

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 702**

51 Int. Cl.:  
**C09B 29/01** (2006.01)  
**C09B 29/08** (2006.01)  
**C09B 31/043** (2006.01)  
**C09D 11/02** (2006.01)  
**D06P 1/16** (2006.01)  
**D06P 1/44** (2006.01)  
**D06P 3/54** (2006.01)  
**D06P 1/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07847095 .2**  
96 Fecha de presentación: **02.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2084232**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Colorantes azo dispersos**

30 Prioridad:  
**10.11.2006 GB 0622473**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.11.2012**

73 Titular/es:  
**DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH**  
**(100.0%)**  
**Industriepark Höchst, Gebäude B 598**  
**65926 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:  
**JORDAN, HARTWIG;**  
**KOSTER, WOLFGANG y**  
**LAWRENCE, ANTHONY**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 390 702 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

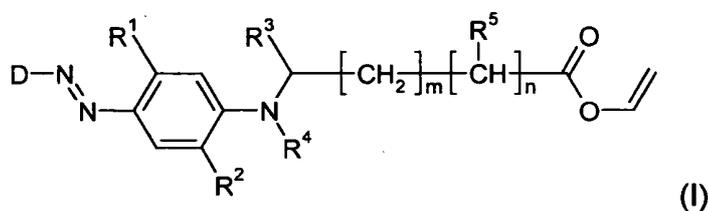
## Colorantes azo dispersos

5 La presente invención se relaciona con el campo de los colorantes dispersos.

Se conocen por la literatura colorantes azo dispersos que contienen grupos éster de alcoholes insaturados. Especialmente, los colorantes azo dispersos que contienen grupos éster de alilo en el componente copulante son bien conocidos y están descritos, por ejemplo, en EE.UU. 5.428.138, EE.UU. 5.639.282, EE.UU. 2004/0143108 A1 y EE.UU. 5.101.021 A.

Los inventores de la presente invención han visto sorprendentemente que se pueden obtener colorantes sobre poliéster con mejores propiedades de estabilidad frente a los lavados en comparación con colorantes estándar para fibras hidrofóbicas si se usan colorantes que contienen un grupo éster de vinilo en el componente copulante, según se define a continuación.

La presente invención reivindica colorantes de fórmula (I):

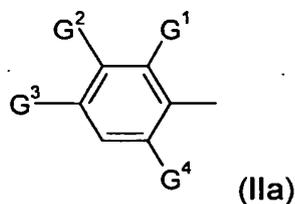


20 donde:

D es un componente diazo;  
 R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), hidroxilo, -NHCOR<sup>6</sup> o -NHSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>;  
 R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);  
 R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;  
 R<sup>4</sup> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) interrumpido por 1, 2 ó 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo consistente en -O-, -S- y -NR<sup>7</sup>, alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido interrumpido por 1, 2 ó 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo consistente en -O-, -S- y -NR<sup>7</sup>, alqueno (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alqueno (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, bencilo o fenilo;  
 R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo;  
 R<sup>6</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o fenilo sustituido;  
 R<sup>7</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o fenilo sustituido;  
 m es 0, 1 ó 2; y  
 n es 0 ó 1.

Los componentes diazo D pueden ser todos componentes diazo utilizados para la preparación de colorantes dispersos. Dichos componentes copulantes están descritos en la literatura y son conocidos para una persona con conocimientos ordinarios en la técnica.

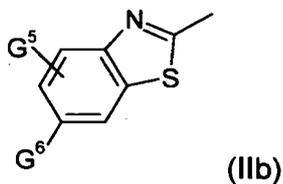
Los componentes diazo D preferidos son de fórmula (IIa):



45 donde:

G<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, ciano o nitro;  
 G<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno o nitro;  
 G<sup>3</sup> es hidrógeno, halógeno, metilsulfonilo, fluorosulfonilo o nitro; y  
 G<sup>4</sup> es hidrógeno, halógeno, trifluorometilo, ciano o nitro;

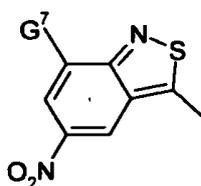
o de fórmula (IIb):



5 donde:

G<sup>5</sup> es hidrógeno o halógeno y  
G<sup>6</sup> es hidrógeno, halógeno, nitro, -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -SCN;

10 o de fórmula (IIc):

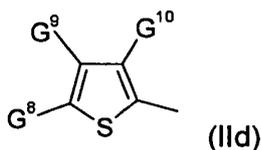


donde:

15

G<sup>7</sup> es hidrógeno o halógeno;

o de fórmula (II d):

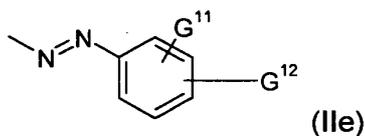


20

donde:

25 G<sup>8</sup> es nitro, ciano, -CHO o un grupo de fórmula (IIe):

25



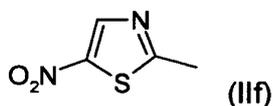
donde G<sup>11</sup> y G<sup>12</sup> son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro o ciano;

G<sup>9</sup> es hidrógeno o halógeno; y

30 G<sup>10</sup> es nitro, ciano, -COCH<sub>3</sub> o -COO-G<sup>13</sup>, donde G<sup>13</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

30

o de fórmula (II f):



35

Los ejemplos especialmente preferidos de D derivan de las siguientes aminas: 3,4-dicloroanilina, 2-trifluorometil-4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, éster etílico del ácido 2-amino-5-nitrotiofeno-3-carboxílico, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 2-

40

amino-5-(4-nitrofenilazo)tiofeno-3-carbonitrilo, 7-amino-5-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-tiocianatobenzotiazol y 2-amino-5,6/6,7-diclorobenzotiazol.

