

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 318**

51 Int. Cl.:

C09B 62/44 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2007** **E 07788069 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 2049600**

54 Título: **Tintes reactivos de color rojo, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

11.08.2006 EP 06118789

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.08.2013

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**ROENTGEN, GEORG y
FEKETE, LASZLO**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 421 318 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 reactivos de color rojo, su preparación y su uso.

5 La presente invención se refiere a tintes reactivos novedosos, a un procedimiento para su preparación y a su uso en la tintura o estampación de materiales de fibra textil.

10 La práctica de la tintura usando tintes reactivos ha conducido recientemente a que se impongan exigencias superiores sobre la calidad de las tinturas y la eficacia económica del procedimiento de tintura. Como resultado, sigue existiendo la necesidad de tintes reactivos novedosos que tengan propiedades mejoradas, especialmente en lo que respecta a su aplicación.

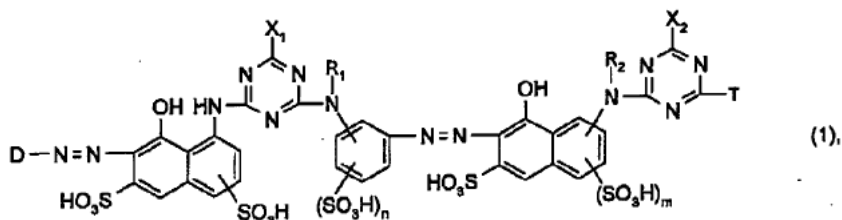
15 Hoy en día, la tintura requiere tintes reactivos que tengan sustentividad suficiente y al mismo tiempo que tengan una buena facilidad de eliminación mediante lavado del tinte no fijado. También deben tener un buen rendimiento de color y una alta reactividad, siendo el objetivo proporcionar especialmente tinturas que tengan altos grados de fijación y buenas propiedades de solidez. Los tintes conocidos no satisfacen esos requisitos en todas las propiedades.

20 Los tintes conocidos del documento US-A-5.599.911 tienen todavía determinadas desventajas en cuanto a las propiedades requeridas.

25 Por consiguiente, el problema que subyace a la presente invención es encontrar, para la tintura y estampación de materiales de fibra, tintes reactivos mejorados novedosos que tengan las cualidades caracterizadas anteriormente en un alto grado. Los tintes novedosos deben distinguirse especialmente por altos rendimientos de fijación y altas estabilidades de unión fibra-tinte. Los tintes también deben producir tinturas que tengan buenas propiedades de solidez completas, por ejemplo solidez a la luz y a la humectación.

30 Se ha encontrado que el problema planteado se resuelve en gran parte mediante los tintes novedosos definidos a continuación en el presente documento.

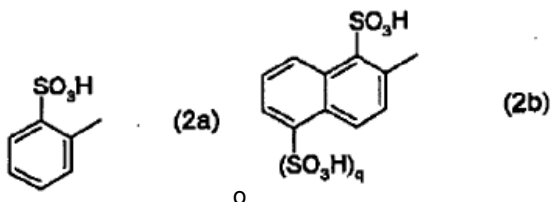
Por consiguiente, la presente invención se refiere a tintes reactivos de fórmula



35 en la que

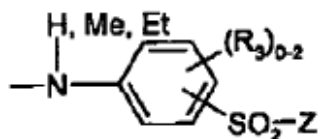
R_1 y R_2 independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 no sustituido o sustituido,

40 D es un radical de un componente diazo de fórmula

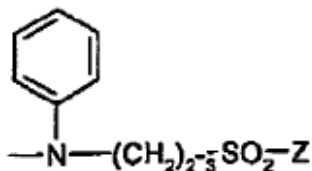


X_1 y X_2 independientemente entre sí son halógeno,

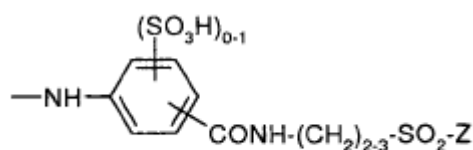
45 T es un radical reactivo con fibras de fórmula



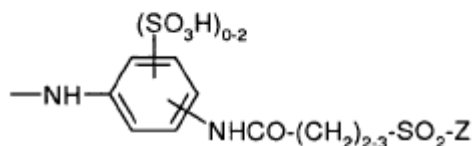
(3c),



(3d),

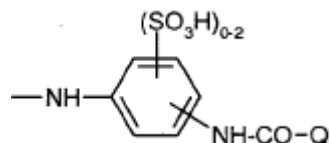


(3e),



(3f)

o



(3g),

(R₃)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂,

Hal es halógeno,

n es el número 0, 1 ó 2, y

m y q son independientemente entre sí el número 0 ó 1.

En el radical de fórmula (3c), Me es el radical metilo y Et es el radical etilo. Dichos radicales son, además de hidrógeno, adecuados como sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

Como alquilo C₁-C₄ se tiene en consideración para R₁ y R₂, cada uno independientemente de cualquier otro, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo. Los radicales mencionados pueden estar no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano, carboxilo, alcoxilo C₁-C₄ o con fenilo, preferiblemente con hidroxilo, sulfato, alcoxilo C₁-C₄ o con fenilo. Se prefieren los radicales no sustituidos correspondientes, especialmente metilo o etilo.

Como alquilo C₁-C₄ se tiene en consideración para R₃, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo y especialmente metilo.

Como alcoxilo C₁-C₄ se tiene en consideración para R₃, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo o isobutoxilo, preferiblemente metoxilo o etoxilo y especialmente metoxilo.

Como halógeno se tiene en consideración para R_3 , por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro o bromo y especialmente cloro.

5 Preferiblemente D es un radical de fórmula (2b), en el que q es tal como se definió anteriormente.

R_1 es preferiblemente hidrógeno.

R_2 es preferiblemente metilo o hidrógeno, de manera especialmente preferible hidrógeno.

10 Preferiblemente, $(R_3)_{0-2}$ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo.

R_3 es de manera especialmente preferible hidrógeno.

15 X_1 y X_2 cada uno independientemente de cualquier otro, por ejemplo, son flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro y especialmente cloro.

T es preferiblemente un radical de fórmula (3c) o (3e), especialmente de fórmula (3c).

20 Hal en el radical reactivo con fibras de fórmula (3g) es preferiblemente cloro o bromo, especialmente bromo.

Como grupo saliente U se tiene en consideración, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C_1-C_4 u -OSO₂-N(alquilo C_1-C_4)₂. Preferiblemente, U es un grupo de fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ u -OPO₃H₂, especialmente -Cl u -OSO₃H.

25 Por consiguiente, ejemplos de radicales Z adecuados son vinilo, β -bromo o β -cloroetilo, β -acetoxietilo, β -benzoiloxietilo, β -fosfatoetilo, β -sulfatoetilo y β -tiosulfatoetilo.

30 Z es preferiblemente vinilo, β -cloroetilo o β -sulfatoetilo.

Preferiblemente, m es el número 1.

Preferiblemente, n es el número 1.

