

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 216**

51 Int. Cl.:

C09B 62/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2006 E 06763270 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **27.02.2008 EP 1891161**

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

30 Prioridad:

30.05.2005 DE 102005025010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2013

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)**

**Industriepark Höchst, Gebäude B 598
65926 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**MEIER, STEFAN;
REIHER, UWE;
RUSS, WERNER y
SCHWAIGER, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 394 216 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 reactivos, procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se encuentra en el campo técnico de los colorantes azoicos reactivos con fibras.

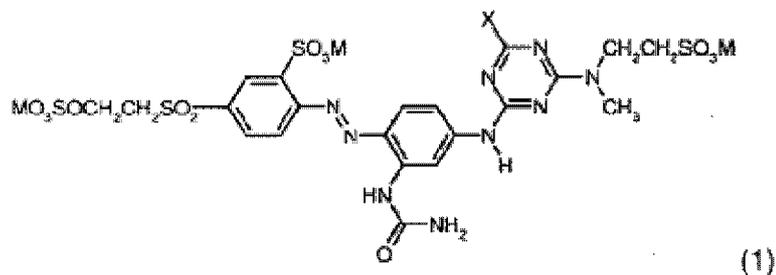
10 Por la práctica de la tintura con colorantes reactivos con fibras resultan requerimientos elevados en la calidad de las tinturas y en la rentabilidad de los procedimientos de tintura. Como consecuencia de ello existe además la necesidad de nuevos colorantes reactivos con fibras que tengan propiedades mejoradas. Particularmente con colorantes con matiz amarillo se consideran colorantes reactivos que proporcionan altas intensidades de color.

15 En la bibliografía se describen numerosos colorantes reactivos con fibras que son adecuados para la tintura o impresión de fibras que contienen grupos hidroxilo y/o carbonamida, tales como particularmente fibras de celulosa, para la generación de tinturas amarillas. De estos colorantes son de interés técnico particularmente aquéllos que se conocen por los documentos DE 29 27 102 A, DE 31 02287, así como el documento EP 0 021 105 A1. Estos colorantes de tintura amarilla convencionales no satisfacen, sin embargo, en alcance suficiente los requerimientos más nuevos, por ejemplo su uso en procedimientos de tintura especiales, la colorabilidad de las fibras y las propiedades de solidez de las tinturas en cuestión que pueden obtenerse con los mismos.

20 Ciertos colorantes reactivos con fibras de tintura amarilla se describen además en el documento EP 0 567 036 A1, que sin embargo igualmente no satisfacen de manera suficiente los criterios indicados. Particularmente, la intensidad de color de estos productos en fibras de celulosa no es satisfactoria.

25 Con la presente invención se proporcionan ahora colorantes y mezclas de colorantes, cuyas tinturas en comparación con los colorantes descritos en el documento EP 0 567 036 A1 presentan sorprendentemente una intensidad de color claramente superior.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a colorantes de fórmula general (1)

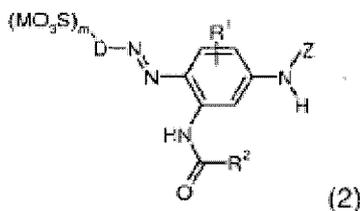


30 en la que

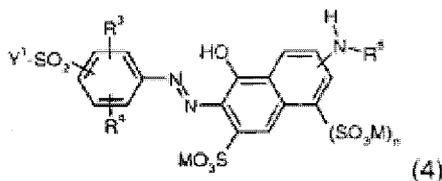
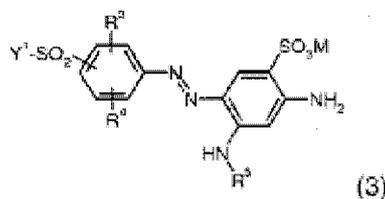
M significa hidrógeno o un metal alcalino y
X significa cloro o flúor.

35 La presente invención se refiere además a mezclas de colorantes que contienen uno o varios de los colorantes de fórmula general (1), así como uno o varios colorantes reactivos con fibras adicionales.

Las mezclas de colorantes según la invención preferidas contienen uno o varios de los colorantes de fórmula (1), así como al menos un colorante que se selecciona de las fórmulas generales (2), (3) y (4)



40



en las que

- 5 D representa el resto de benceno o naftaleno;
 R^1 significa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o -SO₃M;
 R^2 significa amino, alquilo (C₁-C₄) o alquilo (C₁-C₄) sustituido con -COOM, -SO₃M o -SO₂-Y¹;
 R^3 significa hidrógeno, cloro, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o -SO₃M;
 R^4 significa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o alcoxilo (C₁-C₄);
 10 R^5 significa hidrógeno o -CO-R² o tiene uno de los significados de Z;
 Y^1 representa vinilo o etilo que está sustituido en la posición β con un sustituyente que puede eliminarse de manera alcalina;
 Z representa un resto reactivo con fibras de la serie de las halogenopirimidinas, de las dicloroquinoxalinas o de las halogenotriazinas;
 15 m representa 1, 2 ó 3;
 n representa 0 ó 1; y
 M se define tal como se indicó anteriormente.

20 En las fórmulas generales (1) a (4), un metal alcalino que representa a M significa preferentemente sodio, potasio o litio.

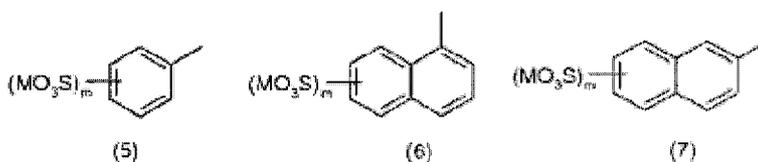
Los grupos alquilo (C₁-C₄) pueden ser de cadena lineal o ramificados y significan por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo o terc-butilo. Se prefieren especialmente metilo y etilo. Se aplica de manera análoga para grupos alcoxilo (C₁-C₄) que según esto representan de manera especialmente preferente metoxilo o etoxilo.

El sustituyente R^1 es preferentemente hidrógeno, metilo o metoxilo. El sustituyente R^2 es preferentemente metilo o amino. El sustituyente R^3 es preferentemente hidrógeno, metilo, metoxilo o cloro. El sustituyente R^4 es preferentemente hidrógeno, metilo o metoxilo.

30 Los sustituyentes que pueden eliminarse de manera alcalina en la posición β de un grupo etilo que representa a Y^1 son particularmente cloro, sulfato, tiosulfato, fosfato, alcanoil-(C₂-C₅)-oxilo, tal como por ejemplo acetiloxilo, y sulfobenzoiloxilo. De manera especialmente preferente, Y^1 representa vinilo o β-sulfatoetilo.

35 Los grupos "sulfato", "tiosulfato" y "fosfato" incluyen tanto su forma ácida como su forma de sal. Según esto, los grupos tiosulfato corresponden a la fórmula general -S-SO₃M, los grupos fosfato a la fórmula general -OPO₃M₂ y los grupos sulfato a la fórmula general -OSO₃M, en las que M tiene el significado mencionado anteriormente.

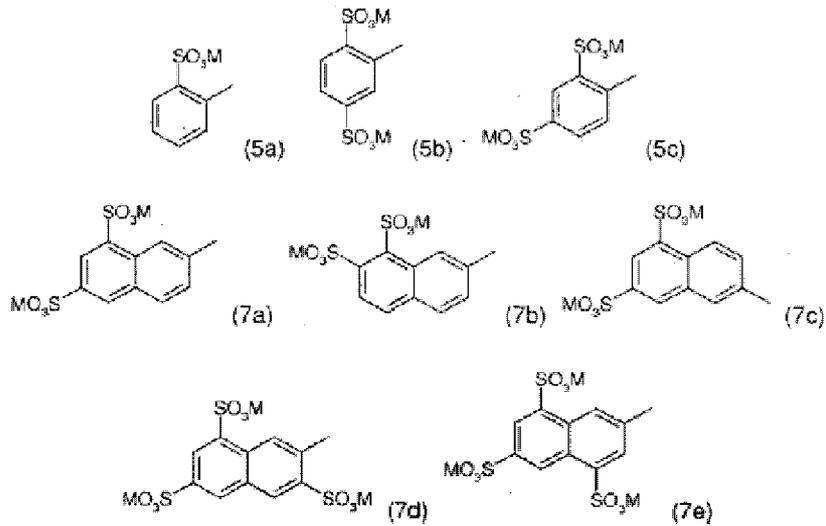
El grupo (MO₃S)_m-D- en la fórmula general (2) representa preferentemente un grupo de fórmula general (5), (6) o (7)



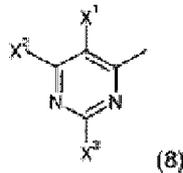
40

en las que M y m se definen tal como se indicaron anteriormente.