5 En las definiciones de la presente descripción, los grupos alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificados, y son preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o n-butilo. Pueden ser también adicionalmente grupos alquilo de hasta 6 átomos de carbono el pentilo o el hexilo. Se aplica la misma lógica a los grupos alcoxi, que son preferiblemente metoxi, etoxi o propoxi, y a los grupos alquenilo, que son preferiblemente vinilo y alilo.

10 Son ejemplos de grupos alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) interrumpidos por 1, 2 ó 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo consistente en -O-, -S- y -NR<sup>7</sup> -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>-CH<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, donde R<sup>7</sup> es hidrógeno o metilo.

15 Son sustituyentes de grupos alquilo, alquilo interrumpido o alquenilo preferiblemente hidroxilo, ciano, halógeno, -COOH, -COOR<sup>8</sup>, -OC(O)R<sup>8</sup>, amino, -NHC(O)R<sup>8</sup> y -NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, donde R<sup>8</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o fenilo sustituido.

Los grupos fenilo sustituidos llevan 1, 2 ó 3 sustituyentes. Son ejemplos de tales sustituyentes alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), halógeno, ciano y nitro.

20 El halógeno es preferiblemente flúor, cloro o bromo, donde, en el caso de G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, G<sup>3</sup>, G<sup>4</sup>, G<sup>5</sup>, G<sup>6</sup>, G<sup>7</sup>, G<sup>9</sup>, G<sup>11</sup> y G<sup>12</sup>, el halógeno es de un modo especialmente preferible cloro o bromo.

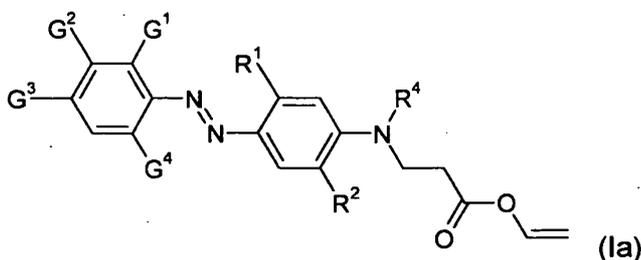
En los colorantes preferidos de fórmula (I):

25 R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o -NHCOCH<sub>3</sub>;  
 R<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro, metoxi o etoxi;  
 R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;  
 R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, i-butilo, terc-butilo, bencilo, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-;  
 R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo;  
 30 m es 0, 1 ó 2;  
 n es 0 ó 1; y  
 D se define como antes o tiene preferiblemente uno de los significados de las fórmulas (IIa) a (IIf).

En los colorantes especialmente preferidos de fórmula (I):

35 R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o -NHCOCH<sub>3</sub>;  
 R<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro, metoxi o etoxi;  
 R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;  
 R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, i-butilo, terc-butilo, bencilo, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-;  
 40 R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo;  
 m es 0, 1 ó 2;  
 n es 0 ó 1; y  
 D deriva de 3,4-dicloroanilina, 2-trifluorometil-4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, éster etílico del ácido 2-amino-5-nitrotiofeno-3-carboxílico, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 2-amino-5-(4-nitrofenilazo)tiofeno-3-carbonitrilo, 7-amino-5-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-tiocianatobenzotiazol o 2-amino-6,7-diclorobenzotiazol.

Los colorantes más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (Ia):

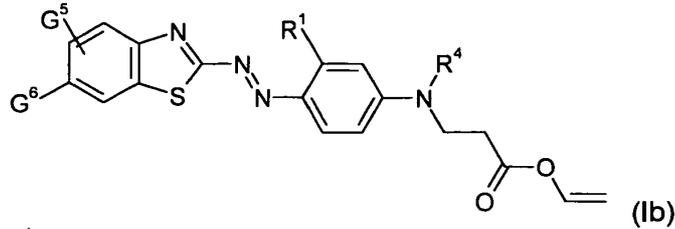


55

donde:

G<sup>1</sup> es hidrógeno, cloro, bromo, ciano o nitro;  
 G<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro o nitro;  
 5 G<sup>3</sup> es hidrógeno, cloro, nitro o metilsulfonilo;  
 G<sup>4</sup> es hidrógeno, cloro, bromo, trifluorometilo, ciano o nitro;  
 R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o -NHCOCH<sub>3</sub>;  
 R<sup>2</sup> es hidrógeno o metoxi; y  
 10 R<sup>4</sup> es hidrógeno, etilo, butilo o bencilo.

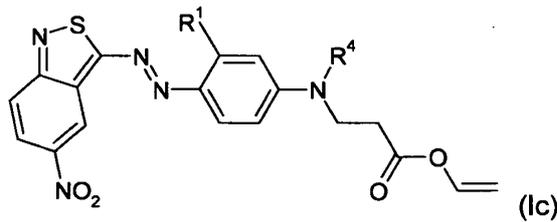
Los colorantes aún más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (Ib):



15 donde:

G<sup>5</sup> es hidrógeno o cloro;  
 G<sup>6</sup> es cloro, nitro, -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -SCN;  
 20 R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo; y  
 R<sup>4</sup> es etilo o bencilo.

