

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 796**

51 Int. Cl.:

D06P 3/36 (2006.01)

C09B 29/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09726205 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2350201**

54 Título: **Tintes dispersos de AZOPIRIDONA, su preparación y uso**

30 Prioridad:

25.03.2008 DE 102008015570

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

21.03.2013

73 Titular/es:

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

**Industriepark Höchst, Gebäude B 598
65926 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:

NEUBAUER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 796 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

Tintes dispersos de azopiridona, su preparación y uso

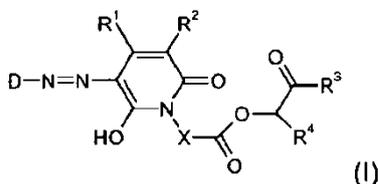
5 La presente invención se refiere a tintes azoicos dispersos en los cuales un éster de fenacilo está enlazado a un acoplador de piridona. Tintes que comprenden alquilésteres simples son ya conocidos y se describen por ejemplo en JP 61.019.664 y PL 129345.

US 4.140.684 describe tintes dispersos de azopiridona que se utilizan para tinción de poliésteres.

10 GB 2.300.683 da a conocer tintes dispersos de fenilazopiridona que se utilizan para tinción o estampación de fibras o hilos o materiales.

15 Se ha descubierto ahora que los tintes azoicos dispersos de la presente invención tienen propiedades excelentes y que las tinciones preparadas con ellos son notables por su solidez satisfactoria al lavado y sus valores excelentes de resistencia a la sublimación. Más particularmente, tales tinciones satisfacen los requerimientos especiales del lavado industrial, en la que los productos textiles se exponen a temperaturas elevadas después del ciclo de lavado.

20 La presente invención proporciona tintes de la fórmula general (I)

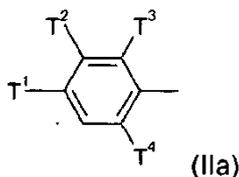


donde

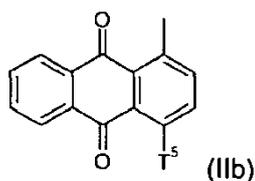
- 25 D es el residuo de un componente diazoico,
- X es (C₁-C₆)-alquileo o (C₂-C₆)-alquileo interrumpido por oxígeno;
- R¹ es metilo, etilo o fenilo;
- R² es hidrógeno, ciano o carboxamido;
- R³ es fenilo o fenilo sustituido;
- R⁴ es hidrógeno o metilo, o
- 30 R³ y R⁴ se combinan con los átomos a los que están unidos para formar un anillo de 5 ó 6 miembros.

Los residuos D de un componente diazoico son particularmente los residuos habituales en el campo de los tintes dispersos y conocidos por un experto en la técnica.

35 Preferiblemente, D representa un grupo de la fórmula general (IIa)

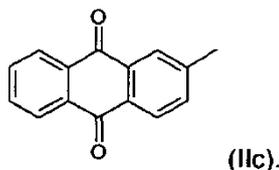


- 40 donde
- T¹, T² y T³ son independientemente hidrógeno, halógeno, -SCN, hidroxilo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-alcoxi sustituido, fenoxi, ciano, -SO₂(C₁-C₆)-alquilo, -OSO₂(C₁-C₆)-alquilo, -SO₂arilo, -OSO₂arilo, -OCO(C₁-C₆)-alquilo, -OCOarilo, -OCO₂(C₁-C₆-alquilo), -OCO₂arilo, -CO₂(C₁-C₈-alquilo), -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está sustituido, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno y sustituido, -CO₂arilo, -NHCO(C₁-C₈-alquilo), -NHCO(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, -CONH(C₁-C₈-alquilo), -CONH(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, -NHSO₂(C₁-C₈-alquilo), -SO₂NH(C₁-C₈-alquilo), trifluorometilo, trifluorometilsulfonilo, trifluorometoxi o nitro; y
- 45 T⁴, independientemente de T¹ a T³, es hidrógeno, hidroxilo, halógeno, trifluorometilo, ciano, -SO₂CH₃, -SCN o nitro;
- 50 o representa un grupo de la fórmula general (IIb)



donde T⁵ es hidrógeno o bromo;
o representa un grupo de la fórmula (IIc)

