

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 068**

51 Int. Cl.:

C09B 35/031 (2006.01)
C09B 35/18 (2006.01)
C09B 35/28 (2006.01)
C09B 35/30 (2006.01)
C09B 35/32 (2006.01)
D06P 1/39 (2006.01)
D06P 3/16 (2006.01)
D06P 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2010 E 10007893 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2418256**

54 Título: **Tintes ácidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2013

73 Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola , VG

72 Inventor/es:

NUSSER, RAINER, DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 403 068 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

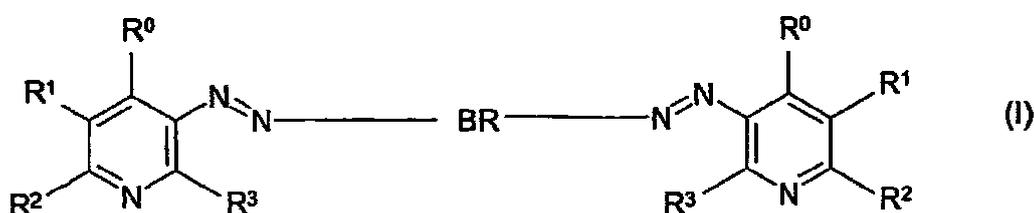
Tintes Ácidos.

La invención se refiere a nuevos tintes ácidos, un proceso para su preparación y su uso para tinción de sustratos orgánicos.

5 Los tintes ácidos son conocidos y tintes con miembros formadores de puentes se conocen también. Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertos tintes ácidos pueden utilizarse para tinción de fibras textiles en medios acuosos. Estas fibras de poliamida pueden ser fibras de poliamida artificiales (todos los tipos de nailon) o fibras de poliamida naturales como por ejemplo lana o seda.

10 DE 3.035.307 A1 da a conocer tintes disazoicos adecuados para tinción y estampación de productos textiles poliamídicos.

De acuerdo con la invención, se proporcionan compuestos de fórmula (I):



15 R^0 significa un grupo alquilo C_1 a C_4 , preferiblemente metilo,
 R^1 significa CN o $CONH_2$,
 R^2 y R^3 son $-NR^4R^5$, en donde NR^4R^5 forman juntos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, siendo los heteroátomos N, O y/o S;
BR es un puente de la fórmula -A-B-A- en donde
20 A es fenilo sustituido o naftilo sustituido o fenilo insustituido o naftilo insustituido; y
B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$, $-CONH-$, $-HNCO-$, $-SO_2NH-$ o $-HNSO_2-$,
con la salvedad de que los compuestos de fórmula (I) llevan al menos un sustituyente aniónico, preferiblemente 1 ó 2 ó 3 sustituyentes aniónicos, de los cuales son particularmente preferidos dos sustituyentes aniónicos; o
25 R^0 significa metilo,
 R^1 significa CN o $CONH_2$,
 R^2 o R^3 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno, y
 R^5 es C_1 - C_4 -alquileo-X, en donde X es fenilo o fenilo sustituido con un grupo sulfo, y
 R^3 o R^2 significa $-NR^4R^5$, en donde
30 R^4 es hidrógeno o metilo, y
 R^5 es C_1 - C_4 -alquileo-X, en donde X es hidroxilo, hidroxil- C_1 - C_4 -alcoxi
o en donde $-NR^4R^5$ forman juntos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, siendo los heteroátomos N, O y/o S, por ejemplo morfolinilo, piperidinilo y piperazinilo;
y
BR es un puente de la fórmula -A-B-A- en donde
35 A es fenilo insustituido o fenilo sustituido con un grupo sulfo, y
B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$, $-CONH-$, $-HNCO-$, $-SO_2NH-$ o $-HNSO_2-$,
con la salvedad de que los compuestos de fórmula (I) llevan uno o dos grupos sulfo.

El/los al menos un sustituyente aniónico en los compuestos de fórmula (I) está(n) localizado(s) en los sustituyentes R^2 , R^3 y/o A.

40 Sustituyentes aniónicos preferidos son grupos carboxilo y/o sulfo, y se prefieren particularmente los grupos sulfo.

En los compuestos de fórmula (I), los grupos amino correspondientes a R^2 y R^3 pueden ser idénticos o diferentes.

Fenilo y naftilo como se especifican en A y R^5 están sustituidos opcionalmente con sulfo, carboxi, C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi, nitro, hidroxilo, preferiblemente con sulfo.

Los grupos alquilo, alquileo y alcoxi pueden ser lineales o ramificados.

45 Grupos A preferidos son fenilo insustituido o fenilo sustituido con sulfo, preferiblemente un grupo sulfo en cada A de -A-B-A-.

En compuestos particularmente preferidos de fórmula (I)

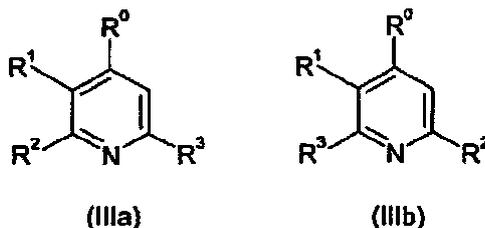
- 5 R^0 significa metilo,
 R^1 significa CN,
 R^2 o R^3 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno, y
 R^5 es C_2-C_3 -alquileo-X, en donde X es sulfofenilo,
y
10 R^3 o R^2 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno, y
 R^5 es C_2-C_3 -alquileo-X, en donde X es hidroxilo,
y
BR es un puente de la fórmula -A-B-A- en donde
A es fenilo insustituido, y
B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$.

