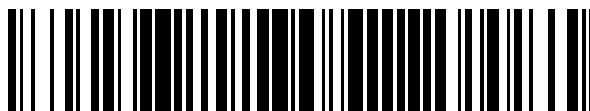


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 877**

51 Int. Cl.:

C07C 309/47 (2006.01)

C09B 35/023 (2006.01)

C09B 35/205 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2010** **E 10721117 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2429989**

54 Título: **Compuestos Bisazo**

30 Prioridad:

14.05.2009 EP 09160234

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

14.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NUSSER, RAINER;
GEIGER, ULRICH y
HASEMANN, LUDWIG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 460 877 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

Compuestos Bisazo

La invención se refiere a novedosos colorantes ácidos, un proceso para su preparación y su uso para teñir sustratos orgánicos.

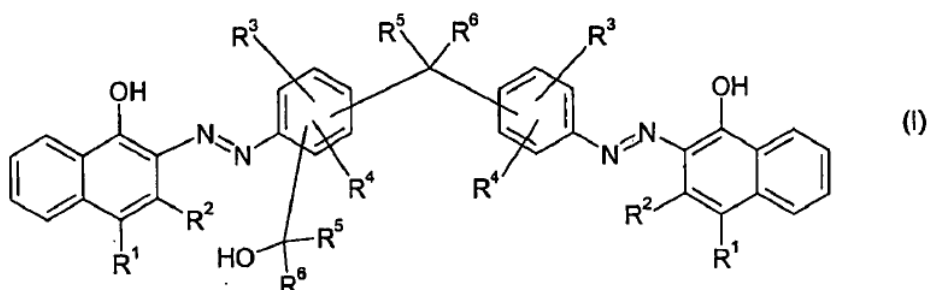
- 5 Los colorantes ácidos son conocidos y también se conocen los colorantes con miembros de unión.

PL 146478 B2 revela los colorantes mono-diazo con un sustituyente alfa-hidroxibencilo y un sustituyente sulfo-1-naftol para utilizar en la coloración de fibras naturales y sintéticas.

JP 63291967 A revela colorantes bis-diazo con un sulfo-1-naftol para utilizar en composiciones de tinta.

Sin embargo, sigue existiendo una necesidad de colorantes ácidos con propiedades mejoradas.

- 10 La invención provee los compuestos de la fórmula general (I)



R¹ significa H o un grupo sulfo,

R² significa H o un grupo sulfo, R¹ tiene que ser diferente de R²,

- 15 R³ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi C₁ a C₄ no sustituido,

R⁴ significa H, un grupo alquilo C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi C₁ a C₄ no sustituido,

R⁵ significa H, grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido,

- 20 R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido o R⁵ y R⁶ forman juntos un anillo cicloalifático de cinco o seis miembros, en donde los anillos de cinco o seis miembros son sustituidos por un grupo alquilo C₁ a C₄ o los anillos de cinco o seis miembros además son no sustituidos, en donde los sustituyentes de los grupos alquilo C₁ a C₄ sustituidos o los grupos alquilo C₁ a C₉, respectivamente se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(Alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(Alquilo C₁ a C₄). Y en donde los sustituyentes del grupo alcoxi C₁ a C₄ sustituido o los grupos alcoxi C₁ a C₉, respectivamente se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(Alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(Alquilo C₁ a C₄). Y en donde los sustituyentes de los grupos arilo sustituidos se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(Alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, grupos alquilo C₁ a C₄ sustituidos, grupos alquilo no sustituidos, un grupo alcoxi C₁ a C₄ sustituido y un grupo alcoxi C₁ a C₄ no sustituido.