5



Los grupos (C₁-C₆)-alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificados, y son por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo. Los grupos (C₁-C₈)-alquilo pueden ser también por ejemplo n-heptilo o n-octilo. Consideraciones análogas se aplican a los grupos alcoxi que son metoxi o etoxi, por ejemplo. Los grupos (C₂-C₆)-alquilenos pueden ser de cadena lineal o ramificados y son por ejemplo etileno, propileno, butileno, i-propileno o i-butileno. Los grupos (C₁-C₆)-alquilenos pueden ser adicionalmente metileno.

10

(C₂-C₆)-Alquilenos interrumpidos por oxígeno tienen por ejemplo la fórmula -(CH₂)_n-O-(CH₂)_m- donde n y m son cada uno de 1 a 5 y n + m es de 2 a 6.

15

(C₂-C₆)-alquilo interrumpido por oxígeno tiene por ejemplo la fórmula -(CH₂)_p-O-(CH₂)_q-CH₃, donde p es de 1 a 5 y q es de 0 a 4, y n + m es de 2 a 6.

(C₁-C₆)-alcoxi sustituido o alquilo T¹, T² o T³ está sustituido en particular con fenilo, fenoxi, acetiloxi, benzoiloxi o ciano.

20

Halógeno es en particular flúor, cloro o bromo.

Arilo es en particular fenilo o naftilo.

25

Fenilo sustituido R³ lleva en particular 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, fenilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, nitro, ciano, metilsulfonilo y trifluorometilo. Indanona o α-tetralona es un ejemplo de un anillo de 5 ó 6 miembros formado por R³ y R⁴ que se combinan con los átomos a los cuales están unidos.

30

X es preferiblemente metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno;

R¹ es preferiblemente metilo;

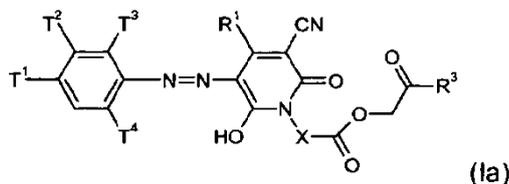
R² es preferiblemente ciano;

R³ es preferiblemente fenilo, 4-clorofenilo o 4-metoxifenilo; y más preferiblemente fenilo;

R⁴ es preferiblemente hidrógeno.

35

Tintes preferidos de la presente invención se ajustan a la fórmula general (Ia)

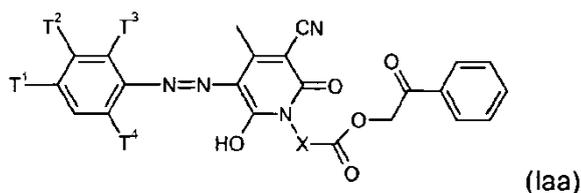


40

donde T¹ a T⁴, R¹, R³ y X son cada uno como se define arriba.

Tintes particularmente preferidos de este tipo de acuerdo con la presente invención se ajustan a la fórmula general (Iaa)

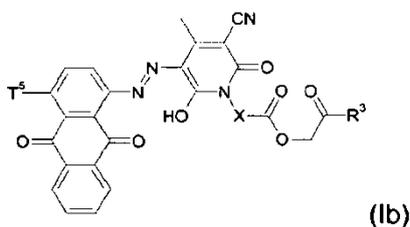
45



donde

- 5 T^1 , T^2 y T^3 son independientemente hidrógeno, nitro, metilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, hidroxilo, ciano, cloro, trifluorometilo, bromo, metilo, etilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, $-\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilo})$, $-\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilo})$ donde el radical alquilo está sustituido, $-\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilo})$ donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, $-\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilo})$ donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno y sustituido, $(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilo})$ interrumpido por oxígeno)-oxicarbonilo sustituido o $(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilamino})$ carbonilo, $(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alquilamino})$ sulfonilo;
- 10 T^4 es hidrógeno, ciano, nitro, cloro, bromo, o trifluorometilo;
 X es metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno.

