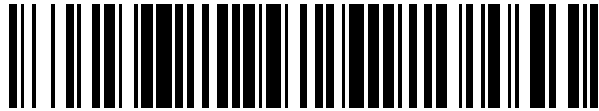


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 018**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2001 E 01121526 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **20.03.2002 EP 1188799**

54 Título: **Mezclas de colorantes de dispersión azoicos**

30 Prioridad:

15.09.2000 GB 0022697

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRIERLEY, DAVID;
WEDDELL, IAN y
NEWTON, DAVID**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 395 018 T3

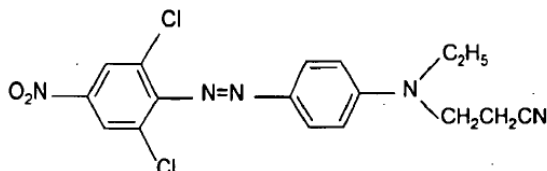
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de colorantes de dispersión azoicos

5 La presente invención se refiere a mezclas de colorantes de dispersión azoicos.

Un colorante azoico conocido es el C.I. Naranja Disperso 37 de la fórmula

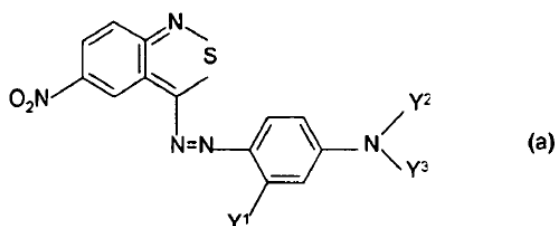


10 Este colorante se desvela, por ejemplo, en el documento CH-A-0.406481. Comercialmente, el colorante se ha mezclado con otros colorantes para proporcionar tonos diferentes. Sin embargo, se ha descubierto que este colorante actúa como un irritante de la piel.

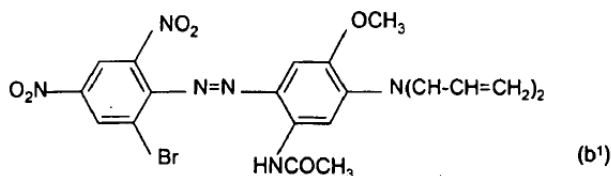
En los documentos DE-A-4304744 y BE-A-0592096 también se desvelan mezclas de colorantes azoicos.

15 En el documento DE-A-4304744 se desvelan mezclas de colorantes que contienen

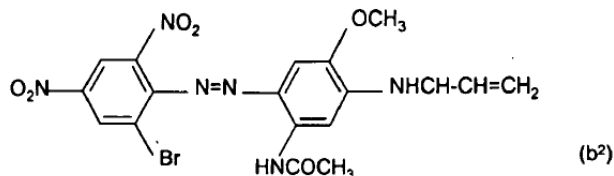
(a) del 10% al 90% en peso de uno o más colorantes azoicos de la fórmula



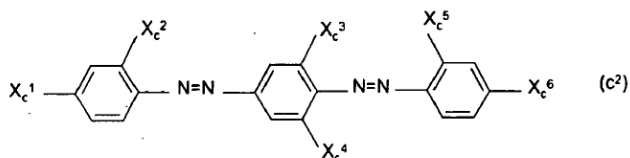
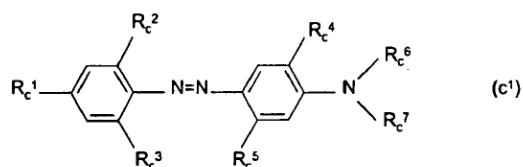
20 en la que Y¹ está ausente o es alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ o alquilamino C₁₋₈ opcionalmente sustituido o alquenilamino C₃₋₄ y cada uno de Y² e Y³ es independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido;
(b) del 10% al 90% en peso de (b¹) un componente de colorante azoico de la fórmula



y, opcionalmente, (b²) un componente de colorante azoico de la fórmula



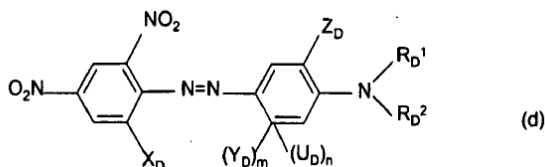
25 en la que el componente de colorante (b¹) está presente en una cantidad del 50% al 100% en peso, y el componente de colorante (b²) está presente en una cantidad del 0% al 50% en peso, de componente (b); y
(C) del 0% al 70% en peso de uno o más colorantes azoicos de la fórmula (c¹) o (c²)



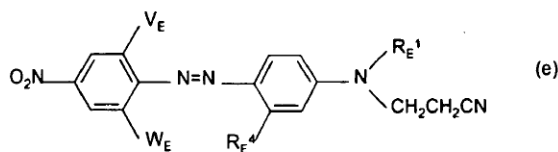
en la que R_C^1 es un grupo nitro o alquilsulfonilo C_{1-6} opcionalmente sustituido por hidroxilo;
 cada uno de R_C^2 y R_C^3 , independientemente, está ausente o es cloro o bromo;
 cada uno de R_C^4 y R_C^5 , independiente, está ausente o es cloro;

- 5 cada uno de T_C^6 y T_C^7 , independientemente, es hidrógeno o es un grupo fenilo o alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido o cuando R_C^2 y R_C^3 están ausentes o son cloro, R_C^6 y T_C^7 pueden ser adicionalmente cianoetilo.

En el documento BE-A-0592096 se desvelan colorantes de la fórmula



- 10 en la que X_D es hidrógeno* o es cloro, bromo, ciano, trifluorometilo o nitro.
 Y_D es hidrógeno*, cloro, bromo o alquilo de bajo peso molecular;
 U_D ejemplificado como hidrógeno* o metilo (no se da ninguna otra definición);
 Z_D es hidrógeno* o alquilo de bajo peso molecular;
 R_D^1 es alcoxilalquilo, aciloxialquilo o alquilo de bajo peso molecular;
- 15 m_D es cero ó 1;
 n_D es cero ó 1; y
 el valor de R_D^2 es tal que cuando n_D es cero y m_D es 1, R_D^2 es aciloxialquilo mientras que cuando m_D es cero y n_D es 1, R_D^2 es cianoetilo.
- 20 En el documento BE-A-0592096 también desvelan mezclas de colorantes de la fórmula anterior (d) en la que, específicamente n_D es cero, m_D es 1, Y_D es $NHCOCH_3$ y R_D^2 es aciloxialquilo con colorantes de la fórmula (e)



en la que

- 25 V_E es hidrógeno*, cloro o bromo;
 W_E es cloro, bromo, ciano o trifluorometilo;
 R_E^4 es hidrógeno*, metilo, etilo o cloro; y
 R_E^1 es alquioxialquilo, aciloxialquilo o alquilo de bajo peso molecular.
 * Aunque el documento BE-A-0592096 se refiere a "hidrógeno" como un posible sustituyente para cada uno de U_D , X_D , Y_D , Z_D , V_E y R_E^4 , parece claro que pretende simplemente indicar la ausencia de un sustituyente de este tipo.

- 30 Se señala que no hay ninguna divulgación, en el documento BE-A-0592096, de colorantes de la fórmula (e) en la que cada uno de V_E y W_E sea un átomo de cloro o bromo y R_E^1 sea un grupo alquilo de bajo peso molecular.

- 35 En el documento EP-A-0 379 872 se describen mezclas de colorantes que comprenden colorantes azoicos con un componente de acoplamiento que contiene un grupo metilo en posición orto respecto al grupo diazo.

En el documento EP-A-0 661 352 se describen mezclas de colorantes que comprenden colorantes azoicos con un componente de acoplamiento que contiene un grupo acetilamino en posición orto y un grupo alcoxi en posición meta respecto al grupo diazo.

- 40 En el documento GB-A-2 336 852 se describen mezclas de tres tipos diferentes de colorantes azoicos, mientras que

en el documento JP-A-01 341 790 se describen mezclas de colorantes azoicos y de aminoácidos.