En los compuestos preferidos de la fórmula general (I)

- 30 R¹ significa H o un grupo sulfo,

R² significa H o un grupo sulfo, R¹ tiene que ser diferente de R²,

R³ significa H, un grupo alquilo C₁ a C₂ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₂ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₂ sustituido o un grupo alcoxi C₁ a C₂ no sustituido,

R⁴ significa H, un grupo alquilo C₁ a C₂ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₂ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₂ sustituido o un grupo alcoxi C₁ a C₂ no sustituido,

R⁵ significa H, un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido,

- 5 R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido o R⁵ y R⁶ forman juntos un anillo cicloalifático de cinco o seis miembros, en donde los anillos de cinco o seis miembros son sustituidos por un grupo alquilo C₁ a C₄ o los anillos de cinco o seis miembros además son no sustituidos.

- 10 Por preferencia, la suma de los átomos de carbono de R⁵ y R⁶ juntos es al menos 4 átomos de carbono, más preferido R⁵ y R⁶ tienen juntos al menos 5 átomos de carbono. Se prefiere aún más, que la suma de los átomos de carbono de R⁵ y R⁶ juntos sea 5 o 6 o 7 o 8 o 9 átomos de carbono. Preferiblemente R⁵ significa H. Preferiblemente los grupos alquilo además son no sustituidos y adicionalmente los anillos de cinco o seis miembros son no sustituidos.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) llevan al menos un sustituyente aniónico, preferiblemente 1 o 2 o 3 sustituyentes aniónicos, de los cuales se prefieren muy particularmente 2 sustituyentes aniónicos.

- 15 Los sustituyentes aniónicos preferidos son los grupos carboxilo y/o sulfo, y se prefieren particularmente los grupos sulfo.

Los compuestos de la fórmula (I) preferidos, preferiblemente tienen 1, 2 o 3 y más preferiblemente 2 grupos sulfo. Los 2 grupos sulfo preferiblemente están por preferencia en uno de los sustituyentes R¹, R². En el compuesto más preferido R¹ significa un grupo sulfo y R² significa H.

- 20 Los sustituyentes más preferidos de los grupos alquilo C₁ a C₄ sustituidos se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(Alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(Alquilo C₁ a C₄). Los grupos alquilo son ramificados o lineales. Los grupos alquilo más preferidos son metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo (2-metilpropilo), pentilo, 1-metilpentilo, 1-etilpentilo, iso-pentilo (3-metilbutilo), hexilo, heptilo, octilo, o nonilo.

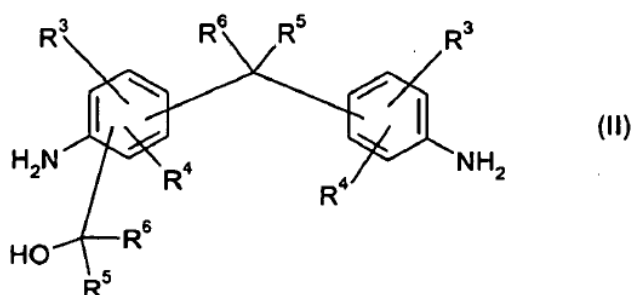
Los grupos alcoxi son ramificados o lineales

- 25 Preferiblemente los grupos alquilo y/o los grupos alcoxi además son no sustituidos.

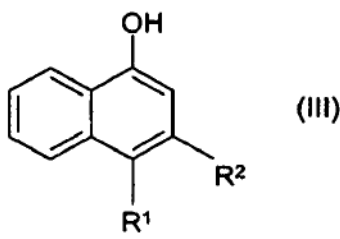
En los compuestos preferidos de la fórmula (I), los grupos alquilo preferidos y los grupos alcoxi preferidos son grupos metilo, etilo, propilo, metoxi y etoxi. Se prefieren muy particularmente los grupos metilo, etilo y metoxi.

Los grupos arilo preferidos son los grupos fenilo. Preferiblemente los grupos arilo además son no sustituidos o son sustituidos por un grupo metilo o un grupo metoxi.

- 30 La presente invención además provee un proceso para la preparación de los compuestos de fórmula (I), que comprende hacer reaccionar de la sal de bis-diazonio de una di-amina de fórmula (II),



con dos equivalentes del compuesto de fórmula (III).