Tintes adicionalmente preferidos de la presente invención se ajustan a la fórmula general (Ib)

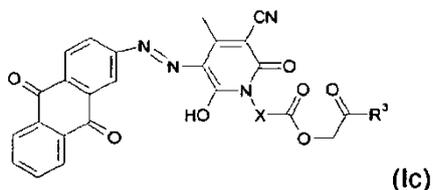


15

donde R^3 , T^5 y X son cada uno como se define arriba.

Tintes adicionalmente preferidos de la presente invención se ajustan a la fórmula general (Ic)

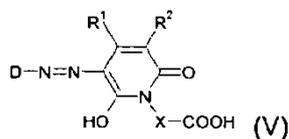
20



donde R^3 y X son cada uno como se define arriba.

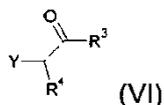
- 25 Los tintes de la fórmula general (I) de acuerdo con la presente invención se pueden preparar por métodos conocidos por un experto en la técnica.

Por ejemplo, un compuesto de la fórmula general (V)



30

donde R^1 , R^2 , D y X son cada uno como se define arriba, se hace reaccionar con una halocetona de la fórmula general (VI)



35

donde Y es cloro o bromo y R^3 y R^4 son cada uno como se define arriba.

La reacción tiene lugar ventajosamente en disolventes orgánicos, agua o medios orgánico-acuosos en presencia de bases inorgánicas u orgánicas a temperaturas de 20 a 120°C, preferiblemente a temperaturas de 50 a 100°C.

Los compuestos de la fórmula general (V) y (VI) son conocidos y se pueden preparar por métodos conocidos.

5 Los tintes de la fórmula general (I) de acuerdo con la presente invención son extraordinariamente útiles para tinción y estampación de materiales hidrófobos en el sentido de que las tinciones y estampaciones obtenidas son notables por tonos uniformes y valores elevados de solidez en servicio. Merecen resaltarse sus valores satisfactorios de solidez al agua, en particular combinados con valores muy satisfactorios de resistencia a la sublimación.

10 Se ha determinado adicionalmente que los tintes dispersos de la presente invención son extraordinariamente útiles para la tinción continua de mezclas poliéster-algodón como se utilizan por ejemplo para ropas de trabajo. Los valores de solidez en húmedo alcanzados, en particular de acuerdo con el "test de combinación Hoechst", que es particularmente relevante para esta aplicación y en donde el material teñido se expone a temperaturas de 190°C durante 5 minutos antes del test ISO 105-C05, son extraordinarios.

15 La presente invención proporciona también por tanto el uso de los tintes de la fórmula general (I) para tinción y estampación de materiales hidrófobos, y procesos para tinción o estampación de dichos materiales en procedimientos convencionales que utilizan como colorantes uno o más tintes de la fórmula general (I) según la presente invención.

20 Los materiales hidrófobos mencionados pueden ser de origen sintético o celulósico. Los materiales hidrófobos contemplados incluyen por ejemplo acetato de celulosa secundario, triacetato de celulosa, poliamidas, polilactidas y, en particular, poliésteres macromoleculares. Los materiales compuestos de poliéster macromolecular son en particular los basados en poli(tereftalatos de etileno) o poli(tereftalatos de trimetileno). Se contemplan también telas mezcladas y mezclas de fibras tales como por ejemplo poliéster-algodón o poliéster-elastano. Los materiales sintéticos hidrófobos pueden encontrarse como estructuras de forma laminar o filiformes y pueden haber sido procesados por ejemplo en hilos o productos textiles tejidos o de punto. Se da preferencia a materiales textiles fibrosos, que pueden estar presentes también en la forma de microfibras, por ejemplo.

25 La tinción de acuerdo con el uso según la presente invención puede efectuarse de manera convencional, preferiblemente a partir de una distensión acuosa, en caso apropiado en presencia de portadores, entre 80 y aproximadamente 110°C por el método de agotamiento o por el método HT en un autoclave de tinción a 110 hasta 140°C, y también por el método denominado Thermofix, en el cual la tela se impregna en fular con el licor de tinción y subsiguientemente se fija y se seca a aproximadamente 180 a 230°C.