15 La invención proporciona también una mezcla de compuestos de fórmula (I).

La invención proporciona también un proceso para preparación de compuestos de la fórmula (I). En este proceso, ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II)



20 que se conocen por la bibliografía están diazotadas convencionalmente y acopladas a un total de dos equivalentes de compuestos de la fórmula (IIIa) y (IIIb)



donde los sustituyentes son cada uno como se define arriba. Los componentes de acoplamiento de fórmula (IIIa) y (IIIb) se pueden preparar como se describe en DE-A-23 06 673.

25 En estos procesos, la diamina particular de fórmula (II) se enfría a 0-10°C o preferiblemente 0-5°C y se diazota por adición de ácido nitrosilsulfúrico o nitrito de sodio. Después de ello, la diamina bis-diazotada se deja reaccionar con los compuestos (IIIa) y (IIIb) preferiblemente en solución acuosa, a una temperatura comprendida entre 0 y 30°C.

30 Los tintes de la fórmula (I) pueden aislarse del medio de reacción por procesos convencionales, por ejemplo por salificación con una sal de metal alcalino, filtración y secado, en caso apropiado a presión reducida y a temperatura elevada.

35 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o aislamiento, los tintes de la fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal o como sal mixta que contiene por ejemplo uno o más cationes seleccionados de iones de metal alcalino, por ejemplo el ion sodio, o un ion amonio o catión alquilamonio, por ejemplo cationes mono-, di- o trimetil- o -etilamonio. El tinte puede convertirse por técnicas convencionales a partir del ácido libre en una sal o en una sal mixta, o viceversa, o a partir de una forma de sal en otra. En caso deseado, los tintes pueden purificarse ulteriormente por diafiltración, en cuyo caso se separan del tinte aniónico bruto las sales y subproductos indeseables de la síntesis.

40 La eliminación de las sales y los subproductos indeseables de la síntesis y la eliminación parcial del agua de la solución de tinte bruta puede llevarse a cabo por medio de una membrana semipermeable por aplicación de presión, con lo cual el tinte se obtiene sin las sales y subproductos indeseables de la síntesis como una solución y, en caso necesario, como una masa sólida de manera convencional.

45 De acuerdo con lo anterior, la invención estipula en otro aspecto el uso de los tintes de la fórmula (I), sus sales y mezclas para tinción y/o estampación de materiales fibrosos constituidos por poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la producción de tintas para impresión por chorro de tinta y su uso para estampación de materiales fibrosos constituidos por poliamidas naturales o sintéticas.

La tinción en medios acuosos o a partir de un medio acuoso se lleva a cabo según procesos conocidos, véanse por ejemplo los procesos de tinción descritos en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición 1982, volumen 22, páginas 658-673 o en la obra de M. Peter y H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13ª edición

1989, páginas 535-556 y 566-574. Se da preferencia a la tinción en el proceso de agotamiento a una temperatura de 30 a 140°C, más preferiblemente 80 a 120°C y muy preferiblemente a una temperatura de 80 a 100°C, y con una ratio de líquido en el intervalo de 3:1 a 40:1.

5 Por consiguiente, la presente invención estipula también un proceso para tinción o estampación de material fibroso constituido por poliamidas naturales o sintéticas en medios acuosos que comprende los pasos de proporcionar un sustrato constituido por poliamidas naturales o sintéticas, proporcionar un compuesto o compuestos de fórmula (I), su sal o mixtura de las mismas, y tinción o estampación o impresión por chorro de tinta de dicho sustrato con dicho compuesto o compuestos, su sal o mixtura de las mismas.

10 El sustrato a teñir puede estar presente en la forma de hilo, tela tejida, tela de punto formadora de lazo o alfombra, por ejemplo. Son incluso posibles tinciones adaptadas de modo permanente sobre sustratos delicados, siendo ejemplos lana de cordero, cachemira, alpaca y mohair. Los tintes de la invención son particularmente útiles para tinción de fibras de denier fino (microfibras).

15 Los tintes de acuerdo con la presente invención y sus sales son muy compatibles con los tintes ácidos conocidos. De acuerdo con ello, los tintes de la fórmula (I) sus sales o mixturas pueden utilizarse solos en un proceso de tinción o estampación o bien como componente en una composición de tinción o estampación con tonos combinados junto con otros tintes ácidos de la misma clase, es decir con tintes ácidos que poseen propiedades de tinción comparables, tales como por ejemplo propiedades de solidez y tasas de agotamiento del baño de tinción en el sustrato. Los tintes de la presente invención pueden utilizarse en particular junto con ciertos otros tintes que poseen cromóforos adecuados. La ratio en la que los tintes están presentes en una composición de tinción o estampación con tonos combinados viene dictada por la tonalidad a obtener.

20 Como se ha indicado arriba, los tintes de la fórmula (I) son muy útiles para teñir poliamidas naturales y sintéticas, es decir lana, seda y todos los tipos de nailon, a partir de un medio acuoso en cada una de las cuales se obtienen tinciones que tienen un alto nivel de solidez, especialmente solidez satisfactoria a la luz y valores de solidez en húmedo satisfactorios (lavado, transpiración alcalina). Los tintes de la fórmula (I) y sus sales tienen una tasa de agotamiento elevada. La capacidad de acumulación de los tintes de la fórmula (I) y sus sales es asimismo muy satisfactoria. Las tinciones a tono en los sustratos identificados son de calidad excelente. Todas las tinciones tienen además una tonalidad constante bajo luz artificial. Adicionalmente, la solidez al decatizado y a la ebullición es satisfactoria.