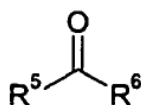
en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se definen como se especifica anteriormente.

- 5 La diazotización y el acoplamiento se pueden realizar de acuerdo con métodos convencionales. Ventajosamente, la reacción de acoplamiento se lleva a cabo en un medio de reacción acuoso en un rango de temperatura de entre 0 - 60 °C, preferiblemente entre 0 - 40 °C, más preferido entre 0 - 10 °C, aún más preferido entre 0 - 5 °C y en un rango de pH de 2 a 9, preferiblemente un pH 3 a 6. Todas las temperaturas se dan en grados Celsius.

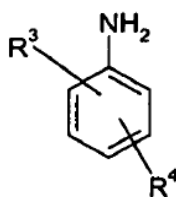
Las mezclas de reacción que comprenden los compuestos de fórmula (I), obtenidas de esta manera, se pueden convertir en formulaciones líquidas estables con una estabilidad mejorada a largo plazo por desalado mediante ultrafiltración.

- 10 Los compuestos de fórmula (I), obtenidos de esta manera, se pueden aislar de acuerdo con métodos conocidos.

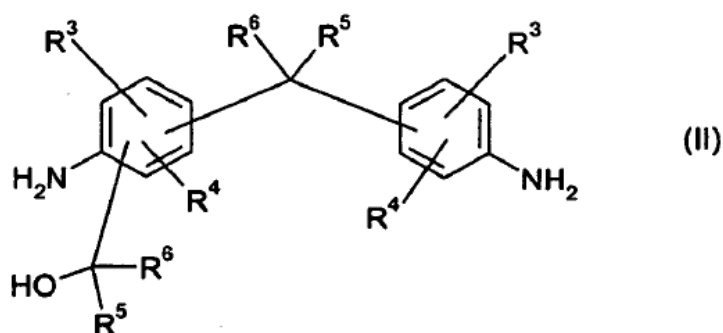
Sin embargo, las novedosas aminas de acuerdo con la fórmula (II), se pueden preparar de acuerdo con los métodos revelados en DE399149; DE505475; DE1220863; DE1793020 (GB1129306), DE3226889, DE4014847, que inician así forman aldehídos (cuando R^5 es H y R^6 es diferente de H) de la fórmula



- 15 mediante la reacción a temperatura elevada y presión elevada bajo condiciones ácidas con dos equivalentes de una amina aromática de la fórmula



formando la di-amina de la fórmula (II)



La mezcla de reacción se calienta en un autoclave cerrado a 120 - 250 °C, preferiblemente 140 - 200 °C, más preferiblemente 140 a 150 °C, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura, durante 3 - 8 horas, preferiblemente por 4 - 5 horas. La temperatura elevada en esta autoclave cerrada lleva a una presión elevada. Por otro lado la síntesis se puede realizar en la fusión del compuesto amino-hidrocloreuro adicionando el aldehído a temperatura elevada de 200 a 250 °C y la presión es presión atmosférica.

Los colorantes de la fórmula (I) se pueden aislar a partir del medio de reacción, por medio de procesos convencionales, por ejemplo mediante salificación con una sal de metal alcalino, filtración y secado, si es apropiado bajo presión reducida y a temperatura elevada.

Dependiendo de las condiciones de reacción y/o de aislamiento, los colorantes de la fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal o como sal mixta que contiene por ejemplo uno o más cationes seleccionados de iones de metal alcalino, por ejemplo el ion de sodio, o un ion de amonio o catión de alquilamonio, por ejemplo cationes mono-, di- o trimetil- o -etilamonio. El colorante se puede convertir mediante técnicas convencionales del ácido libre en una sal o en una sal mixta o viceversa o de una forma de sal en otra. Si se desea, los colorantes se pueden purificar adicionalmente por diafiltración, en cuyo caso las sales no deseadas y la síntesis de subproductos se separan del colorante aniónico crudo.