35 Preferiblemente, q es el número 0.

El radical de fórmula (3c) es preferiblemente un radical de fórmula



40

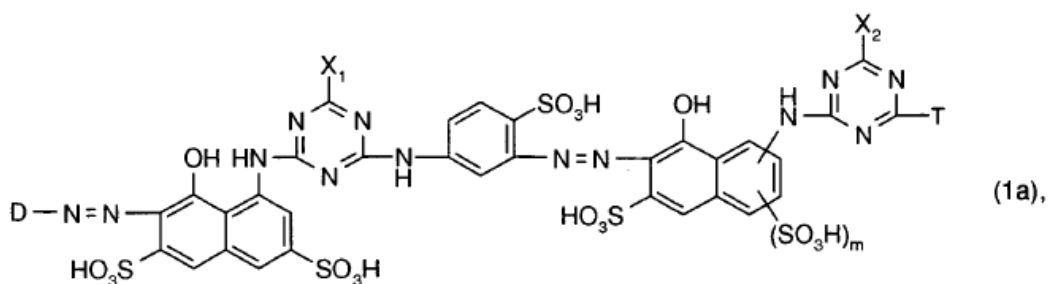
o



45 de manera especialmente preferible (3c') o (3c''), en la que Z tiene las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente.

Se da preferencia a tintes reactivos de fórmula

50



en la que

- 5 D, X_1 , X_2 , T y m tienen cada uno las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente y, especialmente

D es un radical de fórmula (2b), en la que q es el número 0 ó 1, preferiblemente el número 0, X_1 y X_2 son cloro,

- 10 T es un radical de la fórmula anterior (3c), preferiblemente (3c') o (3c''),

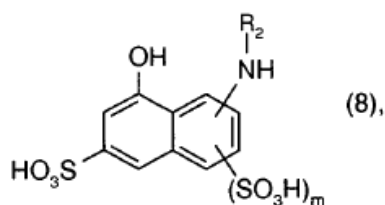
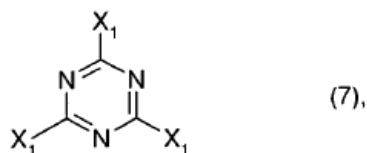
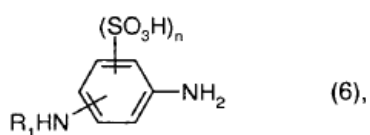
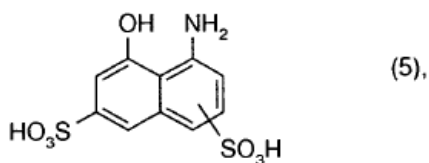
Z es vinilo, β -sulfatoetilo o β -cloroetilo, preferiblemente vinilo o β -sulfatoetilo, y

m es el número 1.

- 15 Los tintes según la invención se preparan haciendo reaccionar entre sí, en un orden adecuado, los compuestos de fórmulas

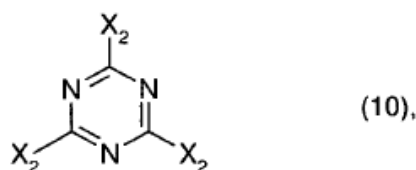


20



- 25 T-H (9)

y



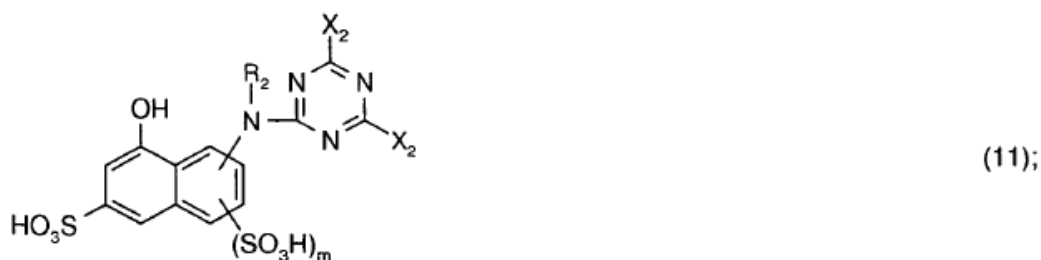
en las que D, R₁, R₂, X₁, X₂, T, m y n tienen cada uno las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente en el presente documento, mediante reacciones de condensación, diazotación y acoplamiento.

Se usan preferiblemente cantidades equimolares, tales como aproximadamente un equivalente molar de cada uno de los compuestos de fórmulas (4), (5), (6), (7), (8), (9) y (10).

Una 2,4,6-trihalo-s-triazina (haluro cianúrico) adecuada de fórmula (7) o (10) es 2,4,6-tricloro-s-triazina (cloruro cianúrico) o 2,4,6-trifluoro-s-triazina (fluroruro cianúrico), especialmente cloruro cianúrico.

Puesto que los compuestos anteriores pueden hacerse reaccionar entre sí en diferentes órdenes, y también, opcionalmente, pueden hacerse reaccionar entre sí simultáneamente, son posibles diversas variantes de procedimiento. En general, la reacción se lleva a cabo por etapas, estando gobernado ventajosamente el orden en el que se llevan a cabo las reacciones individuales entre los reactivos individuales por las condiciones particulares. En una realización preferida,

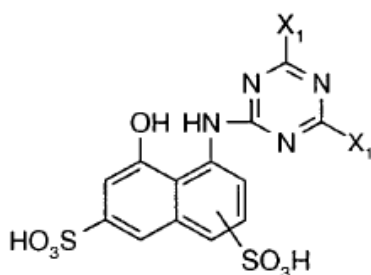
(i) se condensa aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (8) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (10) para formar un compuesto de fórmula



(ii) se hace reaccionar aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (11) obtenido según (i) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (9) para formar un producto de condensación secundario de fórmula

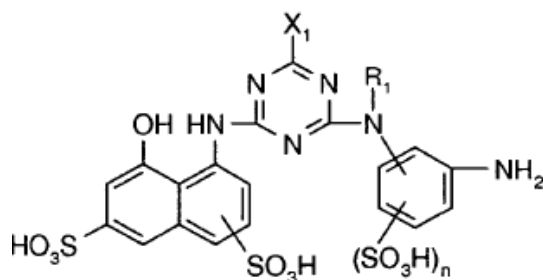


(iii) se condensa aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (5) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (7) para formar un compuesto de fórmula



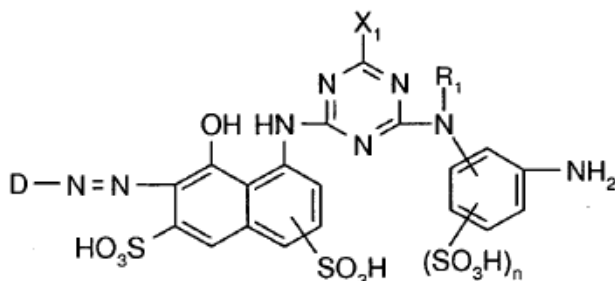
(13);

(iv) se hace reaccionar aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (13) obtenido según (iii) con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (6) para formar un producto de condensación secundario de fórmula



(14);

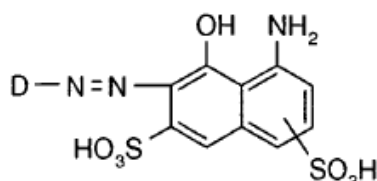
(v) se diazotiza aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (4) y se acopla con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (14) obtenido según (iv) para formar un producto de fórmula



(15);

(vi) se diazotiza aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (15) obtenido según (v) y se acopla con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (12) obtenido según (ii) para formar un tinte reactivo de fórmula (1).