30 Una ventaja decisiva de los tintes de la fórmula (I) es que los mismos están exentos de metales y proporcionan tinciones muy uniformes.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden utilizarse como tinte individual o bien, debido a su buena compatibilidad, como un elemento de combinación con otros tintes de la misma clase que tengan propiedades de tinción comparables, por ejemplo con respecto a valores de solidez general y valor de agotamiento. Las tinciones con tonos combinados obtenidas tienen valores de solidez similares a las tinciones con el tinte individual.

35 Los tintes de la invención de la fórmula (I) pueden utilizarse también como componentes amarillos en tinción o estampación tricromática. La tinción o estampación tricromática puede utilizar todos los procesos de tinción y estampación usuales y conocidos, tales como por ejemplo el proceso continuo, el proceso de agotamiento, el proceso de tinción en espuma y el proceso de chorro de tinta.

40 La composición de los componentes de tinte individuales en la mixtura de tintes tricromática utilizada en el proceso de la invención depende de la tonalidad deseada. Una tonalidad parda por ejemplo utiliza preferiblemente 20-40% en peso del componente amarillo de la invención, 40-60% en peso de un componente anaranjado o rojo y 10-20% en peso de un componente azul.

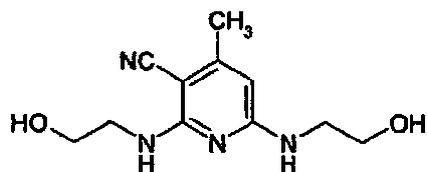
45 El componente amarillo, como se ha descrito arriba, puede estar constituido por un solo componente o por una mixtura de componentes individuales amarillos diferentes de acuerdo con la fórmula (I). Se da preferencia a combinaciones dobles y triples.

Componentes rojos y/o azules particularmente preferidos se describen en WO2002/46318 o WO99/51681, respectivamente.

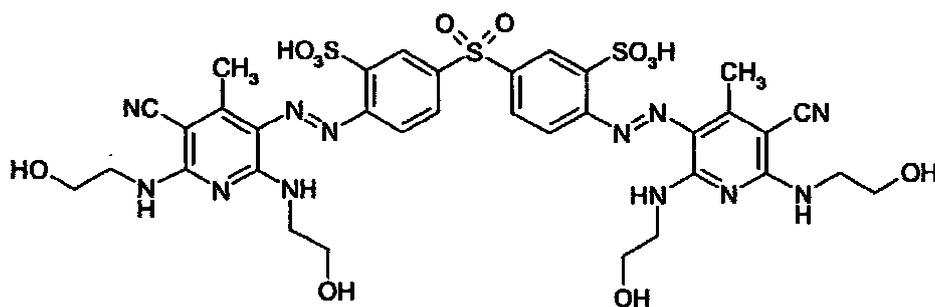
En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes se expresan en peso y las temperaturas se consignan en grados Celsius.

50 Ejemplo de Preparación 1

40,8 partes (0,1 mol) de 3,3'-disulfo-4,4'-diamino-difenilsulfona se tetraazotizan con 13,8 partes (0,2 moles) de nitrito de sodio a 0.5°C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30%) y se añaden a una solución de 47,2 partes (0,2 moles) de compuesto



disuelto en 300 partes de agua. Por la adición de solución de NaOH al 30%, el pH se lleva a 8-8,5. Después de terminado el acoplamiento, el tinte resultante de la fórmula

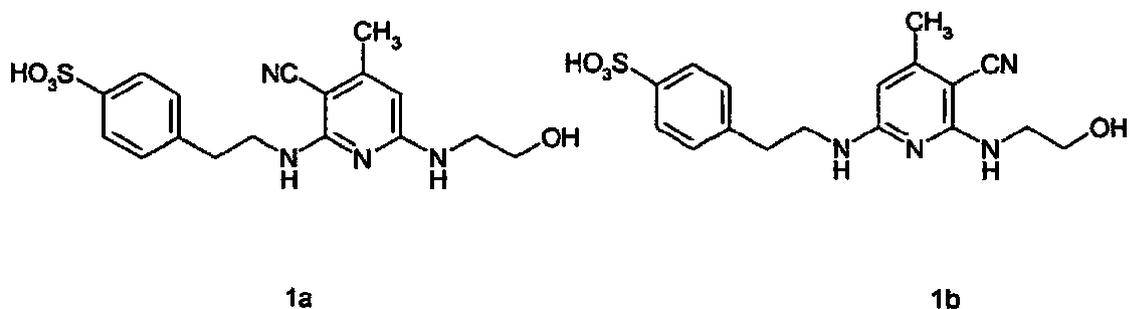


5

se salifica con cloruro de sodio, se separa por filtración y se seca a 50°C a presión reducida. Sobre lana, y en particular sobre fibras de poliamida, el mismo produce tinciones amarillas que tienen propiedades muy satisfactorias de solidez a la luz y la humedad (λ_{\max}) = 455 nm).

