

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 606**

51 Int. Cl.:

C09B 62/44 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

D06P 3/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2010 E 10700867 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 2391682**

54 Título: **Tintes azoicos reactivos con las fibras, preparación de los mismos y uso de los mismos**

30 Prioridad:

27.01.2009 DE 102009000417

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

27.06.2013

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH
(100.0%)
INDUSTRIEPARK HÖCHST
65926 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

EHRENBERG, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 409 606 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 azoicos reactivos con las fibras, preparación de los mismos y uso de los mismos

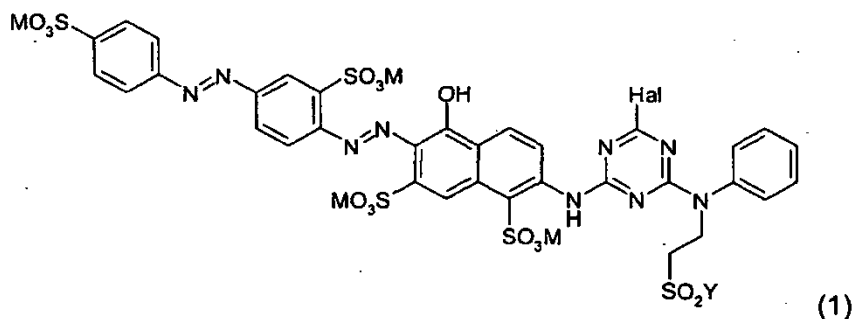
La presente invención se refiere al campo técnico de tintes azoicos reactivos con las fibras.

- 5 La industria textil tiene necesidad de tintes reactivos brillantes de color rojo-amarillento a rojo que tengan refuerzo satisfactorio y grados de resistencia satisfactorios, como se requieren por ejemplo para tinción en las tonalidades conocidas como "rojo Marlboro" o bien "rojo Coca-Cola".

Los tintes conocidos, con inclusión de los descritos en los documentos DE 4214945 A1 y WO 2007/006653 A2, no satisfacen plenamente esta demanda. Tampoco satisfacen la demanda los compuestos basados en Cu descritos en WO 2008/055805 A1 y EP 0 568 876 A1.

- 10 Los autores de la presente invención han encontrado tintes que cumplen muy sustancialmente los requerimientos de refuerzo, brillo, susceptibilidad de lavado y resistencia. Incluso el manchado de la tela adyacente en un test de resistencia al contacto en húmedo demuestra ser sorprendentemente mínimo.

La presente invención proporciona de acuerdo con lo anterior tintes azoicos de fórmula (1)



- 15 donde
Y representa $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, donde Z es un grupo separable en medio alcalino;
M representa hidrógeno, amonio, un metal alcalino o el equivalente de un metal alcalinotérreo;
y Hal representa Cl o F.

- 20 Los grupos Z separables en medio alcalino son por ejemplo halógeno, tal como cloro y bromo; grupos éster de ácidos orgánicos carboxílicos y sulfónicos, tales como ácidos alquilcarboxílicos, ácidos bencenocarboxílicos opcionalmente sustituidos y ácidos bencenosulfónicos opcionalmente sustituidos, tales como los grupos $(\text{C}_2\text{-C}_5)$ -alcanoiloxi que incluyen, en particular, acetiloxi, benzoiloxi, sulfobenzoiloxi, fenilsulfoniloxi y toilsulfoniloxi; grupos éster ácidos de ácidos inorgánicos, como los de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato y tiosulfato) o grupos di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alquilamino, tales como dimetilamino y dietilamino.

- 25 Z es preferiblemente vinilo, β -cloroetilo y más preferiblemente β -sulfatoetilo.

El grupo $-\text{SO}_2\text{Y}$ puede estar presente parcialmente como vinilsulfonilo y parcialmente como $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, preferiblemente como β -sulfatoetilsulfonilo. La proporción del tinte respectivo que tiene el grupo vinilsulfonilo es en particular hasta aproximadamente 30% molar, basado en la cantidad total respectiva de tinte.

- 30 El álcali M es en particular litio, sodio y potasio; un equivalente de metal alcalinotérreo M es en particular el equivalente de calcio. M es preferiblemente hidrógeno o sodio.

- 35 Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o líquida (disuelta). En forma sólida, aquéllos contienen, en general, las sales electrolíticas habituales en el caso de tintes solubles en agua y, en particular, reactivos con las fibras, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y pueden contener adicionalmente los adyuvantes habituales en los tintes comerciales, tales como sustancias tampón capaces de ajustar un pH en solución acuosa entre 3 y 7, tales como acetato de sodio, borato de sodio, bicarbonato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, tricitrato de sodio e hidrogenofosfato disódico, pequeñas cantidades de secantes o, si están presentes en una solución acuosa líquida (con inclusión de un contenido de espesantes del tipo habitual en las pastas de estampación), pueden contener también sustancias que aseguren una duración larga para estas preparaciones, por ejemplo agentes preventivos de mohos.

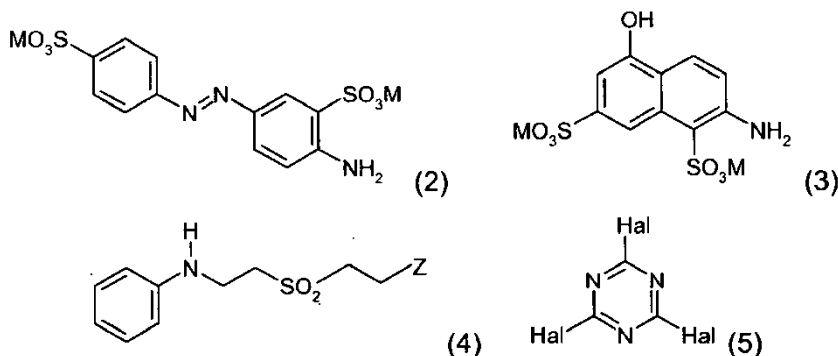
- 40 En general, los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención están presentes como un polvo de tinte que contiene 20% a 85% en peso, basado en la preparación de polvo de tinte, de una sal electrolítica que se conoce también como un estandarizador. Estos polvos de tinte pueden contener adicionalmente las sustancias tampón mencionadas anteriormente en una cantidad total de hasta 10% en peso, basada en el polvo de tinte. Cuando los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención están presentes en solución acuosa, el contenido total de

tinte en estas soluciones acuosas será hasta aproximadamente 50% en peso, como por ejemplo entre 5% y 50% en peso, y el contenido de sal electrolítica en estas soluciones acuosas es preferiblemente inferior a 10% en peso, basado en la solución acuosa; las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias tampón mencionadas anteriormente en una cantidad que es generalmente hasta 10% en peso y preferiblemente hasta 2% en peso.