30 La estampación de los materiales mencionados se pueden realizar de una manera conocida per se por incorporación de los tintes de la fórmula general (I) de la presente invención en una pasta de estampación y tratamiento de la tela estampada con ellos a temperaturas entre 180 y 230°C con vapor HT, vapor de alta presión o calor seco, en caso apropiado en presencia de un portador, para fijar el tinte.

35 Los tintes de la fórmula general (I) de la presente invención se encontrarán en un estado de subdivisión muy fino cuando se utilizan en licores de tinción, licores de impregnación en fular o pastas de estampación.

40 Los tintes se transforman en el estado fino de subdivisión de manera convencional por preparación de una suspensión del tinte tal como resulta de la fabricación con dispersantes en un medio líquido, preferiblemente en agua, y sometimiento de la mixtura a la acción de fuerzas de cizallamiento para triturar mecánicamente las partículas originales de tinte hasta el punto que se alcanza un área óptima de superficie específica y se minimiza la sedimentación del tinte. Esto se realiza en molinos adecuados, tales como molinos de bolas o molinos de arena. El tamaño de partícula de los tintes está comprendido generalmente entre 0,5 y 5 µm y con preferencia es aproximadamente igual a 1 µm.

45 Los dispersantes utilizados en la operación de molienda pueden ser no iónicos o aniónicos. Dispersantes no iónicos incluyen por ejemplo productos de reacción de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno, con compuestos susceptibles de alquilación, por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles y carboxamidas. Dispersantes aniónicos son por ejemplo lignosulfonatos, alquil- o alquilarilsulfonatos o alquilaril-poliglicol-éter-sulfatos.

50 Las preparaciones de tinte así obtenidas deben ser susceptibles de vertido para la mayoría de las aplicaciones. De acuerdo con lo anterior, el contenido de tinte y dispersante está limitado en estos casos. En general, las dispersiones se ajustan a un contenido de tinte de hasta 50 por ciento en peso y un contenido de dispersante hasta 25 por ciento en peso. Por razones económicas, en la mayoría de los casos los contenidos de tinte no son inferiores a 15 por ciento en peso.

Las dispersiones pueden contener también otros adyuvantes, por ejemplo aquéllos que actúan como agentes oxidantes, por ejemplo m-nitrobenzenosulfonato de sodio, o agentes fungicidas, por ejemplo o-fenilfenóxido de sodio y pentaclorofenóxido de sodio, y particularmente los denominados “donantes de ácido”, de los cuales son ejemplos butirolactona, monocloroacetamida, cloroacetato de sodio, dicloroacetato de sodio, la sal de sodio del ácido 3-cloropropiónico, ésteres monosulfato tales como sulfato de laurilo por ejemplo, así como ésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados y propoxilados, por ejemplo sulfato de butilglícol.

Las dispersiones de tinte así obtenidas son muy ventajosas para fabricación de licores de tinción y pastas de estampación.

Existen ciertos campos de utilización en los cuales se prefieren formulaciones en polvo. Estos polvos comprenden el tinte, dispersantes y otros adyuvantes, por ejemplo agentes humectantes, oxidantes, conservantes y agentes a prueba de polvo, así como los “donantes de ácido” arriba mencionados.

Un método preferido de fabricación de preparaciones de tinte pulverulentas consiste en despojar las dispersiones líquidas de tinte arriba descritas de su líquido, por ejemplo por secado a vacío, liofilización, por secado en secadores de tambor, pero preferiblemente por secado mediante pulverización.

