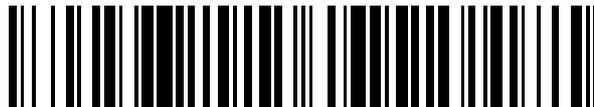


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 640**

51 Int. Cl.:

**C09B 62/44** (2006.01)

**C09D 11/00** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10726531 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2464694**

54 Título: **Colorantes azoicos reactivos con fibra, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

**14.08.2009 EP 09167920**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2014**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
Klybeckstrasse 200  
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**TZIKAS, ATHANASSIOS;  
KLIER, HERBERT y  
ROENTGEN, GEORG**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 458 640 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).

**COLORANTES AZOICOS REACTIVOS CON FIBRA, SU PREPARACIÓN Y SU USO****DESCRIPCIÓN****5 Descripción**

La presente invención se refiere a colorantes reactivos novedosos, a procedimientos para la preparación de los mismos y al uso de los mismos en la tinción o impresión de materiales de fibra textil.

10 La práctica de la tinción usando colorantes reactivos ha conducido recientemente a que se realizaran demandas superiores de la calidad de las tinciones y la rentabilidad del procedimiento de tinción. Como resultado, hay todavía una necesidad de colorantes reactivos novedosos que tengan propiedades mejoradas, especialmente con respecto a su aplicación.

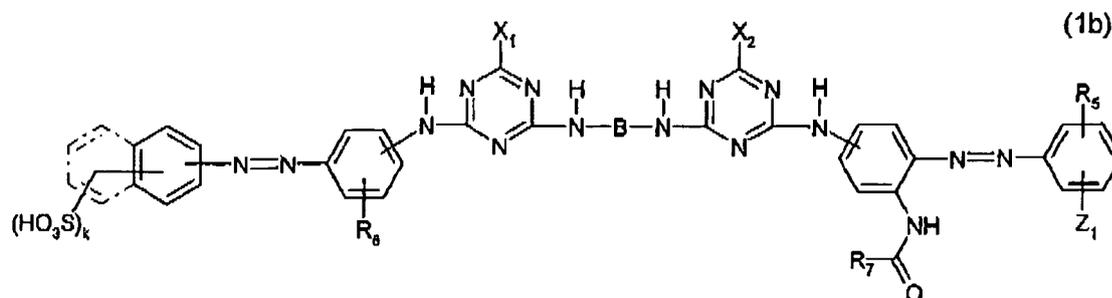
15 Actualmente, la tinción requiere colorantes reactivos que tienen suficiente sustantividad y al mismo tiempo tienen buena facilidad de eliminación por lavado del colorante no fijado. También deben tener buen rendimiento tintóreo y alta reactividad, siendo el objetivo proporcionar especialmente tinciones que tengan altos grados de fijación. Los colorantes conocidos no satisfacen estos requisitos en todas las propiedades.

20 Los colorantes asimétricos conocidos de los documentos WO 2004/085545, US-A-5.395.925 y US-A-5.552.532 tienen todavía determinadas desventajas con respecto a las propiedades mencionadas anteriormente.

25 El problema subyacente a la presente invención es por tanto encontrar, para la tinción e impresión de materiales de fibra, colorantes reactivos mejorados novedosos que presenten las cualidades descritas anteriormente en alto grado. Los colorantes novedosos deben distinguirse especialmente por altos rendimientos de fijación y alta estabilidad de unión fibra-colorante. Los colorantes también deben producir tinciones que tengan buenas propiedades de solidez por todas partes, por ejemplo, propiedades de solidez a la luz y solidez en húmedo.

30 Se ha mostrado que el problema planteado se resuelve en gran medida por los colorantes novedosos definidos a continuación.

La presente invención se refiere por consiguiente a un colorante reactivo correspondiente a la fórmula



35 en la que

B es un radical de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{12})-$  o  $-(\text{R}_{12})\text{CH}-\text{CH}_2-$  en la que  $\text{R}_{12}$  es alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

40  $\text{R}_5$  es hidrógeno o sulfato,

$\text{Z}_1$  es un grupo reactivo con fibra de fórmula



45 o



50  $\text{R}_7$  es amino,

$\text{R}_6$  es alcanoilamino  $\text{C}_2-\text{C}_4$  o ureido,

55  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  son cada uno independientemente del otro flúor o cloro,

$k$  es un número 2 ó 3,

I es un número 2 ó 3, e

Y es vinilo o β-sulfatoetilo.

5 Los colorantes de fórmula (1) contienen desde 2 hasta 4 grupos sulfo, que pueden estar presentes cada uno o bien en forma de ácido libre o bien, preferiblemente, en forma de sal. Sales adecuadas son, por ejemplo, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o amonio, sales de una amina orgánica, o mezclas de las mismas. Ejemplos que pueden mencionarse son sales de sodio, litio, potasio o amonio, una sal de mono, di o tri-etanolamina o sales mixtas de Na/Li o Na/Li/NH<sub>4</sub>.

10 Como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para R<sub>12</sub> han de considerarse por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo. Especialmente de manera preferible R<sub>12</sub> es etilo.

15 Alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> R<sub>8</sub> es, por ejemplo, acetilamino o propionilamino, en particular acetilamino.

De importancia muy especial para B es el significado 1,2-propileno.

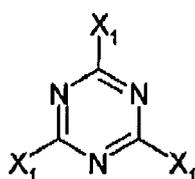
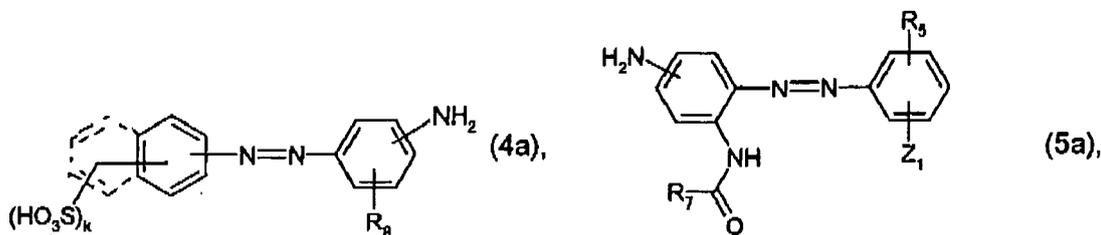
20 X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son cada uno independientemente del otro cloro o flúor. Los radicales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son idénticos o no idénticos. En una realización particular de la presente invención, uno de los radicales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> es flúor y el otro de los radicales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> es cloro. Preferiblemente, los radicales X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son idénticos e indican flúor.

k es preferiblemente 3.

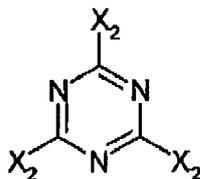
25 I es preferiblemente 3.

Z<sub>1</sub> es preferiblemente un radical de fórmula (3a), en la que Y tiene las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente.

30 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un colorante reactivo de fórmula (1b), en el que cada uno de los compuestos de fórmulas



(6),



(7)

35

y



(8a)

40

se hacen reaccionar entre sí en un orden adecuado, en las que B, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> y k son tal como se definieron anteriormente.