Según otra realización, puede prepararse de antemano un compuesto azo de fórmula



(16)

diazotando aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (4) y acoplándolo con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula (5) y procediendo según (iii), en la que se usa un equivalente molar de un compuesto de fórmula (16) en lugar de un equivalente molar de un compuesto de fórmula (5), (iv) y (vi) anteriores.

La diazotación y el acoplamiento se llevan a cabo de manera habitual, por ejemplo diazotando el compuesto de fórmula (4) o el compuesto de fórmula (15) en una disolución de ácido mineral, por ejemplo disolución de ácido clorhídrico, con un nitrato, por ejemplo nitrato de sodio, a baja temperatura, por ejemplo, a desde 0 hasta 5°C en el

caso del compuesto de fórmula (4) o a desde 10 hasta 30°C en el caso del compuesto de fórmula (15), y luego acoplándolo con el componente de acoplamiento correspondiente en medio de neutro a ligeramente ácido, por ejemplo a pH desde 3 hasta 7,5, preferiblemente desde 3 hasta 4 o desde 6 hasta 7,5, y a temperaturas de bajas a moderadas, por ejemplo desde 0 hasta 30°C.

5 Las reacciones de condensación se llevan a cabo generalmente de manera análoga a métodos conocidos, habitualmente en disolución acuosa a temperaturas de, por ejemplo, desde 0 hasta 30°C y un valor de pH de, por ejemplo, desde 2 hasta 10.

10 Los compuestos de las fórmulas (4), (5), (6), (7), (8), (9) y (10) se conocen o pueden prepararse de manera análoga a compuestos conocidos.

Los tintes reactivos de fórmula (1) contienen grupos sulfo, que están cada uno o bien en forma del ácido sulfo libre o bien, preferiblemente, en forma de una sal del mismo, por ejemplo una sal de sodio, litio, potasio o amonio, o una sal de una amina orgánica, por ejemplo una sal de trietanolamonio.

15 Los tintes reactivos de fórmula (1) pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo cloruro de sodio o dextrina.

20 Los tintes reactivos de fórmula (1) según la invención pueden comprender opcionalmente adyuvantes adicionales que, por ejemplo, mejoran el manejo o aumentan la estabilidad en almacenamiento, tal como, por ejemplo, tampones, dispersantes o anti-polvos. Tales adyuvantes los conoce el experto en la técnica.

25 Los tintes de fórmula (1) según la invención son adecuados para teñir e imprimir una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibra que contienen grupo hidroxilo o que contienen nitrógeno. Ejemplos que pueden mencionarse son seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos, y especialmente materiales de fibra celulósica de todo tipo. Tales materiales de fibra celulósica, por ejemplo, son fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada. Los tintes según la invención también son adecuados para teñir o imprimir fibras que contienen grupo hidroxilo presentes en materiales textiles de combinación, por ejemplo combinaciones de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida. Los tintes según la invención son especialmente adecuados para teñir o imprimir materiales de fibra celulósica, especialmente que contienen algodón. Además pueden usarse en la tintura o estampación de materiales de fibra de poliamida naturales o sintéticos.

30 Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de los tintes de fórmula (1) según la invención en la tintura o estampación de materiales de fibra que contienen grupo hidroxilo o que contienen nitrógeno, especialmente celulósica.

35 Los tintes de fórmula (1) según la invención pueden aplicarse al material de fibra y fijarse a la fibra de una variedad de modos, especialmente en forma de disoluciones acuosas de tinte y pastas de estampación. Son adecuados tanto para el método de agotamiento como para la tintura según el método de tintura en foulard, según el cual los artículos se impregnan con disoluciones acuosas de tinte, que contienen opcionalmente sales y, tras el tratamiento con álcali o en presencia de álcali, los tintes se fijan, cuando es apropiado con la acción de calor o almacenando durante varias horas a temperatura ambiente. Tras la fijación, las tinturas o las estampaciones se aclaran concienzudamente con agua fría y caliente, opcionalmente con la adición de un agente que tiene una acción dispersante y que promueve la difusión del tinte no fijado.

40 Los tintes según la invención se distinguen por su alta reactividad, buena capacidad de fijación y un muy buen comportamiento de acumulación. Por consiguiente, pueden usarse según el método de tintura por agotamiento a bajas temperaturas de tintura y requieren sólo tiempos de vaporizado cortos en el método de foulardado-vaporizado. Los grados de fijación son altos y el tinte no fijado puede eliminarse fácilmente mediante lavado, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación notablemente pequeña, es decir, siendo la pérdida por enjabonado muy baja. Los tintes según la invención también son adecuados especialmente para estampación, más especialmente en algodón, pero también son igualmente adecuados para estampar fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o materiales textiles de combinación que comprenden lana o seda.

55 Las tinturas y estampaciones producidas usando los tintes según la invención tienen una alta fuerza tintórea y una alta estabilidad de unión de la fibra al tinte en el intervalo tanto ácido como alcalino, y además tienen buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez en mojado, tales como solidez al lavado, al agua, al agua marina, a la tintura cruzada y a la transpiración, así como buena solidez al plisado, al planchado y al frotamiento. Las tinturas obtenidas presentan planicidad de fibras y planicidad de superficie.

60 Los tintes de fórmula (1) según la invención también son adecuados como colorantes para su uso en sistemas de registro. Sistemas de registro adecuados son, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles comercialmente para estampación de materiales textiles o papel, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos, y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para ese fin, los tintes según la invención antes que nada se llevan a una forma adecuada para su uso en sistemas de registro. Una forma adecuada es, por

ejemplo, una tinta acuosa, que comprende los tintes según la invención como colorantes. Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando entre sí los componentes individuales en la cantidad deseada de agua.

- 5 Como sustratos se tienen en consideración los materiales de fibra que contienen grupo hidroxilo o que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, especialmente materiales de fibra celulósica. Los materiales de fibra son preferiblemente materiales de fibra textil.

Los sustratos que también se tienen en consideración son papel y películas de material plástico.

- 10 Como ejemplos de papel pueden mencionarse papel para chorro de tinta, papel fotográfico, papel satinado, papel plastificado disponibles comercialmente, por ejemplo papel para chorro de tinta de Epson, papel fotográfico de Epson, papel satinado de Epson, película satinada de Epson, papel para chorro de tinta especial de HP, papel satinado fotográfico de Encad y papel fotográfico de Ilford. Películas de material plástico son, por ejemplo, transparentes o turbias/opacas. Películas de material plástico adecuadas son, por ejemplo, película de transparencia de 3M.