5

Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden obtenerse de manera convencional, por ejemplo por síntesis mediante reacciones habituales de diazotación y acoplamiento y reacciones de conversión con el componente halotriazina utilizando componentes apropiados de una manera familiar para un experto en la técnica, y utilizando las proporciones requeridas.

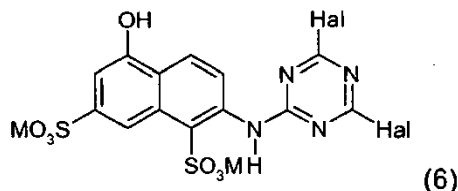
10 Así pues, los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden obtenerse por reacción de los compuestos de fórmulas (2), (3), (4) y (5)



donde Z y M son cada uno como se define arriba, en una secuencia adecuada de reacciones de diazotación, acilación y acoplamiento.

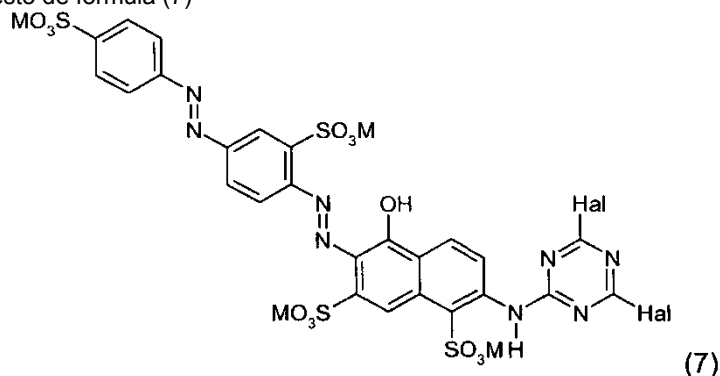
15 En una realización,

a) el compuesto de fórmula (3) se hace reaccionar con el compuesto de fórmula (5) para formar el compuesto de fórmula (6)



20

b) el compuesto de fórmula (2) se somete a diazotación y acoplamiento con el compuesto de fórmula (6) para formar el compuesto de fórmula (7)



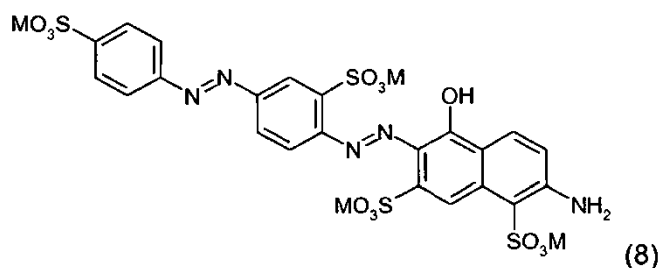
y finalmente

c) el compuesto de fórmula (7) se hace reaccionar con el compuesto de fórmula (4) para formar el compuesto de fórmula (1) de la invención.

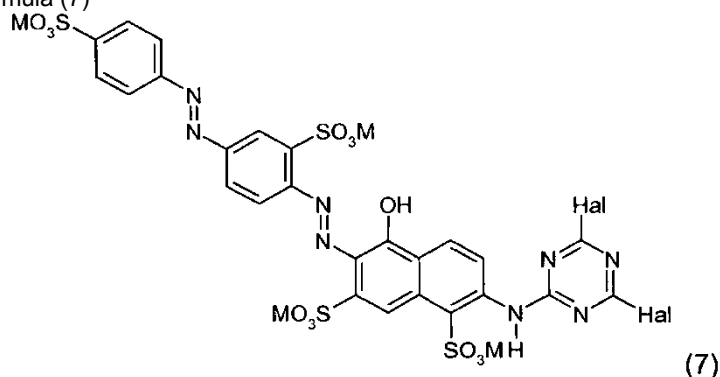
25 Alternativamente, el compuesto de fórmula (6) puede hacerse reaccionar con el compuesto de fórmula (4) y subsiguientemente acoplarse con la sal de diazonio obtenida por diazotación del compuesto de fórmula (2).

En una realización adicional, los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden obtenerse por

a) diazotación del compuesto de fórmula (2) y acoplamiento con el compuesto de fórmula (3) para formar un compuesto de fórmula (8)

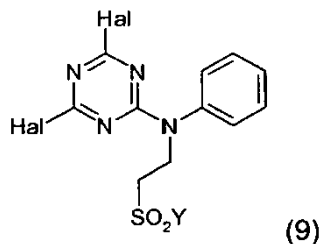


b) reacción subsiguiente del compuesto de fórmula (8) con el compuesto de fórmula (5) para formar el compuesto de fórmula (7)



5 y c) reacción del compuesto (7) con el compuesto de fórmula (4) para formar el compuesto de fórmula (1).

Otra posibilidad es hacer reaccionar el compuesto de fórmula (8) con un compuesto de fórmula (9).



10 La separación de los tintes de fórmula (1) producidos químicamente de acuerdo con la presente invención, a partir de su solución resultante de la síntesis, puede efectuarse siguiendo métodos conocidos generalmente, por ejemplo por precipitación a partir del medio de reacción mediante electrólitos, tales como cloruro de sodio o cloruro de potasio por ejemplo, o por evaporación o secado por pulverización de la solución de reacción, en cuyo caso puede añadirse a esta solución de reacción una sustancia tampón.

15 Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención tienen propiedades de aplicación útiles y pueden utilizarse para tinción y estampación de materiales que contienen grupos carboxamida y/o hidroxilo.