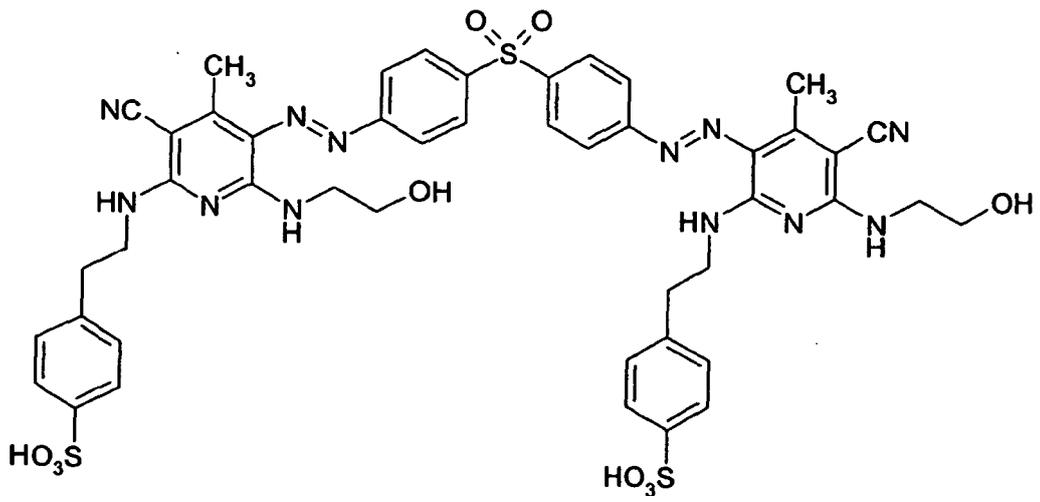
10 Ejemplo de Preparación 2:

24,8 partes (0,1 mol) de 4,4'-diamino-difenilsulfona se tetraazotizan con 13,8 partes (0,2 moles) de nitrito de sodio a 0-5°C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30%) y se añaden a una solución de 75,2 partes (0,2 moles) de una mezcla de compuestos (1a) y (1b)



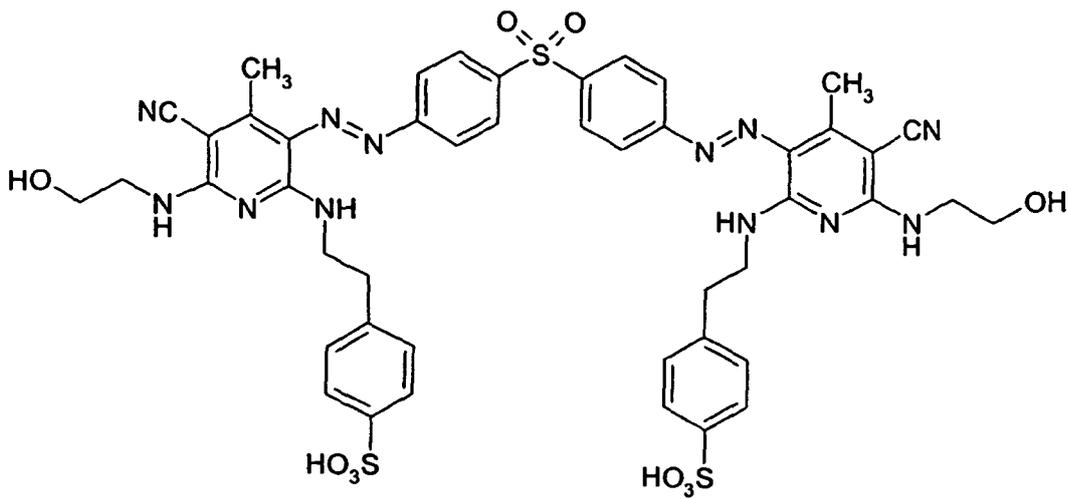
15

disueltos en 250 partes de agua. Por la adición de solución de NaOH al 30%, el pH se lleva a 8-8,5 produciendo una mezcla de colorantes de fórmula



2a

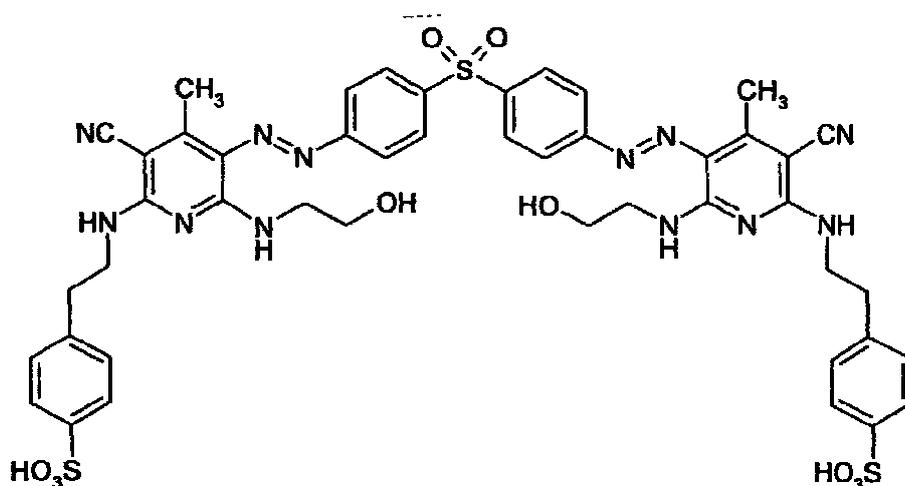
5 y



2b

10

y

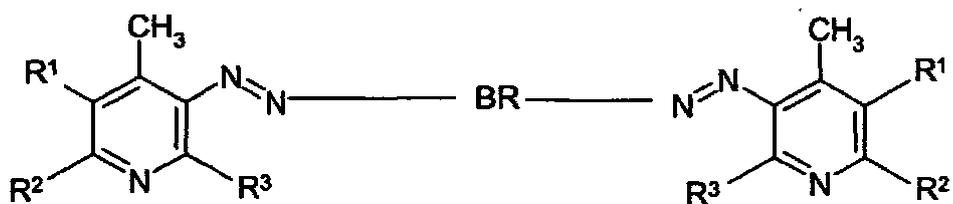


2c

5 El tinte puede aislarse por salificación con cloruro de sodio, separarse por filtración y secarse a 50°C a presión reducida, o la mixtura de reacción puede utilizarse, sin embargo, directamente para tinción sin aislamiento del producto. Sobre fibras de lana y en particular de poliamida, aquél produce tinciones amarillas que tienen propiedades muy satisfactorias de solidez a la luz y la humedad (λ_{\max}) = 467 nm).