- 20 Por consiguiente, dependiendo de la naturaleza del uso, por ejemplo la estampación de materiales textiles o la impresión de papel, puede ser necesario, por ejemplo, que se adapten la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente propiedades que tienen una influencia sobre la afinidad por el sustrato en cuestión.

- 25 Los tintes usados en las tintas acuosas deben tener preferiblemente un bajo contenido en sales, es decir, deben tener un contenido total de sales inferior al 0,5% en peso, basado en el peso de los tintes. Los tintes que tienen contenidos en sales relativamente altos como resultado de su preparación y/o como resultado de la adición posterior de diluyentes pueden desalarse, por ejemplo mediante procedimientos de separación por membranas, tales como ultrafiltración, osmosis inversa o diálisis.

- 30 Las tintas tienen preferiblemente un contenido total de tintes de desde el 1 hasta el 35% en peso, especialmente desde el 1 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 1 hasta el 20% en peso, basado en el peso total de la tinta. El límite inferior preferido en este caso es un límite del 1,5% en peso, preferiblemente del 2% en peso y especialmente del 3% en peso.

- 35 Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C₁-C₄, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol o isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida o dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetonas, por ejemplo alcohol de acetona o diacetona; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona o 1,3-dimetil-2-imidazolidona, polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol; (alquilen C₂-C₆)glicoles y tioglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; otros polioles, por ejemplo glicerol o 1,2,6-hexanotriol; y alquil C₁-C₄ éteres de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; preferiblemente N-metil-2-pirrolidona, dietilenglicol, glicerol o especialmente 1,2-propilenglicol, habitualmente en una cantidad de desde el 2 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 5 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso, basado en el peso total de la tinta.

- 45 Además, las tintas también pueden comprender solubilizantes, por ejemplo ε-caprolactama.

Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético, entre otros para el fin de ajustar la viscosidad.

- 50 Los ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato disponibles comercialmente, éteres de almidón o éteres de harina de semilla de algarroba, especialmente alginato de sodio solo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, de manera especialmente preferible con desde el 20 hasta el 25% en peso de carboximetilcelulosa. Espesantes sintéticos que pueden mencionarse son, por ejemplo, los basados en ácidos poli(met)acrílicos o poli(met)acrilamidas y también polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de, por ejemplo, desde 2000 hasta 20 000, tales como, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol o polialquilenglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno.

- 60 Las tintas comprenden tales espesantes, por ejemplo, en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, especialmente desde 0,01 hasta el 1% en peso y preferiblemente desde el 0,01 hasta 0,5% en peso, basado en el peso total de la tinta.

- 65 Las tintas también pueden comprender sustancias de tampón, por ejemplo bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y citrato de sodio. Se usan especialmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 0,1

hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta, con el fin de establecer un valor de pH de, por ejemplo, desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8,5.

Como aditivos adicionales, las tintas pueden comprender tensioactivos o humectantes.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos o no iónicos disponibles comercialmente. Como humectantes en las tintas según la invención se tienen en consideración, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una disolución acuosa a del 50% al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 2 hasta el 30% en peso.

Se da preferencia a tintas que tienen una viscosidad de desde 1 hasta 40 mPa·s, especialmente desde 1 hasta 20 mPa·s y más especialmente desde 1 hasta 10 mPa·s.

Además, las tintas pueden comprender adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo, antiespumantes o especialmente conservantes que inhiben el crecimiento fúngico y/o bacteriano. Tales aditivos se usan habitualmente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

Como conservantes se tienen en consideración agentes que producen formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, disoluciones de formaldehído especialmente acuosas, de aproximadamente desde el 30 hasta el 40% en peso, compuestos de imidazol, por ejemplo 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, compuestos de tiazol, por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, compuestos de yodo, nitrilos, fenoles, compuestos de haloalquiltio o derivados de piridina, especialmente 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona. Un conservante adecuado es, por ejemplo, una disolución al 20% en peso de 1,2-bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol (Proxel® GXL).

Las tintas también pueden comprender aditivos adicionales, tales como telómeros o polímeros fluorados, por ejemplo polietoxiperfluoroalcoholes (productos Forafac® o Zonyl®) en una cantidad de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

En el caso del método de impresión de chorro de tinta, se pulverizan gotitas individuales de tinta sobre un sustrato a partir de una boquilla de una manera controlada. Este es principalmente el método de chorro de tinta continuo y el método de gota a demanda que se usan para ese fin. En el caso del método de chorro de tinta continuo, las gotitas se producen continuamente, no se requiere que las gotitas para la operación de impresión se descarguen en un receptáculo y se recirculen. En el caso del método de gota a demanda, por otro lado, se generan gotitas según se desee y se usan para imprimir; es decir, se generan gotitas sólo cuando se requieren para la operación de impresión. La producción de las gotitas puede efectuarse, por ejemplo, por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico o mediante energía térmica (chorro de burbuja). Se da preferencia a la impresión por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico y a la impresión según el método de chorro de tinta continuo.

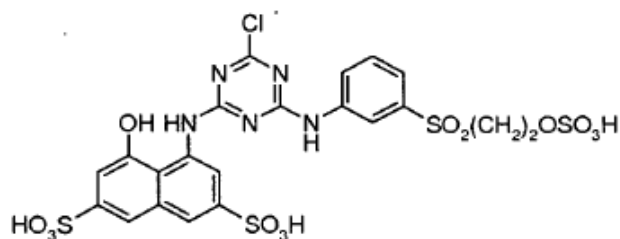
Por consiguiente, la presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden los tintes de fórmula (1) según la invención y al uso de tales tintas en un método de impresión de chorro de tinta para estampar una variedad de sustratos, especialmente materiales de fibra textil, las definiciones y preferencias indicadas anteriormente se aplican a los tintes, las tintas y los sustratos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se facilitan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al % en peso. Partes en peso se refieren a partes en volumen en una razón de kilogramos con respecto a litros.

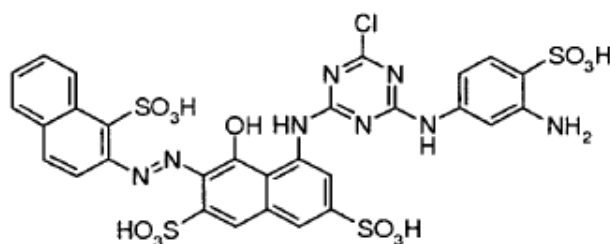
Ejemplo 1:

(a) Se añaden gota a gota 40 partes de una disolución neutra de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico (ácido H) en 200 partes de agua a pH 2-2,5 y de 0-5°C a una suspensión fina de 23,5 partes de cloruro cianúrico en 100 partes en volumen de agua y 100 partes de hielo. Se ajusta la mezcla a un pH de 2,5 por medio de ácido clorhídrico. Durante la adición se mantiene la temperatura de reacción a 0-5°C mediante enfriamiento. Tras finalizarse la adición, se mantiene el pH a pH 2 con una disolución de sosa cáustica (20%) hasta completarse la reacción.