Los materiales mencionados pueden encontrarse, por ejemplo, en la forma de estructuras laminares tales como papel y cuero, en forma de films, tales como films de poliamida por ejemplo, o en la forma de una composición a granel, como de poliamida o poliuretano por ejemplo. Particularmente, sin embargo, los mismos están presentes en la forma de fibras de los materiales mencionados.

20 Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención se utilizan para tinción y estampación de materiales de fibras celulósicas de cualquier tipo. Los mismos son preferiblemente útiles también para tinción o estampación de fibras de poliamida o telas mezcladas compuestas de poliamida con algodón o con fibras poliéster.

Es asimismo posible utilizar los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención para estampar tejidos, papel u otros materiales por el proceso de chorro de tinta.

25 La presente invención estipula también, de acuerdo con lo anterior, el uso de los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención para tinción o estampación de materiales que contienen grupos carboxamida y/o hidroxilo, o más bien procesos para tinción o estampación de tales materiales de manera convencional, por utilización de uno o más tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención como colorante. Los tintes de la presente invención proporcionan coloraciones anaranjadas a rojas que tienen propiedades muy satisfactorias de resistencia en estos materiales, preferiblemente materiales de fibra.

30

Ventajosamente, las soluciones de los tintes de fórmula (1) tal como resultan de la síntesis de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse directamente como preparación líquida para tinción, en caso apropiado después de adición de una sustancia tampón y en caso apropiado después de concentración o dilución.

5 Los materiales de fibra y las fibras de esta invención son en particular fibras textiles que pueden presentarse como telas tejidas, hilos o en forma de madejas o paquetes bobinados.

Ejemplos de materiales que contienen grupos carboxamida son poliamidas y poliuretanos naturales y sintéticos, en particular en forma de fibras, por ejemplo lana y otras pieles de animales, seda, cuero, nailon-6,6, nailon-6, nailon-11 y nailon-4.

10 Materiales que contienen grupos hidroxilo son los de origen natural o sintético, por ejemplo materiales de fibras de celulosa o sus productos regenerados y poli(alcoholes vinílicos). Los materiales de fibras de celulosa son preferiblemente algodón, pero también otras fibras vegetales, tales como fibras de lino, cáñamo, yute y ramio. Las fibras de celulosa regenerada son por ejemplo viscosa en mechón y viscosa en filamentos.

15 Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención puede aplicarse a y fijarse sobre los materiales mencionados, en particular sobre los materiales de fibra mencionados, siguiendo las técnicas de aplicación conocidas para tintes solubles en agua y particularmente para tintes reactivos con las fibras.

20 Sobre las fibras celulósicas, se obtienen tinciones que tienen rendimientos de color muy satisfactorios por métodos de agotamiento a partir de un líquido corto así como a partir de un líquido largo, por utilización de diversos agentes fijadores de ácido y en caso apropiado sales neutras, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. La ratio de líquido puede seleccionarse dentro de un amplio intervalo y está comprendida por ejemplo entre 3:1 y 100:1, preferiblemente entre 5:1 y 30:1. La tinción se realiza preferiblemente en un baño acuoso a temperaturas comprendidas entre 40 y 105°C, en caso apropiado a una temperatura de hasta 130°C a presión superior a la atmosférica, y en caso apropiado en presencia de los adyuvantes de tinción habituales. Para mejorar la resistencia en húmedo del material teñido, es posible separar el tinte no fijado en un post-tratamiento. Este post-tratamiento se realiza en particular a un pH entre 8 y 9 y a temperaturas entre 75 y 80°C.

25 Un procedimiento posible consiste en introducir el material en el baño templado y calentar gradualmente el baño a la temperatura deseada completando luego la operación de tinción. Las sales neutras que aceleran el agotamiento de los tintes pueden añadirse también en caso deseado al baño sólo después que se ha alcanzado la temperatura de tinción real.

30 Los procesos de fulardeo proporcionan asimismo rendimientos excelentes de color y un refuerzo de color muy satisfactorio sobre las fibras de celulosa, siendo los tintes susceptibles de fijación de manera convencional por procedimientos discontinuos a la temperatura ambiente o a temperatura elevada, por ejemplo hasta aproximadamente 60°C, por tratamiento con vapor o por medio de calor seco.

35 Análogamente, los procesos de estampación habituales para fibras de celulosa, que pueden realizarse en un solo paso, por ejemplo por estampado con una pasta de estampación que comprende bicarbonato de sodio o algún otro agente de fijación de ácido, y por tratamiento subsiguiente con vapor a 100 hasta 103°C, o en dos pasos, por ejemplo por estampado con una pasta de estampación neutra o débilmente ácida seguido por fijación, sea haciendo pasar los materiales estampados a través de un baño alcalino que contiene un electrólito caliente, o por sobrefulardeo con un líquido de fulardeo que contiene un electrólito alcalino y tratamiento discontinuo subsiguiente o tratamiento con vapor o tratamiento con calor seco del material soberfulardeado en medio alcalino, producen estampados de coloración intensa con contornos bien definidos y un fondo blanco limpio. El resultado de las estampaciones se ve poco afectado, si acaso, por variaciones en las condiciones de fijación.

Cuando la fijación se realiza por medio de calor seco siguiendo los procesos Thermofix habituales, se utiliza aire caliente a 120 hasta 200°C. Además del tratamiento habitual con vapor a 101 hasta 103°C, es asimismo posible utilizar vapor sobrecalentado y vapor a alta presión a temperaturas de hasta 160°C.

45 Los agentes de fijación de ácido que efectúan la fijación de los tintes sobre las fibras de celulosa son por ejemplo sales básicas solubles en agua de metales alcalinos y análogamente metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos o compuestos que liberan álcali por calentamiento. Son particularmente adecuados los hidróxidos de metal alcalino y sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles a medianamente fuertes, siendo los compuestos de metal alcalino preferidos los compuestos de sodio y potasio. Tales agentes de fijación de ácido son por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrofosfato de sodio, hidrofosfato disódico, tricloroacetato de sodio, vidrio soluble o fosfato trisódico.

55 Los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención son notables por su intensidad de color excelente y por una evolución empinada de la curva de refuerzo sobre materiales de fibras de celulosa cuando se aplican en los procesos habituales de tinción y estampación.