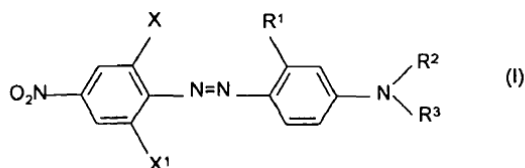
En el documento EP-A-1 099 729 se describen mezclas de C.I. Naranja Disperso 30 y por lo menos un colorante azoico adicional.

5 Sorprendentemente, los inventores han descubierto una variedad de mezclas de colorantes en las que los componentes no causan ninguna irritación de la piel perceptible y que proporcionan por lo menos una de entre excelente estabilidad térmica, alta intensidad de color y excelentes características de acumulación.

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona una mezcla de colorantes que comprende por lo menos

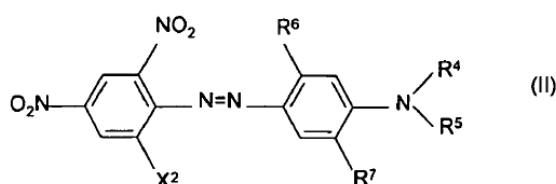
(1)

(A) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (I)



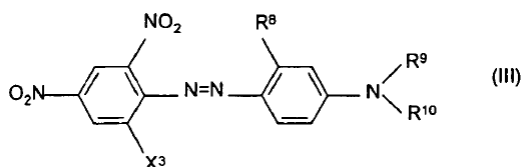
15 en la que
 cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo;
 R¹ está ausente o es alquilo C₁₋₄; y
 R² es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cianoetilo; y
 20 R³ es cianoetilo; pero
 cuando R¹ está ausente, R² es n-butilo o cianoetilo y R³ es cianoetilo; y

(B) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (II)



25 en la que
 X² está ausente o es cloro o bromo;
 cada uno de R⁴ y R⁵ es independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alilo o aciloxialquilo;
 R⁶ es alquilo C₁₋₄ o NHCOY, en el que Y es hidrógeno, alquilo C₁₋₄, o NH₂; y
 R⁷ es alcoxi C₁₋₄; y
 30 por lo menos cuando, en la fórmula (I), R¹ está ausente y, en la fórmula (II), X² es bromo, R⁶ es NHCOY (en el que Y es metilo), R⁷ es metoxi y cada uno de R⁴ y R⁵ es alilo o uno de R⁴ y R⁵ es alilo y el otro es hidrógeno

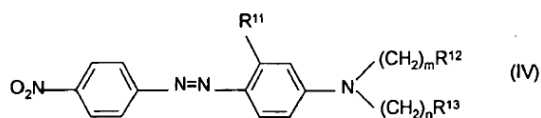
(C) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (III)



35 en la que
 X³ está ausente o es cloro o bromo;
 R⁸ es alquilo C₁₋₄ o NHCOY, en el que Y es hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o NH₂; y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alilo o aciloxialquilo, o

40 (2) (A) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (I), dada y definida anteriormente, en la que R¹ está ausente, R² es n-butilo o cianoetilo y R³ es cianoetilo; y

(D) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (IV)



en la que

R¹¹ está ausente o es alquilo C₁₋₄;

R¹² es hidrógeno, ciano, hidroxilo, OCOR¹⁴ u OCOOR¹⁴ en el que R¹⁴ es alquilo C₁₋₄, arilo o aralquilo;

R¹³ es hidroxilo, OCOR¹⁴ en el que R¹⁴ es como se ha definido anteriormente, y

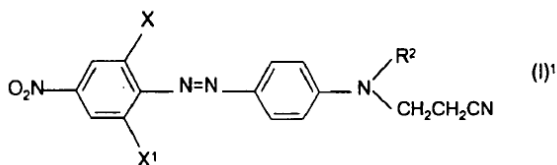
cada uno de m y n es independientemente 1, 2, 3 ó 4.

Los grupos alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden ser, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo o terc-butilo. Esto se aplica también a grupos alquilo en restos aciloxialquilo, alcoxi y aralquilo.

El acilo en aciloxialquilo es preferentemente COY en el que Y es alquilo C₁₋₄.

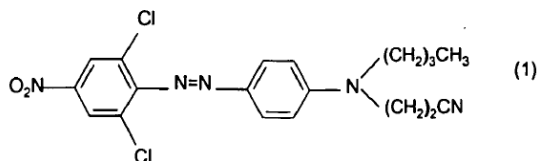
El arilo es preferentemente fenilo y naftilo. El aralquilo es preferentemente bencilo y fenetilo.

En una variedad preferente de mezclas de colorantes que incorpora la invención, el colorante de la fórmula (I) tiene la fórmula



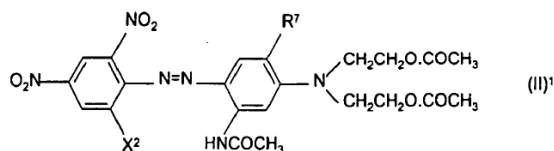
en la que cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo y R² es n-butilo o cianoetilo, y la mezcla contiene adicionalmente un colorante de la fórmula (II), dada y definida anteriormente y opcionalmente un colorante de la fórmula (III), también dada y definida anteriormente.

En una mezcla de colorantes de este tipo, un colorante especialmente preferente de la fórmula (I)¹ tiene la fórmula (1)



Un colorante de este tipo no causa irritación en la piel y confiere a la mezcla una excelente estabilidad térmica.

Especialmente cuando la mezcla contiene un colorante de la fórmula (I)¹, dada y definida anteriormente, un colorante preferente de la fórmula (II) en la mezcla tiene la fórmula (II)¹



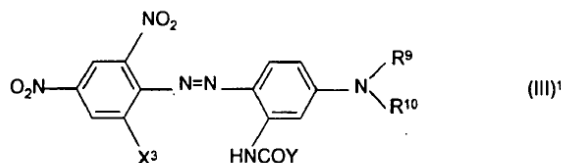
en la que X² es cloro o bromo y R⁷ es metoxi o etoxi.

No es necesario incluir, en una mezcla que contiene los colorantes de las fórmulas (I)¹ y (II)¹, un colorante de la fórmula (III), pero se puede añadir un colorante de este tipo cuando se necesita un tono diferente.

Una mezcla de colorantes de componentes de colorante de las fórmulas respectivas (I)¹ y (II)¹ contiene preferentemente del 15% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (I)¹ y del 25% al 85% inclusive del colorante de la fórmula (II)¹, más preferentemente del 30% al 60% inclusive del colorante de la fórmula (I)¹ y del 40% al 70% inclusive del colorante de la fórmula (II)¹, en peso del peso de la mezcla de colorantes de las fórmulas (I)¹ y (II)¹.

Por otro lado, cuando, en una mezcla de colorantes que contiene los componentes de colorante de la fórmula (II)¹, está presente adicionalmente un colorante de la fórmula (III), este componente de colorante tiene preferentemente la

fórmula (III)¹



en la que X³ es cloro o bromo, Y es metilo o etilo y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es independientemente etilo o alilo.

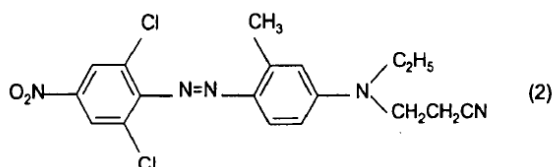
5 En una mezcla de colorantes de este tipo, el colorante de la fórmula (II) es preferentemente un colorante (II)² en la que X² es cloro, cada uno de R⁴ y R⁵ es independientemente etilo, alilo o acetoxietilo, R⁶ es el grupo NHCOY (en el que Y es metilo o etilo) y R⁷ es alcoxi C₁₋₆.

10 En una mezcla de colorantes especialmente preferente que contiene la invención en la fórmula (I)¹, R¹ está ausente, R² es n-butilo, R³ es cianoetilo y cada uno de X y X¹ es cloro; en la fórmula (II), X² es bromo, R⁶ es el grupo NHCOY (en el que Y es metilo), R⁷ es metoxi y cada uno de R⁴ y R⁵ es alilo; y, en la fórmula (III)¹, X⁴ es bromo, R⁸ es el grupo NHCOY (en el que Y es metilo) y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es etilo.