45 Como haluro cianúrico de fórmulas (6) y (7) están cloruro cianúrico y fluoruro cianúrico adecuados.

Los compuestos de fórmulas (6) y (7) son idénticos o no idénticos. En una realización interesante, uno de los compuestos de fórmulas (6) y (7) es cloruro cianúrico y el otro de los compuestos de fórmulas (6) y (7) es fluoruro cianúrico.

50 Los compuestos de monoazo de fórmulas (4a) y (5a) pueden obtenerse mediante reacciones de diazotización y acoplamiento. La diazotización se lleva a cabo de manera habitual, por ejemplo mediante diazotización en una disolución de ácido mineral, por ejemplo una disolución que contiene ácido clorhídrico, con un nitrito, por ejemplo nitrito de sodio, a baja temperatura, por ejemplo de desde 0 hasta 30°C, y luego mediante acoplamiento con el

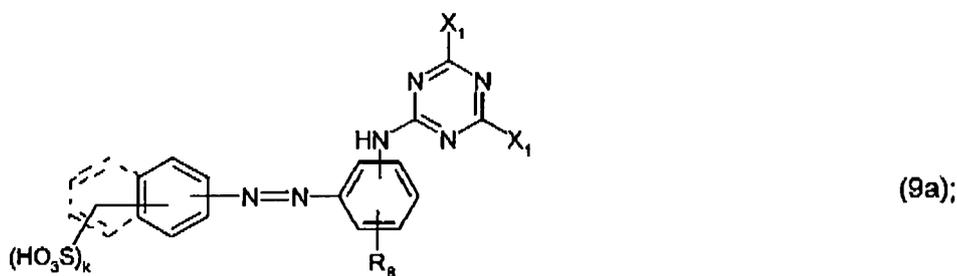
componente de acoplamiento apropiado en un medio de neutro a ligeramente ácido, por ejemplo a un pH de desde 3 hasta 7 y a bajas temperaturas, por ejemplo de desde 0 hasta 30°C. Como compuesto de diazo para la preparación del compuesto de monoazo de fórmula (5) han de considerarse, por ejemplo, 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina-2-sulfónico y 4-(β-sulfatoetilsulfonil)anilina.

5 Los compuestos de monoazo de fórmula (4a) se dan a conocer, por ejemplo, en el documento US-A-5.395.925 y pueden prepararse en analogía con el método descrito en el mismo.

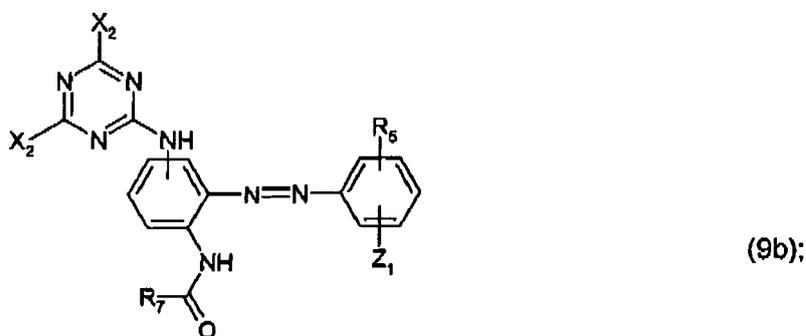
10 Los compuestos de monoazo de fórmula (5a) se dan a conocer, por ejemplo, en el documento US-A-5.747.657 y pueden prepararse en analogía al método descrito en el mismo.

15 Puesto que las etapas del procedimiento indicadas anteriormente pueden llevarse a cabo en diferentes órdenes, en algunos casos también simultáneamente, son posibles diferentes variantes del procedimiento. La reacción generalmente se lleva a cabo gradualmente, estando regido ventajosamente el orden de las reacciones sencillas entre los componentes de reacción individuales por las condiciones particulares. En una realización preferida:

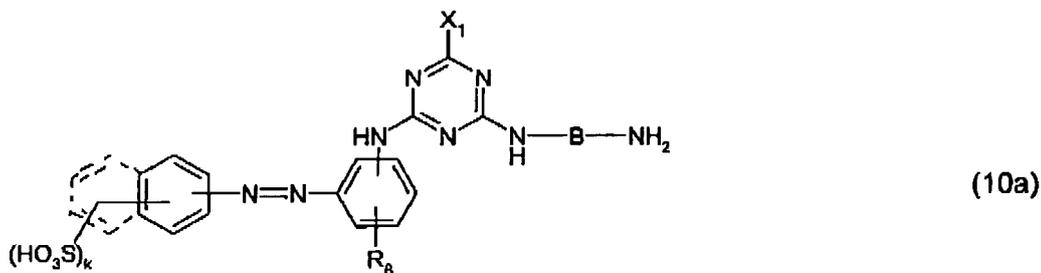
(i) un compuesto de fórmula (4a) se condensa con haluro cianúrico de fórmula (6) en el producto resultante de fórmula



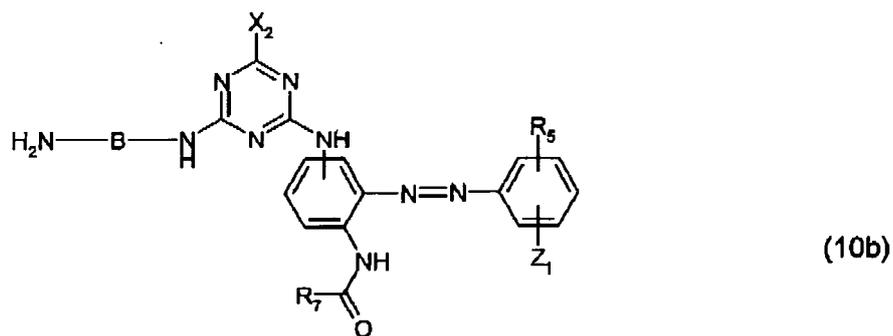
20 (ii) un compuesto de fórmula (5a) se condensa con haluro cianúrico de fórmula (7) en el producto resultante de fórmula



25 (iii) una diamina de fórmula (8a) se condensa con uno de los compuestos de fórmulas (9a) y (9b) obtenido según (i) y (ii), tras lo cual se obtiene el compuesto de fórmula



30  
o



y

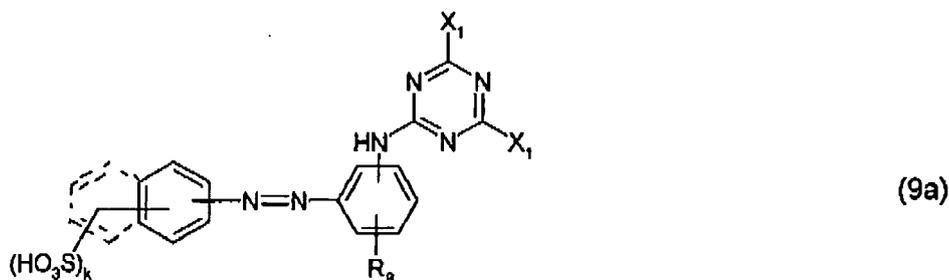
- 5 (iv) el compuesto de fórmula (10a) o (10b) obtenido según (iii) se condensa con, en cada caso, el otro compuesto de fórmula (9a) y (9b) obtenido según (i) y (ii); en las que B, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, Re. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> y k tienen cada uno independientemente las definiciones respectivas y los significados preferidos facilitados anteriormente.