El grupo $(\text{MO}_3\text{S})\text{m-D-}$ en la fórmula general (2) representan de manera especialmente preferente los grupos de fórmulas generales (5a) a (5c), así como de fórmulas generales (7a) a (7e)

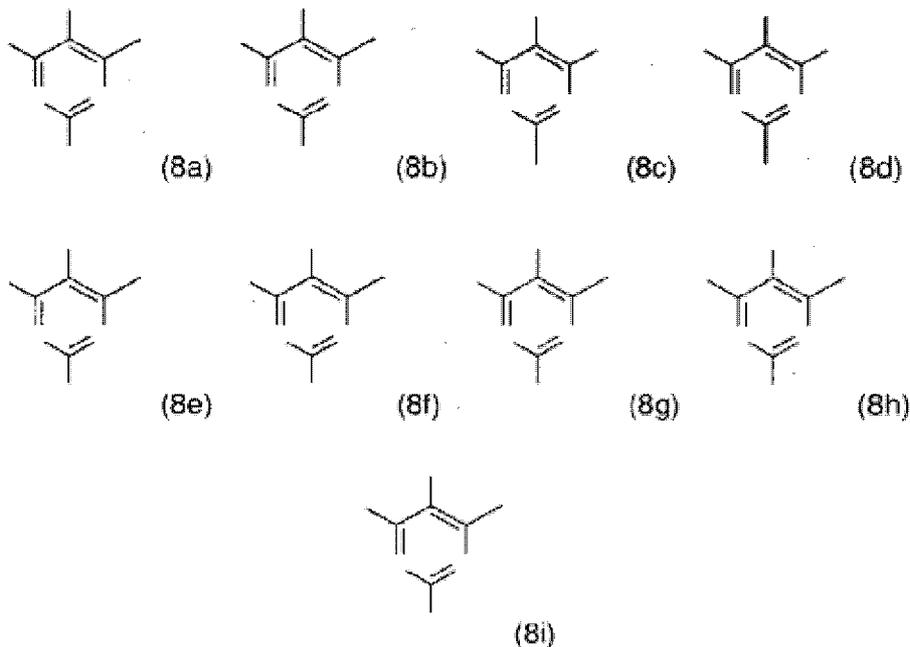


- 5 Los restos reactivos con fibras que representan a Z de la serie de las halogenopirimidinas tienen particularmente la fórmula general (8)

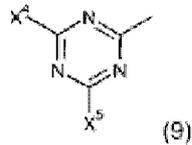


en la que X^1 a X^3 independientemente entre sí significan hidrógeno, ciano o halógeno, tal como particularmente flúor o cloro, representando al menos uno de los restos X^1 a X^3 halógeno.

- 10 Los restos reactivos con fibras especialmente preferidos de la serie de las halogenopirimidinas tienen las siguientes fórmulas (8a) a (9g)

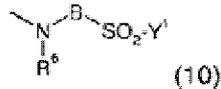


- 15 Los restos reactivos con fibras que representan a Z de la serie de las halogenotriazinas tienen particularmente la fórmula general (9)



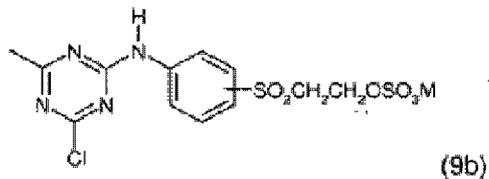
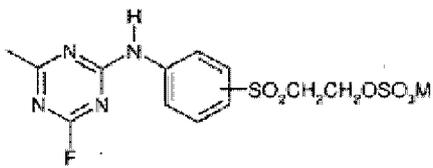
en la que

X⁴ significa halógeno, tal como particularmente flúor o cloro, o -NHCN o representa X⁵; y X⁵ representa un grupo de fórmula general (10)

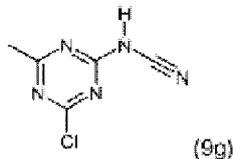
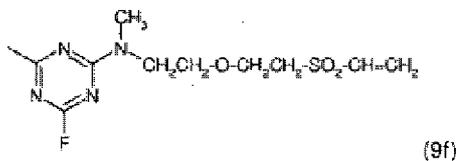
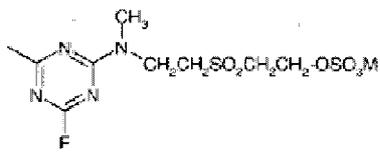
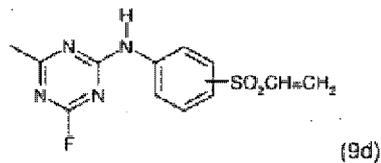
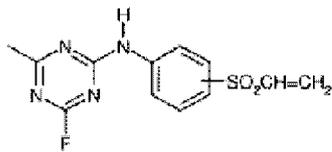


- 5 en la que
 R⁶ representa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄), particularmente metilo;
 B representa alquileno (C₂-C₆), particularmente etileno, alquileno (C₂-C₆) interrumpido por un heteroátomo, tal como particularmente -O-, o fenilo; y
 10 Y¹ se define tal como se indicó anteriormente.

Los restos reactivos con fibras especialmente preferidos de la serie de las halogenotriazinas tienen las siguientes fórmulas (9a) a (9g)



15

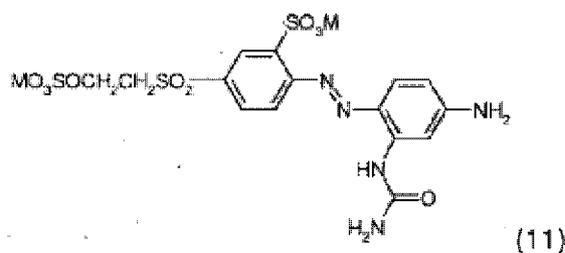


en las que M se define tal como se indicó anteriormente.

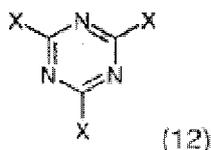
- 20 Por regla general, en las mezclas de colorantes según la invención se encuentra el colorante de fórmula general (1) en una cantidad del 90% al 10% en peso, preferentemente del 70% al 30% en peso y de manera especialmente preferente del 60% al 40% en peso, y se encuentra al menos un colorante que se selecciona de las fórmulas generales (2), (3) y (4) en una cantidad del 10% al 90% en peso, preferentemente del 30% al 70% en peso y de manera especialmente preferente del 40% al 60% en peso, con respecto a la cantidad de colorante total.

25

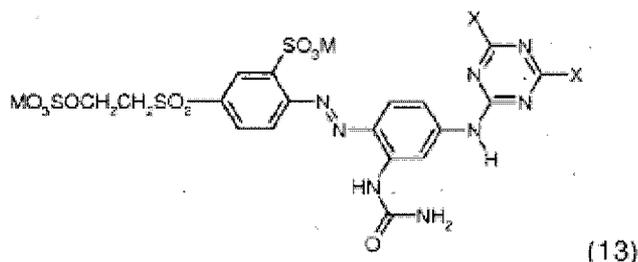
- Los colorantes de fórmulas generales (2) a (4) que contienen un grupo $-\text{SO}_2-\text{Y}^1$, pueden encontrarse en mezclas en las que los colorantes individuales se diferencian sólo en el grupo reactivo $-\text{SO}_2-\text{Y}^1$. Ciertas mezclas preferidas de este tipo contienen por ejemplo un colorante de fórmulas generales (2), (3) ó (4) con $\text{Y} = \text{vinilo}$ y un colorante de fórmulas generales (2), (3) ó (4) con $\text{Y} = \beta\text{-sulfatoetilo}$. A este respecto puede encontrarse la proporción del colorante en la forma de vinilsulfonilo en hasta aproximadamente el 30% en mol, con respecto al respectivo cromóforo colorante. Preferentemente, la proporción de colorante vinilsulfonilo con respecto a colorante sustituido con $\beta\text{-etilo}$ se encuentra en la proporción molar entre 5:95 y 30:70. Los colorantes según la invención de fórmula general (I), así como las mezclas de colorantes según la invención se encuentran por regla general como preparación en forma sólida o en forma líquida (disuelta). En forma sólida contienen generalmente las sales de electrolito habituales en colorantes solubles en agua y particularmente reactivos con fibras, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y pueden contener además los coadyuvantes habituales en los colorantes comerciales, tales como sustancias tampón que pueden ajustar un valor de pH en disolución acuosa entre 3 y 7, tales como acetato de sodio, borato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, tricitrato de sodio y hidrogenofosfato de disodio, bajas cantidades de agentes secantes o, en caso de que se encuentren en disolución, líquida, acuosa (incluyendo el contenido de espesantes, tales como son habituales en pastas de impresión), sustancias que garantizan la durabilidad de estas preparaciones, tales como por ejemplo agentes anti-mohos. Preferentemente, los colorantes según la invención de fórmula general (I), así como las mezclas de colorantes según la invención se encuentran como polvo de colorante o como granulado de colorante con un contenido del 10% al 80% en peso, con respecto al polvo o al granulado, de una sal de electrolito que se denomina también agente de fijación. Los granulados presentan particularmente tamaños de grano de 50 a 500 m. Estas preparaciones sólidas pueden contener además las sustancias tampón mencionadas en una cantidad total de hasta el 10% en peso, con respecto a la preparación. Siempre que los colorantes o las mezclas de colorantes se encuentran en disolución acuosa, entonces el contenido de colorante total asciende en estas disoluciones acuosas a hasta aproximadamente el 50% en peso, tal como por ejemplo entre el 5% y el 50% en peso, ascendiendo el contenido de sal de electrolito en estas disoluciones acuosas preferentemente a menos del 10% en peso, con respecto a la disolución acuosa. Las disoluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias tampón mencionadas por regla general en una cantidad de hasta el 10% en peso, preferentemente de hasta el 2% en peso.
- Los colorantes según la invención de fórmula general (1) pueden prepararse acilando un compuesto monoazoico de fórmula general (11)