(b) Se añade una disolución neutra de 35 partes de 3-(β-sulfatoetilsulfonil)anilina en agua a la mezcla de reacción obtenida según (a). Se ajusta el pH a 4,5-5 con una disolución de sosa cáustica (20%) y se mantiene a estas condiciones. Se eleva la temperatura (5-25°C) hasta completarse la reacción. La mezcla obtenida contiene un compuesto que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula

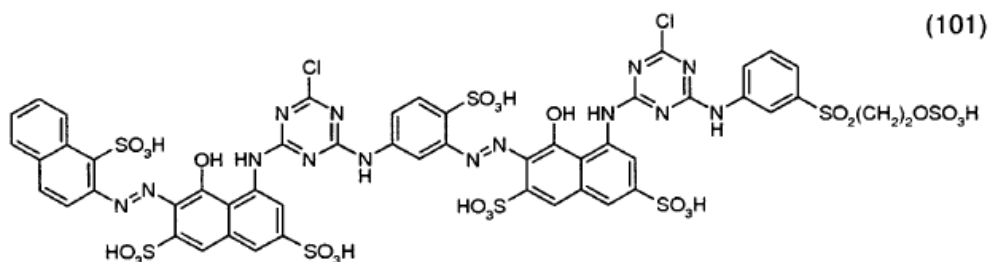


(c) Se añaden 31 partes de ácido clorhídrico (32%) a una disolución neutra de 105 partes del siguiente producto intermedio



en 4000 partes de agua. Se añaden gota a gota 32 partes en volumen de nitrito de sodio 4 N a 20-30°C a esta disolución. Debe indicarse un exceso de nitrito de sodio mediante papel de yoduro-almidón tras finalizarse la adición. Se agita la masa de reacción hasta completarse la diazotación. Entonces se elimina el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico.

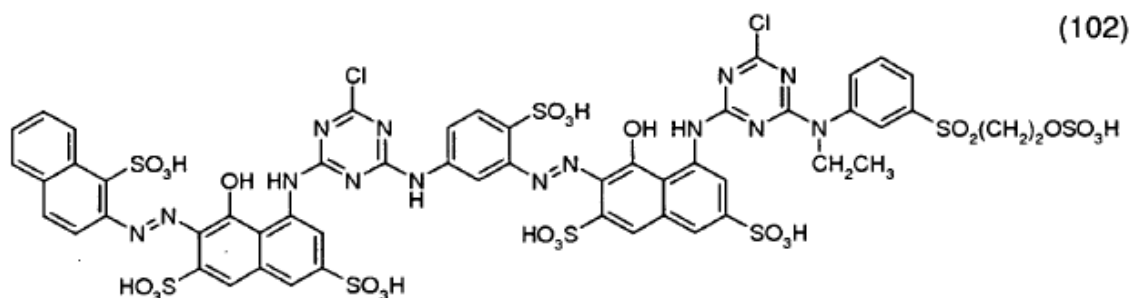
(d) Se dosifica la mezcla diazo obtenida según (c) a la mezcla enfriada obtenida según (b) a de 5 a 25°C manteniendo la mezcla de reacción a pH 6,5-7,5 por medio de disolución de hidróxido de sodio. Se agita la masa de reacción resultante hasta completarse el acoplamiento, se desaliniza mediante diálisis y se seca mediante liofilización. Se obtiene un tinte como un polvo ($\lambda_{\text{máx.}} = 518 \text{ nm}$) que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



El tinte estampa o tiñe celulosa en un tono rojo brillante con buenas propiedades de solidez.

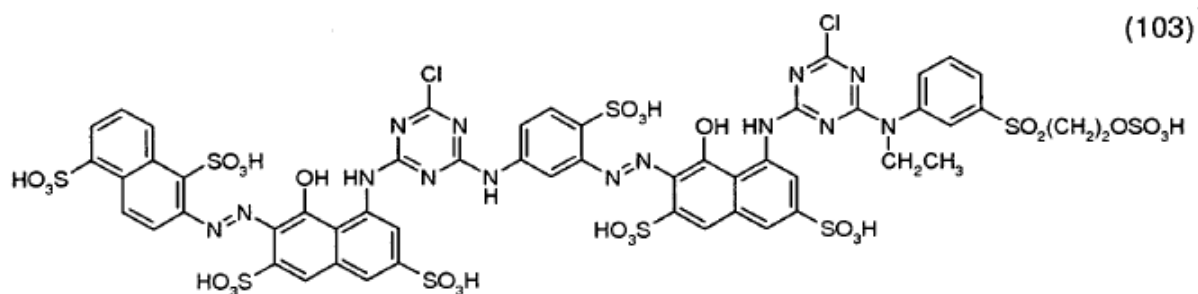
Ejemplos 2 a 9: De manera análoga al procedimiento descrito en el ejemplo 1, pueden prepararse los compuestos de fórmulas

2



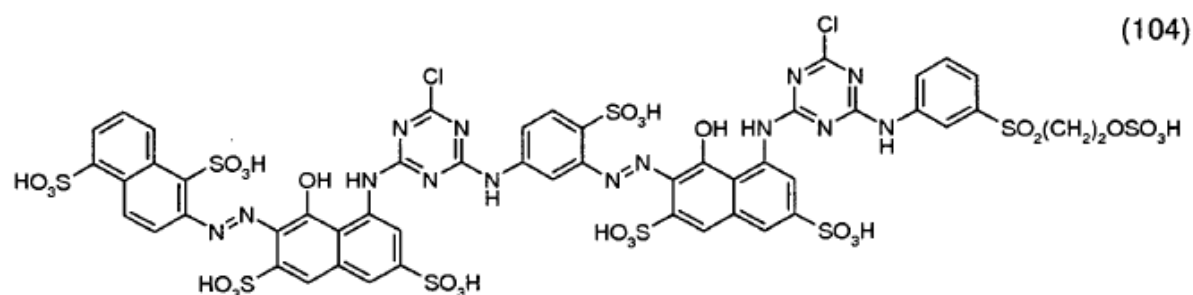
$(\lambda_{\text{máx.}} = 516 \text{ nm}),$

3

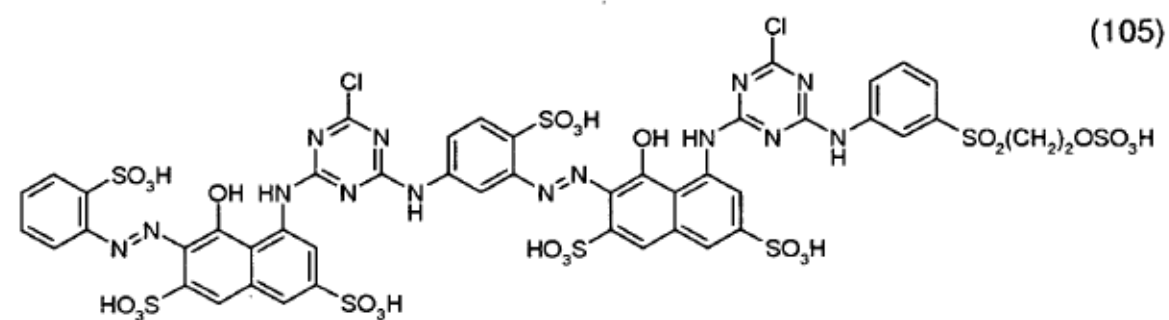
 $(\lambda_{\text{máx.}} = 544 \text{ nm}),$