Las tinciones y estampaciones que pueden obtenerse con los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención sobre materiales de fibras de celulosa tienen además una resistencia satisfactoria a la luz y, en particular, valores de resistencia satisfactoria en húmedo, tales como resistencia al lavado, al abatanado, al agua, al agua de mar, a la tinción cruzada y a la transpiración ácida y alcalina, así como resistencia satisfactoria al plegado, al prensado en caliente y al frotamiento.

Las tinciones y estampaciones obtenidas siguiendo el post-tratamiento habitual de aclarado para eliminar las porciones de tinte sin fijar exhiben adicionalmente valores excelentes de resistencia en húmedo, en particular dado que las porciones de tinte sin fijar se eliminan fácilmente por lavado debido a su buena solubilidad en agua fría.

Adicionalmente, los tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse también para la tinción de la lana reactiva con las fibras. Además, la lana a la que se ha proporcionado un acabado no afieltrado o de afieltrado pobre (véase, por ejemplo, H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), páginas 295-299, especialmente acabado por el proceso Hercosett (página 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, y 1975, 23-44), puede teñirse para proporcionar propiedades de resistencia muy satisfactorias. El proceso de tinción de la lana se lleva a cabo aquí de manera convencional en un medio ácido. Por ejemplo, pueden añadirse ácido acético y/o sulfato de amonio o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio al baño de tinción para obtener el pH deseado. Para obtener una tinción de uniformidad aceptable, es aconsejable añadir un agente de igualación habitual, por ejemplo un agente de igualación basado en un producto de reacción de cloruro cianúrico con 3 veces la cantidad molar un ácido aminobenzenosulfónico y/o de un ácido amino-naftalenosulfónico o sobre la base de un producto de reacción de, por ejemplo, estearilamina con óxido de etileno. Por ejemplo, el tinte de acuerdo con la invención se somete preferiblemente al proceso de agotamiento inicialmente a partir de un baño de tinción ácido que tiene un pH de aproximadamente 3,5 a 5,5 bajo control de pH y el pH se cambia luego, hacia el final del tiempo de tinción, al campo neutro y opcionalmente al campo débilmente alcalino hasta un pH de 8,5 para producir, especialmente para tinciones muy intensas, la unión reactiva plena entre los tintes de acuerdo con la invención y la fibra. Al mismo tiempo, se elimina la porción de tinte no unida reactivamente.

El procedimiento descrito en esta memoria se aplica también a la producción de tinciones sobre materiales de fibra compuestos de otras poliamidas naturales o de poliamidas y poliuretanos sintéticos. Estos materiales pueden teñirse utilizando los procesos habituales de tinción y estampación descritos en la bibliografía y conocidos por un experto en la técnica (véase, por ejemplo, H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt/Main). En general, el material a teñir se introduce en el baño a una temperatura de aproximadamente 40°C, se agita en el mismo durante algún tiempo, se ajusta luego el baño de tinción al pH débilmente ácido deseado, preferiblemente ácido débilmente acético, y se lleva a cabo la tinción real a una temperatura entre 60 y 98°C. Sin embargo, las tinciones pueden realizarse también a ebullición o en aparatos de tinción herméticamente cerrados a temperaturas de hasta 106°C. Dado que la solubilidad en agua de los tintes de acuerdo con la invención es muy satisfactoria, los mismos pueden utilizarse también con ventaja en procesos de tinción continua habituales. La intensidad de color de los tintes de acuerdo con la invención es muy alta.

La presente invención proporciona también tintas para estampación digital de textiles por el proceso de chorro de tinta, que comprende uno o más tintes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención.

Las tintas de la presente invención contienen tinte de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención en cantidades de, por ejemplo, 0,1% a 50% en peso, preferiblemente en cantidades de 1% a 30% en peso y de modo más preferible en cantidades de 1% a 15% en peso, basadas en el peso total de la tinta. Se apreciará que las tintas pueden contener también mezclas de los tintes de la presente invención y otros tintes utilizados en estampación de tejidos. Para las tintas a utilizar en el proceso de flujo continuo, puede ajustarse una conductividad de 0,5 a 25 mS/m por adición de un electrólito. Electrólitos útiles incluyen por ejemplo nitrato de litio y nitrato de potasio.

Las tintas de la presente invención pueden contener disolventes orgánicos en una cantidad total de 1-50% y preferiblemente 5-30% en peso.

Disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polivalentes, por ejemplo: 1,2-etanodiol, 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanediol, 2,3-propanediol, pentano-diol, 1,4-pentano-diol, 1,5-pentano-diol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-octanodiol, polialquilenglicoles, por ejemplo: polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles que tienen 2 a 8 grupos alquileo, por ejemplo monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, alquiléteres inferiores de alcoholes polivalentes, por ejemplo: etilenglicol monometiléter, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, dietilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monohexiléter, trietilenglicol monometiléter, trietilenglicol monobutiléter, tripropilenglicol monometiléter, tetraetilenglicol monometiléter, tetraetilenglicol monobutiléter, tetraetilenglicol dime-tiléter, propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, propilenglicol monobutiléter, tripropilenglicol isopro-piléter, polialquilenglicoléteres, tales como por ejemplo: polietilenglicol monometil-éter, polipropilenglicol gliceroléter, polietilenglicol trideciléter, polietilenglicol nonilfeniléter, aminas, tales como, por ejemplo: metilamina, etilamina, trieti-lamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, N-formiletanolamina, etilenodiamina, derivados de urea, tales como por ejemplo: urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-epsilon-dimetilurea, etile-

5 nurea, 1,1,3,3-tetrametilurea, N-acetiletanolamina, amidas, tales como por ejemplo: dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, cetonas o ceto-alcoholes, tales como por ejemplo: acetona, diacetona-alcohol, éteres cíclicos, tales como por ejemplo; tetrahydrofurano, trimetiloletano, trimetilopropano, 2-butoxi-etanol, alcohol bencílico, 2-butoxi-etanol, gamma-butilolactona, epsilon-caprolactama, y adicionalmente sulfolano, dimetilsulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetil-sulfona, butadieno-sulfona, dimetilsulfóxido, dibutilsulfóxido, N-ciclohexilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxipropil)-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bismetoximetilimidazolidina, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 2-(2-propoxietoxi)etanol, piridina, piperidina, butirolactona, trimetilpropano, 1,2-dimetoxipropano, dioxano, acetato de etilo, tetraacetato de etilendiamina, etilpentiléter, 1,2-dimetoxipropano y trimetilpropano.