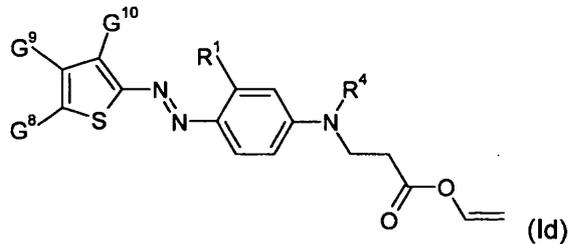
Los colorantes aún más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (Ic):



25 donde:

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo y  
 30 R<sup>4</sup> es etilo o bencilo.

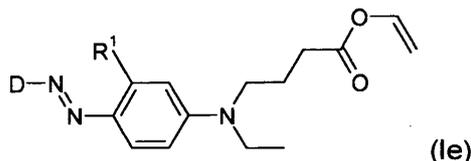
Los colorantes aún más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (Id):



35 donde:

G<sup>8</sup> es nitro, -CHO o -N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NO<sub>2</sub>;  
 G<sup>9</sup> es hidrógeno o cloro;  
 G<sup>10</sup> es nitro, ciano o -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 40 R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo; y  
 R<sup>4</sup> es etilo o bencilo.

Los colorantes aún más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (Ie):



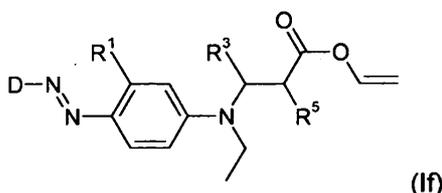
5 donde:

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo y

D tiene uno de los significados de las fórmulas (IIa) a (IIf), y preferiblemente deriva de 3,4-dicloroanilina, 2-trifluorometil-4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-cloro-4-metilsulfonilanilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, éster etílico del ácido 2-amino-5-nitrotiofeno-3-carboxílico, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 2-amino-5-(4-nitrofenilazo)tiofeno-3-carbonitrilo, 7-amino-5-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-tiocianatobenzotiazol o 2-amino-6,7-diclorobenzotiazol, y de un modo especialmente preferible de 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2-amino-6-nitrobenzotiazol o 7-amino-5-nitrobenzotiazol.

Los colorantes aún más especialmente preferidos de fórmula (I) corresponden a la fórmula (If):

20



donde:

25 R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo; y

D tiene uno de los significados de las fórmulas (IIa) a (IIf), y preferiblemente deriva de 3,4-dicloroanilina, 2-trifluorometil-4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-cloro-4-metilsulfonilanilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, éster etílico del ácido 2-amino-5-nitrotiofeno-3-carboxílico, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 2-amino-5-(4-nitrofenilazo)tiofeno-3-carbonitrilo, 7-amino-5-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-tiocianatobenzotiazol o 2-amino-6,7-diclorobenzotiazol, y de un modo especialmente preferible de 2-ciano-4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2-amino-6-nitrobenzotiazol o 7-amino-5-nitrobenzotiazol.

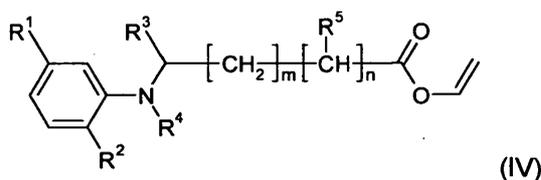
Se pueden obtener los colorantes de fórmula (I) por métodos habituales para la preparación de compuestos azo, tales como por diazotización de una amina de fórmula (III):

40



donde D se define como antes,

45 y copulación sobre un compuesto de fórmula (IV):



donde  $R^1$  a  $R^5$ , m y n se definen como antes.

5 Típicamente, se puede diazotizar la amina de fórmula (III) en un medio ácido, tal como ácido acético, propiónico o clorhídrico, utilizando un agente nitrosante, tal como ácido nitrosilsulfúrico, nitrito de sodio o nitrito de metilo, a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}$ . Se puede conseguir la copulación sobre el compuesto de fórmula (IV) añadiendo la amina diazotizada al compuesto de fórmula (IV) en condiciones descritas en la literatura y conocidas para los expertos.

10 Después de la copulación, se puede recuperar el compuesto de fórmula (I) de la mezcla de reacción por cualquier medio conveniente, tal como filtración.

15 Se pueden preparar compuestos que contienen éster vinílico de fórmula (IV) a partir de materiales de partida comerciales o descritos en la literatura por una serie de vías conocidas para alguien con conocimientos ordinarios en la técnica y que se describen en la literatura. Se puede obtener, por ejemplo, la función éster enólico como se describe en Organic Synthesis, J. Wiley and Sons, Inc., Volumen Colectivo IV, página 977. Se pueden comprar o preparar los precursores de acetato de enol necesarios. Se describe la síntesis de compuestos de acetato de enol, por ejemplo, en EE.UU. 2.466.737.

20 Los compuestos de las fórmulas (III) son conocidos o se preparan fácilmente en condiciones estándar conocidas para los expertos en la técnica.

25 Los colorantes de fórmula (I) son útiles para teñir e imprimir material textil sintético, en particular materiales textiles de poliéster y mezclas de fibras de los mismos con, por ejemplo, materiales celulósicos, como el algodón, a los que imparten colores que tienen excelentes propiedades de estabilidad frente a los lavados.