10 Las reacciones de condensación entre los compuestos de fórmulas (4a) y (6), y (5a) y (7), la reacción de condensación entre el compuesto de fórmula (9a) o (9b) con la diamina de fórmula (8a) y la reacción de condensación entre el compuesto de fórmula (10a) o (10b) con el otro compuesto de fórmula (9a) o (9b) generalmente se llevan a cabo de manera análoga a métodos conocidos, habitualmente en disolución acuosa a temperaturas de, por ejemplo, desde -2°C hasta 50°C y a un pH de, por ejemplo, desde 5 hasta 10. Las reacciones de condensación con fluoruro cianúrico o con los productos de condensación de fórmulas (9a) y (9b), en las que X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son flúor, generalmente se llevan a cabo a temperaturas de, por ejemplo, desde -2°C hasta 35°C.

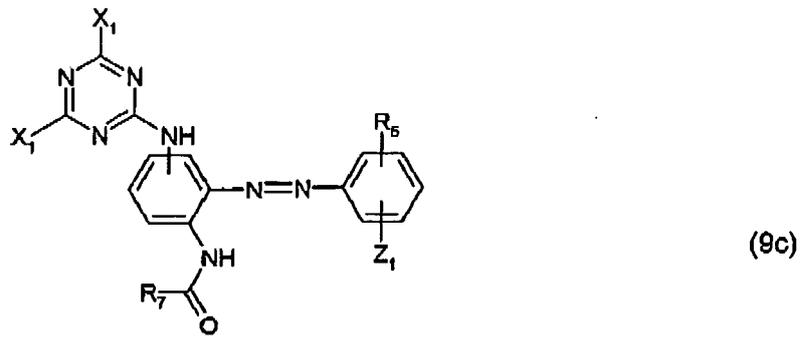
15 Las reacciones de condensación según las etapas (i) y (ii) anteriores generalmente se llevan a cabo a temperaturas de, por ejemplo, desde -2°C hasta 20°C y a un pH de, por ejemplo, desde 5 hasta 7. La reacción de condensación según las etapas (iii) y (iv) anteriores generalmente se lleva a cabo a temperaturas de, por ejemplo, desde 0°C hasta 50°C y a un pH de, por ejemplo, desde 6 hasta 10.

20 En las reacciones de condensación descritas anteriormente se hacen reaccionar entre sí aproximadamente 1 equivalente molar de cada uno de los compuestos de fórmulas (4a), (5a), (6), (7) y (8a). De manera adecuada, los compuestos de fórmulas (6) y (7) se aplican en cantidades equimolares o en un ligero exceso, por ejemplo, se condensan de 1,0 a 1,5 equivalentes molares del compuesto de fórmula (6) con 1 equivalente molar del compuesto de fórmula (4a) y se condensan de 1,0 a 1,5 equivalentes molares del compuesto de fórmula (7) con 1 equivalente molar del compuesto de fórmula (5a). Aproximadamente se aplica 1 equivalente molar de cada uno de los compuestos de fórmulas (8a), (9a) o (9b) y (10a) o (10b) en la reacción de condensación entre el compuesto de fórmula (9a) o (9b) con la diamina de fórmula (8a) según (iii) anteriormente y la reacción de condensación entre el compuesto de fórmula (10a) o (10b) con el otro compuesto de fórmula (9a) o (9b) según (iv) anteriormente.

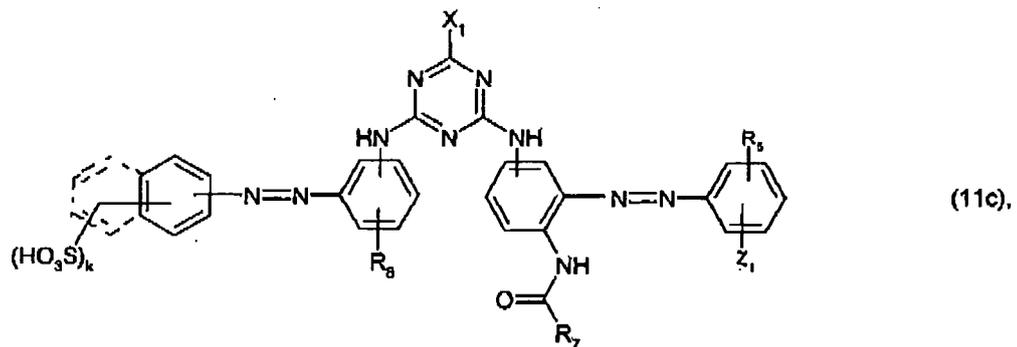
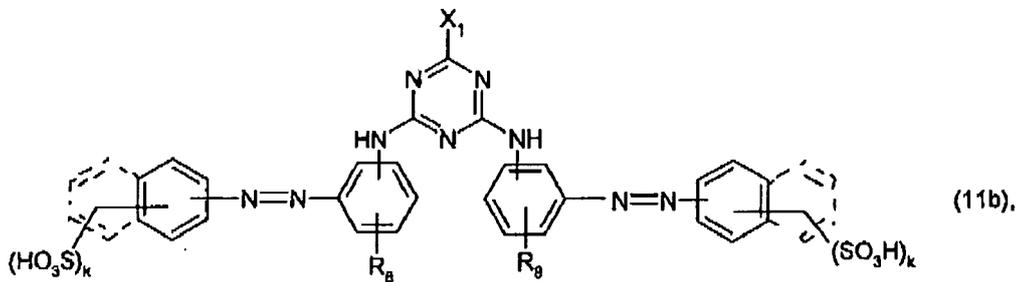
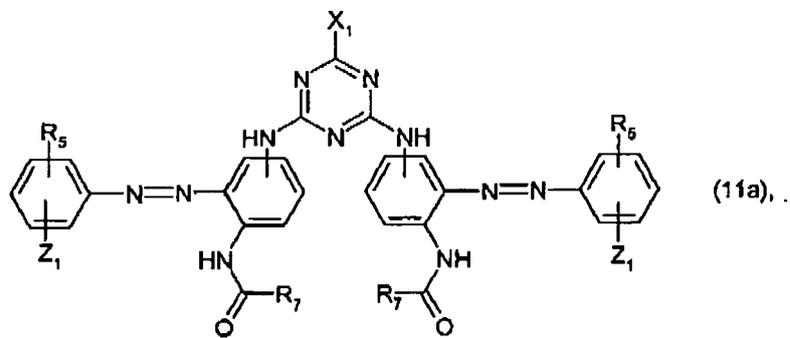
25 En otra realización, las etapas separadas (i) y (ii) del procedimiento descritas anteriormente se llevan a cabo juntas en una primera etapa, mediante la condensación, por ejemplo, de aproximadamente 1 equivalente molar de cada uno de los compuestos de fórmulas (4a) y (5a) con aproximadamente 2 equivalentes molares, por ejemplo, de 2 a 3 equivalentes molares de haluro cianúrico de fórmula (6) (o de fórmula (7)) según las condiciones descritas anteriormente, tras lo cual se obtiene una mezcla de compuestos de fórmulas