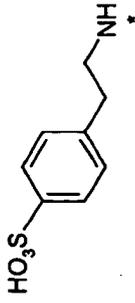
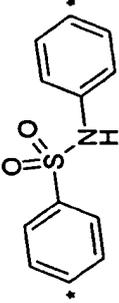
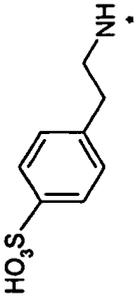
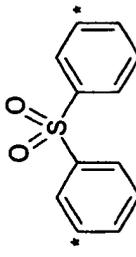
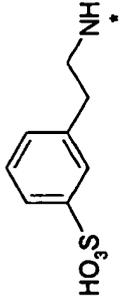
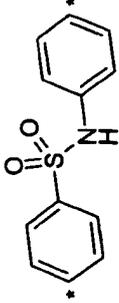
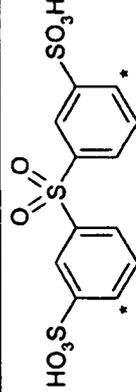
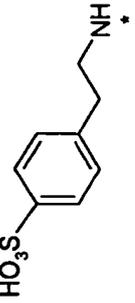
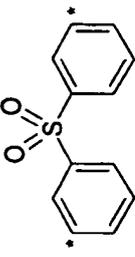
Ejemplos 3-40

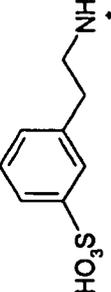
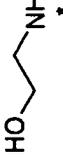
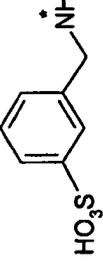
10 La tabla que sigue contiene tintes que pueden prepararse análogamente al método descrito en el Ejemplo 1 ó 2 por utilización de los materiales de partida correspondientes. Estos tintes proporcionan tinciones amarillas que tienen valores de solidez satisfactorios a la luz y la humedad sobre fibras de poliamida y lana. En la última columna de la derecha de la tabla siguiente se da el valor λ_{\max} de la sustancia relevante. Si R^2 y R^3 difieren uno de otro, la reacción no conduce a un solo compuesto, sino a una mixtura de isómeros correspondientes (como se ha descrito en el Ejemplo 2).

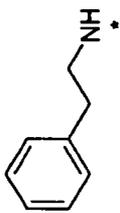
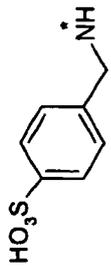
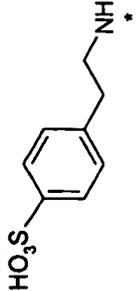
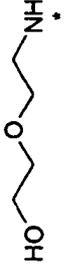
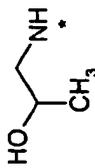


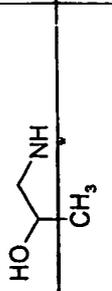
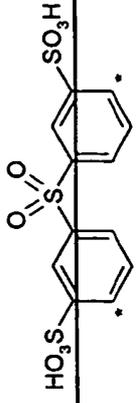
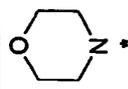
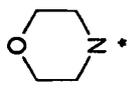
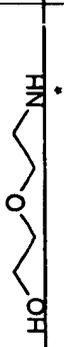
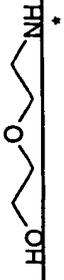
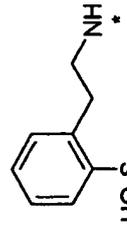
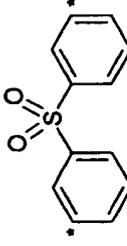
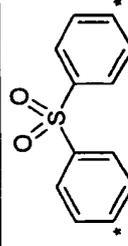
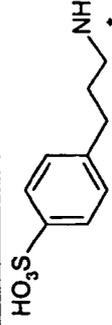
15

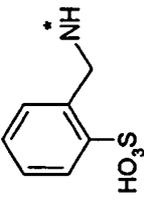
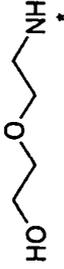
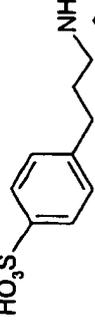
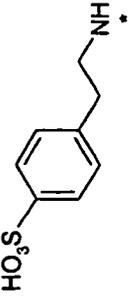
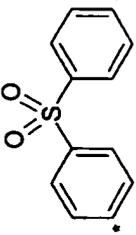
Los asteriscos indican el sitio de fijación.