30 Se puede realizar la tinción de los productos de fibra mencionados con los colorantes de fórmula (I) de un modo conocido *per se*, preferiblemente a partir de dispersiones acuosas, si resulta apropiado en presencia de soportes, a entre  $80$  y  $110^{\circ}\text{C}$ , mediante el procedimiento de escape o mediante el procedimiento HT en un autoclave de tinción a una temperatura de  $110$  a  $140^{\circ}\text{C}$ , y mediante el así llamado procedimiento de termofijación, donde se acolchan los productos con el licor de tinción y se fijan luego a una temperatura de aproximadamente  $180$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

35 También se pueden imprimir los productos de fibra mencionados de un modo conocido *per se* mediante un procedimiento en el que se incorporan los colorantes de fórmula (I) a una pasta de impresión y se tratan los productos impresos con la pasta, si es apropiado en presencia de un soporte, con vapor HT, vapor presurizado o calor seco a temperaturas de entre  $180$  y  $230^{\circ}\text{C}$  para fijar el colorante.

Los colorantes de fórmula (I) deben estar presentes en la dispersión más fina posible en los licores de tinción y las pastas de impresión empleados en las anteriores aplicaciones.

40 Se efectúa la dispersión fina de los colorantes de un modo conocido *per se* mediante un procedimiento en el que se suspende el colorante obtenido durante la preparación en un medio líquido, preferiblemente en agua, junto con agentes dispersantes, y se expone la mezcla a la acción de fuerzas de cizallamiento, triturándose las partículas originalmente presentes mecánicamente hasta el punto que se alcanza un área superficial específica óptima y la sedimentación del colorante es lo más baja posible. El tamaño de partícula de los colorantes es, en general, de entre 45  $0,5$  y  $5\ \mu\text{m}$ , preferiblemente de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ .

50 Los agentes dispersantes utilizados pueden ser no iónicos o aniónicos. Los agentes dispersantes no iónicos son, por ejemplo, productos de reacción de óxidos de alqueno, tales como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno, con compuestos alquilables, tales como, por ejemplo, alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquifenoles y aminas de ácidos carboxílicos. Los agentes dispersantes aniónicos son, por ejemplo, ligninsulfonatos, alquil- o alquilaril-sulfonatos o alquilaril poliglicol éter sulfatos.

55 Para la mayoría de los métodos de utilización, las formulaciones de colorantes así obtenidas deben ser vertibles. El contenido en colorante y agente dispersante está, por lo tanto, limitado en estos casos. En general, se llevan las dispersiones a un contenido en colorante de hasta el 50 por ciento en peso y un contenido en agente dispersante de hasta el 25 por ciento en peso. Por razones económicas, los contenidos en colorante normalmente no están por debajo del 15 por ciento en peso.

60 Las dispersiones pueden incluir también otros agentes auxiliares, por ejemplo los que actúan como agentes oxidantes o agentes fungicidas. Dichos agentes son bien conocidos en la técnica.

Se puede usar la dispersión de colorante así obtenida muy ventajosamente para la preparación de pastas de impresión y licores de tinción.

Para ciertos ámbitos de utilización, se prefieren formulaciones en polvo. Estos polvos incluyen el colorante, agentes dispersantes y otros agentes auxiliares, tales como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes oxidantes, conservantes y agentes eliminadores de polvo.

5 Un procedimiento preferido de preparación para formulaciones de colorantes pulverulentos incluye la eliminación del líquido de las dispersiones de colorantes líquidas antes descritas, por ejemplo por desecación a vacío, liofilización o desecación en secadores de rodillo, pero preferiblemente por deshidratación por aspersión.

10 Además, los colorantes de fórmula (I) de la invención pueden ser ventajosamente utilizados en tintas para impresión digital por chorro de tinta.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también a una tinta para impresión por chorro de tinta que contiene al menos un colorante de fórmula (I).

15 Las tintas para uso en impresión digital por chorro de tinta son normalmente tintas acuosas y contienen además de un 0,1% a un 20% de un dispersante. Como dispersantes útiles, se incluyen, por ejemplo, ligninas sulfonadas o sulfometiladas, condensados de formaldehído de ácidos sulfónicos aromáticos, condensados de formaldehído de derivados fenólicos substituidos o no substituidos, poliacrilatos y sus copolímeros, poliéteres de óxido de estireno, poliuretanos modificados y productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos alquilables, tales como,  
20 por ejemplo, alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, carboxamidas, ácidos de resina y también fenoles substituidos o no substituidos.

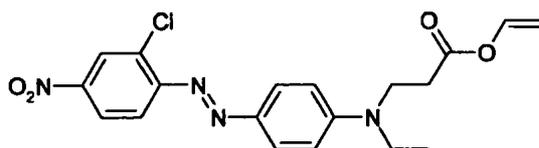
Las tintas para uso en el procedimiento de flujo continuo pueden ser ajustadas a una conductividad de 0,5 a 25 mS/cm por adición de electrolito.

25 Como electrolitos útiles, se incluyen, por ejemplo, nitrato de litio y nitrato de potasio.

Además, las tintas de la invención pueden incluir también solventes orgánicos para chorro de tinta típicos en una cantidad total del 1-60%, y preferiblemente del 5-40%, en peso.

### 30 Ejemplo 1

Éster vinílico del ácido 3-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]propiónico



35 Se cargaron 5,2 partes de 2-cloro-4-nitroanilina, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se enfrió hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante 2 h más a 5-10°C. Se cargaron en un recipiente aparte 6,5 partes de éster vinílico del ácido 3-(etilfenilamino)propiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó con agua y se secó, para obtener 9,9 partes de éster vinílico del ácido 3-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]propiónico.  $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$  (DMF).