Los licores de tinción se fabrican por dilución de las cantidades requeridas de las formulaciones de tinte arriba descritas con el medio de tinción, preferiblemente agua, de tal modo que se obtenga una ratio de licor de 5:1 a 50:1 para la tinción. Adicionalmente, es habitual por regla general incluir en los licores adyuvantes de tinción adicionales, tales como adyuvantes dispersantes, humectantes y adyuvantes de fijación. Se incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido acético, ácido succínico, ácido bórico o ácido fosfórico a fin de ajustar un pH en el intervalo de 4 a 5, preferiblemente 4,5. Es ventajoso tamponar el ajuste del pH y añadir una cantidad suficiente de un sistema tampón. El sistema ácido acético/acetato de sodio es un ejemplo de un sistema tampón ventajoso.

Para utilizar el tinte o la mixtura de tintes en la estampación de productos textiles, las cantidades requeridas de las formulaciones de tinte arriba mencionadas se amasan de manera convencional junto con espesantes, por ejemplo alginatos de metal alcalino o análogos, y en caso apropiado otros aditivos, por ejemplo aceleradores de fijación, agentes humectantes y agentes oxidantes, para dar pastas de estampación.

La presente invención proporciona también tintas para estampación digital de artículos textiles por el proceso de chorro de tinta, que comprenden un tinte de la presente invención de la fórmula general (I).

Las tintas de la presente invención son preferiblemente acuosas y comprenden uno o más de los tintes de la presente invención de la fórmula general (I), por ejemplo en cantidades de 0,1 por ciento a 50 por ciento en peso, preferiblemente en cantidades de 1 por ciento a 30 por ciento en peso, y más preferiblemente en cantidades de 1 por ciento a 15 por ciento en peso basadas en el peso total de la tinta. Las mismas comprenden adicionalmente en particular desde 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso de un dispersante. Dispersantes adecuados son conocidos por un experto en la técnica, están disponibles comercialmente e incluyen por ejemplo ligninas sulfonadas o sulfometiladas, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de fenol sustituido o insustituido y formaldehído, poliacrilatos y copolímeros correspondientes, poliuretanos modificados y productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos susceptibles de alquilación, por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, carboxamidas y fenoles sustituidos o insustituidos.

Las tintas de la presente invención pueden comprender además aditivos habituales, por ejemplo moderadores de la viscosidad para ajustar las viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperatura de 20 a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad comprendida en el intervalo de 1,5 a 20 mPas, y tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad en el intervalo de 1,5 a 15 mPas. Moderadores de la viscosidad útiles incluyen aditivos reológicos, por ejemplo polivinil-caprolactama, polivinilpirrolidona y sus copolímeros, polieterpoliol, espesantes asociativos, poliureas, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano y éteres de celulosa no iónicos.

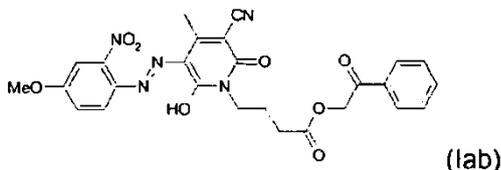
A título de aditivos adicionales, las tintas de la presente invención pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar las tensiones superficiales en el intervalo de 20 a 65 mN/m, que se adaptan en caso apropiado dependiendo del proceso utilizado (tecnología térmica o tecnología piezoeléctrica). Sustancias tensioactivas útiles incluyen por ejemplo agentes tensioactivos de cualquier tipo, preferiblemente agentes tensioactivos no iónicos, butildiglicol y 1,2-hexanodiol.

Las tintas pueden incluir adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo especies químicas inhibitoras del crecimiento fúngico y bacteriano en cantidades de 0,01 por ciento a 1 por ciento en peso basadas en el peso total de la tinta.

Las tintas de la presente invención se pueden preparar de manera convencional por mezcla de los componentes en agua.

Ejemplo 1

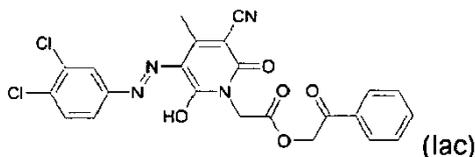
32,0 g de ácido 4-[3-ciano-6-hidroxi-5-(4-metoxi-2-nitrofenilazo)-4-metil-2-oxo-2H-piridin-1-il]butírico se agitan en 250 ml de acetona junto con 10,8 g de carbonato de potasio y 17,2 g de bromuro de fenacilo a 50°C durante 5 horas. La mezcla se enfría a la temperatura ambiente y se añaden gota a gota 1250 ml de agua. El lote se filtra y el residuo del filtro se lava con agua y se seca a vacío para dejar 38,3 g del tinte de la fórmula (lab)



(λ_{max} [DMF] = 474 nm) que produce tonalidades amarillo-doradas que tienen valores satisfactorios de solidez al lavado y resistencia a la sublimación sobre poliéster.