5

4

 $(\lambda_{\text{máx.}} = 544 \text{ nm}),$

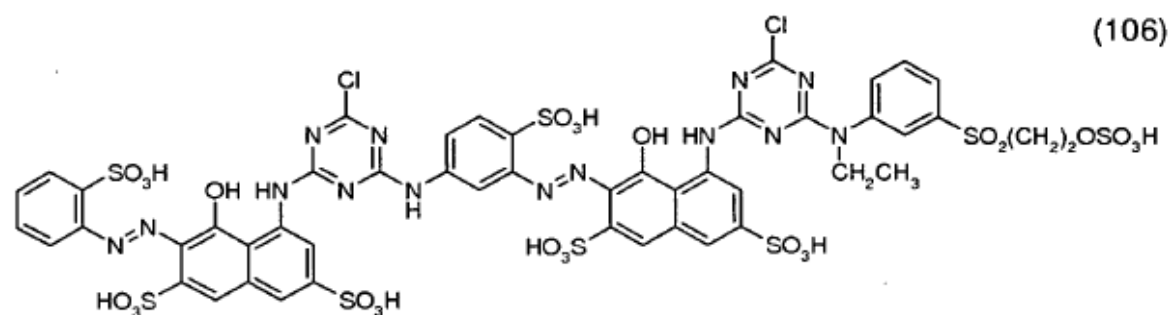
5



10

 $(\lambda_{\text{máx.}} = 542 \text{ nm}),$

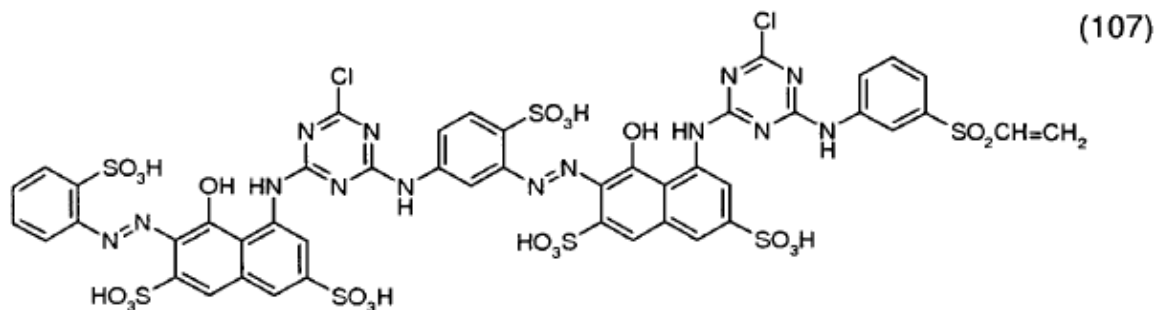
6



15

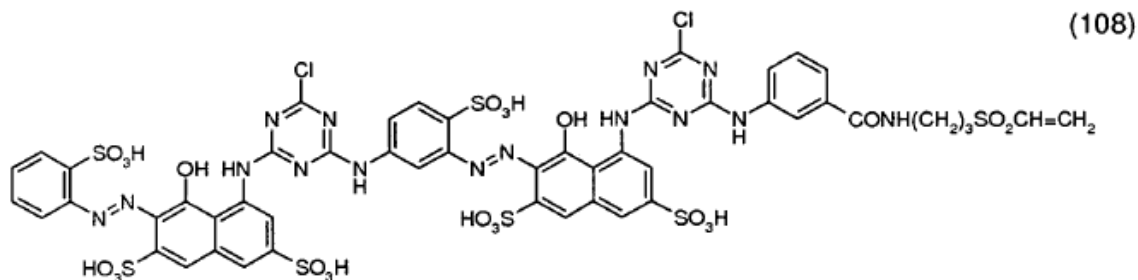
($\lambda_{\text{máx.}}$ = 542 nm),

7



5 ($\lambda_{\text{máx.}}$ = 542 nm),

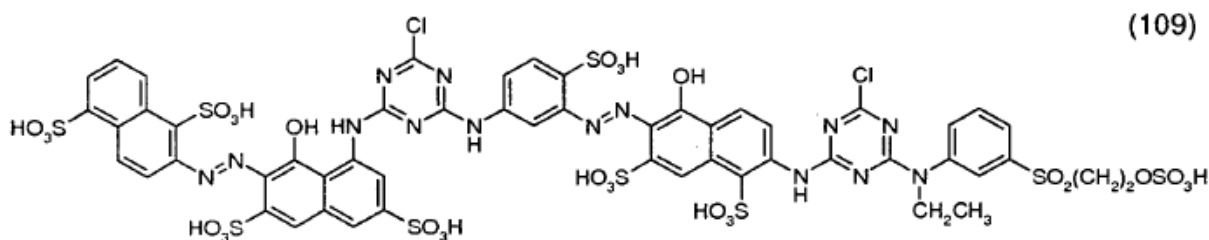
8



10 ($\lambda_{\text{máx.}}$ = 542 nm),

y

9



15

($\lambda_{\text{máx.}}$ = 514 nm),

que asimismo producen tinturas o estampaciones de tono rojo brillante sobre celulosa teniendo buenas propiedades de solidez.

20

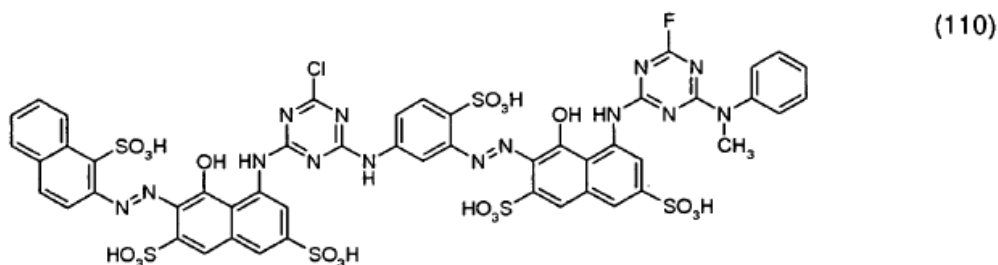
Procedimiento de tintura I

25

Se disuelve un X% (véase la tabla 1 a continuación) del tinte de fórmula (101) según el ejemplo 1 o el tinte conocido en la técnica según la fórmula (110), respectivamente, en 400 partes de agua. A esta disolución se le añaden 500 partes de una disolución que contiene Y g/l (véase la tabla 1 a continuación) de sal común (cloruro de sodio). Se introducen 100 partes de tejido de punto de algodón no mercerizado en el baño de tinte a 80°C. Se mantiene la temperatura durante 15 minutos y luego se aumenta hasta 90°C en un plazo de 5 minutos. Tras 30 minutos a 90°C, se disminuye la temperatura hasta 70°C en un plazo de 10 minutos tras lo cual se añaden 100 partes de una disolución que contiene Z₁ g/l (véase la tabla 1 a continuación) de carbonato de sodio calcinado (sosa cáustica). Tras 30 minutos a 70°C, se añaden Z₂ ml/l (véase la tabla 1 a continuación) de NaOH (36°Bé). Se continúa la tintura

30

durante 30 minutos adicionales a esta temperatura. Entonces se aclaran los artículos teñidos, se enjabonan en ebullición durante un cuarto de hora con un detergente no iónico, se aclaran de nuevo y se secan.