en la que M se define tal como se indicó anteriormente, con un compuesto de triazina de fórmula general (12)



- en la que X se define tal como se indicó anteriormente, y condensando el compuesto obtenido de fórmula general (13)



a continuación con N-metil-taurina.

- El compuesto monoazoico de fórmula general (11) se conoce por el documento DE-A 4425222 y puede realizarse de manera análoga a las indicaciones allí realizadas.

En la preparación del colorante según la invención de fórmula general (1), en la que X representa cloro, se realizan la acilación del compuesto monoazoico de fórmula (11) con cloruro de cianuro, así como la condensación posterior con N-metil-aurina preferentemente en el intervalo débilmente ácido hasta neutro. La temperatura de reacción para la acilación se encuentra normalmente a 20-40°C, la de para la condensación a 50-60°C.

El colorante según la invención de fórmula general (1), en la que X representa flúor, se prepara preferentemente acilando el compuesto monoazoico de fórmula (11) a de 0°C a -2°C en el intervalo débilmente ácido con fluoruro de cianuro y a continuación se realiza una condensación con N-metil-aurina en el intervalo neutro hasta débilmente ácido y a 20-25°C.

Las mezclas de colorantes según la invención pueden obtenerse mediante mezclado mecánico de los colorantes individuales en la proporción en peso deseada. A este respecto pueden usarse los colorantes individuales en forma de polvos de colorantes o disoluciones de colorantes o también en forma de formas comerciales formuladas, o sea por ejemplo como polvo, granulado o suspensión líquida que contienen coadyuvantes habituales.

Los colorantes de fórmulas generales (2) y (3) se conocen y se describen por ejemplo en los documentos DE-A 3102287, US 5298607, EP 0 021 105 A1 y DE-A 1911427. Pueden prepararse de manera análoga a las indicaciones allí realizadas. También se describen mucho colorantes de fórmula general (4) y son accesibles a través de procedimientos de síntesis convencionales.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención pueden contener colorantes reactivos con fibras adicionales, que sirven para la matización, en una cantidad de hasta el 5% en peso, con respecto a la cantidad de colorante total. Estos "colorantes de matización" pueden añadirse mediante mezclado habitual o pueden prepararse también por vía química en la propia mezcla de reacción junto con la síntesis de un colorante según la invención o de una mezcla de colorantes según la invención y pueden introducirse en el colorante o la mezcla de colorantes.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención pueden usarse para la tintura o impresión de materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carbonamida y tienen en este caso propiedades de aplicación técnica valiosas.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también al uso de los colorantes según la invención de fórmula general (1), así como de las mezclas de colorantes según la invención para la tintura o impresión de materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carbonamida o procedimientos para la tintura o impresión de tales materiales en modos de procedimiento en sí habituales.

Los materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carbonamida pueden encontrarse por ejemplo en forma de materiales textiles o láminas, particularmente sin embargo en forma de fibras. Las fibras a su vez son preferentemente fibras textiles, tales como tejidos o hilos que pueden usarse en forma de cuerdas o husadas.

Los materiales que contienen grupos carbonamida son por ejemplo poliamidas y poliuretanos naturales y sintéticos, tales como por ejemplo lana y otros pelos de animal, seda, cuero, poliamida-6,6, poliamida-6, poliamida-11 y poliamida-4. Se prefieren materiales que contienen grupos hidroxilo de origen natural o sintético, tales como por ejemplo materiales de fibras celulosa o sus productos regenerados y poli(alcoholes vinílicos). Los materiales de fibras de celulosa son preferentemente algodón, sin embargo también otras fibras vegetales, tales como lino, cáñamo, yute y fibras de ramio. Los materiales de fibras de celulosa regenerados son por ejemplo viscosilla y rayón de viscosa, así como fibras de celulosa químicamente modificadas, tales como fibras de celulosa aminas o fibras tales como se describen por ejemplo en los documentos WO 96/37641 y WO 96/37642 así como en los documentos EP-A-0 538 785 y EP-A-0 692 559.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención pueden aplicarse y fijarse en los sustratos mencionados, particularmente en los materiales de fibras mencionados, según las técnicas de aplicación conocidas para colorantes solubles en agua, particularmente según las técnicas de aplicación conocidas para colorantes reactivos con fibras. Así se obtienen tinturas con muy buenos rendimientos de color con éstos en fibras de celulosa según los procedimientos de extracción tanto de baño corto como de baño largo, por ejemplo en la proporción de producto con respecto a baño de 1 : 5 a 1 : 100, preferentemente de 1 : 6 a 1 : 30, usando los más diversos agentes de unión a ácidos y sales neutras en cuanto sea necesario, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. Preferentemente se tiñe en baño acuoso a temperaturas entre 40°C y 105°C, eventualmente a una temperatura de hasta 130°C a presión, preferentemente in embargo a de 30°C a 95°C, particularmente de 45°C a 65°C, y eventualmente en presencia de coadyuvantes de tintes habituales. A este respecto puede procederse de modo que el material se introduce en el baño caliente y se calienta éste gradualmente hasta la temperatura de tintura deseada y se conduce hasta el final el proceso de tintura a esta temperatura. Las sales neutras que aceleran la extracción de los colorantes pueden añadirse al baño en caso deseado también no antes de conseguir la verdadera temperatura de tintura.

Según los procedimientos de foulardado se obtienen en fibras de celulosa igualmente rendimientos de color excelentes y una composición de color muy buena, pudiéndose fijar permaneciendo a temperatura ambiente o

temperatura elevada, por ejemplo hasta aproximadamente 60°C, o en modo de tintura continuo, por ejemplo por medio de un procedimiento *Pad-Dry-Pad-Steam*, mediante evaporación o con calor seco de manera habitual.

5 Según los procedimientos de impresión habituales para fibras de celulosa, que pueden realizarse en una sola fase, por ejemplo mediante impresión con una pasta de impresión que contiene bicarbonato de sodio u otro agente de unión a ácidos y evaporación posterior a de 100°C a 103°C, o en dos fases, por ejemplo mediante impresión con tinta de impresión neutra o débilmente ácida y fijación posterior o bien mediante la introducción a través de un baño alcalino caliente que contiene electrolitos o bien mediante sobreimpregnación con un baño de foulardado alcalino que contiene electrolitos y permanencia posterior o evaporación o tratamiento con calor seco del material
10 alcalinamente sobreimpregnado, se obtienen impresiones de color intenso con buen estado de los contornos y un fondo blanco claro. La pérdida de las impresiones depende poco de las condiciones de fijación variables.

En la fijación por medio de calor seco según los procedimientos de termofijación habituales se usa aire caliente de 120°C a 200°C. Además del vapor de agua habitual de 101°C a 103°C puede usarse también vapor sobrecalentado
15 y vapor presurizado de temperaturas hasta 160°C.

Los agentes de unión a ácidos y que producen la fijación de los colorantes según la invención y de las mezclas de colorantes según la invención en las fibras de celulosa son por ejemplo sales básicas solubles en agua de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos o compuestos que liberan álcali en el calor,
20 además silicatos alcalinos. Particularmente han de nombrarse los hidróxidos de metal alcalino y sales de metal alcalino de ácidos débiles a de intensidad media inorgánicos u orgánicos, entendiéndose por los compuestos alcalinos preferentemente los compuestos de sodio y potasio. Tales agentes de unión a ácidos son por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tricloroacetato de sodio, fosfato de trisodio o vidrio soluble o mezclas de los mismos, tales como por ejemplo mezclas de disolución de hidróxido de sodio y vidrio
25 soluble.