Ejemplo 2

14,3 g de ácido [3-ciano-5-(3,4-diclorofenilazo)-6-hidroxi-4-metil-2-oxo-2H-piridin-1-il]acético se agitan en 100 ml de acetona junto con 5,3 g de carbonato de sodio y 10,0 g de bromuro de fenacilo a 50°C durante 4 horas. La mezcla se enfría a la temperatura ambiente y se añaden gota a gota 500 ml de agua. El precipitado resultante se separa por filtración y se lava con agua para dar 16,4 g del tinte de la fórmula (lac)



(λ_{max} [DMF] = 432 nm) que produce tonalidades amarillo-verdosas que tienen valores satisfactorios de solidez al lavado y resistencia excelente a la sublimación sobre poliéster.

Los ejemplos 3 a 31 de la Tabla 1 se prepararon análogamente.

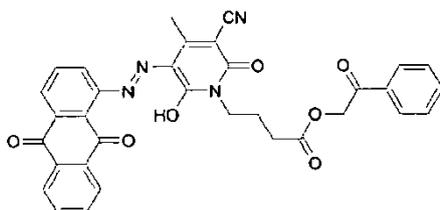
Tabla 1

Ejemplo	T ¹	T ²	T ³	T ⁴	R ²	X	λ_{max} (nm) DMF
3	OCH ₃	H	H	NO ₂	Fenilo	-CH ₂ -	474
4	OCH ₃	H	H	NO ₂	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	474
5	OCH ₃	H	H	NO ₂	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	474
6	OCH ₃	H	H	NO ₂	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	474
7	OCH ₃	H	H	NO ₂	4-Metoxifenilo	-CH ₂ CH ₂ -	474
8	OCH ₃	H	H	NO ₂	4-Clorofenilo	-CH ₂ CH ₂ -	474
9	H	NO ₂	H	H	Fenilo	-CH ₂ -	424
10	NO ₂	H	H	CF ₃	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	426

11	NO ₂	H	H	CF ₃	Fenilo	-CH ₂ -	426
12	Cl	Cl	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	432
13	Cl	Cl	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	432
14	NO ₂	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	436
15	H	NO ₂	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	424
16	H	H	NO ₂	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	442
17	NO ₂	H	H	Cl	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	436
18	Cl	H	NO ₂	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	446
19	NO ₂	H	OCH ₃	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	448
20	OCH ₃	H	OCH ₃	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	484
21	COOCH ₃	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	432
22	COOCH ₂ CH ₃	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	432
23	NO ₂	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	436
24	H	NO ₂	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	424
25	H	H	NO ₂	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	442
26	NO ₂	H	H	Cl	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	436
27	Cl	H	NO ₂	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	446
28	NO ₂	H	OCH ₃	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	448
29	OCH ₃	H	OCH ₃	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	484
30	COOCH ₃	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	432
31	COOCH ₂ CH ₃	H	H	H	Fenilo	-CH ₂ CH ₂ -	432

Ejemplo 32

- 5 11,8 g de ácido 4-[3-ciano-5-(9,10-dioxo-9,10-dihidroantracen-1-ilazo)-6-hidroxi-4-metil-2-oxo-2H-piridin-1-il]butírico se agitan en 70 ml de dimetilformamida junto con 2,7 g de carbonato de sodio y 5,0 g de bromuro de fenacilo a 60°C durante 7 horas. La mixtura se enfría a la temperatura ambiente, y el precipitado se separa por filtración y se lava con un poco de dimetilformamida. El producto bruto se suspende en 200 ml de agua, se separa de nuevo por filtración, se lava con agua y se seca a vacío para dar 4,0 g del tinte de la fórmula (Ica)



(Ica)

10

(λ_{\max} [DMF] = 462 nm) que tiñe el poliéster en amarillo y tiene valores muy satisfactorios de solidez al lavado, a la sublimación y a la luz.