Las tintas de la presente invención pueden contener adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo moderadores de la viscosidad a fin de 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 de 1,5 a 20 mPas, y tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

15 Moderadores de viscosidad útiles incluyen aditivos reológicos, por ejemplo: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona y sus copolímeros polieterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano, y éteres de celulosa no iónicos.

20 Como aditivos adicionales, las tintas de la invención pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar las tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan en caso necesario en función del proceso utilizado (térmico o de piezotecnología).

Las sustancias tensioactivas útiles incluyen por ejemplo: todos los agentes tensioactivos, preferiblemente agentes tensioactivos no iónicos, butildiglicol y 1,2-hexanodiol.

Las tintas pueden incluir adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo sustancias que inhiben el crecimiento fúngico y bacteriano en cantidades de 0,01 a 1% en peso basadas en el peso total de la tinta.

25 Las tintas de la invención pueden prepararse de manera convencional por mezcla de los componentes en agua.

30 Las tintas de la invención son útiles en procesos de estampación con chorro de tinta para estampación de una gran diversidad de materiales pretratados, tales como seda, cuero, lana, materiales de fibras celulósicas de cualquier tipo y poliuretanos, y especialmente fibras de poliamida. Las tintas de estampación de la invención son útiles también para estampar fibras pretratadas que contienen hidroxilo o amino, presentes en telas mezcladas, por ejemplo mezclas de algodón, seda, lana con fibras poliéster o fibras de poliamida.

En contraste con la estampación convencional de tejidos, en la que la pasta de estampación contiene ya todos los productos químicos de fijación y espesantes para un tinte reactivo, en la estampación por chorro de tinta tienen que aplicarse los adyuvantes al sustrato textil en un paso de pretratamiento separado.

35 El pretratamiento del sustrato textil, por ejemplo celulosa y fibras de celulosa regeneradas así como seda y lana, se efectúa con un líquido alcalina acuosa antes de la estampación. Para fijar los tintes reactivos es necesario un álcali, por ejemplo carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato trisódico, silicato de sodio, hidróxido de sodio, donantes de álcali tales como, por ejemplo, cloroacetato de sodio, formiato de sodio, sustancias hidrotópicas tales como, por ejemplo, urea, inhibidores de reducción, por ejemplo nitrobenzenosulfonatos de sodio, así como espesantes para prevenir el flujo de los motivos cuando se aplica la tinta de estampación, por ejemplo 40 alginatos de sodio, poliacrilatos modificados o galactomananos fuertemente eterificados.

Estos reactivos de pretratamiento se aplican uniformemente al sustrato textil en una cantidad definida utilizando aplicadores adecuados, por ejemplo utilizando un fular de 2 ó 3 rodillos, tecnologías de pulverización sin contacto, por medio de aplicación de espuma o utilizando tecnologías de chorro de tinta adaptadas adecuadamente, y se secan posteriormente.

45 Después de la estampación, el material de fibra textil se seca a 120 hasta 150°C y subsiguientemente se fija.

La fijación de los estampados de chorro de tinta preparados con tintes reactivos puede efectuarse a temperatura ambiente o con vapor saturado, con vapor sobrecalentado, con aire caliente, con microondas, con radiación infrarroja, con láser o haces electrónicos o con otras técnicas adecuadas de transmisión de energía.

Se establece una distinción entre procesos de fijación monofásicos y bifásicos:

50 En la fijación monofásica, los productos químicos necesarios para la fijación se encuentran ya sobre el sustrato textil.

En la fijación bifásica, este pretratamiento es innecesario. La fijación requiere únicamente álcali, que, a continuación de la estampación con chorro de tinta, se aplica antes del proceso de fijación, sin secado intermedio. No hay necesidad alguna de aditivos adicionales tales como urea o espesante. La fijación va seguida por el post-tratamiento

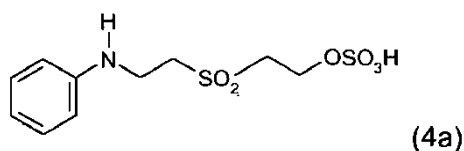
de estampación, que es el requisito previo para valores satisfactorios de resistencia, brillo elevado y un fondo blanco impecable.

Los estampados producidos utilizando las tintas de la presente invención tienen una intensidad de color elevada y una estabilidad alta de fijación fibra-tinte, no sólo en la región ácida sino también en la región alcalina, así como valores satisfactorios de resistencia a la luz y propiedades muy satisfactorias de resistencia en húmedo, tales como resistencia al lavado, al agua, al agua de mar, a la tinción cruzada y a la transpiración, así como resistencia satisfactoria al plegado, el prensado en caliente y el frotamiento.

Los ejemplos que se dan más adelante sirven para ilustrar la invención. Las partes y porcentajes se expresan en peso, a no ser que se indique otra cosa. Las partes en peso se refieren a las partes en volumen como el kilogramo con relación al litro. Los compuestos descritos en los ejemplos en términos de una fórmula se indican en la forma de las sales de sodio, dado que los mismos se preparan y se aíslan generalmente en la forma de sus sales, preferiblemente sales de sodio o potasio, y se utilizan para tinción en la forma de sus sales. Los compuestos de partida descritos en los ejemplos que siguen pueden utilizarse en la síntesis en forma del ácido libre o análogamente en la forma de sus sales, preferiblemente sales de metal alcalino, tales como sales de sodio o potasio.