Los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención se caracterizan por una intensidad de color excelente en los materiales de fibras de celulosa en la aplicación en los procedimientos de tintura e impresión. Las tinturas e impresiones que pueden obtenerse con los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención tienen matices claros. Particularmente, las tinturas e impresiones en materiales de fibras de celulosa presentan una buena solidez a la luz y particularmente buenas solidez de tinturas en mojado, tales como por ejemplo solidez al lavado, al batanado, al agua, al agua de mar, a la sobretintura y al sudor ácido así como alcalino, además una buena solidez al plisado, solidez al planchado y solidez al frotamiento. Adicionalmente, las tinturas de celulosa tras el tratamiento
30 posterior habitual mediante lavado para la eliminación de proporciones de colorante no fijadas muestran solidez de tinturas en mojado excelentes, porque las proporciones de colorantes no fijadas pueden separarse por lavado fácilmente debido a su buena solubilidad en agua fría.

Además, las mezclas de colorantes según la invención pueden usarse también para la tintura reactiva con fibras de lana. También puede tintarse lana provista de poco fieltro o sin fieltro (véase por ejemplo H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), S. 295-299, particularmente la dotación según el denominado procedimiento de Hercosett (página 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, y 1975, 33-44) con muy buenas propiedades de solidez. El procedimiento de la tintura en lana se realiza según esto en modo de tintura habitual y conocido a partir de medio ácido. Así puede añadirse, por ejemplo, al baño de tintura ácido acético y/o sulfato de amonio o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio para obtener el valor de pH deseado. Para conseguir una igualdad útil de la tintura se recomienda una adición de coadyuvantes de igualdad habituales, tales como por ejemplo a base de un producto de reacción de cloruro de cianuro con la cantidad molar triple de un ácido aminobencenosulfónico y/o un ácido aminonaftalenosulfónico o a base de un producto de reacción de por ejemplo estearilamina con óxido de etileno. Así se somete al procedimiento de extracción, por ejemplo, el colorante según la
40 invención o sin embargo la mezcla de colorantes según la invención preferentemente en primer lugar a partir del baño de tintura ácido con un pH de aproximadamente 3,5 a 5,5 con control del valor de pH y se desplaza después el valor de pH, para finalizar el tiempo de tintura, en el intervalo neutro y eventualmente débilmente alcalino hasta obtener un valor de pH de 8,5 para producir la unión reactiva completa entre los colorantes y la fibra especialmente para la obtención de altas intensidades de color. Simultáneamente se desprende la proporción de colorante no reactivamente unida.
55

El modo de procedimiento descrito en el presente documento se aplica también para la preparación de tinturas en materiales de fibras de otras poliamidas naturales o de poliamidas y poliuretanos sintéticos. Por regla general se introduce en el baño el material que va a tinte a una temperatura de aproximadamente 40°C, allí dentro se agita algún tiempo, entonces el baño de tintura se reajusta hasta el valor de pH deseado débilmente ácido, preferentemente débilmente de ácido acético y se realiza la propia tintura a una temperatura entre 60°C y 98°C. Sin embargo, las tinturas pueden realizarse también a temperatura de ebullición o en aparatos de tintura cerrados a temperaturas de hasta 106°C. Dado que la solubilidad en agua de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención es muy buena, pueden usarse también con ventaja en procedimientos de tintura continuos habituales.
60 La intensidad de color de los colorantes y las mezclas de colorantes según la invención es muy alta.
65

Los colorantes y las mezclas de colorantes mencionados anteriormente pueden formularse también en tintas de impresión para la impresión textil digital.

5 Por consiguiente, la presente invención se refiere también a tintas de impresión que se caracterizan por que contienen un colorante según la invención de fórmula general (1) o una mezcla de colorantes según la invención.

10 Las tintas de impresión de este tipo contienen los colorantes según la invención de fórmula general (1) o las mezclas de colorantes según la invención por ejemplo en cantidades del 0,1% en peso al 50% en peso, preferentemente en cantidades del 1% en peso al 30% en peso y de manera especialmente preferente en cantidades del 1% en peso al 15% en peso, con respecto al peso total de la tinta. Para el uso de las tintas en el procedimiento de flujo continuo puede ajustarse mediante la adición de electrolitos una conductividad de 0,5 a 25 mS/m. Como electrolito son adecuados por ejemplo nitrato de litio y nitrato de potasio.

15 Las tintas de impresión mencionadas pueden contener disolventes orgánicos con un contenido total del 1-50%, preferentemente del 5-30% en peso, con respecto al peso total de la tinta. Ciertos disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polihidroxilados por ejemplo: 1,2-etanodiol, 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-propanodiol, pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-octanodiol, polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles con de 2 a 8 grupos alquileo, por ejemplo: monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tioglicol, butilglicol, hexilglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, éteres alquílicos de bajo peso molecular de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonohexiléter, trietilenglicolmonometiléter, trietilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonometiléter, tetraetilenglicolmonometiléter, tetraetilenglicolmonobutiléter, tetraetilenglicoldimetiléter, propilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonoetiléter, propilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolisopropiléter, éteres de polialquilenglicol, tales como por ejemplo: polietilenglicolmonometiléter, polipropilenglicolgliceroléter, polietilenglicoltrideciléter, polietilenglicolnonilfeniléter, aminas, tales como por ejemplo: metilamina, etilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, N-acetiletanolamina, N-formiletanolamina, etilendiamina, derivados de urea, tales como por ejemplo urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-epsilondimetilurea, etilenurea, 1,1,3,3-tetrametilurea, amidas, tales como por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, cetonas o cetoalcoholes, tales como por ejemplo acetona, alcohol de diacetona, éteres cíclicos, tales como por ejemplo tetrahidrofurano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, alcohol bencilico, 2-butoxietanol, gamma-butirolactona, epsilon-caprolactama, además sulfolano, dimetilsulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetilsulfona, butadiensulfona, dimetilsulfóxido, dibutilsulfóxido, N-ciclohexil-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-pirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxi)etil)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxi)propil)-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bis(metoxi)metilimidazolidina, 2-(2-metoxi)etanol, 2-(2-etoxi)etanol, 2-(2-butoxi)etanol, 2-(2-propoxi)etanol, piridina, piperidina, butirolactona, trimetilpropano, 1,2-dimetoxipropano, dioxano, acetato de etilo, tetraacetato de etilendiamina, etilpentiléter, 1,2-dimetoxipropano y trimetilpropano.

45 Adicionalmente, las tintas de impresión mencionadas pueden contener los aditivos habituales, tales como por ejemplo moderadores de la viscosidad para ajustar viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPa.s en un intervalo de temperatura de 20°C a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPa.s y las tintas especialmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPa.s. Como moderadores de la viscosidad son adecuados aditivos reológicos por ejemplo: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona así como sus copolímeros poliéterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, poliéterurea, poliuretano, éteres de celulosa no ionógenos.

50 Como aditivos adicionales, las tintas de impresión mencionadas pueden contener sustancias tensioactivas para el ajuste de tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que eventualmente se adaptan dependiendo del procedimiento usado (termo o piezotecnología). Como sustancias tensioactivas son adecuadas por ejemplo: tensioactivos de todo tipo, preferentemente tensioactivos no ionógenos, butildiglicol, 1,2-hexanodiol.

55 Adicionalmente, las tintas de impresión mencionadas pueden contener aún aditivos habituales, tales como por ejemplo sustancias para la inhibición del crecimiento de hongos y bacterias en cantidades del 0,01% al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta.

60 Las tintas de impresión mencionadas pueden prepararse de manera habitual mediante mezclado de los componentes en agua.