Ejemplo 33

- 15 Un producto textil constituido por poliéster se impregna en fular con un licor constituido por 50 g/l de solución de alginato de sodio al 8 por ciento, 100 g/l de solución de éter de harina de algarroba al 8-12 por ciento y 5 g/l de fosfato monosódico en agua y se seca luego. La retención en húmedo es 70 por ciento.

20

El producto textil así pretratado se estampa luego con una tinta acuosa preparada de acuerdo con el procedimiento descrito arriba y que contiene 3,5 por ciento del tinte del Ejemplo 1,

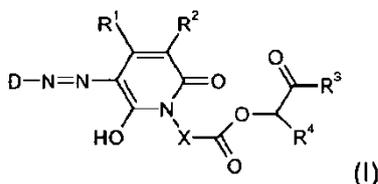
ES 2 398 796 T3

2,5 por ciento de dispersante Disperbyk 190,
30 por ciento de 1,5-pentanodiol,
5 por ciento de monometil-éter de dietilenglicol,
0,01 por ciento de biocida Mergal K9N, y

5 58,99 por ciento de agua,
utilizando un cabezal de estampación por chorro de tinta de goteo a demanda (piezoeléctrico). El estampado se
seca completamente. La fijación se efectúa por medio de vapor sobrecalentado a 175°C durante 7 minutos. El
estampado se somete subsiguientemente a aclarado de reducción alcalina, se enjuaga en caliente y se seca
10 finalmente.

REIVINDICACIONES

1. Un tinte de la fórmula general (I)



5

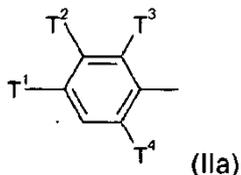
donde

- D es el residuo de un componente diazoico,
 X es (C₁-C₆)-alquileo o (C₂-C₆)-alquileo interrumpido por oxígeno;
 R¹ es metilo, etilo o fenilo;
 R² es hidrógeno, ciano o carboxamido;
 R³ es fenilo o fenilo sustituido;
 R⁴ es hidrógeno o metilo, o
 R³ y R⁴ se combinan con los átomos a los que están unidos para formar un anillo de 5 ó 6 miembros.

10

15

2. El tinte de acuerdo con la reivindicación 1, en donde D representa un grupo de la fórmula general (IIa)

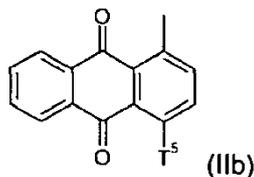


20

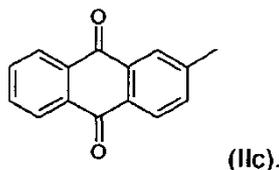
donde
 T¹, T² y T³ son independientemente hidrógeno, halógeno, -SCN, hidroxilo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-alcoxi sustituido, fenoxi, ciano, -SO₂(C₁-C₆)-alquilo, -OSO₂(C₁-C₆)-alquilo, -SO₂arilo, -OSO₂arilo, -OCO(C₁-C₆)-alquilo, -OCOarilo, -OCO₂(C₁-C₆)-alquilo, -OCO₂arilo, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está sustituido, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, -CO₂(C₁-C₈)-alquilo donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno y sustituido, -CO₂arilo, -NHCO(C₁-C₈)-alquilo, -NHCO(C₁-C₈)-alquilo donde el radical está interrumpido por oxígeno, -CONH(C₁-C₈)-alquilo, -CONH(C₁-C₈)-alquilo donde el radical está interrumpido por oxígeno, -NHSO₂(C₁-C₈)-alquilo, -SO₂NH(C₁-C₈)-alquilo, trifluorometilo, trifluorometilsulfonilo, trifluorometoxi o nitro; y
 T⁴, independientemente de T¹ a T³, es hidrógeno, hidroxilo, halógeno, trifluorometilo, ciano, -SO₂CH₃, -SCN o nitro;
 o representa un grupo de la fórmula general (IIb)