La eliminación de las sales no deseadas y de la síntesis de subproductos y eliminación parcial de agua de la solución de colorante crudo se lleva a cabo por medio de una membrana semipermeable aplicando una presión por medio de la cual se obtiene el colorante sin las sales no deseadas y la síntesis de subproductos como una solución y, si es necesario como un cuerpo sólido de una manera convencional.

Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son particularmente apropiadas para teñir o imprimir sustratos orgánicos, tales como material fibroso que consiste de poliamidas naturales o sintéticas en matices rojos a violetas. Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son apropiadas para producir tintas de impresión Inkjet y para utilizar estas tintas de impresión Inkjet para imprimir material fibroso que consiste de poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (por ejemplo, papel).

Por consiguiente, la invención provee desde otro aspecto para el uso de los colorantes de la fórmula (I), sus sales y mezclas para teñir y/o imprimir materiales fibrosos, que consisten de poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la producción de tintas de impresión Inkjet y su uso para imprimir materiales fibrosos que consisten de poliamidas naturales o sintéticas.

El teñido se lleva a cabo de acuerdo con procesos conocidos, véase por ejemplo los procesos de teñido descritos en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volumen 22, páginas 658 - 673 o en el libro por M. Peter and H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, páginas 535 - 556 y 566 - 574. Se da preferencia al teñido en el proceso de agotamiento a una temperatura de 30 a 140 °C, más preferiblemente 80 a 120 °C y más preferiblemente a una temperatura de 80 a 100 °C, y a una relación de licor en el rango de 3:1 a 40:1.

El sustrato a teñir puede estar presente en la forma de hilo, tela tejida, tejido de punto que forma bucles o alfombra por ejemplo. Incluso los teñidos completamente de moda son posibles permanentemente sobre sustratos delicados, siendo ejemplos lana de oveja, cachemir, alpaca y lana de angora. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para teñir fibras de denier fino (microfibras).

Los colorantes de acuerdo con la presente invención y sus sales son altamente compatibles con los colorantes ácidos conocidos. En consecuencia, los colorantes de la fórmula (I), sus sales o mezclas se pueden utilizar solos en un proceso de impresión o teñido o de otra manera como un componente en una combinación de composición de impresión o teñido de matices junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, i.e. con colorantes ácidos que poseen propiedades de coloración comparables, tales como por ejemplo propiedades de solidez y tasas de agotamiento a partir del baño de coloración sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención se pueden utilizar en particular junto con ciertos otros colorantes que tienen apropiados cromóforos. La relación en la cual los colorantes están presentes en una combinación de composición de impresión o teñido de matices se dicta por el matiz a ser obtenido.

Como se indica anteriormente, los novedosos colorantes de la fórmula (I), son muy útiles para teñir poliamidas naturales y sintéticas, i.e. lana, seda y todos los tipos de nylon, sobre cada uno de los colorantes que tienen un alto nivel de solidez, especialmente se obtienen una buena solidez a la luz y una buena solidez a la humedad (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales tienen una tasa alta de agotamiento. La capacidad de los colorantes de la fórmula (I) y su sal para intensificar también es muy buena. Sobre los colorantes de tono en los sustratos identificados son de calidad excepcional. Todos los colorantes además tienen un matiz constante bajo luz artificial. Adicionalmente, la solidez para deslustrar y ebullición es buena.

Una ventaja decisiva de los novedosos colorantes es que son libres de metales y proveen un teñido de buen nivel.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden utilizar como un colorante individual o más, debido a su buena compatibilidad, como un elemento de combinación con otros colorantes de la misma clase que tienen propiedades de coloración comparables, por ejemplo en consideración con la solidez general, el valor de agotamiento, etc. La combinación de colorantes de matices obtenida tiene solidez similar a los colorantes con el colorante individual.

Los colorantes de la invención de la fórmula (I) también se pueden utilizar como componentes rojos en impresión o tinción tricromática. La impresión o tinción tricromática puede utilizar todos los procesos de impresión y coloración conocidos y habituales, tales como por ejemplo el proceso continuo, proceso de agotamiento, proceso de coloración de espuma y proceso Ink-Jet.