15 Una mezcla de colorantes que contiene cada uno de los componentes de colorante de las fórmulas respectivas (I)¹, (II) y (III)¹ contiene preferentemente, en peso del peso de la mezcla de colorantes de las fórmulas (I)¹, (II) y (III)¹, del 5% al 50% inclusive del colorante de la fórmula (I); del 5% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (II); y del 5% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (III); y más preferentemente

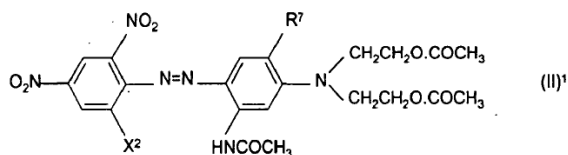
20 del 5% al 25% inclusive del colorante de la fórmula (I); del 15% al 50% inclusive del colorante de la fórmula (II), y del 30% al 60% inclusive del colorante de la fórmula (III).

25 En una alternativa, la variedad preferente de mezclas de colorantes que incorpora la invención, en el colorante de la fórmula (I), R¹ es alquilo C₁₋₄, más preferentemente metilo. Tales colorantes se denominan más adelante colorantes (I)². Un colorante preferente de este tipo tiene la fórmula (2)



Un colorante de este tipo proporciona una resistencia del color especialmente alta a las mezclas de colorantes que incorpora la invención, especialmente las mezclas que son de color negro.

30 Especialmente cuando la mezcla contiene un colorante (I)², un colorante preferente de la fórmula (II) en la mezcla tiene la fórmula

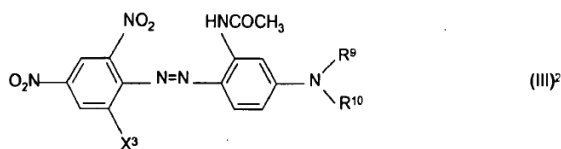


en la que X² es cloro o bromo y R⁷ es metoxi o etoxi.

35 No es necesario incluir, en una mezcla que contiene los colorantes de las fórmulas (I)² y (II)¹ un colorante de la fórmula (III), pero se pueden añadir tales colorantes cuando se necesita un tono diferente.

40 Una mezcla de colorantes de componentes de colorante de las fórmulas respectivas (I)² y (II)¹ contiene preferentemente del 15% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (I)² y del 25% al 85% inclusive del colorante de la fórmula (II)¹, más preferentemente del 30% al 60% inclusive del colorante de la fórmula (I)², y del 40% al 70% inclusive del colorante de la fórmula (II)¹, en peso del peso de la mezcla de los colorantes de fórmulas (I)² y (II)¹.

45 Por otro lado, cuando, en una mezcla de colorantes que contiene los componentes de colorante de la fórmula (I)² y (II)¹, está presente adicionalmente un colorante de la fórmula (III), este componente de colorante tiene preferentemente la fórmula (III)²



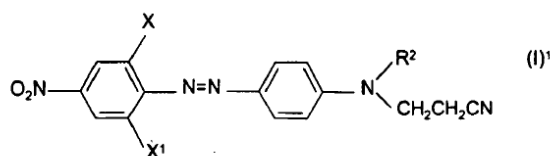
en la que X³ es cloro o bromo y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es independientemente etilo o alilo.

- 5 En una mezcla de colorantes de este tipo, el colorante de la fórmula (II)² es preferentemente un colorante (II)² en la que X² es cloro, cada uno de R⁴ y R⁵ es independientemente etilo, alilo o acetoxietilo, R⁶ es el grupo NHCOY (en el que Y es metilo o etilo) y R⁷ es alcoxi C₁₋₆.

- 10 En una mezcla de colorantes especialmente preferente que incorpora la invención, en la fórmula (I)², cada uno de X y X¹ es cloro, R¹ es metilo, R² es etilo, y R³ es cianoetilo; en la fórmula (II)², X² es cloro, cada uno de R⁴ y R⁵ es alilo, R⁶ es el grupo NHCOY (en el que Y es metilo) y R⁷ es metoxi; y en la fórmula (III)², X³ es cloro y cada uno de R⁸ y R⁹ es etilo.

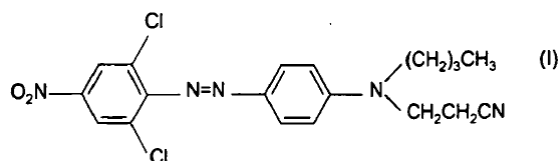
- 15 Una mezcla de colorantes que contiene cada uno de los componentes de colorante de las fórmulas respectivas (I)², (II)² y (III)² contiene preferentemente, en peso del peso de la mezcla de los colorantes de las fórmulas (I)², (II)² y (III)²,
 del 5% al 50% inclusive del colorante de la fórmula (I)²;
 del 5% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (II)²; y
 del 5% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (III)²;
 y más preferentemente
 20 del 5% al 25% inclusive del colorante de la fórmula (I)²;
 del 15% al 50% inclusive del colorante de la fórmula (II)²; y
 del 30% al 60% inclusive del colorante de la fórmula (III)².

- 25 En otra variedad preferente de mezclas de colorantes que incorpora la invención, el colorante de la fórmula (I) tiene la fórmula



en la que cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo y R² es n-butilo o cianometilo y la mezcla contiene adicionalmente un colorante de la fórmula (IV), dada y definida anteriormente.

- 30 En una mezcla de colorantes de este tipo, un colorante especialmente preferente de la fórmula (I)¹ tiene la fórmula



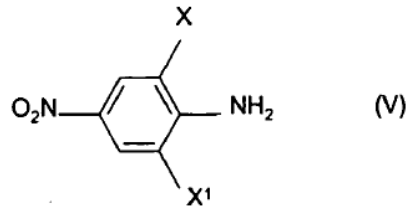
Tales mezclas de colorantes que contienen componentes de colorante de las fórmulas (I) y (IV) tienen características de acumulación especialmente buenas.

- 35 En una mezcla de colorantes especialmente preferente que incorpora la invención, en la fórmula (I)¹, cada uno de X y X¹ es cloro, R¹ está ausente, R² es n-butilo, y R³ es cianoetilo; y, en la fórmula (IV), R¹¹ es hidrógeno, R¹² es ciano, R¹³ es acetoxi y cada uno de m y n es 2.

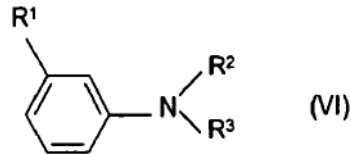
- 40 Una mezcla de colorantes que contiene cada uno de los componentes de colorante de las fórmulas respectivas (I)¹ y (IV) contiene preferentemente del 10% al 90% inclusive del colorante de la fórmula (I)¹ y del 10% al 90% inclusive del colorante de la fórmula (IV), en peso del peso de la mezcla de colorantes de las fórmulas (I)¹ y (IV) y más preferentemente del 25% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (I)¹ y del 25% al 75% inclusive del colorante de la fórmula (IV).

- 45 Todos los colorantes de las fórmulas (I) a (IV) se pueden preparar de una manera convencional por diazotación y acoplamiento.

Por lo tanto, los colorantes de la fórmula (I) se pueden preparar por diazotación de una amina de la fórmula (V)

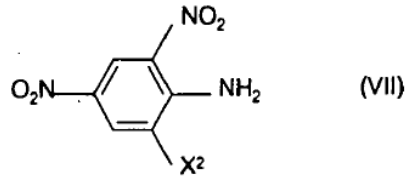


en la que cada uno de X y X¹ es independientemente un átomo de cloro o bromo, y por acoplamiento de la amina diazotizada a un componente de acoplamiento de la fórmula (VI)

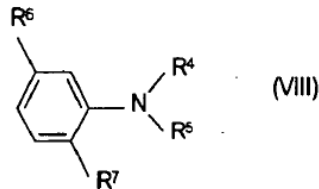


5 en la que cada uno de R¹, R² y R³ es como se ha definido anteriormente.