65 Las tintas de impresión mencionadas son adecuadas para su uso en procedimientos de impresión por chorro de tinta para la impresión de los más diversos materiales preparados previamente, tales como seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos, y particularmente materiales de fibra que contienen celulosa de todo tipo. Tales materiales de fibra son por ejemplo las fibras de celulosa naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, así como pasta de madera y celulosa regenerada. Las tintas de impresión según la invención son adecuadas también para la impresión

de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen grupos amino pretratadas, que están contenidos en tejidos mixtos, por ejemplo de mezclas de algodón, seda, lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

5 A diferencia de la impresión textil convencional, en la que la tinta de impresión contiene ya todos los productos químicos de fijación y agentes espesantes para un colorante reactivo, en caso de la impresión por chorro de tinta deben aplicarse los coadyuvantes en una etapa separada de pretratamiento en el sustrato textil. El pretratamiento del sustrato textil, tal como por ejemplo fibras de celulosa y fibras regeneradas de celulosa así como seda y lana, se realiza antes de la impresión con un baño acuoso alcalino. Para la fijación de colorantes reactivos se requieren compuestos alcalinos, por ejemplo carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato de trisodio, silicato de sodio, hidróxido de sodio, donadores alcalinos tales como por ejemplo cloroacetato de sodio, formiato de sodio, sustancias hidrotópicas tales como por ejemplo urea, inhibidores de reducción, tales como por ejemplo nitrobenzenosulfonatos de sodio, así como agentes espesantes que impiden la fluidez de los motivos en la aplicación de la tinta de impresión, éstos son por ejemplo alginatos de sodio, poliacrílatos modificados o galactomananos altamente esterificados. Estos reactivos para la preparación previa se aplican con aparatos de aplicación adecuados, por ejemplo con un fular de 2 ó 3 rodillos, con técnicas de pulverización sin contacto, por medio de aplicación de espuma o con técnicas de chorro de tinta correspondientemente adaptadas en cantidad definida de manera uniforme en el sustrato textil y a continuación se secan. Tras la impresión se seca el material de fibras textil a de 120°C a 150°C y a continuación se fija. La fijación de la impresión por chorro de tinta puede realizarse a temperatura ambiente, o con vapor saturado, con vapor sobrecalentado, con aire caliente, con microondas, con radiación infrarroja, con radiaciones láser o de electrones o con otros tipos de transmisión de energía adecuados.

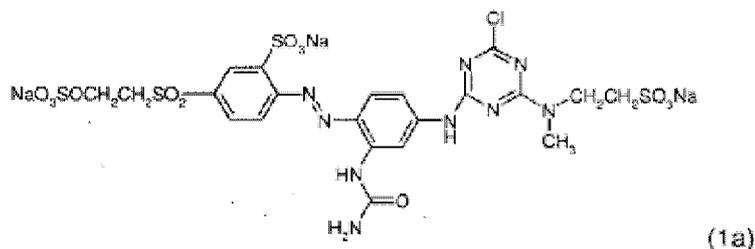
Se diferencian procedimientos de fijación de una sola fase y dos fases. En la fijación de una sola fase, los productos químicos necesarios para la fijación se encuentran ya en el sustrato textil. En la fijación de dos fases puede no realizarse este pretratamiento. Para la fijación se requiere sólo álcali que se aplica tras la impresión por chorro de tinta antes del procedimiento de fijación sin secado intermedio. Puede prescindirse de aditivos adicionales tales como urea o agentes espesantes.

30 A continuación de la fijación se realiza el tratamiento posterior de impresión que es la condición previa para obtener buenas solidez, alto brillo y un fondo blanco inmejorable. Las impresiones preparadas con las tintas de impresión mencionadas tienen, particularmente en materiales de fibra de celulosa, una alta intensidad de color y una alta estabilidad de unión fibra-colorante tanto en el intervalo ácido como en el alcalino, adicionalmente una buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez de tinturas en mojado, tales como solidez al lavado, al agua, al agua de mar, a la sobretintura y al sudor, así como una buena solidez al plisado, solidez al planchado y solidez al frotamiento.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención. Las partes son partes en peso, los datos de porcentaje representan porcentajes en peso, siempre que no se advierta lo contrario. Las partes en peso corresponden a partes en volumen como kilogramo a litro. Los compuestos descritos por fórmula en los ejemplos están escritos en forma de las sales de sodio, dado que se preparan y se aíslan generalmente en forma de sus sales, preferentemente sales de sodio o potasio, y se usan en forma de sus sales para la tintura. Los compuestos de partida mencionados en los siguientes ejemplos, particularmente ejemplos de tabla, pueden usarse en la síntesis en forma de ácido libre o igualmente en forma de sus sales, preferentemente sales de metal alcalino, tales como sales de sodio o potasio.

45 Ejemplo 1

Una suspensión de 800 partes de agua y 114 partes del compuesto monoazoico de fórmula (11), en la que M representa sodio, se ajusta con carbonato de sodio al valor de pH 5. A continuación se incorporan 36,9 partes de cloruro de cianuro y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, manteniéndose el valor de pH de 5,5 a 6,0 con carbonato de sodio. Para la reacción completa se calienta hasta 35-40°C y se agita posteriormente durante 90 minutos a pH 5,5-6,0. A la suspensión obtenida se añaden 81,2 partes de una disolución neutra, al 35% de N-metil-aurina. Se agita aún durante 8 horas a 50-60°C, manteniéndose el valor de pH 5-6 mediante la adición de carbonato de sodio. Tras el procesamiento de la disolución de síntesis se obtiene el compuesto que contiene electrolitos de fórmula (1a)



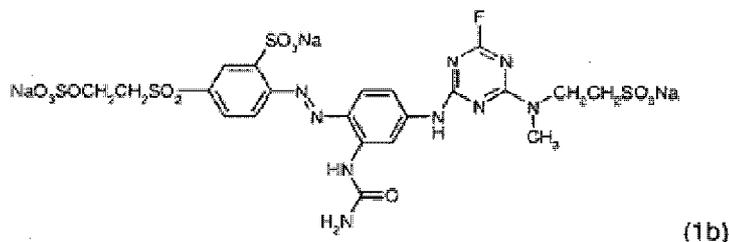
55

que tiene muy buenas propiedades de colorante y tras los procedimientos de aplicación y de fijación habituales para colorantes reactivos con fibras, proporciona por ejemplo en algodón tinturas e impresiones amarillas con tintes rojos fuertes de buenas propiedades de solidez a la luz y de tinturas en mojado. La alta intensidad de color de estas tinturas ha de destacarse especialmente en este caso.

5 Ejemplo 2

Una disolución ajustada a pH 7 con carbonato de sodio de 2000 partes de agua y 114 partes del compuesto monoazoico de fórmula (11), en la que M representa sodio, se mezcla a 0°C en el intervalo de 20 minutos con 40,5 partes de fluoruro de cianuro. Puede reducirse el valor de pH hasta 6 y se mantiene ahí mediante la adición de carbonato de sodio. Se agita posteriormente aún durante 20 minutos.

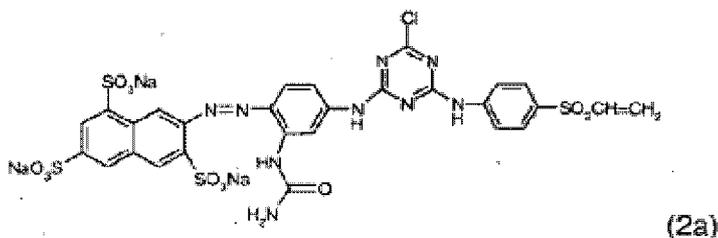
A continuación se gotean 81,2 partes de una disolución neutra, acuosa al 35% de N-metil-aurina. Se agita posteriormente aún durante 4 horas a pH 6,5, dejándose templar lentamente hasta temperatura ambiente. Tras el procesamiento de la disolución de síntesis se obtiene el compuesto que contiene electrolitos de fórmula (1b)



que tiene muy buenas propiedades de colorante y tras los procedimientos de aplicación y de fijación habituales para colorantes reactivos con fibras, proporciona por ejemplo en algodón tinturas e impresiones amarillas con tintes rojos fuertes de buenas propiedades de solidez a la luz y de tinturas en mojado. La alta intensidad de color de estas tinturas ha de destacarse especialmente en este caso

Ejemplo 3

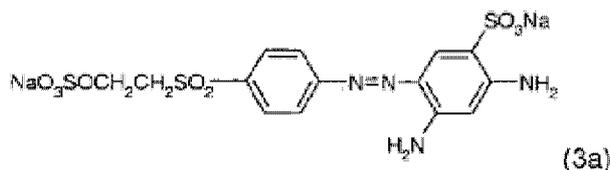
Se mezclan entre sí 1000 partes de una disolución de síntesis acuosa con 84 partes del colorante de fórmula (1a) y 1000 partes de una disolución de síntesis acuosa con 91 partes del colorante de fórmula (2a)



Se aísla la mezcla de colorantes según la invención en una proporción de mezcla molar del colorante (1a) con respecto al colorante (2a) de 50 : 50 de la disolución combinada mediante secado por pulverización de la disolución de colorante. La mezcla de colorantes obtenida, que contiene sales de electrolitos que proceden de la síntesis, tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, muestra muy buenas propiedades de color y proporciona, por ejemplo en materiales de fibras celulósicos, tales como algodón, o fibras regeneradas de celulosa en un procedimiento de extracción-tintura habitual para colorantes reactivos con fibras, tinturas amarillas iguales que tienen una intensidad de color muy alta.