La composición de los componentes individuales de colorante en la mezcla de colorantes tricromáticos utilizados en el proceso de la invención depende del matiz deseado. Un matiz marrón por ejemplo preferiblemente utiliza 55 - 65 % en peso de un componente de color amarillo, 20 - 30 % en peso del componente rojo de la invención y 10 - 20 % en peso de un componente azul.

El componente rojo, como se describe anteriormente, puede consistir de un componente único o de una mezcla de componentes individuales de rojo diferentes que conforman a la fórmula (I). Se da preferencia a combinaciones dobles o triples.

Los componentes azul y/o amarillo particularmente preferidos se describen en WO2002/46318.

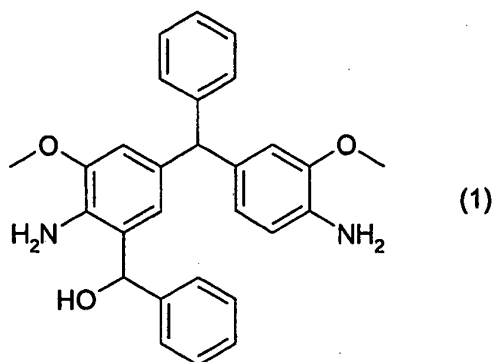
Los siguientes ejemplos además sirven para ilustrar la invención. En los Ejemplos todas las partes y todos los porcentajes son en peso o volumen, y las temperaturas se dan en grados Celsius, a menos que se indique lo contrario.

Síntesis-Ejemplo 1: (método A)

106 g de benzaldehído (1 mol), 123 g de o-anisidina (1 mol), 115 g de ácido clorhídrico (aprox. 30 %) y 300 ml de agua se calentaron en un autoclave a 140 °C, durante 6 horas.

La mezcla de reacción se vierte sobre 1 kg de hielo y 135 g de solución de hidróxido de sodio (30 %).

La capa orgánica se separó y el exceso de o-anisidina se separó con tolueno. El residuo se volvió a cristalizar a partir de tolueno y la torta de la prensa se lavó con alcohol frío. Se obtuvo un compuesto de la fórmula (1):



Síntesis-Ejemplo 2: (método B)

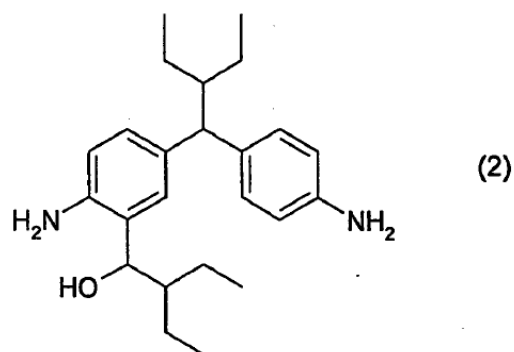
130 g (1mol) de clorhidrato de anilina se funden en un recipiente de reacción de 0.5-l bajo nitrógeno a 220 °C y se le adicionan lentamente 100 g (1 mol) de 2-Etilbutiraldehído, mientras se agita durante un periodo de 4 horas.

La temperatura de la fusión cae inicialmente de aprox. 200 °C a 185 °C debido al reflujo.

La temperatura se mantiene por una hora a 185 °C y la fusión caliente se vierte en una mezcla de 1.6 kg de hielo y 1.05 kg de solución de hidróxido de sodio (30 %).

La capa orgánica se separa y lava libre de sal con agua desmineralizada.