Los colorantes de la fórmula (II) se pueden preparar por diazotación de una amina de la fórmula (VII)

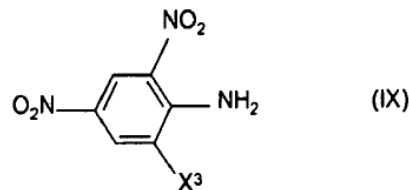


10 en la que X² está ausente o es cloro o bromo, y por acoplamiento de la amina diazotizada a un componente de acoplamiento de la fórmula (VIII)

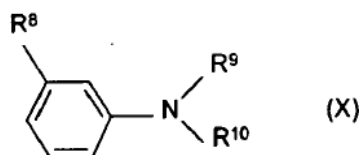


en la que cada uno de R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ es como se ha definido anteriormente.

15 Los colorantes de la fórmula (III) se pueden preparar por diazotación de una amina de la fórmula (IX)

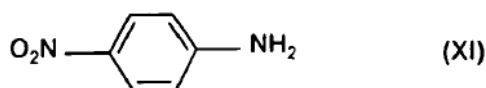


en la que X³ está ausente o es cloro o bromo, y por acoplamiento de la amina diazotizada a un componente de acoplamiento de la fórmula (X)

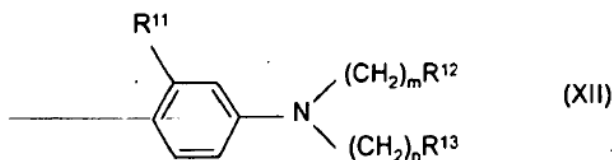


20 en la que cada uno de R⁸, R⁹ y R¹⁰ es como se ha definido anteriormente.

Los colorantes de la fórmula (IV) se pueden preparar por diazotación de una amina de la fórmula (XI)



y por acoplamiento de la amina diazotizada a un componente de acoplamiento de la fórmula (XII)



en la que cada uno de R^{11} , R^{12} , R^{13} , m y n es como se ha definido anteriormente.

5

En las reacciones de acoplamiento y la diazotación anterior, la diazotación se lleva a cabo utilizando un agente de diazotación, que es preferentemente ácido nitrosilsulfúrico, opcionalmente diluido con ácido acético glacial o una mezcla de ácido fosfórico/ácido acético y preferentemente a una temperatura de 0°C a 10°C , más preferentemente de 0°C a 5°C y preferentemente a un $\text{pH} < 1$ (por ejemplo 0,5) hasta 7, más preferentemente de 0,5 a 1, seguido de un posterior aumento del pH a 3-4 para aislar el colorante.

10

Una mezcla que incorpora la invención de (1) por lo menos un colorante de la fórmula (I) (Componente A), por lo menos un colorante de la fórmula (II) (Componente B) y opcionalmente por lo menos un colorante de la fórmula (III) o (2) por lo menos un colorante de fórmula (I) (Componente A) y por lo menos un colorante de la fórmula (IV) (Componente D) puede comprender adicionalmente por lo menos otro colorante (Componente E), especialmente un colorante amarillo, amarillo verdoso, naranja, rojo o marrón capaz de producir un tono azul marino o negro. Preferentemente tales otros colorantes están presentes en una cantidad en peso de hasta el (pero no más del) 10%, más preferentemente del 2% al 6%, del color total.

15

Especialmente en mezclas para proporcionar un color negro utilizando una mezcla de colorantes de la fórmula (I), (II) y (III), resulta preferible añadir un colorante amarillo verdoso, que puede estar presente en una cantidad de hasta el 10%, más preferentemente del 2% al 6%, en peso de color de colorante total y que, por lo general, puede ser 5-(2'-nitro)fenilazo-6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-etil pirid-2-ona ó 5-(2',3'-dicloro)fenilazo-6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metilpirid-2-ona.

20

Las mezclas que incorpora la invención se pueden preparar, por ejemplo, mezclando los componentes de colorante en las cantidades necesarias. Los métodos adecuados incluyen

25

(1) Co-cristalización

30

Por lo general, los colorantes se disuelven en un disolvente caliente, por ejemplo, colocando los colorantes en un disolvente adecuado y calentando a la temperatura de reflujo del disolvente hasta que los colorantes se disuelven, filtrando posteriormente para proporcionar una solución, y a continuación dejando que la solución se enfríe y que se formen cristales. A continuación, la mezcla resultante se puede someter a procesamiento adicional, tal como molienda y secado por pulverización. Son ejemplos de disolventes adecuados para este proceso los disolventes orgánicos tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, alcoholes, amidas, sulfóxidos, ésteres, cetonas y éteres. Los ejemplos específicos de disolventes orgánicos son tolueno, etil cellosolve, acetona, clorobenceno, piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetato de etilo, benceno, tetrahidrofurano y ciclohexano.

35

40

La co-cristalización resulta generalmente inadecuada para mezclas que contienen más de dos componentes.

(2) Molienda conjunta

45

- (a) Los colorantes se mezclan y a continuación se muelen juntos para proporcionar una mezcla íntima que a continuación se seca por pulverización para proporcionar una mezcla sólida; o
- (b) cada colorante se muele por separado y a continuación se mezcla en la relación necesaria antes del secado por pulverización.

50

(3) Mezcla en seco

Cada colorante se seca por pulverización por separado y a continuación se mezcla en la relación necesaria mediante un proceso de mezcla en seco.

55

Las mezclas que incorpora la invención proporcionan colorantes de dispersión especialmente útiles, valiosos para

teñir materiales textiles sintéticos y mezclas de fibras de los mismos mediante tintura por agotamiento, impregnación con mordiente o estampado, y se pueden conformar en dispersiones para este fin. También se pueden utilizar, por ejemplo, en el estampado por chorro de tinta de textiles y no textiles, difusión del colorante, estampado por transferencia térmica y en la coloración de plásticos.

5 Un aspecto concreto de la invención proporciona una composición que comprende una mezcla de (1) los colorantes (I), (II) y opcionalmente (III) o (2) los colorantes (I) y (IV), y opcionalmente por lo menos otro colorante de dispersión y, además, opcionalmente por lo menos un ingrediente adicional convencionalmente utilizado en aplicaciones de coloración, tales como un agente de dispersión, un agente tensioactivo o un agente humectante. La composición
10 comprende por lo general del 1% al 65%, preferentemente del 10% al 60%, más preferentemente del 20% al 55%, de la mezcla de colorantes total en un líquido, preferentemente un medio acuoso o sólido. Las composiciones líquidas se ajustan preferentemente a un pH de 2 a 7, más preferentemente a un pH de 4 a 6.

15 Ejemplos típicos de agente de dispersión son lignosulfonatos, condensados de formaldehído/ácido naftaleno sulfónico y condensados de formaldehído/fenol/cresol/ácido sulfanílico, ejemplos típicos de agente humectante son etoxilatos de alquilarilo que pueden ser sulfonados o fosfatados y un ejemplo típico de otros ingredientes que pueden estar presentes son sales inorgánicas, desespumantes tales como aceite mineral o nonanol, líquidos orgánicos y tampones. Pueden estar presentes agentes de dispersión del 10% al 200% en el peso de las mezclas de colorante. Los agentes humectantes se pueden utilizar del 0% al 20% en el peso de las mezclas de colorante.

20 Las composiciones se pueden preparar por molienda con perlas de la mezcla de colorantes con perlas de vidrio o arena en un medio acuoso. Las composiciones pueden tener adiciones adicionales de agentes de dispersión, cargas y otros agentes tensioactivos y se pueden secar, mediante una técnica tal como secado por pulverización, para proporcionar una composición sólida que comprende del 5% al 65% de materia colorante.