40 y

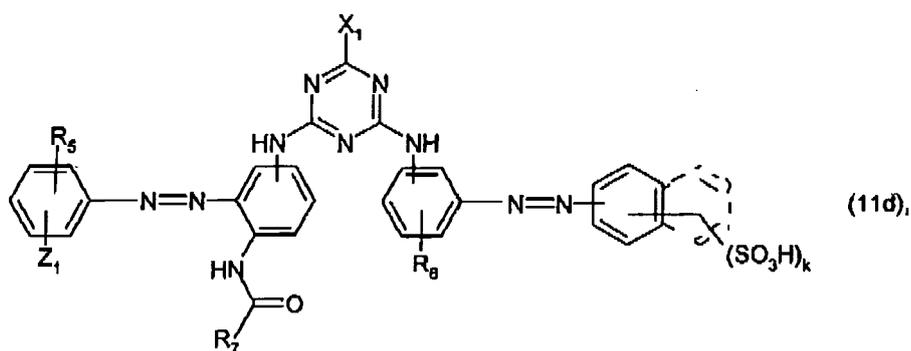


5 y en una reacción adicional en una segunda etapa se añade aproximadamente 1 equivalente molar del compuesto de fórmula (8a) a la mezcla de reacción obtenida en la primera etapa y se completa la reacción de condensación, tras lo cual se obtiene una mezcla de compuestos de fórmulas



10

y



La presente invención se refiere por consiguiente a mezclas de colorante reactivo que comprenden al menos un colorante de fórmulas (11a) y (11b) junto con al menos un colorante de fórmulas (11c) y (11d), especialmente un colorante de cada una de las fórmulas (11a), (11b), (11c) y (11d), en las que se aplican las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente para cada uno de B, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, X<sub>1</sub> y k.

Si resulta apropiado, el producto final puede someterse también a una reacción de conversión. Una reacción de conversión de este tipo es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo que puede vinilarse contenido en Z<sub>1</sub> en su forma de vinilo mediante el tratamiento con disolución diluida de hidróxido de sodio, por ejemplo la conversión del grupo β-sulfatoetilsulfonilo o β-cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del grupo α,β-dihalopropionilamino en el radical α-haloacrililamino. Tales reacciones se conocen *per se*. La reacción de conversión generalmente se lleva a cabo en medio de neutro a alcalino a una temperatura de, por ejemplo, desde 20 hasta 70°C, a un valor de pH de, por ejemplo, desde 6 hasta 14.

Los colorantes y las mezclas de colorante según la presente invención son reactivos con fibra. Ha de entenderse que los colorantes reactivos con fibra son aquellos que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de celulosa, con los grupos amino, carboxilo, hidroxilo o tiol en lana y seda o con los grupos amino y posiblemente carboxilo de poliamidas sintéticas para formar enlaces químicos covalentes.

Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención son adecuados para teñir e imprimir una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno. Ejemplos son seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos y también especialmente materiales de fibra celulósica de todas los tipos. Tales materiales de fibra celulósica son, por ejemplo, las fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo y también celulosa y celulosa regenerada. Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención también son adecuados para teñir o imprimir fibras que contienen grupos hidroxilo presentes en materiales textiles de combinación, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida. Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención son especialmente adecuados para teñir o imprimir materiales de fibra celulósica, especialmente que contienen algodón. También pueden usarse para teñir o imprimir materiales de fibra de poliamida natural o sintética.

Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención pueden aplicarse al material de fibra y fijarse a la fibra en una variedad de formas, especialmente en forma de disoluciones acuosas de colorante y pastas de impresión de colorante. Son adecuados tanto para el procedimiento de agotamiento como para la tinción según el procedimiento de tintura en foulard, según el cual los artículos se impregnan con disoluciones acuosas de colorante que contienen opcionalmente sal y los colorantes se fijan, tras el tratamiento con un álcali o en presencia de un álcali, opcionalmente bajo la acción de calor o como resultado de mantenerse a temperatura ambiente durante varias horas. Tras la fijación, las tinciones o impresiones se aclaran meticulosamente con agua fría y caliente, opcionalmente con la adición de un agente que tiene una acción dispersante y promueve la difusión del colorante no fijado.

Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención se distinguen por alta reactividad, buena capacidad de fijación y muy buena capacidad de acumulación. Por tanto, pueden usarse en el procedimiento de tintura por agotamiento a bajas temperaturas de tinción y sólo requieren tiempos de vaporización cortos en el procedimiento de *pad-steam* (fulardado-vaporizado). Los grados de fijación son altos y el colorante no fijado puede eliminarse por lavado fácilmente, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación notablemente pequeña, es decir, la pérdida por enjabonado es muy pequeña. Los colorantes y las mezclas de colorante según la invención también son especialmente adecuados para impresión, más especialmente sobre algodón, y también para imprimir fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o materiales textiles de combinación que contienen lana o seda.

La tinciones e impresiones producidas usando los colorantes según la invención tienen alta resistencia tintórea y alta estabilidad de unión de colorante a fibras tanto en el intervalo ácido como en el alcalino, así como propiedades de buena solidez a la luz y muy buena solidez en húmedo, tales como solidez al lavado, al agua, al sudor, a la tinción

cruzada y a la transpiración, y también buena solidez al plisado, al prensado en caliente y a la fricción.

La presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden un colorante reactivo de fórmula (1b), aplicándose las definiciones respectivas y los significados preferidos facilitados anteriormente para B, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, Re, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> y k.

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

Las tintas tienen preferiblemente un contenido total en colorantes 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. Como límite inferior, se prefiere un límite del 1,5% en peso, preferiblemente del 2% en peso y especialmente del 3% en peso.

Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol e isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida y dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetona, por ejemplo alcohol de acetona y diacetona; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano y dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidona; polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol y polipropilenglicol; alquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y tioglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; polioles adicionales, por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexanotriol; y éteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 2-metoxi-etanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etanol y 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.

Las tintas también pueden comprender solubilizadores, por ejemplo ε-caprolactama

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

Los ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato disponibles comercialmente, éteres de almidón o éteres de harina de algarroba, especialmente alginato de sodio por sí mismo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, de manera especial con preferiblemente desde el 20 hasta el 25% en peso de carboximetilcelulosa. Espesantes sintéticos que pueden mencionarse son, por ejemplo, los basados en poli(ácidos (met)acrílicos) o poli((met)acrilamidas).