5

Tabla 1: Recomendaciones de sal y álcali

Tinte X%	Sal común Y g/l	Sosa cáustica Z ₁ g/l	NaOH Z ₂ ml/l
0,25	10	5	1
0,50	10	5	1
1,00	15	5	1,25
2,00	25	5	1,75
4,00	40	5	2,5
6,00	40	5	2,5
8,00	40	5	2,5

Tabla 2: Acumulación: dependencia de la profundidad de referencia (PR) de la concentración de tinte

10

Tinte X%	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
PR de tinte de fórmula (101)	0,17	0,32	0,60	1,09	1,74	2,03	2,11
PR de tinte de fórmula (110)	0,13	0,22	0,42	0,86	1,52	1,82	2,03

La tabla 2 muestra que la acumulación del tinte de fórmula (101) según el ejemplo 1 es superior a las propiedades de acumulación del tinte de fórmula (110) conocido en la técnica. Además, se mejoran las propiedades de eliminación mediante lavado del tinte de fórmula (101) según la presente invención con respecto al tinte de fórmula (110).

15

El grado de fijación del tinte de fórmula (101) según la presente invención es del 75%, mientras que el tinte de fórmula (110) conocido en la técnica muestra un grado de fijación de sólo el 66%.

20

Procedimiento de tintura II

Se introducen 100 partes de material textil de algodón a 70°C en 1500 partes de un baño de tinte que contiene 20 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del tinte reactivo obtenido según el ejemplo 1. Tras 45 minutos a 70°C, se añaden 5 g/l de sosa calcinada y tras 10 minutos adicionales NaOH 2 ml/l (36°Bé). Se continúa la tintura durante 45 minutos adicionales a esa temperatura. Entonces se aclaran los artículos teñidos, se enjabonan en ebullición durante un cuarto de hora con un detergente no iónico, se aclaran de nuevo y se secan.

25

Como alternativa al procedimiento anterior, la tintura puede llevarse a cabo a 80°C en lugar de a 70°C.

30

Procedimiento de tintura III

Se disuelven 0,1 partes del tinte según el ejemplo 1 en 200 partes de agua, y se añaden 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un agente de nivelación (basado en el producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno) y también 0,5 partes de acetato de sodio. Entonces se ajusta el pH a un valor de 5,5 usando ácido acético (80%). Se calienta el baño de tinte a 50°C durante 10 minutos y luego se añaden 10 partes de un material textil de lana. Entonces se lleva a cabo calentamiento en el transcurso de aproximadamente 50 minutos hasta una temperatura de 100°C y se lleva a cabo la tintura a esa temperatura durante 60 minutos, tras lo cual se deja enfriar el baño de tinte hasta 90°C se retiran los artículos teñidos. Se lava el material textil de lana con agua caliente y fría, y luego se centrifuga y se seca.

35

40

Procedimiento de estampación I

Se rocían 3 partes del tinte obtenido según el ejemplo 1, con agitación rápida, en 100 partes de una disolución

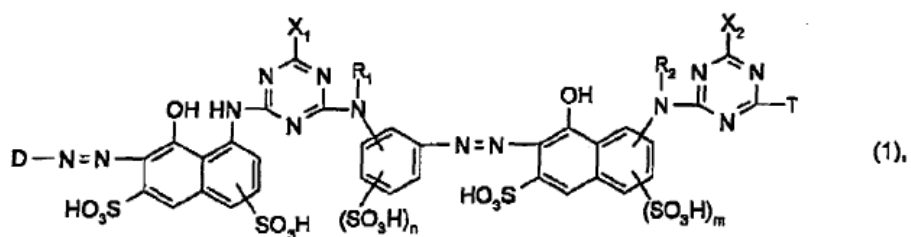
- 5 madre de espesante que contiene 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobencenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. Se usa la pasta de estampación así obtenida para estampar un material textil de algodón, y se seca el material estampado resultante y se vaporiza con vapor saturado durante 2 minutos a 102°C. Entonces se aclara el material textil estampado, si se desea se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, y se seca posteriormente.

Procedimiento de estampación II

- 10 (a) Se tiñe en foulard satén de algodón mercerizado con aguas madre que contienen 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (captación de aguas madre del 70%) y se seca.
- (b) Se stampa el satén de algodón pretratado según la etapa (a) usando un cabezal de chorro de tinta de gota a demanda (chorro de burbuja) con una tinta acuosa que contiene
- 15 - el 15% en peso del tinte reactivo de fórmula (101) según el ejemplo 1,
- el 15% en peso de 1,2-propilenglicol y
- 20 - el 70% en peso de agua.
- Se seca completamente la estampación y se fija en vapor saturado durante 8 minutos a 102°C, se aclara en frío, se elimina mediante lavado en ebullición, se aclara de nuevo y se seca.

REIVINDICACIONES

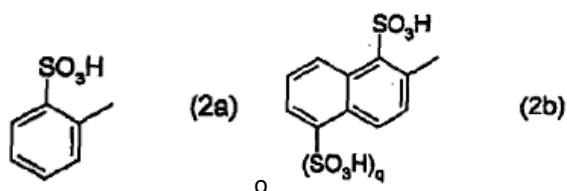
1. Tinte reactivo de fórmula



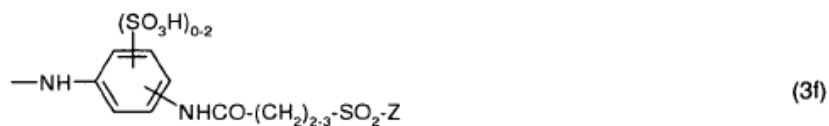
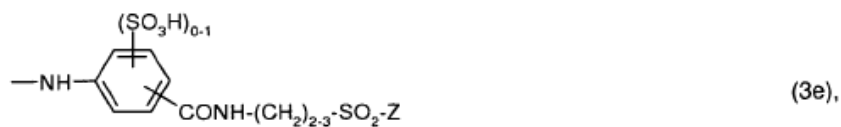
en la que

R₁ y R₂ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido.

D es un radical de un componente diazo de fórmula



X₁ y X₂ independientemente entre sí son halógeno, T es un radical reactivo con fibras de fórmula



(R₃)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂,

Hal es halógeno,

n es el número 0, 1 ó 2, y

m y q son independientemente entre sí el número 0 ó 1.

2. Tinte reactivo según la reivindicación 1, en el que

R₁ y R₂ son hidrógeno.