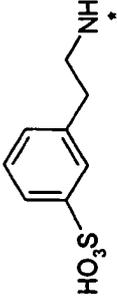
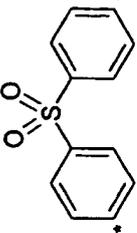
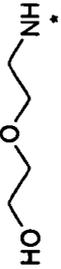
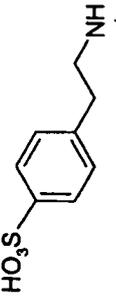
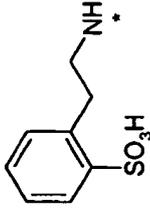
Ejemplo	R ¹	R ²	R ³	BR	λ _{max} [nm]
3	H ₂ NOC-				442
4	-CN		ídem		451
5	ídem				444
6	ídem	ídem	ídem		453
7	H ₂ NOC-		ídem		448
8	-CN	ídem		ídem	453

9	idem	idem	idem	idem	464
10	idem	idem	idem	idem	449
11	idem	idem	idem	idem	452
12	idem			idem	466
13	idem	idem	idem	idem	450
14	idem		idem	idem	451

15	idem	idem	idem	idem	468
16	idem		idem	idem	455
17	H₂NOC-	idem	idem	idem	450
18	idem	idem	idem		452
19	-CN		idem	idem	468
20	idem		idem		465
21	idem	idem	idem		467

22	dte.		dte.		454
23	idem 2.			idem	458
24	dte.			dte.	453
25	idem				453
26	idem	idem	idem		466
27	H ₂ NOC-			uapj	460
28	-CN	idem		idem	463

29	idem	idem	idem	idem	445
30	H ₂ NOC-			idem	442
31	idem	idem	idem	idem	443
32	-CN			idem	448
33	idem				466
34	idem	idem	idem	idem	454

35	idem		idem	idem	454
36	idem	idem	idem		467
37	idem	idem	idem		465
38	idem	idem	idem	idem	455
39	idem		idem	idem	456
40	idem		idem	idem	463

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN A

Un baño de tinción a 40°C, constituido por 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación con actividad catiónica débil que está basado en una amida de ácido graso aminopropil-etoxilada y que tiene afinidad para el tinte, 0,25 partes del tinte del Ejemplo de Preparación 1 y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40% se carga con 100 partes de tela de nailon-6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de tinción se calienta a 98°C a un ritmo de 1°C por minuto y se deja luego en ebullición durante 45-60 minutos. Después de ello, se enfría el baño a 60°C durante 15 minutos. La tela teñida se retira del baño, se enjuaga con agua y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tela teñida amarilla de poliamida que posee propiedades satisfactorias de solidez a la luz y la humedad.

10 EJEMPLO DE UTILIZACIÓN B

Un baño de tinción a 40°C, constituido por 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación con actividad catiónica débil que está basado en una amida de ácido graso aminopropil-etoxilada y que tiene afinidad para el tinte, 0,3 partes del tinte del Ejemplo de Preparación 1 y ajustado a pH 5,5 con 1-2 partes de ácido acético al 40% se carga con 100 partes de tela de nailon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, se calienta el baño de tinción a 120°C a un ritmo de 1,5°C por minuto y se deja luego a esta temperatura durante 15-25 minutos. Después de ello, se enfría el baño a 70°C durante 25 minutos. La tela teñida se retira del baño de tinción, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tela teñida amarilla de poliamida con uniformidad satisfactoria y que tiene valores satisfactorios de solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN C

20 Un baño de tinción a 40°C, constituido por 4000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación débilmente anfótero que está basado en una amida de ácido graso etoxilada y sulfatada y que tiene afinidad para el tinte, 0,4 partes del tinte del Ejemplo de Preparación 1 y ajustado a pH 5,5 con 1-2 partes de ácido acético al 40% se carga con 100 partes de tela de lana. Después de 10 minutos a 40°C, se calienta el baño de tinción a ebullición a un ritmo de 1,5°C por minuto y se deja luego en ebullición durante 40-60 minutos. Después de ello, se enfría a 70°C durante 20 minutos. La tela teñida se retira del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tela teñida amarilla de lana que posee valores satisfactorios de solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN D

100 partes de un material tejido de nailon-6 se impregnan en fular con un líquido a 50°C constituido por

30 40 partes del tinte del Ejemplo de Preparación 1,
100 partes de urea,
20 partes de un solubilizador no iónico basado en butildiglicol,
15-20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),
100 partes de un agente de igualación con actividad débilmente catiónica que está basado en una amida de ácido
35 graso aminopropil-etoxilada y tiene afinidad para el tinte, y
810-815 partes de agua (para completar hasta 1000 partes de líquido de impregnación en fular).

El material así impregnado se voltea y se deja permanecer en una cámara de tratamiento con vapor en condiciones de vapor saturado a 85-98°C durante 3-6 horas para fijación. La tela teñida se enjuaga luego con agua caliente y agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tela teñida de nailon amarilla que tiene uniformidad satisfactoria en la pieza y valores satisfactorios de solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN E

Un material textil en hoja de pelo cortada compuesto de nailon-6 y que tiene una tela de base sintética se impregna en fular con un líquido que contiene, por 1000 partes

45 1 parte de tinte del Ejemplo de Preparación 1
4 partes de un espesante disponible comercialmente basado en éter de harina de algarroba
2 partes de un aducto no iónico de un alquilfenol superior con óxido de etileno
1 parte de ácido acético al 60%.