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

Las tintas también pueden comprender sustancias 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 han de considerarse, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una disolución acuosa 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 preferiblemente desde 1 hasta 10 mPa·s.

Las tintas también pueden comprender aditivos habituales, tales como agentes antiespumantes o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. 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.

Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando entre sí los constituyentes individuales en la cantidad de agua deseada.

5 Las tintas según la invención son especialmente adecuadas para su uso en sistemas de grabación de un tipo en el que una tinta se expresa desde una abertura pequeña en forma de gotas que se dirigen hacia un sustrato sobre el que se produce una imagen. Sustratos adecuados son, por ejemplo, papel, materiales de fibra textil o películas de plástico. Sistemas de grabación adecuados son, por ejemplo, impresoras por chorro de tinta disponibles comercialmente para su uso en impresión textil o en papel, o instrumentos de escritura, tales como estilográficas o bolígrafos y especialmente impresoras por chorro de tinta.

Dependiendo de la naturaleza de su uso, puede ser necesario que se modifiquen por ejemplo la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente aquellas propiedades que afectan a la afinidad por el sustrato en cuestión, según sea apropiado.

15 Como ejemplos de papel que puede imprimirse con las tintas según la invención pueden mencionarse papel para chorro de tinta, papel fotográfico, papel brillante, papel recubierto de plástico disponibles comercialmente, por ejemplo papel para chorro de tinta de Epson, papel fotográfico de Epson, papel brillante de Epson, película brillante de Epson, papel para chorro de tinta especial de HP, papel fotográfico brillante de Encad y papel fotográfico de Ilford. Las películas de plástico que pueden imprimirse con las tintas según la invención son, por ejemplo, transparentes o turbias/opacas. Tales películas de plástico son, por ejemplo, película de transparencia de 3M.

20 Como materiales de fibra textil han de considerarse, por ejemplo, materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo materiales de fibra textil de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas, preferiblemente celulosa.

25 La presente invención también se refiere por consiguiente a un método de impresión de materiales de fibra textil, papel o películas de plástico, preferiblemente materiales de fibra textil o papel y especialmente materiales de fibra textil, mediante el método de impresión por chorro de tinta, en el que se usa una tinta acuosa que comprende un colorante reactivo de fórmula (1b), aplicándose las definiciones respectivas y los significados preferidos facilitados anteriormente para B, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> y k.

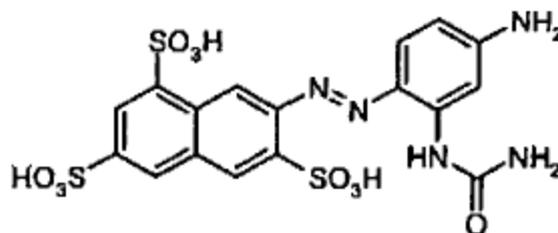
30 En el método de impresión por chorro de tinta, se pulverizan gotas individuales de la tinta sobre un sustrato de una manera controlada desde una boquilla. Para este fin, se usan predominantemente el método por chorro de tinta continuo y el método de goteo por demanda. En el método por chorro de tinta continuo, las gotas se producen de manera continua y cualquier gota no requerida para la impresión se transporta a un recipiente de recogida y se recircula, mientras que en el método de goteo por demanda las gotas se producen y se imprimen según se requiera; es decir, las gotas se producen sólo cuando se requieren para la impresión. La producción de las gotas puede efectuarse, por ejemplo, por medio de un cabezal piezoeléctrico de chorro de tinta o por medio de energía térmica (chorro por burbuja). Se da preferencia a la impresión por medio de un cabezal piezoeléctrico de chorro de tinta para el método según la invención. Además, se da preferencia a la impresión según el método de chorro de tinta continuo para el método según la invención.

35 Las grabaciones, por ejemplo impresiones, que se producen se distinguen especialmente por un alto grado de resistencia de color y de brillo de color y también por propiedades de buena solidez a la luz y en húmedo.

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

50 Ejemplo 1:

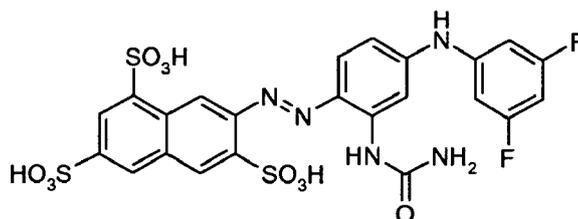
(a) Se disuelven 10,0 mmol de compuesto de monoazo n.º 1 que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



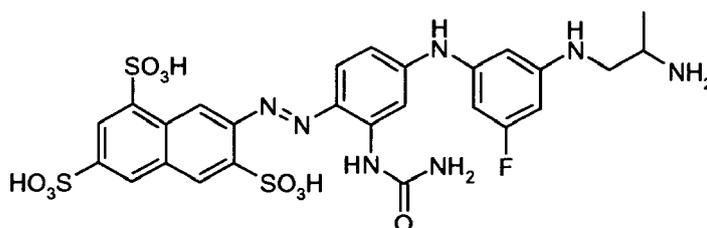
compuesto de monoazo n.º 1

55

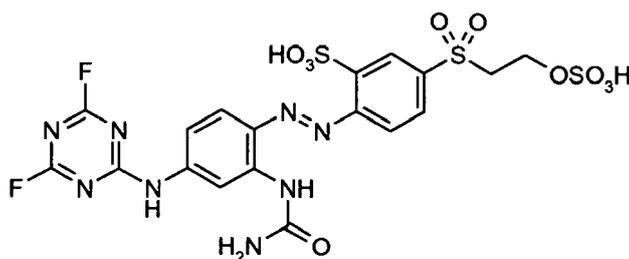
- 5 y 0,025 g de tripolifosfato de sodio en 250 ml de agua a 0°C y pH 7 añadiendo cuidadosamente una disolución acuosa de hidróxido de sodio (30%). Se enfría la mezcla obtenida hasta -2°C mediante la adición de 50 g de hielo y, posteriormente, se añaden lentamente 13,0 mmol de fluoruro cianúrico a esta temperatura con agitación vigorosa. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 0°C y el pH se mantiene en un intervalo de desde 6 hasta 7 usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio. Se completa la primera etapa de condensación agitando la mezcla de reacción a pH 6 durante 30 minutos adicionales a una temperatura de desde 0 hasta 2°C. La mezcla de reacción obtenida contiene como su principal componente un producto de condensación primario que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



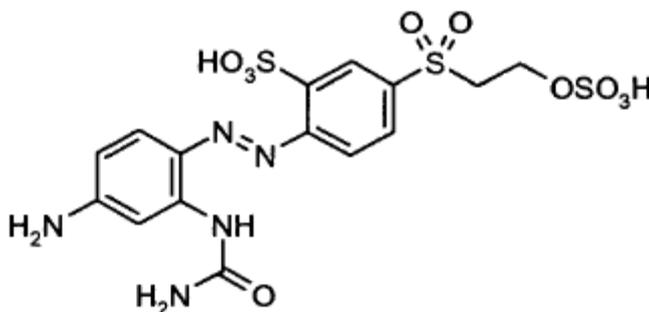
- 10 (b) A la mezcla de reacción obtenido según la etapa (a) se añade gota a gota una disolución acuosa neutra de 10,3 mmol de 1,2-propilen-diamina. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 0°C y el pH se mantiene a 6,5 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (30%). Una vez completa la adición, se permite que la temperatura de la mezcla de reacción se eleve hasta 20°C y se completa la reacción mediante agitación adicional durante otra hora a pH 6,5 y 20°C. La mezcla de reacción obtenida contiene como su principal componente un producto que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