35 Ejemplo 4

Se mezclan 1000 partes de una disolución de síntesis acuosa con 168 partes del colorante de fórmula (1a) con 1000 partes de una disolución de síntesis acuosa con 105 partes del colorante de fórmula (3a)



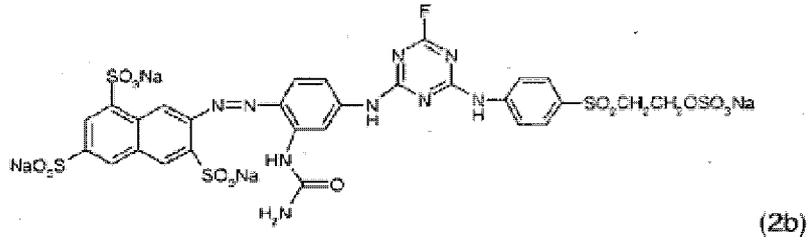
40 y se aísla la mezcla de colorantes obtenida mediante secado por pulverización de la disolución de colorante. La mezcla de colorantes que contiene obtenida, que contiene sales de electrolitos que proceden de la síntesis, tales

como cloruro de sodio y sulfato de sodio, con una proporción de mezcla molar del colorante (1a) con respecto al colorante (3a) de 50 : 50 muestra muy buenas propiedades de color y proporciona, por ejemplo en materiales de fibras celulósicos, tales como algodón, o fibras regeneradas de celulosa en un procedimiento de foulardado-de permanencia en frío habitual para colorantes reactivos con fibras, tinturas amarillas iguales que tienen una intensidad de color muy alta.

5

Ejemplo 5

Se mezclan entre sí 800 partes de una disolución acuosa con 40 partes del colorante de fórmula (2b)



10

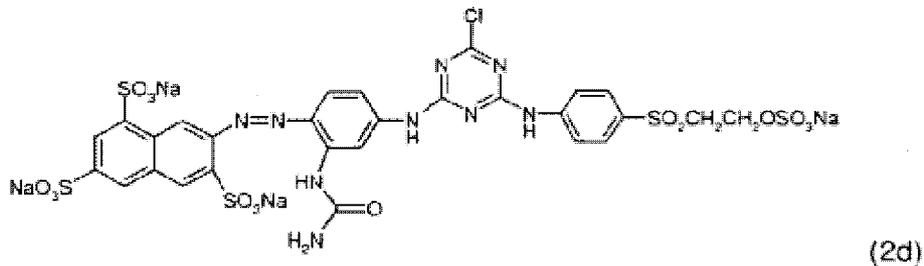
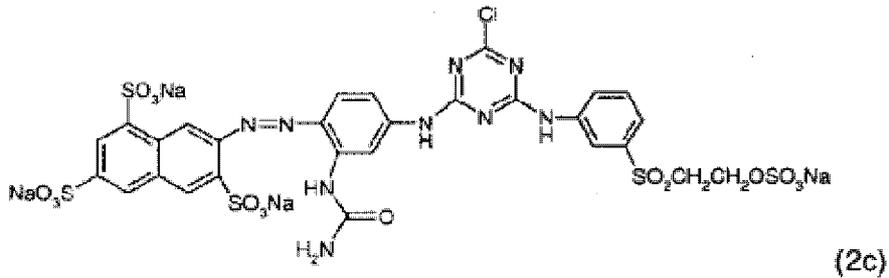
y 700 partes de una disolución acuosa con 49 partes del colorante de fórmula (1b). Se aísla una mezcla de colorantes en una proporción de mezcla molar del colorante (2b) con respecto al colorante (1b) de 40 : 60 de la disolución combinada mediante secado por pulverización de la disolución de colorante. La mezcla de colorantes, que contiene sales de electrolitos que proceden de la síntesis, tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, muestra muy buenas propiedades de color y proporciona, por ejemplo en materiales de fibras celulósicos, tales como algodón, o fibras regeneradas de celulosa en un procedimiento de extracción-tintura habitual para colorantes reactivos con fibras, tinturas amarillas iguales que tienen una intensidad de color muy alta.

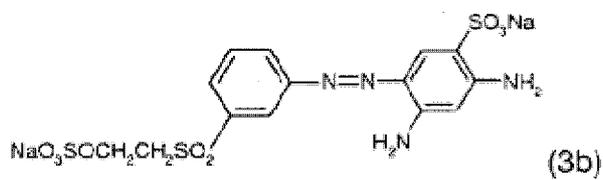
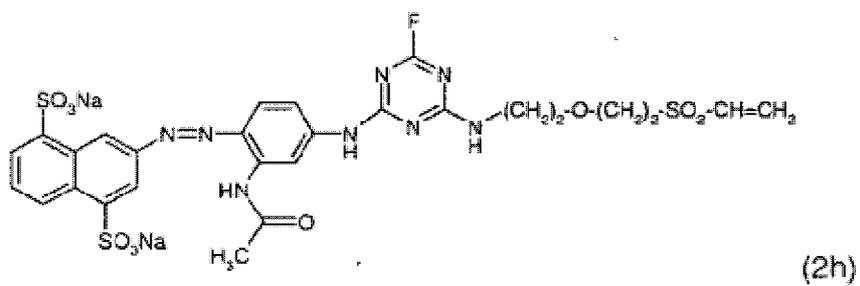
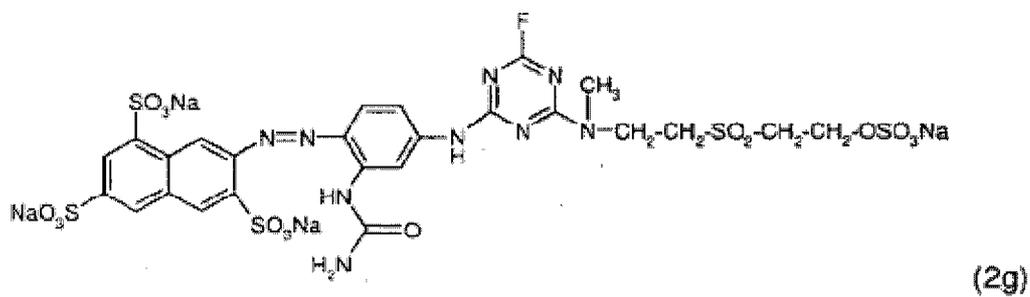
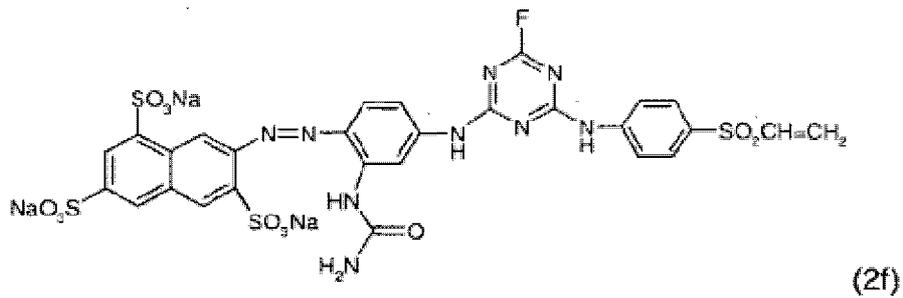
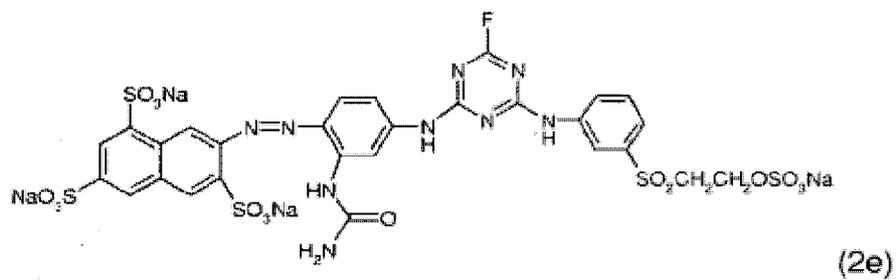
15