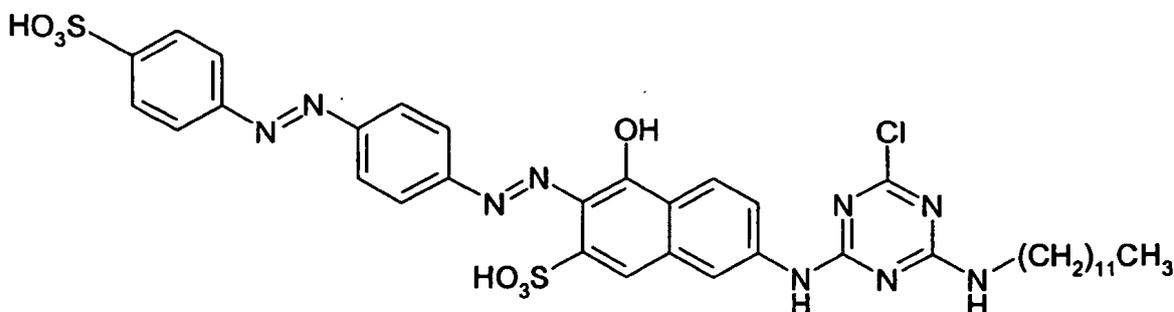
Esto va seguido por estampación con una pasta que contiene, por 1000 partes, los componentes siguientes:

50 20 partes de una alquilamina grasa alcoxilada disponible comercialmente (producto de desplazamiento)
20 partes de un espesante disponible comercialmente basado en éter de harina de algarroba.

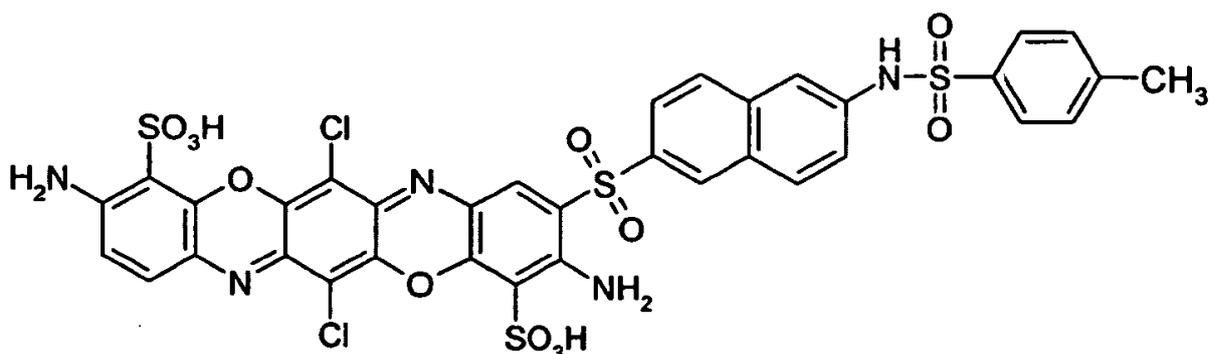
La estampación se fija durante 6 minutos en vapor saturado a 100°C, se enjuaga y se seca. El resultado obtenido es un material de recubrimiento de color uniforme que tiene un patrón amarillo y blanco.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN F

Un baño de tinción a 40°C constituido por 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de igualación con actividad catiónica débil que está basado en una amina de ácido graso aminopropil-etoxilado y tiene afinidad para el tinte, 1,5 partes del tinte del Ejemplo 1, 0,2 partes del tinte rojo del Ejemplo de Preparación 8 de la Solicitud de Patente WO2002/46318:



y 0,5 partes del tinte azul del Ejemplo de Preparación 46 de la Solicitud de Patente WO99/51681 y EP 1.066.340 B1:



que se ajusta a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40% se carga con 100 partes de tela tejida de nailon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de tinción se calienta a 98°C a un ritmo de 1°C por minuto y se deja luego en ebullición durante 45 a 60 minutos. Esto va seguido por enfriamiento hasta 70°C durante 15 minutos. La tela teñida se retira del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tela teñida de poliamida gris uniforme que tiene valores satisfactorios de solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN G

100 partes de un cuero de flor curtido al cromo, descarnado y húmedo, recurtido sintéticamente, se tiñen durante 30 minutos en un baño de 300 partes de agua y 2 partes de tinte del Ejemplo de Preparación 1 a 55°C. Después de la adición de 4 partes de una emulsión al 60% de un aceite de pescado tratado al sulfito, el cuero se impregna con grasa durante 45 minutos. Se acidifica luego con ácido fórmico al 8,5% y se muele durante 10 minutos (pH final en el baño 3,5-4,0). Se enjuaga luego el cuero, se deja secar por escurrido y se acaba de la manera usual. El resultado obtenido es un cuero teñido en una tonalidad anaranjada clara uniforme con valores satisfactorios de solidez.

Se llevaron a cabo también los Ejemplos de Utilización A a G con los tintes 2 a 40 con resultados similares.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN H

Se disuelven tres partes del tinte del Ejemplo de Preparación 2 en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60°C. El enfriamiento a la temperatura ambiente proporciona un tinte de estampación anaranjado que es muy adecuado para estampación por chorro de tinta sobre papel o artículos textiles de poliamida y lana.

Se llevó también a cabo el Ejemplo de Utilización H con los tintes 1 y 3 a 40 con resultados similares.

EJEMPLO DE UTILIZACIÓN I

Un baño de tinción constituido por 1000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato de sodio y 1 parte de tinte del Ejemplo 2 se calienta a 80°C en el transcurso de 10 minutos.

A continuación, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. Esto va seguido por tinción a 80°C durante 5 minutos seguido por calentamiento a 95°C en el transcurso de 15 minutos. Después de 10 minutos a 95°C, se añaden 3 partes de carbonato de sodio, seguido por 7 partes adicionales de carbonato de sodio al cabo de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato de sodio después de 30 minutos a 95°C. La tinción se continúa subsiguientemente a 95°C durante 60 minutos. El material teñido se retira luego del baño de tinción y se enjuaga en agua corriente desmineralizada durante 3 minutos. Esto va seguido por dos lavados durante 10 minutos en 5000 partes de agua desmineralizada hirviendo cada vez y enjuagado subsiguiente en agua corriente desmineralizada a 60°C durante 3 minutos y con agua fría del grifo durante 1 minuto. El secado deja una tela teñida de algodón de color amarillo brillante que tiene valores satisfactorios de solidez.