- 20 (c) A la mezcla de reacción obtenida según la etapa (b) se añaden 15,0 mmol del producto de condensación primario que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula

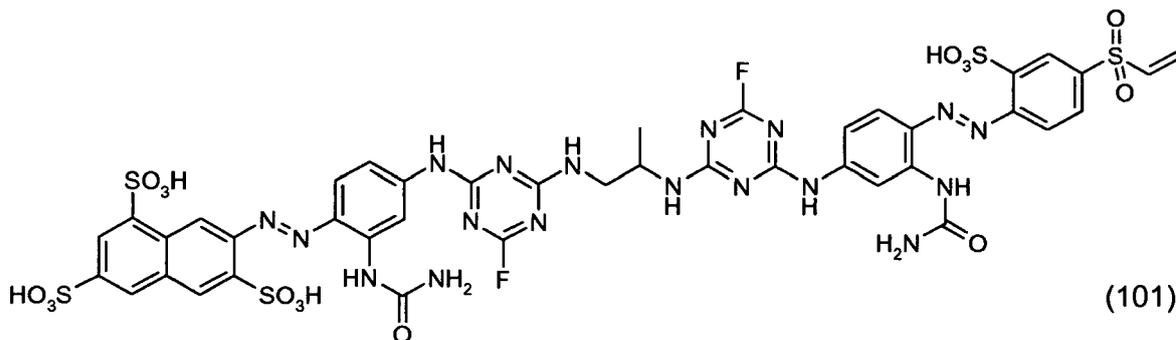


- 25 a una temperatura de desde 30 hasta 35°C mientras se mantiene el pH en un intervalo de desde 7,0 hasta 7,5. El producto de condensación primario se obtiene mediante la conversión del compuesto de monoazo n.º 2 que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



- 30 compuesto de monoazo n.º 2

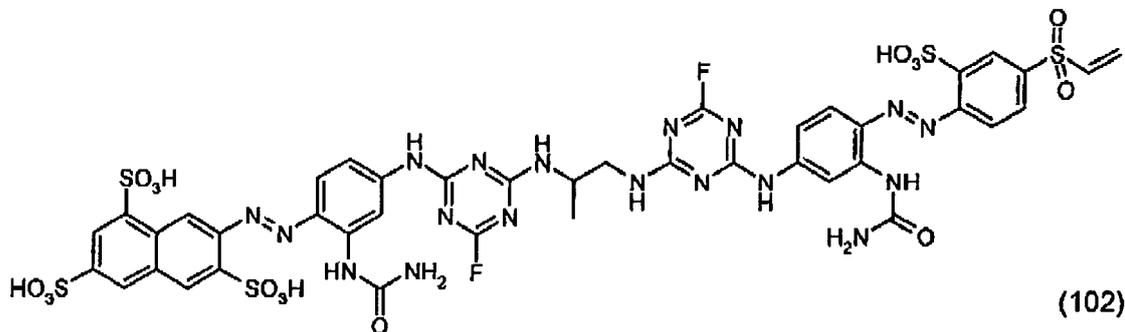
5 con fluoruro cianúrico en analogía a la etapa (a) tal como se describió anteriormente. Tras completarse la reacción de condensación, se lleva a cabo la vinilación del grupo  $\beta$ -sulfatoetilo aumentando el pH de la mezcla de reacción hasta 11 con una disolución de hidróxido de sodio (30%) y con agitación durante 15 minutos a una temperatura de desde 30 hasta 35°C. Posteriormente, se ajusta el pH de la mezcla de reacción a 7,5 mediante la adición cuidadosa de ácido clorhídrico (32%). Se desaliniza la mezcla obtenida durante dos horas mediante el uso de una membrana de diálisis y luego se liofiliza. Se obtienen 21,4 g de un producto colorante en bruto cuyo principal componente, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



( $\lambda_{\text{máx}}$ : 419 nm). El producto colorante tiñe algodón en un tono amarillo-dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de solidez por todas partes, en particular solidez al lavado.

15 Ejemplo 2:

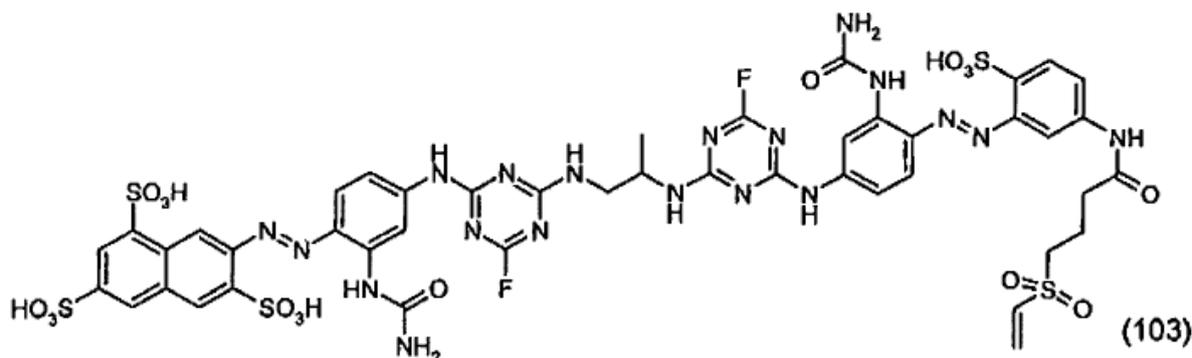
Puede obtenerse un producto cuyo principal componente, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



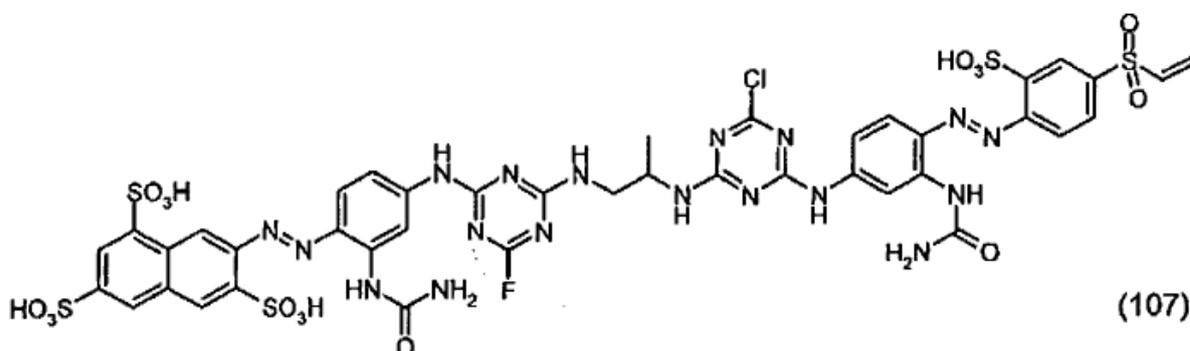
25 ( $\lambda_{\text{máx}}$ : 419 nm) repitiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior, pero usando en lugar del compuesto de monoazo n.º 1 en la etapa (a), el compuesto de monoazo n.º 2 y usando en la etapa (c) en lugar del producto de condensación primario de fluoruro cianúrico y el compuesto de monoazo n.º 2, el producto de condensación primario de fluoruro cianúrico y el compuesto de monoazo n.º 1. El producto colorante tiñe algodón en un tono amarillo-dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de solidez por todas partes, en particular solidez al lavado.