45 Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades rojas con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 1, se prepararon los colorantes de fórmula (Ia) de los Ejemplos 2 a 64 de la Tabla 1.

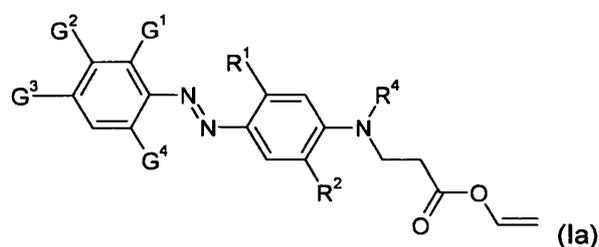


Tabla 1

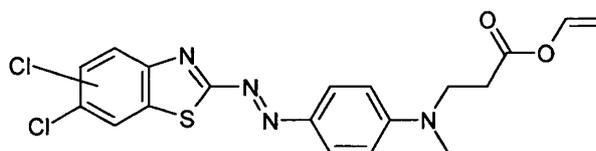
Ejemplo	G <sup>1</sup>	G <sup>2</sup>	G <sup>3</sup>	G <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	λ <sub>máx</sub> (nm) DMF
2	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	432*
3	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	448
4	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	446
5	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	450
6	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	450
7	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	448
8	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	436
9	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	436
10	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	438
11	H	Cl	Cl	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	433*
12	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	481
13	H	H	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	516
14	H	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	500
15	NO <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	496
16	H	NO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	484
17	Cl	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	525
18	Cl	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	468*
19	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	518
20	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	523
21	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	462
22	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	466
23	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	466
24	H	Cl	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	522
25	H	H	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	530
26	CN	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	562
27	CN	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	560
28	Cl	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	560
29	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	551
30	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	552
31	Br	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	558
32	H	H	* NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	506
33	Cl	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	528
34	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	470
35	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	471
36	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	468
37	CN	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	564
38	CN	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	566
39	Cl	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	567
40	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	558
41	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	555
42	Br	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	564
43	NO <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	494
44	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	514
45	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	424*
46	Cl	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	460
47	Br	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	462
48	CN	H	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	556
49	CN	H	NO <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	556

50	Cl	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	553
51	CN	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	544
52	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	546
53	Br	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	552
54	Cl	H	NO <sub>2</sub>	H	NHAc	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	542
55	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	NHAc	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	556
56	Br	H	NO <sub>2</sub>	CN	NHAc	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	590
57	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Cl	NHAc	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	568
58	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Br	NHAc	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	566
59	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	NHAc	OCH <sub>3</sub>	H	576
60	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Cl	NHAc	OCH <sub>3</sub>	H	594
61	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Br	NHAc	OCH <sub>3</sub>	H	594
62	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	NHAc	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	591
63	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Cl	NHAc	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	598*
64	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	Br	NHAc	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	611

\* = λ<sub>máx</sub> medida en acetona.

### Ejemplo 65

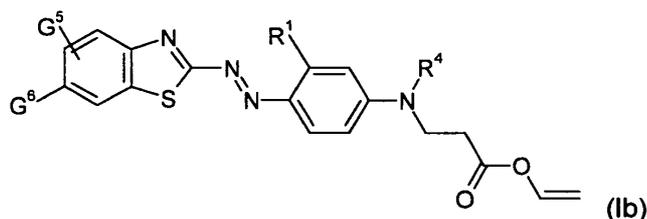
Éster vinílico del ácido 3-[[4-(5,6/6,7-diclorobenzotiazol-2-ilazo)fenil]etilamino]propiónico



Se cargaron 6,5 partes de 2-amino-5,6/6,7-diclorobenzotiazol, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se enfrió hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante 2 h más a 5-10°C. Se cargaron en un recipiente aparte 6,5 partes de éster vinílico del ácido 3-(etilfenilamino)propiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó con agua y se secó, para obtener 11,7 partes de éster vinílico del ácido 3-[[4-(5,6/6,7-diclorobenzotiazol-2-ilazo)fenil]etilamino]propiónico. λ<sub>máx</sub> = 530 nm (DMF).

Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades rojas con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 65, se prepararon los colorantes de fórmula (Ib) de los Ejemplos 66 a 80 de la Tabla 2.



25

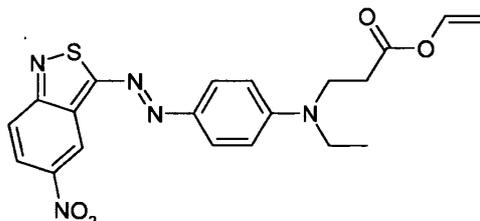
Tabla 2

Ejemplo	G <sup>6</sup>	G <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	λ <sub>máx</sub> (nm) DMF
66	Cl	5/7-Cl	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	525
67	NO <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	550
68	NO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	542
69	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	538
70	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	526
71	SCN	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	540
72	SCN	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	532
73	Cl	5/7-Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	542

74	Cl	5/7-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	540
75	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	562
76	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	554
77	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	549
78	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	542
79	SCN	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	551
80	SCN	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	544

**Ejemplo 81**

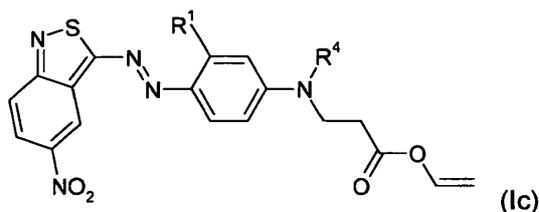
Éster vinílico del ácido 3-{etil[4-(5-nitrobenzo[c]isotiazol-3-ilazo)fenil]amino}propiónico