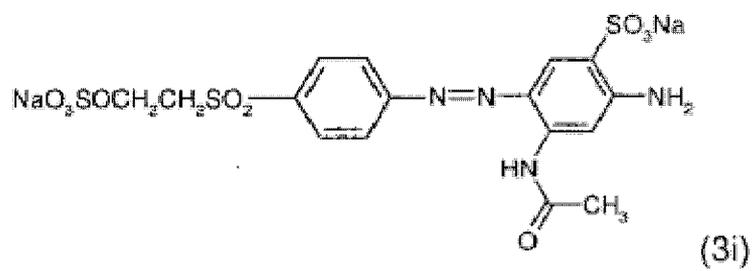
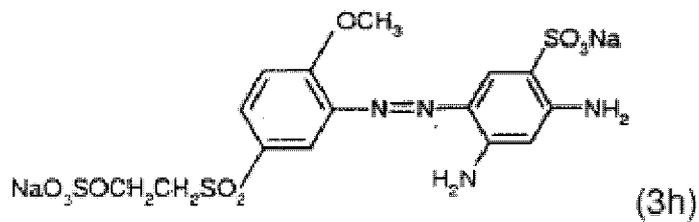
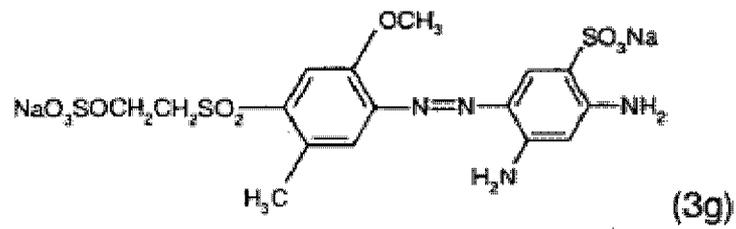
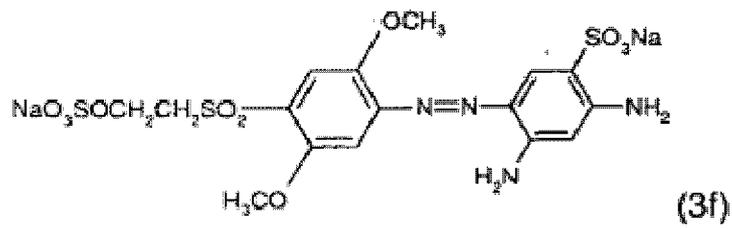
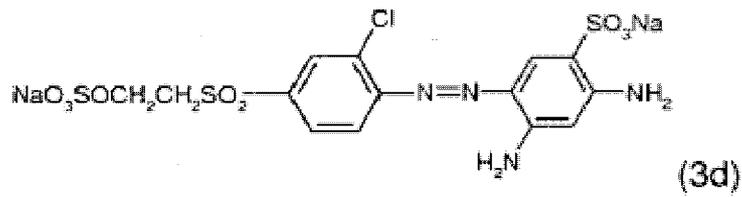
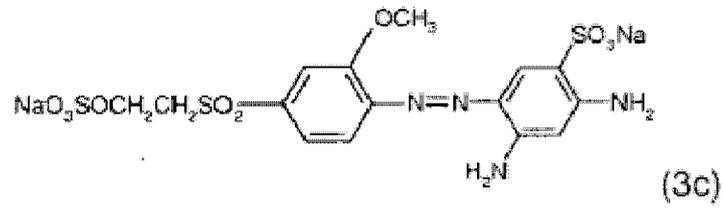
Ejemplos 6 a 40

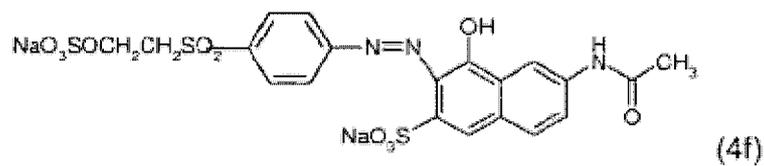
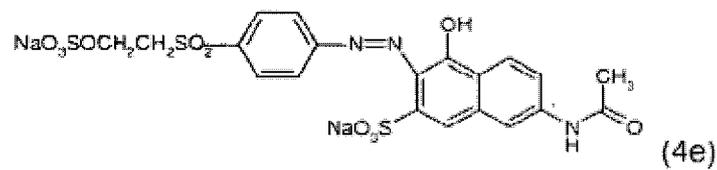
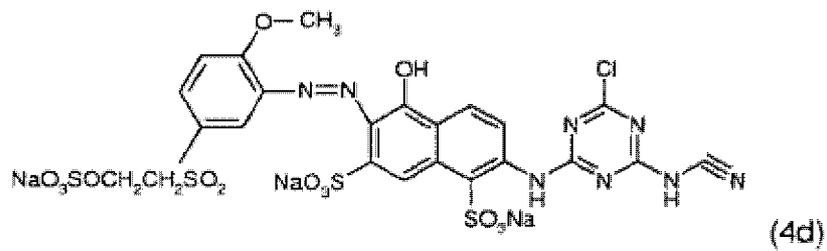
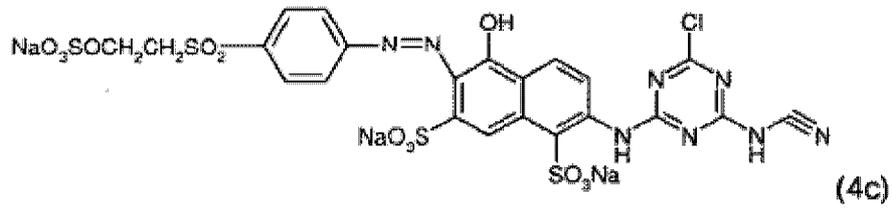
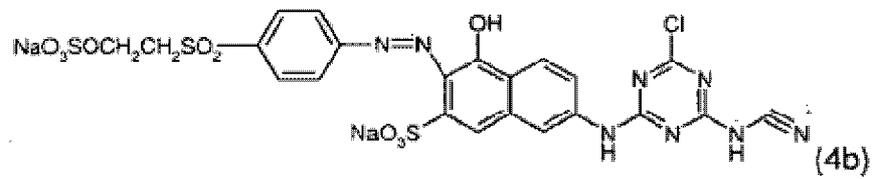
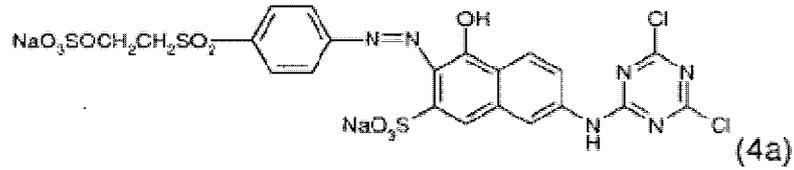
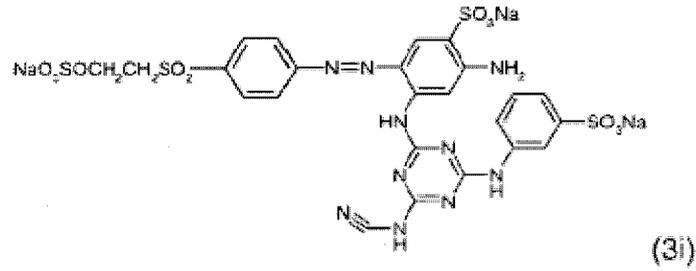
20

En los siguientes ejemplos se describen otras mezclas de colorantes según la invención con los colorantes mencionados a continuación.









ES 2 394 216 T3

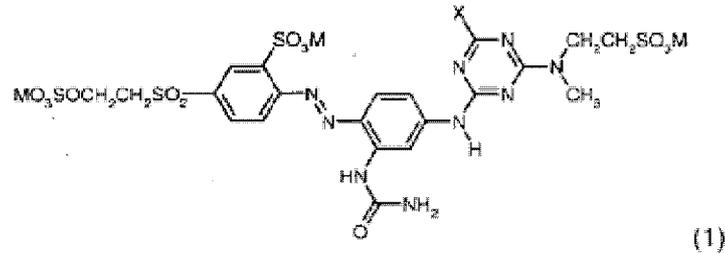
Ejemplo	Componente I: colorante de fórmula (1)	Componente I: colorante de fórmula (2), (3) ó (4)	Proporción molar (I) : (II)
6	Fórmula (1a)	Fórmula (2b)	50:50
7	Fórmula (1a)	Fórmula (2c)	60:40
8	Fórmula (1a)	Fórmula (2d)	50:50
9	Fórmula (1a)	Fórmula (2e)	75:25
10	Fórmula (1a)	Fórmula (2f)	50:50
11	Fórmula (1a)	Fórmula (2g)	50:50
12	Fórmula (1a)	Fórmula (2h)	50:50
13	Fórmula (1a)	Fórmula (3b)	70:30
14	Fórmula (1a)	Fórmula (3c)	65:35
15	Fórmula (1a)	Fórmula (3d)	60:40
16	Fórmula (1a)	Fórmula (3f)	60:40
17	Fórmula (1a)	Fórmula (3g)	50:50
18	Fórmula (1a)	Fórmula (3h)	50:50
19	Fórmula (1a)	Fórmula (3i)	75:25
20	Fórmula (1a)	Fórmula (3j)	60:40
21	Fórmula (1a)	Fórmula (4a)	20:80
22	Fórmula (1a)	Fórmula (4b)	15:85
23	Fórmula (1a)	Fórmula (4c)	20:80
24	Fórmula (1a)	Fórmula (4d)	20:80
25	Fórmula (1a)	Fórmula (4e)	20:80
26	Fórmula (1a)	Fórmula (4f)	20:80
27	Fórmula (1b)	Fórmula (2a)	60:40
28	Fórmula (1b)	Fórmula (3a)	60:40
29	Fórmula (1b)	Fórmula (2c)	50:50
30	Fórmula (1b)	Fórmula (2d)	50:50
31	Fórmula (1b)	Fórmula (2f)	75:25
32	Fórmula (1b)	Fórmula (2h)	60:40
33	Fórmula (1b)	Fórmula (3b)	65:35
34	Fórmula (1b)	Fórmula (3i)	50:50
35	Fórmula (1b)	Fórmula (3i)	50:50
36	Fórmula (1b)	Fórmula (4a)	20:80
37	Fórmula (1b)	Fórmula (4b)	15:85
38	Fórmula (1b)	Fórmula (4c)	20:80
39	Fórmula (1b)	Fórmula (4d)	15:85
40	Fórmula (1b)	Fórmula (4e)	20:80