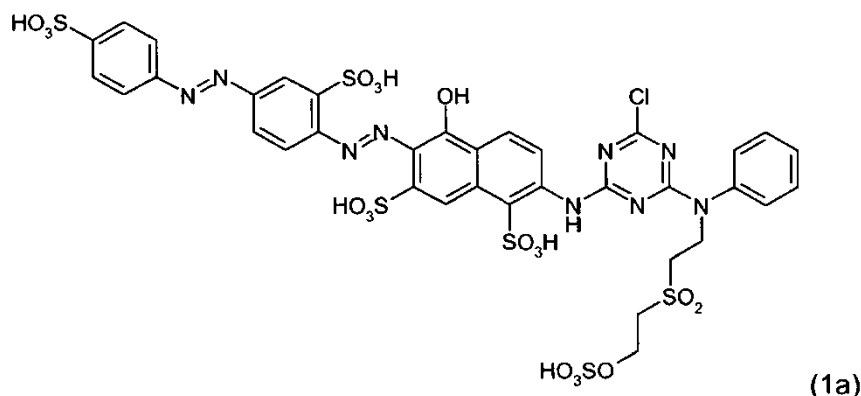
15 EJEMPLO 1

- a) Se suspenden 19 partes de cloruro cianúrico en 200 partes de agua y 100 partes de hielo en presencia de un agente humectante. Se añaden 32 partes de ácido 2-amino-5-hidroxinaftaleno-1,7-disulfónico seguido por agitación a 5-10°C durante aproximadamente 3-4 horas hasta que se completa la reacción. Durante la reacción, el pH se mantiene a pH 1,5 con solución de hidróxido de sodio al 20%.
- 20 b) Se cargan inicialmente 35 partes de ácido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico en 300 partes de agua a 15°C. Después de adición de 23 partes en volumen de ácido clorhídrico al 31%, se utilizan 20,5 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio para llevar a cabo una diazotación expedita. Después que ha terminado la reacción, se elimina el exceso de nitrito.
- 25 c) El diazo-compuesto preparado según b) se añade a la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con a), mientras se mantiene un pH comprendido entre 4,5 y 5 con solución de carbonato de sodio al 15%.
- d) A la mezcla de reacción obtenida en c), se añaden en porciones 31 partes de un compuesto de fórmula (4a)



mientras se mantiene el pH a 5-5,5 con solución de carbonato de sodio al 15%.

- 30 La mezcla se agita a la temperatura ambiente y a pH 5-5,5 hasta que ha terminado la reacción. El tinte ($\lambda_{\max} = 510$ nm) de fórmula (1a) de acuerdo con la presente invención (en la forma del ácido libre)



se aísla por salificación con cloruro de sodio.

Ejemplo 2

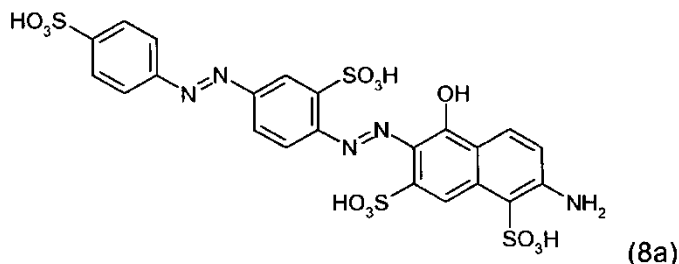
- 35 a) Se añaden a la mezcla de reacción obtenida análogamente al ejemplo 1a), en porciones, 28 partes del compuesto de fórmula (4a) mientras se mantiene el pH entre 4 y 4,5 con 15% de solución de carbonato de sodio. La temperatura se eleva a 30°C. La mezcla se agita hasta que ha terminado la reacción.

b) El diazo-compuesto preparado de acuerdo con el ejemplo 1b) se añade al compuesto obtenido de acuerdo con a) mientras se mantiene un pH entre 4,5 y 5 con 15% de solución de carbonato de sodio. Después que ha terminado la reacción de acoplamiento, el pH se eleva a 5,5.

El tinte de fórmula (1a) de acuerdo con la presente invención se aísla por salificación con cloruro de sodio.

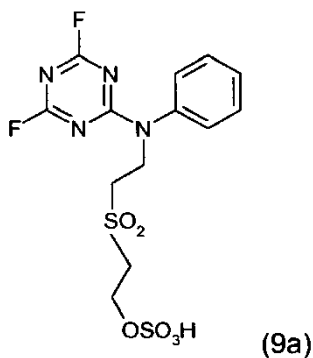
5 Ejemplo 3

a) Se cargan inicialmente 34,4 partes del compuesto de fórmula (8a) (en la forma del ácido libre)



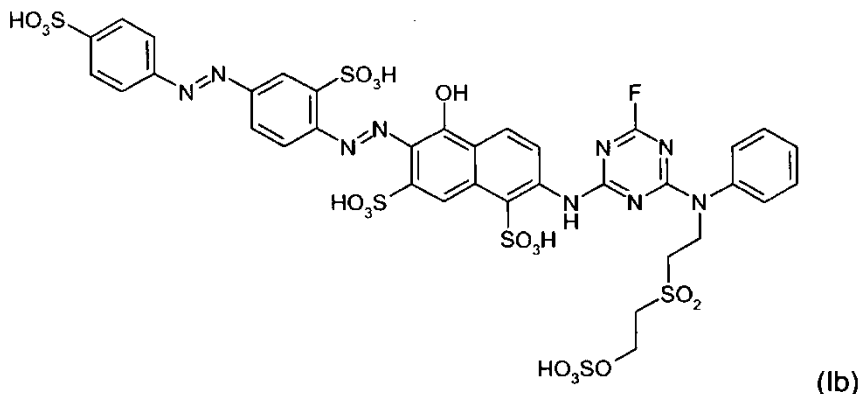
en 400 partes de agua a un pH de 2,8 a 3,2. A continuación, se añade a ello en porciones una suspensión, ajustada a pH 4-4,5, de 43 partes de un compuesto de fórmula (9a) (escrita en la forma del ácido libre y conocida por EP 568876)

10



en 400 partes de agua. Durante la reacción, se ajusta el pH a 2,8 hasta 3,2 y se mantiene con 15% de la solución de carbonato de sodio. La temperatura se eleva a 30°C. La mixtura se agita hasta que ha terminado la reacción.

15 El tinte ($\lambda_{max} = 510$ nm) de fórmula (1b) de acuerdo con la presente invención (en la forma del ácido libre)



se aísla por salificación con cloruro de sodio.