25 De acuerdo con otro aspecto, la invención proporciona un proceso para teñir un material textil sintético o una mezcla de fibras del mismo que comprende aplicar al material textil sintético o a la mezcla de fibras una mezcla que comprende (1) por lo menos un colorante de la fórmula (I), por lo menos un colorante de la fórmula (II) y opcionalmente por lo menos un colorante de la fórmula (III) o (2) por lo menos un colorante de la fórmula (I) y por lo
30 menos un colorante de la fórmula (IV).

35 El material textil sintético se puede seleccionar de entre poliéster aromático, especialmente tereftalato de polietileno, poliamida, especialmente polihexametilenadipamida, acetato secundario de celulosa, triacetato de celulosa y materiales textiles naturales, especialmente materiales celulósicos y lana. Un material textil especialmente preferente es un poliéster aromático o una mezcla de fibras del mismo con fibras de cualquiera de los materiales textiles anteriormente mencionados. Las mezclas de fibras especialmente preferentes incluyen las de poliéster-celulosa, tales como poliéster-algodón y poliéster-lana. Los materiales textiles o las mezclas de los mismos pueden estar en forma de filamentos, fibras sueltas, hilado o material tejido o tejidos de punto.

40 Las mezclas de colorantes de fórmulas (I), (II) y (III) o (I) y (IV), opcionalmente junto con otros colorantes de dispersión se pueden aplicar a los materiales textiles sintéticos o a las mezclas de fibras mediante procesos que se emplean convencionalmente en la aplicación de colorantes de dispersión a tales materiales y mezclas de fibras.

Las condiciones de proceso adecuadas se pueden seleccionar de entre las siguientes

- 45 (i) tintura por agotamiento a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 125°C a 140°C durante 10 a 120 minutos y a una presión de 1 a 2 bar, añadiéndose opcionalmente un secuestrante;
- (ii) tintura continua a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 190°C a 225°C durante 15 segundos a 5 minutos, añadiéndose opcionalmente un inhibidor de la migración;
- 50 (iii) estampado directo a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 160°C a 185°C durante 4 a 15 minutos para vaporización a alta temperatura, o a una temperatura de 190°C a 225°C durante 15 segundos a 5 minutos para la fijación por horneado con calor seco a una temperatura de 120°C a 140°C y a bar durante a 45 minutos para la vaporización a presión, añadiéndose opcionalmente agentes humectantes y espesantes (tales como alginatos) del 5% al 100% en peso del colorante;
- 55 (iv) estampado por corrosión (mediante impregnación con mordiente del colorante sobre el material textil, secado y sobreestampado) a un pH de 4 a 6,5, añadiéndose opcionalmente inhibidores de migración y espesantes;
- (v) tintura con transportador a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 95°C a 100°C utilizando un vehículo tal como metilnaftaleno, difenilamina o 2-fenilfenol, añadiéndose opcionalmente secuestrantes; y
- 60 (vi) tintura atmosférica de acetato, triacetato y nailon a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 85°C para el acetato o a una temperatura de 90°C para el triacetato y el nailon durante 15 a 90 minutos añadiéndose opcionalmente, secuestrantes.

65 En todos los procesos anteriores, la mezcla de colorantes se aplica como una dispersión que comprende del 0,001% al 6%, preferentemente del 0,005% al 4%, de la mezcla de colorantes en un medio acuoso.

Además de los procesos de aplicación anteriormente mencionados, las mezclas de colorantes se pueden aplicar a materiales textiles sintéticos y mezclas de fibras por estampado por chorro de tinta, habiendo sido opcionalmente tratados previamente los substratos para facilitar el estampado. Para aplicaciones por chorro de tinta, el medio de aplicación puede comprender agua y un disolvente orgánico soluble en agua, preferentemente en una relación ponderal de 1:99 a 99:1, más preferentemente de 1:95 a 50:50 y especialmente en el intervalo comprendido entre 10:90 y 40:60. El disolvente orgánico soluble en agua comprende preferentemente un alcohol C₁₋₄, especialmente metanol o etanol, una cetona, especialmente acetona o metiletilcetona, 2-pirrolidona o N-metilpirrolidona, un glicol, especialmente etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, butano-2,3-diol, tiodiglicol o dietilenglicol, un éter de glicol, especialmente éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol o éter monometílico de dietilenglicol, urea, una sulfona, especialmente bis(2-hidroxietil)sulfona o mezclas de los mismos.

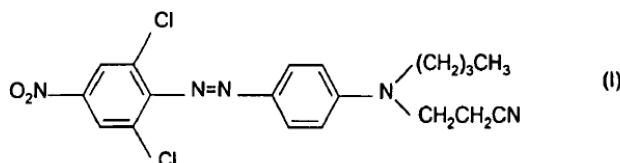
Las mezclas de colorantes también se pueden aplicar a materiales textiles utilizando dióxido de carbono supercrítico, en cuyo caso se pueden omitir opcionalmente los agentes de formulación del colorante.

A continuación se describirán con más detalle las formas de realización de la presente invención con respecto a los siguientes Ejemplos, en los que las partes están en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1 a 8 - Preparación de colorantes

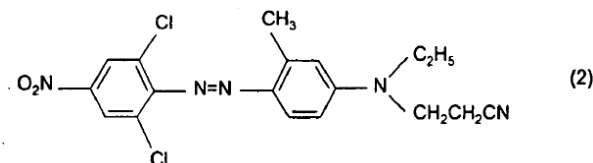
20 Ejemplo 1

Se disolvió 2,6-dicloro-4-nitroanilina (0,01 M) en una mezcla de 43 partes de ácido acético y 7 partes de ácido propiónico, se enfrió a 0°C y se sometió a diazotación añadiendo 3,0 ml de una solución de ácido nitrosilsulfúrico al 40% en ácido sulfúrico. Se añadió la solución diazoica a una solución de N-butil-N-(2'-cianoetil)anilina (0,01 M) en hielo/agua que contenía 50 ml de ácido acético y 5,0 g de ácido sulfámico. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 1 hora a 0°C-5°C y a continuación se dejó que alcanzara la temperatura ambiente durante toda la noche. El producto se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a 50°C. El sólido seco se extrajo en 75 ml de acetato de etilo caliente y a continuación se dejó cristalizar. El sólido filtrado se lavó con acetato de etilo y hexano, a continuación se secó para proporcionar 2,12 g de un Componente de colorante (1) dentro de la fórmula (I):



Ejemplo 2

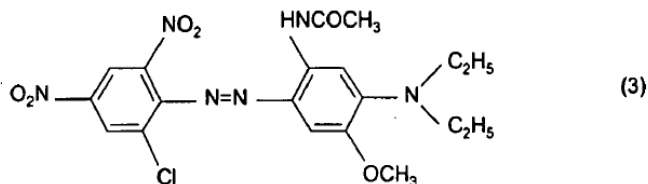
Se disolvió 2,6-dicloro-4-nitroanilina (0,01 M) en una mezcla de 43 partes de ácido acético y 7 partes de ácido propiónico, se enfrió a 0°C y se sometió a diazotación añadiendo 3,0 ml de una solución de ácido nitrosilsulfúrico al 40% en ácido sulfúrico. Se añadió la solución diazoica a una solución de N-etil-N-(2'-cianoetil)-3-toluidina (0,01 M) en hielo/agua que contenía 50 ml de ácido acético y 5,0 g de ácido sulfámico. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 1 hora a 0°C-5°C y a continuación se dejó que alcanzara la temperatura ambiente durante toda la noche. El producto se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a 50°C. El sólido seco se extrajo en 100 ml de acetato de etilo caliente y a continuación se enfrió y se diluyó con hexano (400 ml) y se dejó cristalizar. El sólido filtrado se lavó con hexano, a continuación se secó para proporcionar 2,55 g de un Componente de colorante (2) dentro de la fórmula (I):