El residuo se volvió a cristalizar a partir del tolueno y la torta de la prensa se lava con etanol frío. Se obtuvo un compuesto de la fórmula (2):

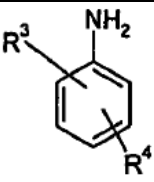
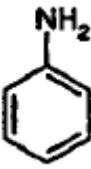
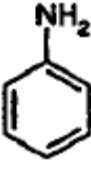
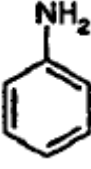
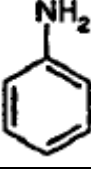
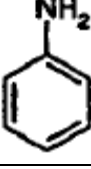
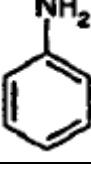
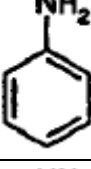
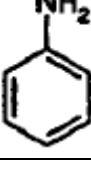


5

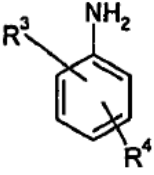
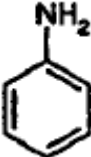
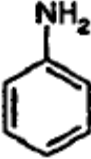
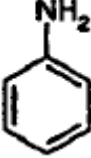
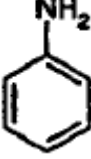
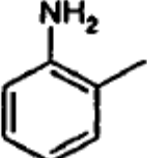
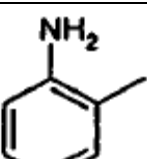
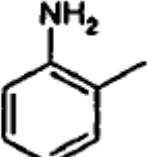
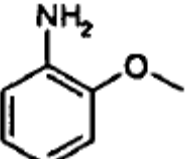
Tabla 1: Síntesis de las aminas que inician con los aldehídos

Síntesis Ej. No.		R ⁵	R ⁶
3		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4		H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5		H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃

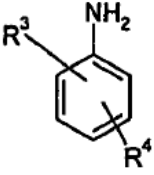
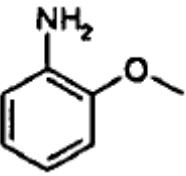
(continuación)

Síntesis Ej. No.		R ⁵	R ⁶
6		H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
7		H	(CH ₂) ₅ CH ₃
8		H	(CH ₂) ₄ CH ₃
9		H	CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃
10		H	(CH ₂) ₆ CH ₃
11		H	(CH ₂) ₇ CH ₃
12		H	(CH ₂) ₈ CH ₃
13		H	CH ₂ -Ph

(continuación)

Síntesis Ej. No.		R ⁵	R ⁶
14		H	Ph
15		H	4- Ph-CH ₃
16		H	4- Ph-CH(CH ₃) ₂
17		H	4- Ph-t-Bu
18		H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
19		H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂
20		H	Fenil
21		H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂

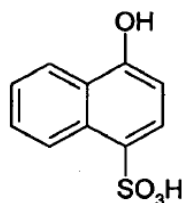
(continuación)

Síntesis Ej. No.		R ⁵	R ⁶
22		H	CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃

Ejemplo 23:

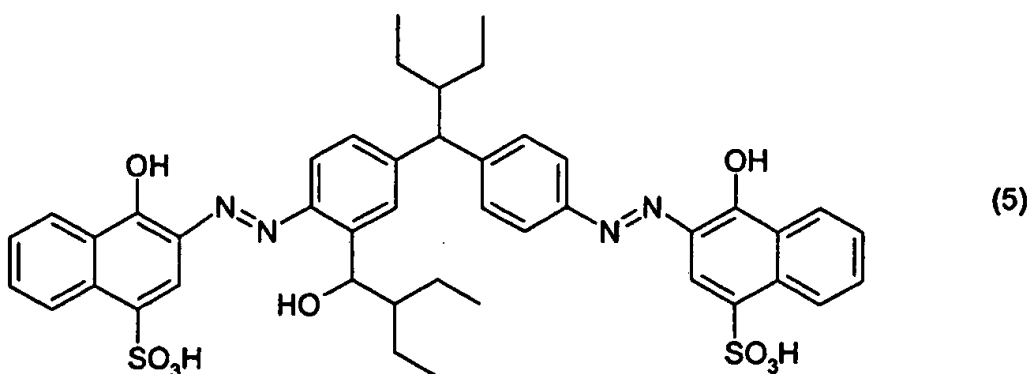
5 36.8 Partes (0.1 mol) de amina-ejemplo 2 se diazotizan de acuerdo con métodos conocidos con 13.8 partes (0.2 mol) de nitrito de sodio a 0 - 5 °C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30 %).