Ejemplos 3-4:

30 Los siguientes colorantes, cada uno de los cuales tiñe celulosa en un tono amarillo-dorado con buenas propiedades de solidez por todas partes, pueden prepararse de una manera análoga a la descrita en el ejemplo 1. 3



( $\lambda_{\text{máx}}$ : 412 nm)



5 ( $\lambda_{\text{máx}}$ : 419 nm)

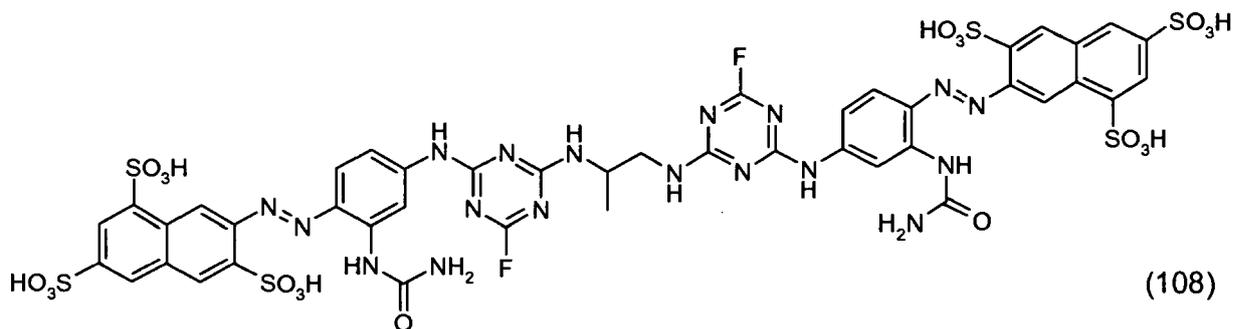
Los colorantes tiñen algodón en un tono amarillo-dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de solidez por todas partes, en particular solidez al lavado.

10 Ejemplo 8:

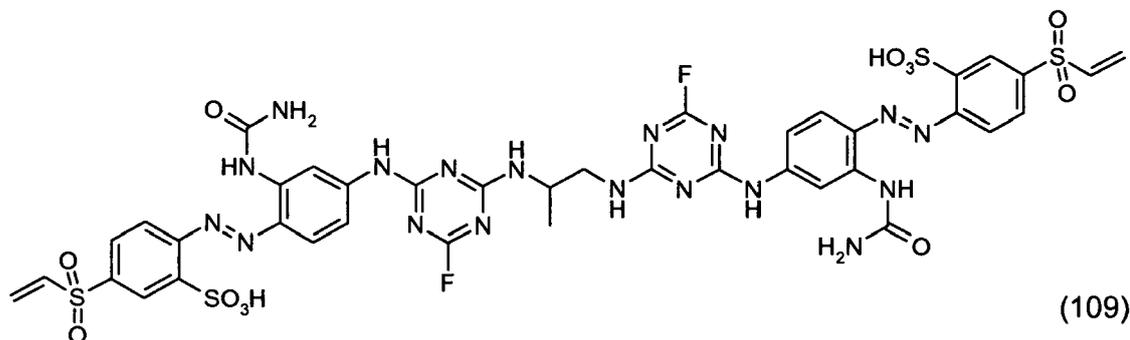
15 (a) Se disuelven 10,0 mmol de compuesto de monoazo n.º 1 y 10,0 mmol de compuesto de monoazo n.º 2 que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula facilitada anteriormente en 500 ml de agua a 0°C y pH 7,5 añadiendo cuidadosamente disolución acuosa de hidróxido de sodio (30%). Se añaden a la mezcla obtenida 1,0 g de tripolifosfato de sodio y 100 g de hielo y se permite que la mezcla se enfríe hasta -2°C. Se añaden lentamente 30,0 mmol de fluoruro cianúrico a esta temperatura con agitación vigorosa. Durante la adición, el pH se mantiene a 6 por medio de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Se completa la primera etapa de condensación agitando la mezcla de reacción durante 30 minutos adicionales a una temperatura de desde 0 hasta 2°C.

20 (b) A la mezcla de reacción obtenida según la etapa (a) se añade gota a gota una disolución acuosa neutra de 10,0 mmol de 1,2-propileno-diamina. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 0°C y el pH se mantiene a 9,0 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (30%). Una vez completa la adición, se permite que la temperatura de la mezcla de reacción se eleve hasta 20°C y se completa la reacción mediante agitación adicional durante otra hora a pH 9,0 y 20°C. Se lleva a cabo la vinilación del grupo  $\beta$ -sulfatoetilo aumentando el pH de la mezcla de reacción hasta 11 con una disolución de hidróxido de sodio (30%) y con agitación durante 15 minutos a una temperatura de desde 30 hasta 35°C. Posteriormente, se ajusta el pH de la mezcla de reacción a 7,5 mediante la adición cuidadosa de ácido clorhídrico (32%). Se desaliniza la mezcla obtenida durante dos horas mediante el uso de una membrana de diálisis y luego se liofiliza. Se obtienen 20,0 g de un producto colorante en bruto que, en forma del ácido libre, corresponde a una mezcla de los compuestos de fórmulas (101), (102),

30



y



5

( $\lambda_{\text{máx}}$ : 419 nm). La mezcla de colorante tiñe algodón en un tono amarillo-dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de solidez por todas partes, en particular solidez al lavado.

10

**Tintura por agotamiento:** Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de colorante acuoso con una razón de líquido de 1:10 que contiene la cantidad de los colorantes preparados según el ejemplo 1 y cloruro de sodio tal como se indica en la tabla 1.

15

Tabla 1: Composición de baños de colorantes 1 a 6 que contienen el colorante del ejemplo 1

Baño de colorante	1	2	3	4	5	6
% de colorante	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Cloruro de sodio [g/l]	40	50	60	90	100	100
Carbonato de sodio [g/l]	10	12	14	18	18	18

\*% de colorante con respecto al peso del material textil de algodón

20

Tras 45 minutos a 60°C, se añade carbonato de sodio calcinado en la cantidad facilitada en la tabla 1. Se continúa con la tinción durante 45 minutos. Entonces se aclaran los artículos teñidos con agua, se enjabonan y se aclaran de nuevo y luego se secan.