Ejemplo 3

Se pulverizó 2,4-dinitro-6-cloroanilina (0,12 M) en un mortero y se añadió durante 30 minutos a una mezcla de ácido nitrosilsulfúrico (0,12 M) en ácido sulfúrico (0,7 M) mientras se mantenía la temperatura a 20°C-25°C mediante enfriamiento externo. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora más para completar la diazotación. Se disolvió 3-N,N-diethyl-4-metoxiacetanilida (0,1 M) en hielo/agua (2.000 ml) que contenía ácido sulfúrico (0,10 M) y ácido sulfámico (5,0 g). Se añadió acetato de sodio (200 ml de solución al 40%) para ajustar el pH de la suspensión a 4,5-5 y se añadió lentamente la solución diazoica a 0°C-5°C. El pH del acoplamiento se mantuvo a 4-4,5 añadiendo solución de hidróxido de sodio al 28% y la temperatura se mantuvo añadiendo hielo. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 2 horas a 0°C-5°C, a continuación el producto se filtró y se lavó primero con agua y a

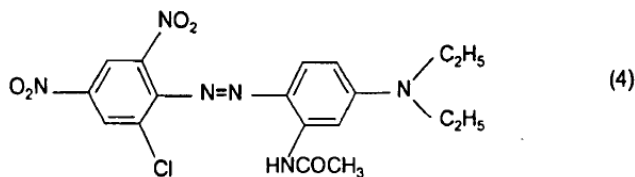
continuación con acetona acuosa. La torta de prensado resultante se secó a 50°C para proporcionar 42,87 de sólido seco. El colorante se extrajo en 500 ml de acetato de etilo caliente, a continuación se dejó cristalizar durante toda la noche. El sólido filtrado se lavó primero con acetato de etilo, a continuación hexano para proporcionar 34,45 de un Componente de colorante azul puro (3) dentro de la fórmula (II):



5

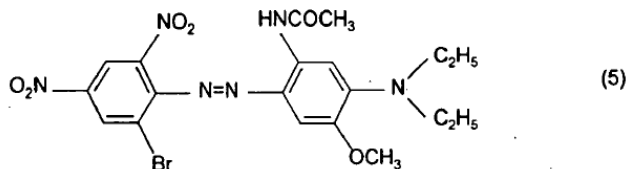
Ejemplo 4

Se disolvió 2,4-dinitro-6-cloroanilina (0,10 M) en una mezcla de 215 partes de ácido acético y 35 partes de ácido propiónico, se enfrió a 0°C y se sometió a diazotación añadiendo 22 ml de una solución al 40% de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico. La mezcla de reacción de diazotación se agitó durante 1 hora a 5°C-10°C. Se añadió lentamente la solución diazoica resultante a una mezcla de 3-N,N-dietil-acetanilida (0,1 M) disuelta en hielo/agua (3.000 ml) que contenía 50 ml de ácido acético, 5,0 g de ácido sulfámico y 80 g de acetato de sodio. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 1 hora a 0°C-5°C, a continuación se dejó que alcanzara la temperatura ambiente durante toda la noche. El producto se separó por filtración y se lavó bien con acetona acuosa al 50%. La torta de prensado se secó a 50°C para proporcionar 35,68 de sólido seco. El colorante se extrajo en 500 ml de acetato de etilo caliente, a continuación se dejó cristalizar durante toda la noche. El sólido filtrado se lavó primero con acetato de etilo, a continuación hexano para proporcionar 21,6 g de un Componente de colorante violeta (4) dentro de la fórmula (III):



Ejemplo 5

Se pulverizó 2,4-dinitro-6-bromoanilina (0,12 M) en un mortero y se añadió durante 30 minutos a una mezcla de ácido nitrosilsulfúrico (0,12 M) en ácido sulfúrico (0,7 M) mientras se mantenía la temperatura a 20°C-25°C mediante enfriamiento externo. La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 1 hora para completar la diazotación. Se disolvió 3-N,N-dietil-4-metoxiacetanilida (0,1 M) en hielo/agua (2.000 ml) que contenía ácido sulfúrico (0,1 M) y ácido sulfámico (5,0 g). Se añadió acetato de sodio (100 ml de solución al 40%) para ajustar el pH de la suspensión a 4,5-5 y se añadió lentamente la solución diazoica a 0°C-5°C. El pH de la mezcla de reacción de acoplamiento se mantuvo a 4-4,5 añadiendo solución de hidróxido de sodio al 28% y la temperatura se mantuvo añadiendo hielo. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 2 horas y a continuación el producto se separó por filtración, y se lavó bien con ácido acético diluido y a continuación ácido clorhídrico diluido. La torta de prensado se secó a 50°C para proporcionar 52,2 de sólido seco. El colorante se extrajo en 750 ml de acetato de etilo caliente y a continuación se dejó cristalizar durante toda la noche. El sólido filtrado se lavó primero con acetato de etilo, a continuación hexano para proporcionar 33,06 g de un Componente de colorante azul puro (5) dentro de la fórmula (II):



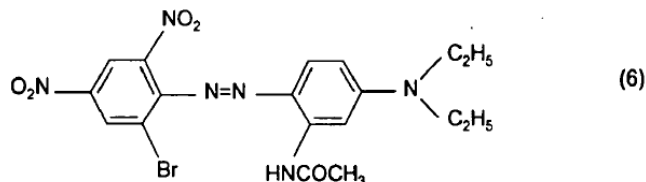
35

Ejemplo 6

Se pulverizó 2,4-dinitro-6-bromoanilina (0,12 M) en un mortero y se añadió durante 30 minutos a una mezcla de ácido nitrosilsulfúrico (0,12 M) en ácido sulfúrico (0,7 M) mientras se mantenía la temperatura a 20°C-25°C mediante enfriamiento externo. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora más para completar la diazotación. Se añadió lentamente la solución diazoica a una mezcla de 3-N,N-dietilacetanilida (0,1 M) disuelta en hielo/agua (2.000 ml) que contenía ácido sulfúrico (0,1 M) y ácido sulfámico (5,0 g). Se añadió acetato de sodio (26 ml de solución al 40%) para ajustar el pH de la suspensión a 4-4,5 y comenzó la adición de la solución de diazonio. El pH de la mezcla de reacción de acoplamiento se mantuvo a 4-4,5 añadiendo solución de hidróxido de sodio al 28% y la temperatura se mantuvo a 0°C-5°C añadiendo hielo. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 1 hora, a continuación

45

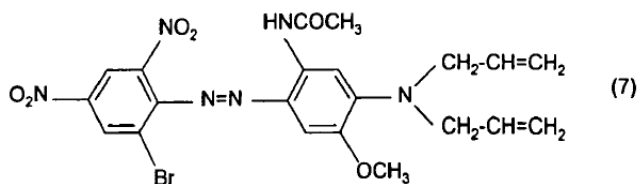
el producto se separó por filtración y se lavó bien con agua. La torta de prensado resultante se secó a 50°C para proporcionar 46.9 g de sólido seco. El colorante se extrajo en 500 ml de acetato de etilo caliente y a continuación se dejó cristalizar durante toda la noche. El sólido filtrado se lavó primero con acetato de etilo, a continuación hexano para proporcionar 31 g de un componente de colorante violeta (6) dentro de la fórmula (III):



5

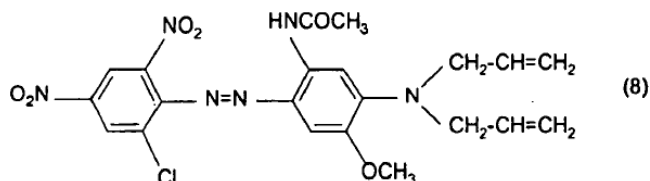
Ejemplo 7

Se disolvió 2,4-dinitro-6-bromoanilina (0,10 M) en una mezcla de 215 partes de ácido acético y 35 partes de ácido propiónico, se enfrió a 0°C y se sometió a diazotación añadiendo 20 ml de una solución al 40% de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico. La mezcla de reacción de diazotación se agitó durante 1 hora a 5°C-10°C. Se disolvió 3-N,N-dialil-4-metoxiacetanilida (0,1 M) en hielo/agua (2.000 ml) que contenía ácido acético (50 ml), ácido sulfámico (5,0 g) y acetato de sodio (40 g). Al final de la adición el pH de la mezcla de reacción de acoplamiento se ajustó a 4,0 añadiendo 100 ml de una solución al 40% p/v de acetato de sodio en agua. Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 2 horas a 0°C-5°C, a continuación el producto se separó por filtración, se lavó con acetona acuosa al 50% y se secó. El producto seco se extrajo en 750 ml de acetato de etilo caliente, a continuación se dejó enfriar durante toda la noche. El producto resultante se separó por filtración, se lavó con acetato de etilo, a continuación hexano, y se secó para proporcionar 36,47 g de un Componente de colorante azul puro (7) dentro de la fórmula (II):