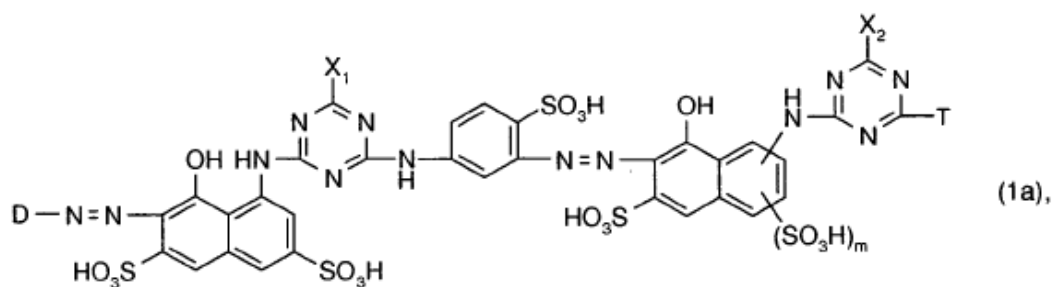
3. Tinte reactivo según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en el que

X₁ y X₂ independientemente uno de otro son cloro o flúor.

4. Tinte reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

Z es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.

5. Tinte reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que corresponde a la fórmula



en la que

D, X₁, X₂, T y m son cada uno según la reivindicación 1.

6. Tinte reactivo según la reivindicación 5, en el que

T es un radical de fórmula



(R₃)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo metilo, metoxilo y sulfo,

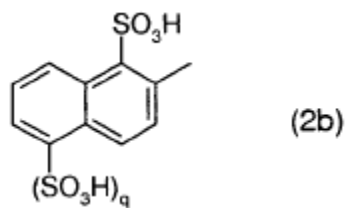
Z es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo,

Me es el radical metilo y Et es el radical etilo, y

m es el número 1.

7. Tinte reactivo según o bien la reivindicación 5 o bien la reivindicación 6, en el que

D es un radical de un componente diazo de fórmula



X_1 y X_2 son cloro,

T es un radical de fórmula

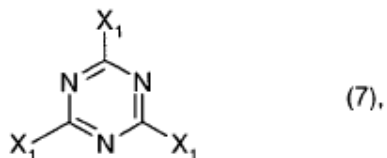
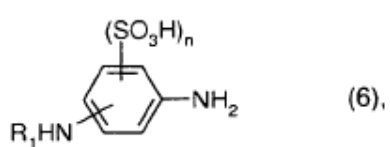
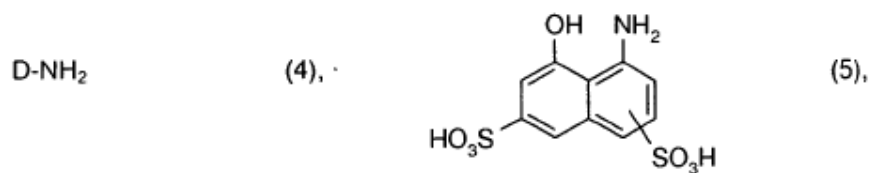


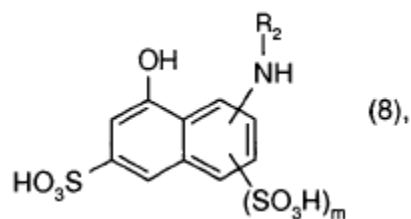
Z es vinilo o β -sulfatoetilo,

m es el número 1, y

q es el número 0.

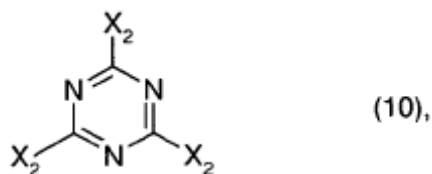
8. Procedimiento para la preparación de un tinte reactivo de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar entre sí, en un orden adecuado, los compuestos de fórmulas





T-H (9)

y



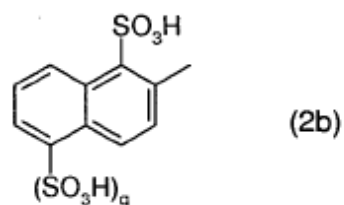
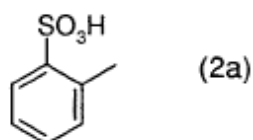
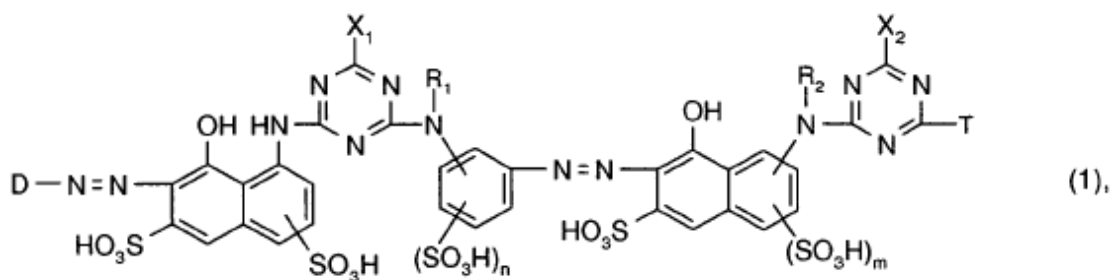
en las que D, R₁, R₂, X₁, X₂, T, n y m son cada uno según la reivindicación 1, mediante reacciones de condensación, diazotación y acoplamiento.

9. Uso de un tinte reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de un tinte reactivo preparado según la reivindicación 8, en la tintura o estampación de material de fibra que contiene grupo hidroxilo o que contiene nitrógeno.

10. Uso según la reivindicación 9, en el que se tiñe o se estampa un material de fibra celulósica, especialmente material de fibra que contiene algodón.

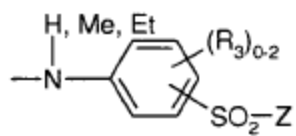
11. Tinta acuosa que comprende un tinte reactivo de fórmula (1) según la reivindicación 1.

12. Procedimiento para estampar un material de fibra textil, papel o una película de material plástico según el método de impresión de chorro de tinta, que comprende usar una tinta acuosa según la reivindicación 11.

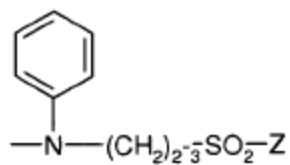


-NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (3a),

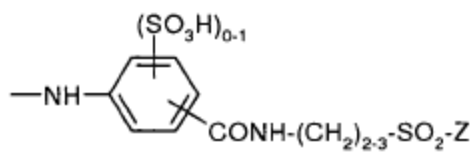
-NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (3b),



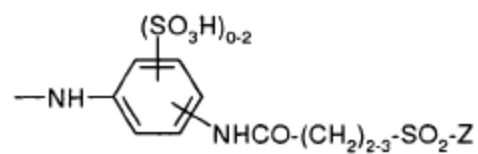
(3c),



(3d),

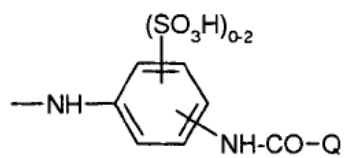


(3e),



(3f),

o



(3g)