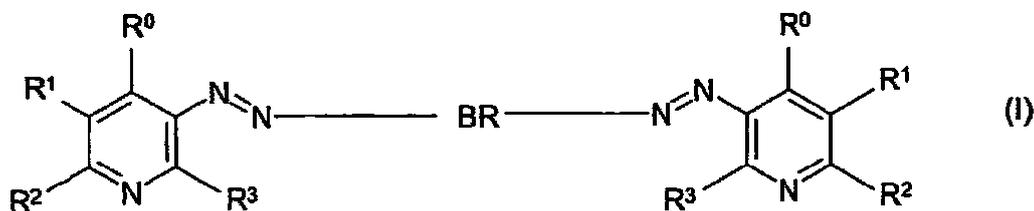
10 EJEMPLO DE UTILIZACIÓN J

Se disuelven 0,2 partes del tinte del Ejemplo de Preparación 2 en 100 partes de agua caliente y la solución se enfría a la temperatura ambiente. Se añade esta solución a 100 partes de pasta al sulfito batida blanqueada químicamente en 2000 partes de agua en una pila holandesa. Después de 15 minutos de mezcladura, se clasifica por tamaños el material con apresto de resina y sulfato de aluminio de manera convencional. El papel producido a partir de este material tiene un tono amarillo con valores satisfactorios de solidez en húmedo.

Los Ejemplos de Utilización I y J se llevaron también a cabo con los tintes 1 y 3 a 40, con resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)



- 5 R^0 significa un grupo alquilo C_1 a C_4 ,
 R^1 significa CN o $CONH_2$,
 R^2 y R^3 son $-NR^4R^5$, en donde
 $-NR^4R^5$ forman juntos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, siendo los heteroátomos N, O y/o S,
BR es un puente de la fórmula -A-B-A-, en donde
10 A es fenilo sustituido o naftilo sustituido o fenilo insustituido o naftilo insustituido; y
B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$, $-CONH-$, $-HNCO-$, $-SO_2NH-$ o $-HNSO_2-$,
con la salvedad de que los compuestos de fórmula (I) llevan al menos un sustituyente aniónico, o en donde
 R^0 significa metilo,
 R^1 significa CN o $CONH_2$,
15 R^2 o R^3 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno, y
 R^5 es C_1 - C_4 -alquileo-X, en donde X es fenilo o fenilo sustituido con un grupo sulfo, y
 R^3 o R^2 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno o metilo, y
 R^5 es C_1 - C_4 -alquileo-X, en donde X es hidroxilo, hidroxil- C_1 - C_4 -alcoxi o en donde NR^4R^5 forman juntos
20 un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, siendo los heteroátomos N, O y/o S, por ejemplo morfolinilo, piperidinilo y piperazinilo;
y
BR es un puente de la fórmula -A-B-A- en donde
A es fenilo insustituido o fenilo sustituido con un grupo sulfo, y
25 B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$, $-CONH-$, $-HNCO-$, $-SO_2NH-$ o $-HNSO_2-$,
con la salvedad de que los compuestos de fórmula (I) llevan uno o dos grupos sulfo.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un sustituyente aniónico está localizado en los sustituyentes R^2 , R^3 y/o A.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde están presentes 2 sustituyentes aniónicos.

30 4. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los sustituyentes aniónicos son grupos sulfo.

5. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

- 35 R^0 significa metilo,
 R^1 significa CN o $CONH_2$,
 R^2 y R^3 significan $-NR^4R^5$, en donde
 NR^4R^5 forman juntos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, siendo los heteroátomos N, O y/o S, por ejemplo morfolinilo, piperidinilo y piperazinilo;
y
40 BR es un puente de la fórmula -A-B-A- en donde
A es fenilo insustituido o fenilo sustituido con un grupo sulfo, y
B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$, $-CONH-$, $-HNCO-$, $-SO_2NH-$ o $-HNSO_2-$,
con la salvedad de que los compuestos de fórmula (I) llevan uno o dos grupos sulfo.

6. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde

- 45 R^0 significa metilo,
 R^1 significa CN,
 R^2 o R^3 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno; y
 R^5 es C_2 - C_3 -alquileo-X, en donde X es sulfofenilo,
y

R^3 o R^2 significa $-NR^4R^5$, en donde
 R^4 es hidrógeno, y
 R^5 es C_2-C_3 -alquileo-X, en donde X es hidroxilo,
 y

5 BR es un puente de la fórmula -A-B-A-, en donde

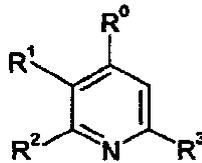
A es fenilo insustituido, y

B es un grupo bivalente de la fórmula $-SO_2-$.

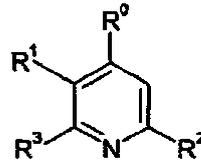
7. Un proceso para preparación de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual ambas funciones amina de los componentes de la fórmula (II)

10 $H_2N - BR - NH_2$ (II),

se diazotan y se acoplan a dos equivalentes en total de compuestos de la fórmula (IIIa) y (IIIb).



(IIIa)



(IIIb)

8. El uso de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, para tinción y/o estampación de lana, seda y poliamidas sintéticas.

15 9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde los compuestos de la fórmula (I) se utilizan como componentes amarillos en un proceso de tinción o estampación tricromático.