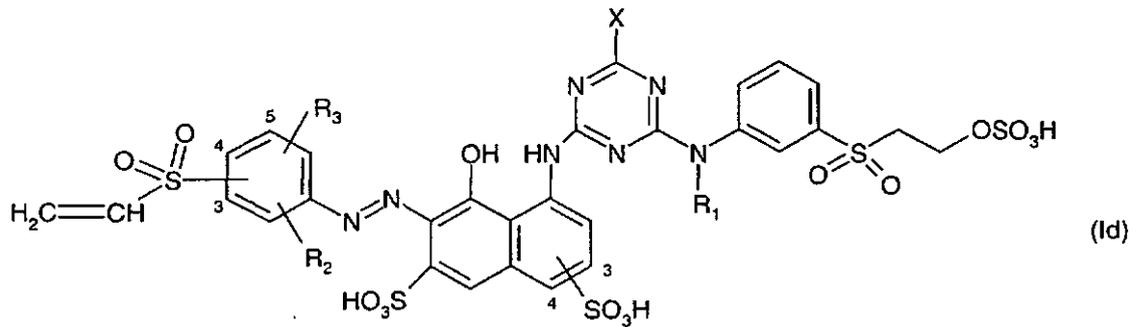
3. Una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (Ib) según la fórmula (I)



y un compuesto de fórmula (Ic) según la fórmula (I)

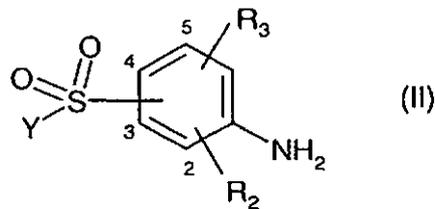


15 y un compuesto de fórmula (Id) y un compuesto de fórmula (Ie) según la fórmula (I)

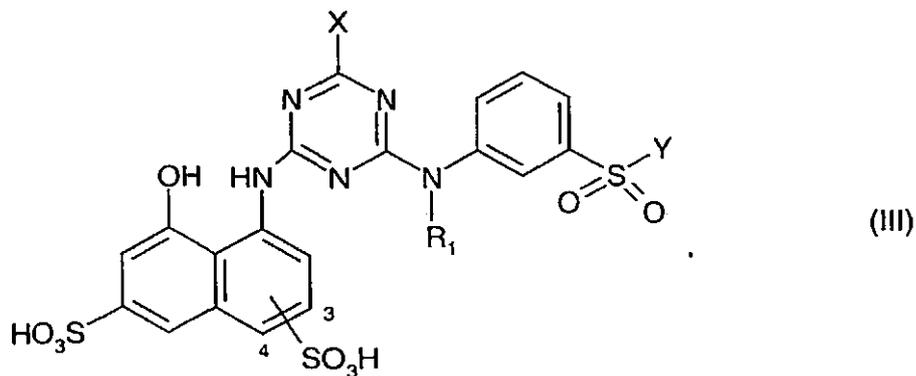


5 en la que todos los sustituyentes tienen los significados como se definen en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y cada sustituyente tiene el mismo significado en las fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie), y cada grupo está fijo en la misma posición en las fórmulas (Ib), (Ic), (Id) y (Ie).

4. Un procedimiento para formar una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras como se define en la reivindicación 1, o una sal de la misma, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto diazotado de la fórmula (II)

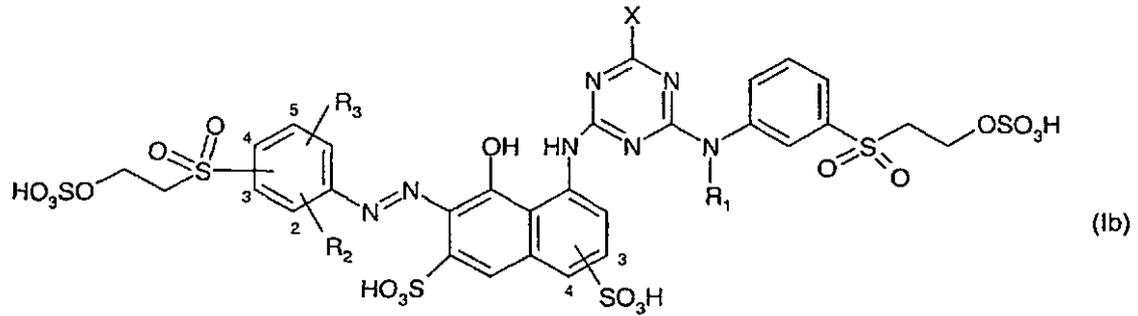


10 en la que Y, R₂ y R₃ tienen los significados como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un compuesto de la fórmula (III)



en la que X, Y y R₁ tienen los significados como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5. Un procedimiento para formar mezcla como se define en la reivindicación 6, caracterizado porque un compuesto de fórmula (Ib)



5 en el que todos los sustituyentes se definen como en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se hace reaccionar con NaOH.

6. Uso de una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras, o una mezcla de la misma, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, para teñir o estampar o estampar por chorro de tinta sustratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.

10 7. Un procedimiento para la preparación de tintas para chorro de tinta, que comprende el uso de una materia colorante o una mezcla de materias colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

8. Un sustrato orgánico que contiene grupos hidroxilo o que contiene nitrógeno teñido o estampado con una materia colorante de fórmula (I) que reacciona con las fibras como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.