- 5
- Se cargaron 5,9 partes de 7-amino-5-nitrobenzisotiazol, 30 partes de ácido sulfúrico al 98% y 8 partes de ácido fosfórico al 85%, se calentó a 60°C durante 30 min. y se enfrió después hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante otras 2 h a 5-10°C. Se cargaron en un recipiente aparte 6,5 partes de éster vinílico del ácido 3-(etilfenilamino)propiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó con agua y se secó, para obtener 10,1 partes de éster vinílico del ácido 3-{etil-[4-(5-nitrobenzo[c]isotiazol-3-ilazo)fenil]amino}propiónico.  $\lambda_{\text{máx}} = 606 \text{ nm (DMF)}$ .
- 10
- 15

Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades azules con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

- 20 Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 81, se prepararon los colorantes de fórmula (Ic) de los Ejemplos 82 a 84 de la Tabla 3.

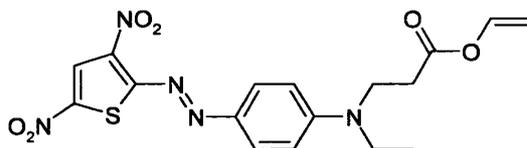


- 25 Tabla 3

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) DMF
82	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	594
83	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	620
84	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	610

**Ejemplo 85**

- 30 Éster vinílico del ácido 3-{[4-(3,5-dinitrotiofen-2-ilazo)fenil]etilamino}propiónico



Se cargaron 5,7 partes de 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se

enfrió hasta 2°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 4°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante otras 2 h a 2-4°C. En un recipiente aparte, se cargaron 6,5 partes de éster vinílico del ácido 3-(etilfenilamino)propiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó a continuación con agua, metanol y de nuevo agua y se secó después, para obtener 7,4 partes de éster vinílico del ácido 3-{[4-(3,5-dinitrotiofen-2-ilazo)fenil]etilamino}propiónico.  $\lambda_{\text{máx}} = 626 \text{ nm}$  (acetona).

Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades azules con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 85, se prepararon los colorantes de fórmula (Id) de los Ejemplos 86 a 97 de la Tabla 4.

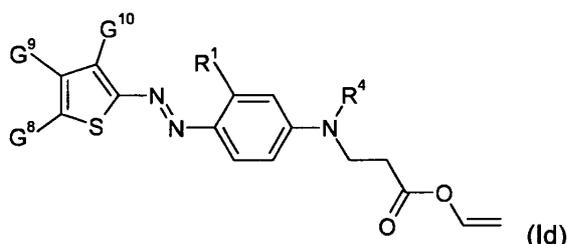
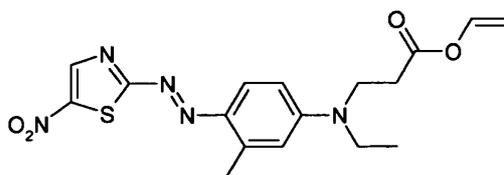


Tabla 4

Ejemplo	G <sup>10</sup>	G <sup>9</sup>	G <sup>8</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) DMF
86	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	602
87	CN	Cl	CHO	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	596
88	CN	H	N=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	662
89	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	629
90	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	584
91	CN	Cl	CHO	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	590
92	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	651
93	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	612
94	CN	Cl	CHO	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	610
95	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	645
96	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	605
97	CN	Cl	CHO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	606

**Ejemplo 98**

Éster vinílico del ácido 3-{etil[3-metil-4-(5-nitrotiazol-2-ilazo)fenil]amino}propiónico

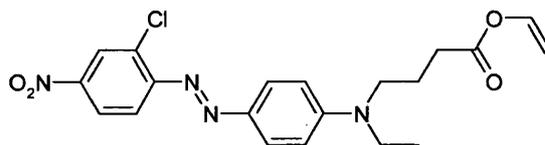


Se cargaron 4,4 partes de 2-amino-5-nitrotiazol, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se enfrió hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante otras 2 h a 5-10°C. Se cargaron en un recipiente aparte 7,0 partes de éster vinílico del ácido 3-(etil[3-metilfenil]amino)propiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó a continuación con agua, metanol y de nuevo agua y se secó después, para obtener 9,5 partes de éster vinílico del ácido 3-{etil[3-metil-4-(5-nitrotiazol-2-ilazo)fenil]amino}propiónico.  $\lambda_{\text{máx}} = 602 \text{ nm}$  (DMF).

Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades violeta con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

**Ejemplo 99**

Éster vinílico del ácido 4-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]butírico



5

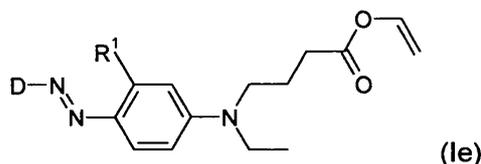
Se cargaron 5,2 partes de 2-cloro-4-nitroanilina, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se enfrió hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante otras 2 h a 5-10°C. En un recipiente aparte, se cargaron 7,0 partes de éster vinílico del ácido 4-(etilfenilamino)butírico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por filtración, se lavó con agua y se secó, para obtener 10,4 partes de éster vinílico del ácido 4-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]butírico.  $\lambda_{\text{máx}} = 509 \text{ nm}$  (DMF).