Ejemplo 4

20 Se disuelven 2 partes de tinte obtenido según el ejemplo 1 y 50 partes de cloruro de sodio en 999 partes de agua y 5 partes de carbonato de sodio, 0,7 partes de hidróxido de sodio (en la forma de una solución acuosa al 32,5%) y, en caso apropiado, se añade 1 parte de un agente humectante. Se introducen en este baño de tinción 100 g de una tela tejida de algodón. La temperatura del baño de tinción se mantiene inicialmente a 25°C durante 10 minutos, después de lo cual se eleva hasta la temperatura final (40-80°C) durante 30 minutos y se mantiene a la temperatura final

durante 60-90 minutos más. Después de ello, la tela teñida se aclara inicialmente con agua del grifo durante 2 minutos y luego con agua desionizada durante 5 minutos. La tela teñida se neutraliza a 40°C en 1000 partes de una solución acuosa que contiene 1 parte de ácido acético al 50% durante 10 minutos. Se aclara nuevamente con agua desionizada a 70°C y se desenjabona luego a ebullición con un detergente de lavado de ropa durante 15 minutos, se enjuaga una vez más y se seca para proporcionar una tinción roja que tiene propiedades de resistencia muy satisfactorias. Se obtienen resultados similares cuando el proceso descrito se repite con los tintes obtenidos de acuerdo con los ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 5

Se disuelven 4 partes de tinte obtenido según el ejemplo 1 y 50 partes de cloruro de sodio en 998 partes de agua y 5 partes de carbonato de sodio, 2 partes de hidróxido de sodio (en forma de una solución acuosa al 32,5%) y en caso apropiado 1 parte de agente humectante. Se introducen en este baño de tinción 100 g de una tela tejida de algodón. El resto del proceso se lleva a cabo como se consigna en el ejemplo 4 a fin de proporcionar una tinción roja con alta intensidad de color y que tiene muy buenas propiedades de resistencia.

Se obtienen resultados similares cuando se repite el proceso descrito con los tintes obtenidos según los ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 6

Un artículo textil constituido por algodón mercerizado se trata en fular con un líquido que contiene 35 g/l de carbonato de sodio anhidro, 100 g/l de urea y 150 g/l de una solución de alginato de sodio de baja viscosidad (6%) y se seca posteriormente. La absorción en húmedo es 70%.

El artículo textil así pretratado se estampa con una tinta acuosa que contiene
 2% del tinte según el ejemplo 1
 20% de sulfolano
 0,01% de Mergal K9N
 77,99% de agua

utilizando un cabezal de estampación por chorro de tinta con goteo a demanda (chorro de burbujas). El estampado se seca totalmente. Se fija el mismo por medio de vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. El estampado se aclara luego a temperatura templada, se somete a un lavado de resistencia con agua caliente a 95°C, se aclara a temperatura templada y se seca finalmente. El resultado es un estampado rojo que tiene valores excelentes de resistencia durante el servicio.

Ejemplo 7

Un artículo textil constituido por algodón mercerizado se trata en fular con un líquido que contiene 35 g/l de carbonato de sodio anhidro, 50 g/l de urea y 150 g/l de una solución de alginato de sodio de baja viscosidad (6%) y se seca después. La absorción en húmedo es 70%. El artículo textil así pretratado se estampa con una tinta acuosa que contiene

8% del tinte según el ejemplo 1
 20% de 1,2-propanodiol,
 0,01% de Mergal K9N y
 71,99% de agua

utilizando un cabezal de estampación por chorro de tinta con goteo a demanda (chorro de burbujas). El estampado se seca totalmente. Se fija luego el mismo por medio de vapor saturado a 102°C durante 8 minutos.

El estampado se aclara luego a temperatura templada, se somete a un lavado de resistencia con agua caliente a 95°C, se aclara a temperatura templada y se seca finalmente. El resultado es un estampado rojo que tiene valores de resistencia excelentes durante el servicio.

Ejemplo 8

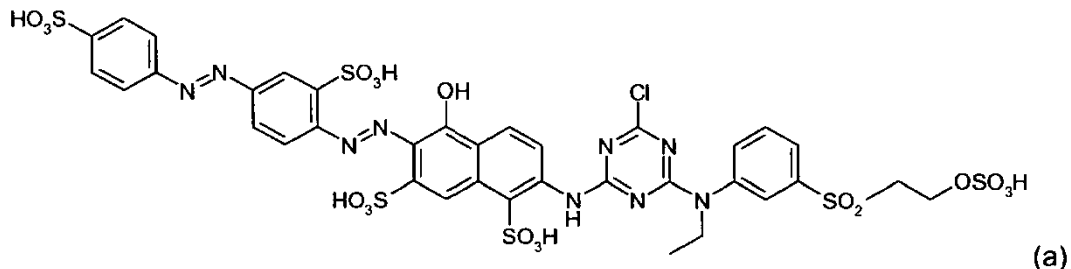
Un artículo textil constituido por algodón mercerizado se trata en fular con un líquido que contiene 35 g/l de carbonato de sodio anhidro, 100 g/l de urea y 150 g/l de una solución de alginato de sodio de baja viscosidad (6%) y se seca después. La absorción en húmedo es 70%. El artículo textil así pretratado se estampa con una tinta acuosa que contiene

8% del tinte según el ejemplo 1
 15% de N-metilpirrolidona,
 0,01% de Mergal K9N y
 77,99% de agua

utilizando un cabezal de estampación por chorro de tinta con goteo a demanda (chorro de burbujas). El estampado se seca totalmente. Se fija luego el mismo por medio de vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. El estampado se aclara luego a temperatura templada, se somete a un lavado de resistencia con agua caliente a 95°C, se aclara a temperatura templada y se seca finalmente. El resultado es un estampado rojo que tiene valores de resistencia excelentes durante el servicio.

Ejemplo comparativo 1

Se determinó el manchado de una tela adyacente de algodón por los tintes sobre género de punto de algodón de intensidad de color estándar con el tinte de la fórmula (1a) y también con los tintes de fórmula (a), en forma de ácido libre, según el ejemplo 1 de WO 2007/006653 A2



5

en las condiciones de

- a) resistencia al agua DIN EN ISO 105-E01: severa,
- b) resistencia a la transpiración DIN EN ISO 105-E04: alcalina, y
- c) test de almacenamiento en ácido acético
- d) lavado E2 (perborato a 95°C) según DIN EN ISO 105-C06-E2.