25

Las resistencias tintóreas de las tinciones obtenidas con los líquidos de tinción 1 a 6 se miden fotospectrométricamente. La tabla 2 muestra propiedades de acumulación del colorante preparado según el ejemplo 1. El colorante muestra propiedades de acumulación muy buenas.

Tabla 2: Acumulación: dependencia de la profundidad de referencia (RD) de la concentración de colorante

% de colorante	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
RD de colorante de Ej.1	0	0,51	1,01	1,74	2,53	2,53	2,65

30

**Procedimiento de tinción I**

35

Se introducen 100 partes de material textil de algodón a 60°C en 1500 partes de un baño de colorante que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del colorante reactivo obtenido según el ejemplo 1. Tras 45 minutos a 60°C, se añaden 20 g/l de carbonato de sodio anhidro. Se continúa la tinción 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 con agua y se secan.

Como alternativa al procedimiento anterior, la tinción puede llevarse a cabo a 80°C en lugar de a 60°C.

Procedimiento de tinción II

5 Se disuelven 0,1 partes del colorante según el ejemplo 1 en 200 partes de agua, y se añaden 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un adyuvante 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 colorante a 50°C durante 10 minutos y entonces se añaden 10 partes de un material textil de lana. Se lleva a cabo entonces calentamiento, a lo largo del transcurso de  
10 aproximadamente 50 minutos, hasta una temperatura de 100°C y se lleva a cabo la tinción a esa temperatura durante 60 minutos, tras lo cual se permite que el baño de colorante se enfríe hasta 90°C y se extraen los artículos teñidos. Se lava el material textil de lana con agua fría y caliente y entonces se centrifuga y se seca.

Procedimiento de impresión I

15 Se rocían 3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, con agitación rápida, en 100 partes de un espesante de reserva que contiene 50 partes de un espesante de alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobenzenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. La pasta de impresión así obtenida se usa para imprimir un material textil de algodón y el material impreso resultante se seca y  
20 se vaporiza en vapor saturado durante 2 minutos a 102°C. Entonces se aclara el material textil impreso, si se desea se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, y posteriormente se seca.

Procedimiento de impresión II

25 (a) Se fularda satén de algodón mercerizado usando un líquido que contiene 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (captación de líquido 70%) y se seca.

(b) Se imprime el satén de algodón pretratado según la etapa (a) usando una tinta acuosa que contiene

30 - 15% en peso del colorante reactivo de fórmula (101) según el ejemplo 1

- 15% en peso de 1,2-propilenglicol y

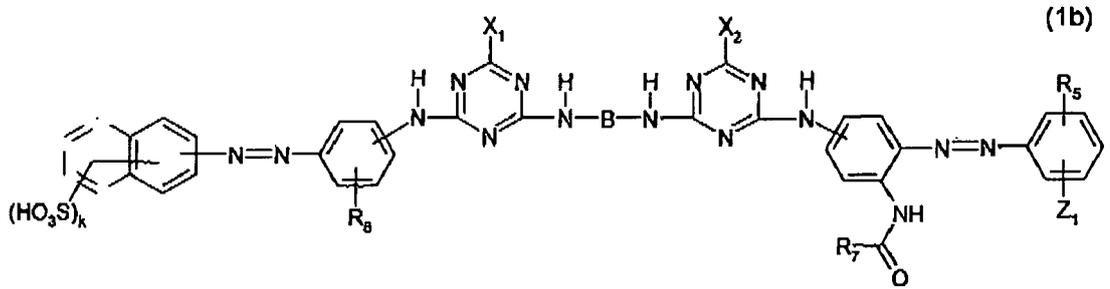
- 70% en peso de agua

35 usando un cabezal de chorro de tinta de goteo por demanda (chorro por burbuja). Se seca la impresión completamente y se fija en vapor saturado a 102°C durante 8 minutos, se aclara en frío, se elimina por lavado en ebullición, se aclara de nuevo y se seca.

40

REIVINDICACIONES

1. Colorante reactivo correspondiente a la fórmula



5

en la que

B es un radical de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{12})-$  o  $-(\text{R}_{12})\text{CH}-\text{CH}_2-$  en la que  $\text{R}_{12}$  es alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

10

$\text{R}_5$  es hidrógeno o sulfato,

$\text{Z}_1$  es un grupo reactivo con fibra de fórmula

15



o

20



$\text{R}_7$  es amino,

$\text{R}_8$  es alcanoilamino  $\text{C}_2-\text{C}_4$  o ureido,

25

$\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  son cada uno independientemente del otro flúor o cloro,

$k$  es un número 2 ó 3,

30

$l$  es un número 2 ó 3, e

$\text{Y}$  es vinilo o  $\beta$ -sulfatoetilo.

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

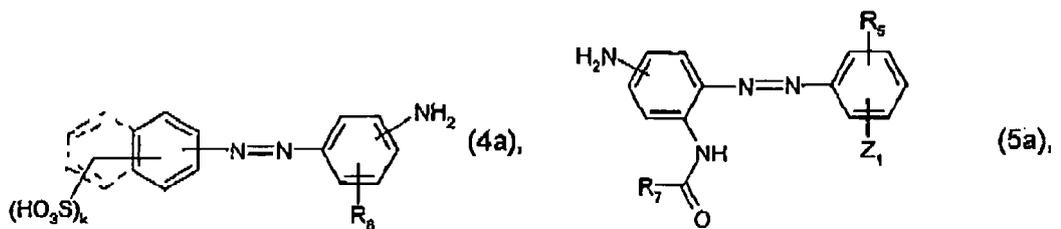
35

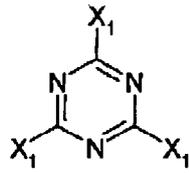
uno de los radicales  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  es flúor y el otro de los radicales  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  es cloro.

3. Colorante reactivo según la reivindicación 1, en el que  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  son flúor.

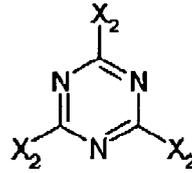
4. Procedimiento para la preparación de un colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que cada de los compuestos de fórmulas

40





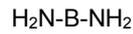
(6).



(7)

y

5



(8a)

se hacen reaccionar entre sí en un orden adecuado, en las que B, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> y k son tal como se definen en la reivindicación 1.

- 10 5. Uso de un colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o de un colorante reactivo preparado según la reivindicación 4, en la tinción o impresión de materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno.
- 15 6. Uso según la reivindicación 5, en el que se tiñen o imprimen materiales de fibra celulósica, especialmente materiales de fibra que contienen algodón.
7. Tinta acuosa que comprende un colorante reactivo de fórmula (1) según la reivindicación 1.
- 20 8. Método de impresión de materiales de fibra textil, papel o películas de plástico mediante el método de impresión por chorro de tinta, que comprende usar una tinta acuosa según la reivindicación 7.