Ejemplo 8

Se disolvió 2,4-dinitro-6-cloroanilina (0,10 M) en una mezcla de 215 partes de ácido acético y 35 partes de ácido propiónico, se enfrió a 0°C y se sometió a diazotación añadiendo 22 ml de una solución al 40% de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico. La mezcla de reacción de diazotación se agitó durante 1 hora a 5°C-10°C. Se disolvió 3-N,N-dialil-4-metoxiacetanilida (0,1 M) en hielo/agua (3.000 ml) que contenía ácido acético (50 ml), ácido sulfámico (5,0 g) y acetato de sodio (80 g). Se agitó la mezcla de reacción de acoplamiento durante 2 horas a 0°C-5°C, a continuación el producto se separó por filtración, se lavó con acetona acuosa al 50% y se secó. El producto seco se extrajo en 500 ml de acetato de etilo caliente, a continuación se dejó enfriar durante toda la noche. El producto recristalizado se separó por filtración, se lavó con acetato de etilo, a continuación hexano y se secó para proporcionar 32,4 g de un Componente de colorante azul puro (8) dentro de la fórmula (II):



Ejemplos 9 a 11 - Preparación y aplicación de las mezclas:

Ejemplo 9

El componente amarillo-marrón (1) de fórmula (I), el Componente de colorante azul (7) de fórmula (II) ($X^2 = \text{Br}$, R^4 y $R^5 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $Y = \text{CH}_3$, $R^7 = \text{OCH}_3$) y el Componente de colorante violeta (6) de fórmula (III) ($X^3 = \text{Br}$, R^9 y $R^{10} = \text{C}_2\text{H}_5$, $Y = \text{CH}_3$) se prepararon por separado en forma de dispersiones acuosas moliendo cada uno como una suspensión acuosa al 40% con 20 partes de agente de dispersión estable a alta temperatura hasta que el tamaño de partícula del colorante (diámetro medio) se encontraba en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 micras.

Se mezclaron 38,1 partes de Componente de colorante (1), 7,9 partes del Componente de colorante azul (7) y 37,5 partes del Componente de colorante violeta (6) y se oscureció con 5 partes de un colorante de dispersión de color amarillo verdoso, es decir, 5-(2'-nitro)fenilazo-6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-etilpirid-2-ona, para conseguir un tono negro en el poliéster. A continuación, se estandarizaron 45 partes de esta mezcla a una marca líquida que contenía

un 18% de color, añadiendo 6,5 partes de un humectante y agua (hasta 100 partes). Este líquido resulta especialmente adecuado para su uso en la tintura por agotamiento y en la tintura continua de poliéster y mezclas de poliéster/celulosa y también se puede utilizar para el estampado directo.

- 5 Se estandarizó la misma dispersión a una marca sólida que contenía un 55% de la mezcla y un 45% de agente de dispersión, añadiendo un agente de dispersión estable a la temperatura y secándola a una forma de grano o polvo en un secador por pulverización. Este producto resulta especialmente adecuado para la tintura por agotamiento de poliéster, mezclas poliéster/celulosa y poliéster/lana, y también se puede utilizar para la tintura continua y el estampado directo.

- 10 Se preparó un baño de tintura para la tintura por agotamiento de poliéster en forma de pieza añadiendo 10 ml de una dispersión acuosa de la marca sólida (1 g de colorante en 100 ml agua a 40°C-50°C) a 48,8 ml de agua desionizada y 1,2 ml de solución tampón. Para este baño de tintura se añadió una pieza de 5 g de poliéster y el conjunto se mantuvo durante 30 minutos a 130°C en una máquina de tintura a alta temperatura Werner Mathis Labomat.
- 15 Después de enjuagar con agua y un tratamiento de aclaramiento por reducción, el material se tiñó a un tono negro claro ISO.

Ejemplo 10

- 20 El Componente amarillo-marrón (2) de fórmula (I), el Componente de colorante azul (8) de fórmula (II) ($X^2 = Cl$, R^4 y $R^5 = CH_2CH=CH_2$, $Y = CH_3$, $R^7 = OCH_3$) y el componente de colorante violeta (4) de fórmula (III) ($X^3 = Cl$, R^9 y $R^{10} = C_2H_5$, $Y = CH_3$) se prepararon por separado en forma de dispersiones acuosas moliendo cada una como una suspensión acuosa al 40% con 20 partes de agente de dispersión estable a alta temperatura hasta que el tamaño de partícula de colorante (diámetro medio) se encontraba en el intervalo comprendido entre 0,1 a 5 micras.

- 25 Se mezclaron 32,2 partes de Componente de colorante (1), 19,4 partes del Componente de colorante azul (8) y 31,3 partes del Componente de colorante violeta (4) y se oscurecieron con el colorante de dispersión amarillo verdoso utilizado en el Ejemplo 9 para conseguir un tono negro en el poliéster.

- 30 Se estandarizó esta dispersión a una marca sólida que contenía un 55% de la mezcla y un 45% de agente de dispersión, añadiendo un agente de dispersión estable a la temperatura y secándola a una forma de grano o polvo en un secador por pulverización. Este producto resulta especialmente adecuado para la tintura por agotamiento de poliéster, mezclas de poliéster/celulosa y poliéster/lana, y también se puede utilizar para la tintura continua y el estampado directo.

- 35 Se preparó un baño de tintura para la tintura por agotamiento de poliéster en forma de pieza añadiendo 10 ml de una dispersión acuosa de la marca sólida (1 g de colorante en 100 ml de agua a 40°C-50°C) a 48,8 ml de agua desionizada y 1,2 ml de solución tampón. A este baño de tintura se le añadió una pieza de 5 g de poliéster y el conjunto se mantuvo durante 30 minutos a 130°C en una máquina de tintura a alta temperatura Werner Mathis Labomat. Después de enjuagar con agua y un tratamiento de aclaramiento por reducción, el material se tiñó a un tono negro claro ISO.

Ejemplo 11

- 45 Se mezclaron 33,1 partes del Componente de colorante amarillo-marrón (1) de fórmula (I) y 16,1 partes de un Componente de colorante amarillo-marrón/naranja (9) de fórmula (IV) ($R^{11} = H$, $R^{12} = CN$ y $R^{13} = O.COCH_3$) y una dispersión acuosa preparada por molienda como una suspensión acuosa al 40% con 25 partes de un agente de dispersión estable a alta temperatura hasta que el tamaño de partícula de colorante (diámetro medio) se encontraba en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 micras.

- 50 Esta dispersión se estandarizó a una marca sólida que contenía un 50% de la mezcla y un 50% de agente de dispersión, añadiendo un agente de dispersión estable a la temperatura y secándola a una forma de grano o polvo en un secador por pulverización. Este producto resulta especialmente adecuado para la tintura por agotamiento de poliéster, mezclas de poliéster/celulosa y poliéster/lana, y también se puede utilizar para la tintura continua y el estampado directo.