15

Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades rojas con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

20

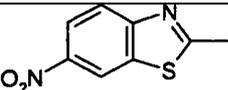
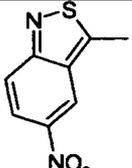
Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 99, se prepararon los colorantes de fórmula (Ie) de los Ejemplos 100 a 106 de la Tabla 5, a excepción de los Ejemplos 102 y 106. En estos casos, se realizó la diazotización en una mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico, según se describe para el Ejemplo 81, en lugar de una mezcla de ácido propiónico y acético.



25

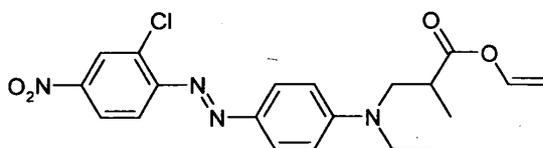
Tabla 5

Ejemplo	D	R <sup>1</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) DMF
100		H	544
101		H	558
102		H	612
103		CH <sub>3</sub>	556
104		CH <sub>3</sub>	572

105		CH <sub>3</sub>	568
106		CH <sub>3</sub>	628

**Ejemplo 107**

5 Éster vinílico del ácido 3-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]-2-metilpropiónico



10 Se cargaron 5,2 partes de 2-cloro-4-nitroanilina, 20 partes de ácido propiónico y 30 partes de ácido acético y se enfrió hasta 5°C. Se añadieron 11,4 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 40% (p/p) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 10°C. Se agitó la mezcla de diazotización durante otras 2 h a 5-10°C. En un recipiente aparte, se cargaron 7,0 partes de éster vinílico del ácido 3-(etilfenilamino)-2-metilpropiónico, 100 partes de metanol, 1 parte de ácido sulfámico y 100 partes de hielo. Con agitación, se añadió lentamente la mezcla de diazotización, seguida de otras 300 partes de hielo. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se aisló el producto por  
15 filtración, se lavó con agua y se secó, para obtener 9,4 partes de éster vinílico del ácido 3-[[4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)fenil]etilamino]-2-metilpropiónico. λ<sub>máx</sub> = 511 nm (DMF).

20 Cuando se aplicó a materiales de poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonalidades rojas con excelentes propiedades de estabilidad frente a la humedad y a la luz.

25 Según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 107, se prepararon los colorantes de los Ejemplos 108 a 120 de la Tabla 6, a excepción de los Ejemplos 109, 113, 116 y 120. En estos casos, se realizó la diazotización en una mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico como se describe para el Ejemplo 81, en lugar de una mezcla de ácido propiónico y acético.

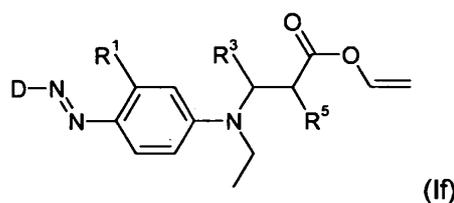
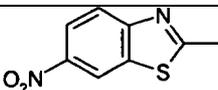
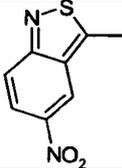
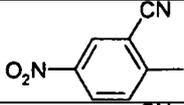
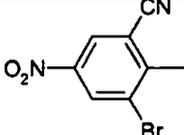
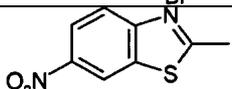
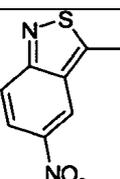
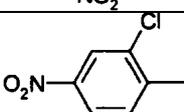
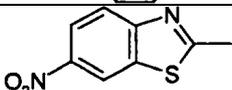
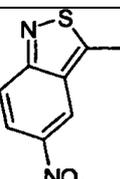
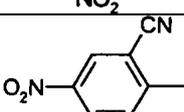
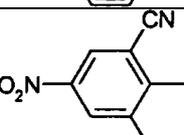
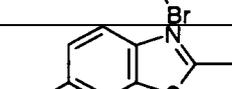
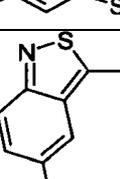


Tabla 6

Ejemplo	D	R <sup>1</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>3</sup>	λ <sub>máx</sub> (nm) DMF
108		H	CH <sub>3</sub>	H	548
109		H	CH <sub>3</sub>	H	603

110		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	550
111		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	558
112		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	563
113		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	622
114		H	H	CH <sub>3</sub>	517
115		H	H	CH <sub>3</sub>	556
116		H	H	CH <sub>3</sub>	611
117		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	558
118		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	567
119		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	568
120		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	626

**Ejemplo 121**

5 Se pretrató un tejido textil de poliéster utilizando un licor consistente en 50 g/l de una solución al 8% de alginato de sodio, 100 g/l de una solución al 8-12% de galactomano y 5 g/l de dihidrógeno fosfato de sodio en agua y se secó después. La captación de humedad fue del 70%.

Se imprimió el tejido así pretratado con una tinta acuosa que contenía:

10 un 6% del colorante según el ejemplo 1  
un 1,5% de agente dispersante Disperbyk 190

## ES 2 390 702 T3

un 10% de 2-propanol  
un 20% de polietilenglicol 200  
un 0,01% de biocida Mergal K9N y  
un 62,49% de agua

5 utilizando un cabezal de impresión por chorro de tinta de goteo según demanda (chorro de burbujas). Se secó por completo la impresión.