Las mezclas de los ejemplos 6 a 40 tienen muy buenas propiedades de aplicación técnica y proporcionan en los materiales mencionados en la descripción, tales como particularmente materiales de fibras de celulosa, según los procedimientos de aplicación habituales en la tintorería e imprenta, preferentemente según los procedimientos de aplicación y fijación habituales para colorantes reactivos con fibras, tinturas e impresiones amarillas con una intensidad de color alta.

5

REIVINDICACIONES

1. Colorante de fórmula general (1)

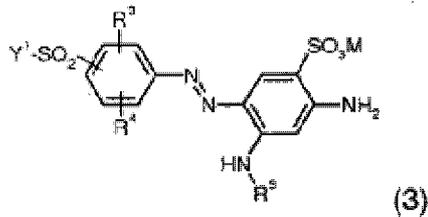
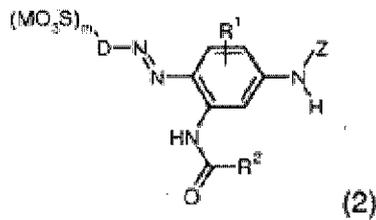


5 en la que

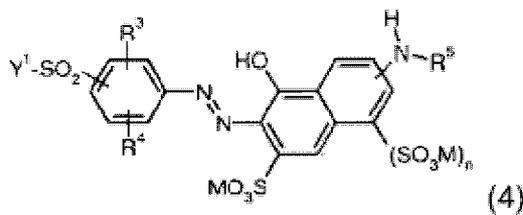
M significa hidrógeno o un metal alcalino y
X significa cloro o flúor.

10 2. Mezcla de colorantes que contiene uno o varios de los colorantes de fórmula general (1) según la reivindicación 1, así como uno o varios colorantes reactivos con fibras adicionales.

3. Mezcla de colorantes según la reivindicación 2, que contiene uno o varios de los colorantes de fórmula general (1), así como al menos un colorante que se selecciona de las fórmulas generales (2), (3) y (4)



15



en las que

20

D representa el resto de benceno o naftaleno;
R¹ significa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o -SO₃M;
R² significa amino, alquilo (C₁-C₄) o alquilo (C₁-C₄) sustituido con -COOM, -SO₃M o -SO₂-Y¹;
R³ significa hidrógeno, cloro, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o -SO₃M;
R⁴ significa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o alcoxilo (C₁-C₄);

25

R⁵ significa hidrógeno o -CO-R² o tiene uno de los significados de Z;

Y¹ representa vinilo o etilo que está sustituido en la posición β con un sustituyente que puede eliminarse de manera alcalina;

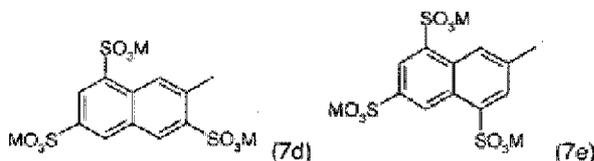
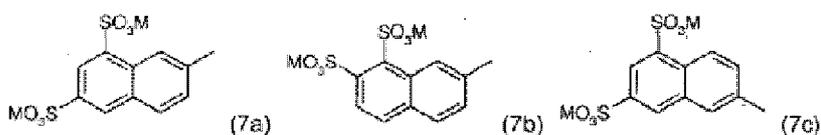
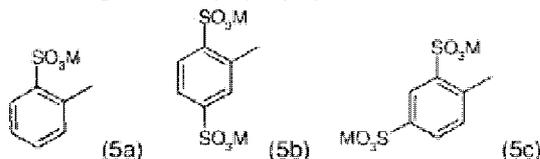
Z representa un resto reactivo con fibras de la serie de las halogenopirimidinas, de las dicloroquinoxalinas o de las halogenotriazinas;

m representa 1, 2 ó 3;

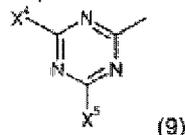
n representa 0 ó 1; y

M se define tal como se indicó anteriormente.

- 10 4. Mezcla de colorantes según la reivindicación 3, **caracterizada por que** el grupo (MO₃S)_m-D- en la fórmula general (2) significa los grupos de fórmulas generales (5a) a (5c), así como de fórmulas generales (7a) a (7e)



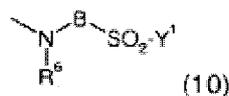
- 15 5. Mezcla de colorantes según la reivindicación 3, **caracterizada por que** los restos reactivos con fibras que representan a Z de la serie de las halogenotriazinas presentan la fórmula general (9)



en la que

X⁴ significa halógeno, tal como particularmente flúor o cloro, o -NHCN o representa X⁵; y

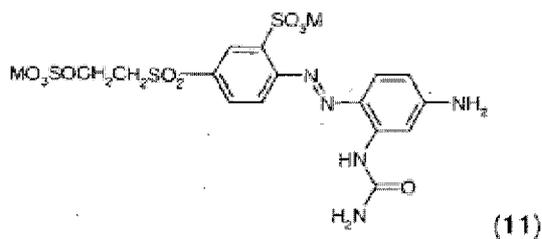
X⁵ representa un grupo de fórmula general (10)



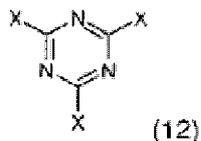
- 20 en la que
 R⁶ representa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄), particularmente metilo;
 B representa alquileno (C₂-C₆), particularmente etileno, alquileno (C₂-C₆) interrumpido por un heteroátomo, tal como particularmente -O-, o fenileno; y
 25 Y¹ se define tal como se indicó anteriormente.

6. Mezcla de colorantes según una o varias de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizada por que** el colorante de fórmula general (1) se encuentra en una cantidad del 90% al 10% en peso, y al menos un colorante que se selecciona de las fórmulas generales (2), (3) y (4) se encuentra en una cantidad del 10% al 90% en peso con respecto a la cantidad de colorante total.

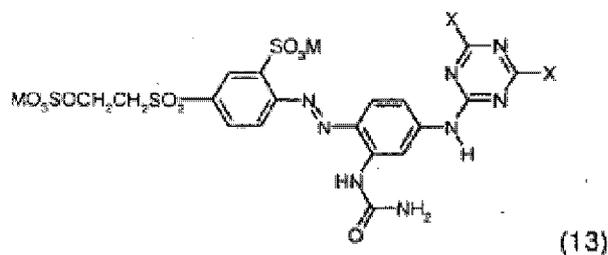
7. Procedimiento para la preparación de un colorante de fórmula general (1), **caracterizado por que** se acila un compuesto monoazoico de fórmula general (11)



en la que M se define tal como se indicó anteriormente, con un compuesto de triazina de fórmula general (12)



- 5 en la que X se define tal como se indicó anteriormente, y se condensa el compuesto obtenido de fórmula general (13)



a continuación con N-metil-taurina.

- 10 8. Procedimiento para la preparación de una mezcla de colorantes según una o varias de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado por que** se mezclan mecánicamente los colorantes individuales en la proporción en peso deseada.
9. Uso de un colorante de fórmula general (1) según la reivindicación 1 o de una mezcla de colorantes según una o varias de las reivindicaciones 2 a 6 para la tintura o impresión de materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carbonamida.
- 15 10. Tinta de impresión, **caracterizada por que** contiene un colorante de fórmula general (1) según la reivindicación 1 o una mezcla de colorantes según una o varias de las reivindicaciones 2 a 6.