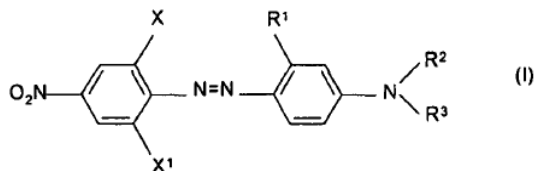
- 55 Se preparó un baño de tintura para la tintura por agotamiento de poliéster en forma de pieza añadiendo 3,75 ml de una dispersión acuosa de la marca sólida (1 g de colorante en 100 ml de agua a 40°C-50°C) a 56,25 ml de agua desionizada y 1,2 ml de solución tampón. A este baño de tintura se añadió una pieza de 5 g de poliéster y el conjunto se mantuvo durante 30 minutos a 130°C en una máquina de tintura a alta temperatura Werner Mathis Labomat. Después de enjuagar con agua y un tratamiento de aclaramiento por reducción, el material se tiñó a un tono amarillo-marrón.
- 60

REIVINDICACIONES

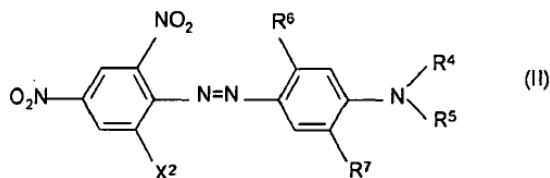
1. Mezcla de colorantes que comprende por lo menos

5 (1)

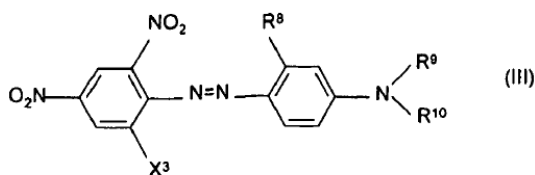
(A) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (I)



10 en la que
 cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo; R¹ está ausente o es alquilo C₁₋₄;
 R² es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cianoetilo; y
 R³ es cianoetilo; pero
 cuando R¹ está ausente, R² es n-butilo o cianoetilo; y
 (B) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (II)

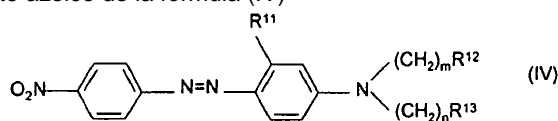


15 en la que
 X² está ausente o es cloro o bromo;
 cada uno de R⁴ y R⁵ es independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alilo o aciloxialquilo; R⁶ es alquilo C₁₋₄ o NHCOY,
 20 en la que Y es hidrógeno, alquilo C₁₋₄, o NH₂; y
 R⁷ es alcoxi C₁₋₄; y
 por lo menos cuando, en la fórmula (I), R¹ está ausente y, en la fórmula (II), X² es bromo, R⁶ es NHCOY (en el que Y es metilo), R⁷ es metoxi y cada uno de R⁴ y R⁵ es alilo o uno de R⁴ y R⁵ es alilo y el otro es hidrógeno
 (C) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (III)



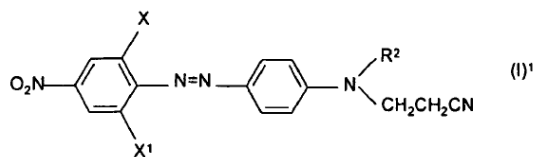
25 en la que
 X³ está ausente o es cloro o bromo;
 R⁸ es alquilo C₁₋₄ o NHCOY, en el que Y es hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o NH₂; y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es
 30 independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alilo o aciloxialquilo, o
 (2)

(A) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (I), dada y definida anteriormente, en la que R¹ está ausente,
 R² es n-butilo o cianoetilo y R³ es cianoetilo; y
 (D) por lo menos un colorante azoico de la fórmula (IV)

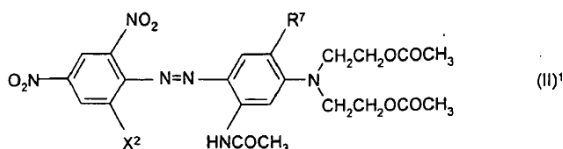


35 en la que
 R¹¹ está ausente o es alquilo C₁₋₄;
 R¹² es hidrógeno, ciano, hidroxilo, OCOR¹⁴ u OCOOR¹⁴ en el que R¹⁴ es alquilo C₁₋₄, arilo o aralquilo;
 R¹³ es hidroxilo, OCOR¹⁴ en el que R¹⁴ es como se ha definido anteriormente; y
 40 cada uno de m y n es independientemente 1, 2, 3 ó 4.

2. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1 que comprende un colorante de la fórmula (I)¹

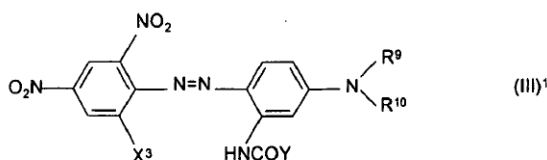


en la que cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo y R² es n-butilo o cianoetilo; y un colorante de la fórmula (II)¹



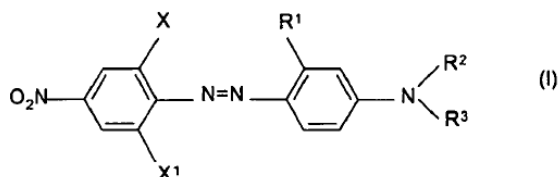
5 en la que X² es cloro o bromo y R⁷ es metoxi o etoxi.

3. Mezcla de colorantes según la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un colorante de la fórmula (III)¹

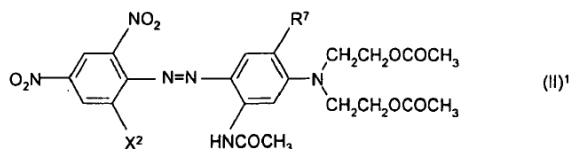


10 en la que X³ es cloro o bromo, Y es metilo o etilo y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es independientemente etilo o alilo.

4. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1 que comprende un colorante de la fórmula (I)

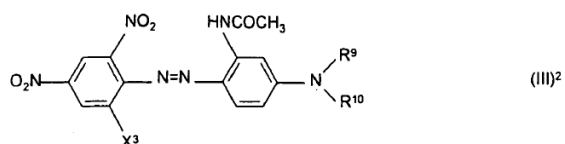


15 en la que cada uno de X y X¹ es independientemente cloro o bromo; R¹ es alquilo C₁₋₄, y R² es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cianoetilo; y R³ es cianoetilo; y un colorante de la fórmula (II)¹



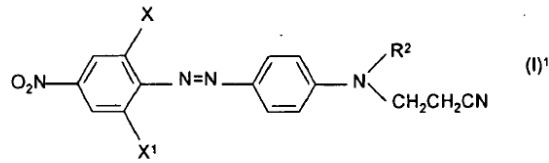
20 en la que X² es cloro o bromo y R⁷ es metoxi o etoxi.

5. Mezcla de colorantes según la reivindicación 4, que comprende adicionalmente un colorante de la fórmula (III)²

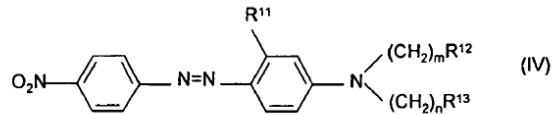


25 en la que X³ es cloro o bromo y cada uno de R⁹ y R¹⁰ es independientemente etilo o alilo.

6. Mezcla de colorantes según la reivindicación 1 que comprende un colorante de la fórmula (I)¹



en la que
 cada uno de X y X¹ es cloro y R² es n-butilo; y un colorante de la fórmula (IV)



- 5 en la que
 R¹¹ es hidrógeno, R¹² es ciano, R¹³ es acetoxi y cada uno de m y n es 2.
7. Mezcla de colorantes según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente 5-(2'-nitro)fenilazo-6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-etil pirid-2-ona ó 5-(2',3'-dicloro)fenilazo-6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metilpirid-2-ona como componentes de colorante adicionales.
- 10 8. Proceso para la preparación de una mezcla de colorantes según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende mezclar los componentes de colorante en las cantidades necesarias.
- 15 9. Composición que comprende una mezcla de colorantes según una o más de las reivindicaciones 1 a 7 y por lo menos un agente de dispersión, un agente tensioactivo o un agente humectante.
10. Proceso para teñir un material textil sintético o una mezcla de fibras del mismo, que comprende aplicar al mismo una mezcla de colorantes según una o más de las reivindicaciones 1 a 7.