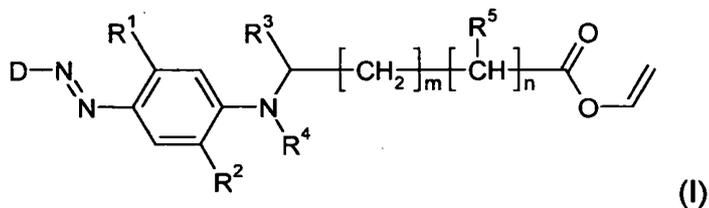
10 Se fijó por medio de vapor saturado a 175°C durante 7 minutos.

Se aclaró entonces la impresión en caliente, se la sometió a un lavado de estabilidad con agua caliente a 95°C, se aclaró en caliente y se secó después.

15 El resultado fue una impresión de uso y estabilidad frente a los lavados excelentes.

## REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula (I):



5

donde:

D es un componente diazo;

10 R<sup>1</sup> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), hidroxilo, -NHCOR<sup>6</sup> o -NHSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>;

R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;

15 R<sup>4</sup> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) interrumpido por 1, 2 ó 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo consistente en -O-, -S- y -NR<sup>7</sup>, alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido interrumpido por 1, 2 ó 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo consistente en -O-, -S- y -NR<sup>7</sup>, alqueno (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alqueno (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, bencilo o fenilo;

R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo;

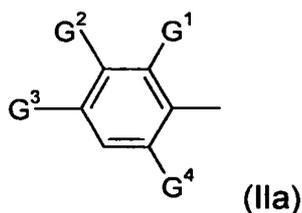
R<sup>6</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o fenilo sustituido;

R<sup>7</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o fenilo sustituido;

20 m es 0, 1 ó 2; y

n es 0 ó 1.

2. Colorante según la reivindicación 1, donde D es de fórmula (IIa):



25

donde:

G<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, ciano o nitro;

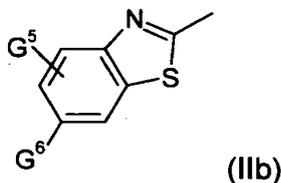
30 G<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno o nitro;

G<sup>3</sup> es hidrógeno, halógeno, metilsulfonilo, fluorosulfonilo o nitro; y

G<sup>4</sup> es hidrógeno, halógeno, trifluorometilo, ciano o nitro;

o de fórmula (IIb):

35

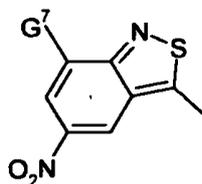


donde:

40 G<sup>5</sup> es hidrógeno o halógeno y

G<sup>6</sup> es hidrógeno, halógeno, nitro, -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -SCN;

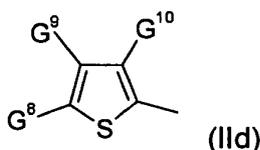
o de fórmula (IIc):



donde:

5 G<sup>7</sup> es hidrógeno o halógeno;

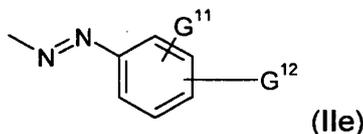
o de fórmula (II d):



10

donde:

G<sup>8</sup> es nitro, ciano, -CHO o un grupo de fórmula (II e):

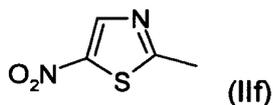


15

donde G<sup>11</sup> y G<sup>12</sup> son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro o ciano;  
G<sup>9</sup> es hidrógeno o halógeno; y  
G<sup>10</sup> es nitro, ciano, -COCH<sub>3</sub> o -COO-G<sup>13</sup>, donde G<sup>13</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

20

o de fórmula (II f):



25

3. Colorante según la reivindicación 1 y/o 2, donde D deriva de las siguientes aminas: 3,4-dicloroanilina, 2-trifluorometil-4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, éster etílico del ácido 2-amino-5-nitrotiofeno-3-carboxílico, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 2-amino-5-(4-nitrofenilazo)tiofeno-3-carbonitrilo, 7-amino-5-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-tiocianatobenzotiazol o 2-amino-6,7-diclorobenzotiazol.

30

4. Colorante según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, donde:

35

R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o -NHCOCH<sub>3</sub>;

R<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro, metoxi o etoxi;

R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, i-butilo, terc-butilo, bencilo, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o

40

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-;

R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo;

m es 0, 1 ó 2; y

n es 0 ó 1.

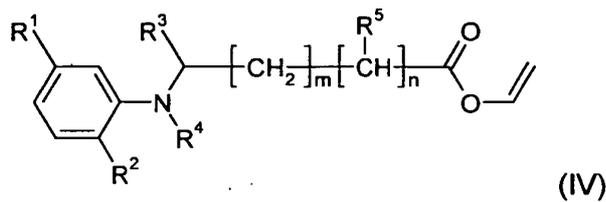
45

5. Procedimiento para la preparación de un colorante según se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la diazotización de una amina de fórmula (III):



donde D se define como en la reivindicación 1,  
y la copulación sobre un compuesto de fórmula (IV):

5



donde  $R^1$  a  $R^5$ , m y n se definen como en la reivindicación 1.

- 10 6. El uso de un colorante según se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 4 para la tinción y la impresión de materiales textiles sintéticos y mezclas de fibras de éstos.
7. Tinta para impresión por chorro de tinta que contiene al menos un colorante de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 4.