10

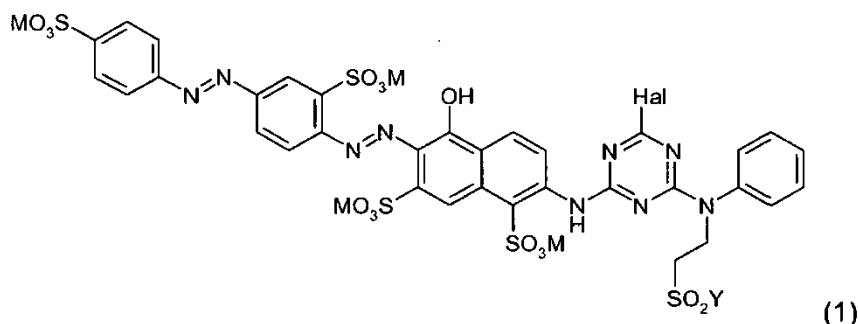
En este test de resistencia, se evalúa el manchado de la tela de algodón adyacente. Conforme a la escala de evaluación utilizada, 5 denota la ausencia absoluta de manchado y 1 denota un manchado importante. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tinte	Resistencia al agua: severa	Resistencia a la transpiración: alcalina	Test de almacenamiento en ácido acético	Lavado E2 (perborato a 95°C)
(1a)	4-5	4	4	3-4
(a)	4	3	3-4	2-3

15

REIVINDICACIONES

1. Un tinte azoico de fórmula (1)



donde

5 Y representa $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, donde Z es un grupo eliminable en medio alcalino; M representa hidrógeno, amonio, un metal alcalino o el equivalente de un metal alcalinotérreo; y Hal es Cl o F.

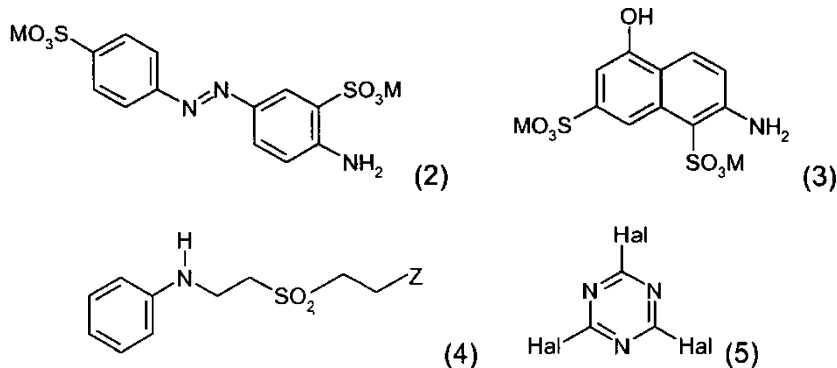
2. El tinte azoico de acuerdo con la reivindicación 1 en donde Y representa $-\text{CH}=\text{CH}_2$, β -cloroetilo o β -sulfatoetilo.

3. El tinte azoico de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en donde M representa hidrógeno, litio o sodio.

10 4. El tinte azoico de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en donde Hal representa Cl.

5. El tinte azoico de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en donde Hal representa F.

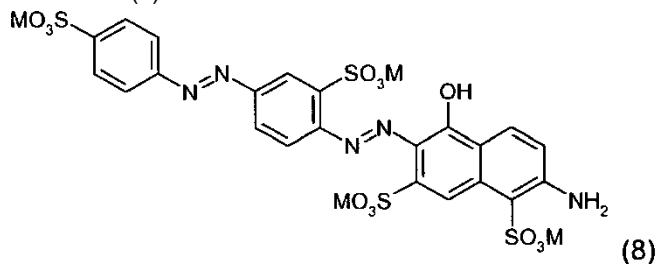
6. Un proceso para preparación de un tinte azoico de fórmula (1) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende los compuestos de fórmulas (2), (3), (4) y (5)



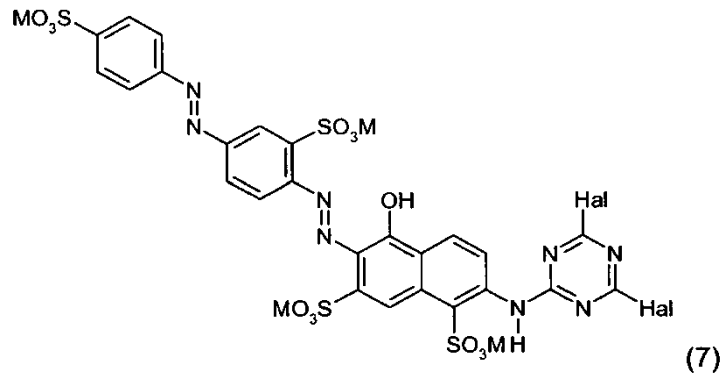
15 donde Z y M tienen cada uno los significados dados en la reivindicación 1, que se preparan en una secuencia adecuada de reacciones de diazotación, acilación y acoplamiento.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde

20 a) el compuesto de fórmula (2) se somete a diazotación y acoplamiento con el compuesto de fórmula (3) para formar el compuesto de fórmula (8)



b) el compuesto de fórmula (8) se hace reaccionar subsiguientemente con el compuesto de fórmula (5) para formar el compuesto de fórmula (7)



y

c) el compuesto de fórmula (7) se hace reaccionar por el compuesto de fórmula (4) para formar el compuesto de fórmula (1).

- 5 8. El uso de un tinte azoico de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5 para tinción o estampación de un material que contiene grupos hidroxilo y/o carboxamida.
9. Un proceso para tinción o estampación de un material que contiene grupos hidroxilo y/o carboxamida, que comprende aplicar uno o más tintes al material en forma disuelta y fijar el tinte o tintes sobre el material por medio de calor o con ayuda de un agente alcalino o por medio de ambas medidas, que comprende utilizar un tinte azoico de
- 10 acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Una tinta para estampación digital de textiles por el proceso de chorro de tinta, que comprende un tinte azoico de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5.