25

30



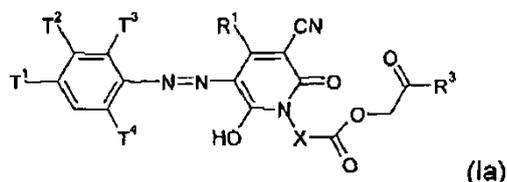
35 donde T⁵ es hidrógeno o bromo;
 o representa un grupo de la fórmula (IIc)



40 3. El tinte de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en donde
 X es metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno;

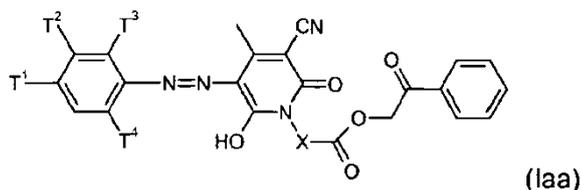
R¹ es metilo;
 R² es ciano;
 R³ es fenilo, 4-clorofenilo o 4-metoxifenilo; y
 R⁴ es hidrógeno.

- 5 4. El tinte de acuerdo con la reivindicación 2, que se ajusta a la fórmula general (Ia)



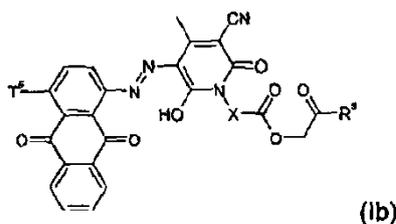
10 donde R¹, R³ y X, así como T¹ a T⁴, son cada uno como se define en la reivindicación 2.

5. El tinte de acuerdo con la reivindicación 4 que se ajusta a la fórmula general (Iaa)

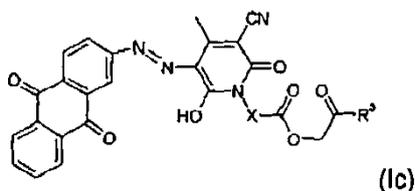


15 donde
 T¹, T² y T³ son independientemente hidrógeno, nitro, metilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, hidroxilo, ciano, cloro, trifluorometilo, bromo, metilo, etilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, -CO₂(C₁-C₈-alquilo), -CO₂(C₁-C₈-alquilo) donde el radical alquilo está sustituido, -CO₂(C₁-C₈-alquilo) donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno, -CO₂(C₁-C₈-alquilo) donde el radical alquilo está interrumpido por oxígeno y sustituido, (C₁-C₈-alquilo interrumpido por oxígeno)-oxicarbonilo sustituido o (C₁-C₈-alquilamino)carbonilo, (C₁-C₈-alquilamino)sulfonilo;
 T⁴ es hidrógeno, ciano, nitro, cloro, bromo, o trifluorometilo;
 X es metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno.

- 25 6. El tinte de acuerdo con la reivindicación 2, que se ajusta a la fórmula general (Ib)

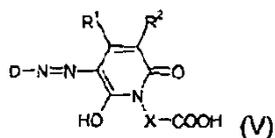


30 donde R³ y X son cada uno T⁵ como se define en la reivindicación 2, o la fórmula general (Ic),



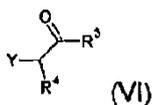
35 donde R³ y X son cada uno como se define en la reivindicación 1.

7. Un proceso para preparación de un tinte de la fórmula general (I), que comprende un compuesto de la fórmula general (V)



donde R¹, R², D y X son cada uno como se define en la reivindicación 1, que se hace reaccionar con una halocetona de la fórmula general (VI)

5



donde Y es cloro o bromo y R³ y R⁴ son cada uno como se define en la reivindicación 1.

10 8. El uso de un tinte de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para tinción y estampación de materiales hidrófobos.

9. Una tinta para estampación digital de productos textiles por el proceso de chorro de tinta, que comprende un tinte de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1.