44.8 partes (0.2 mol) de un compuesto de la fórmula



10 se disuelven en 250 partes de agua se adicionan durante 30 minutos a la solución tetrazotizada congelada. Mediante la adición de solución al 30% de NaOH el pH se lleva a 3 - 4.5 produciendo una materia colorante de fórmula (5) y la materia colorante está en solución.

λ max = 530 nm.



La materia colorante se puede asilar por medio de la concentración con vacío o por medio de la precipitación en acetona/alcohol.

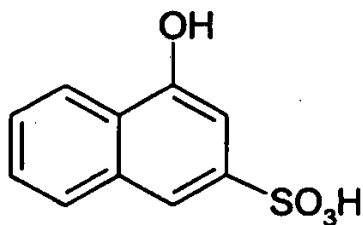
15 Sin embargo, la mezcla de reacción se puede utilizar directamente para teñir sin aislar el producto.

Sorprendentemente, la materia colorante de fórmula (5) tiene una solubilidad muy alta en agua y proporciona colorantes rojos con muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 24:

44.0 Partes (0.1 mol) de amina-ejemplo 1 se diazotizan de acuerdo con métodos conocidos con 13.8 partes (0.2 mol) de nitrito de sodio a 0 - 5 °C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30 %).

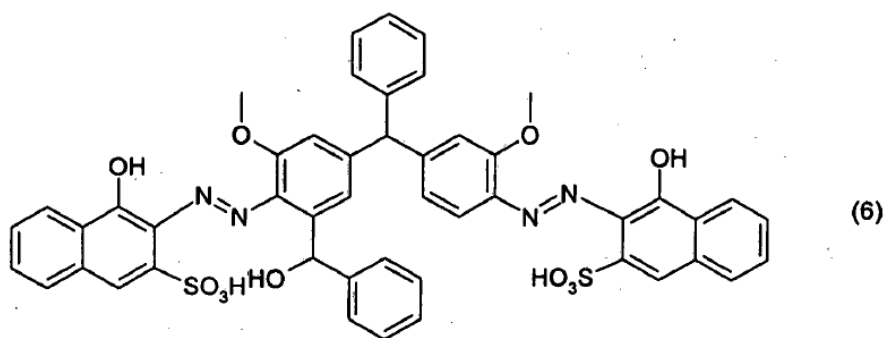
49.4 partes (0.2 mol) de un compuesto de la fórmula



5

disueltas en 250 partes de agua, se adicionan durante 30 minutos a la solución de tetrazotizada congelada. Mediante la adición de solución al 30% de NaOH se lleva a pH 3 - 4.5, produciendo a materia colorante de fórmula (6) y el materia colorante está en solución.

$\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$.



10

La materia colorante se puede asilar por medio de la concentración con vacío o mediante la precipitación en acetona/alcohol.

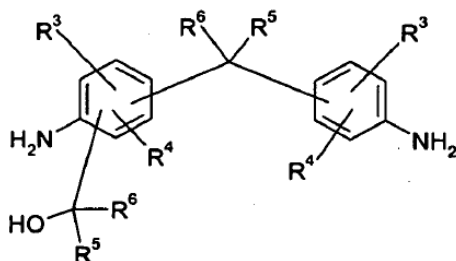
Sin embargo, la mezcla de reacción se puede utilizar directamente sin aislar el producto, para teñir.

La materia colorante de fórmula (6) tiene muy alta solubilidad en agua y sorprendentemente proporciona colorantes rojos con muy buenas propiedades de solidez.

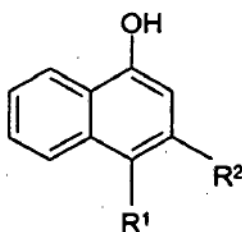
15

Tabla 2: síntesis de la materia colorante con las aminas de la Tabla 1

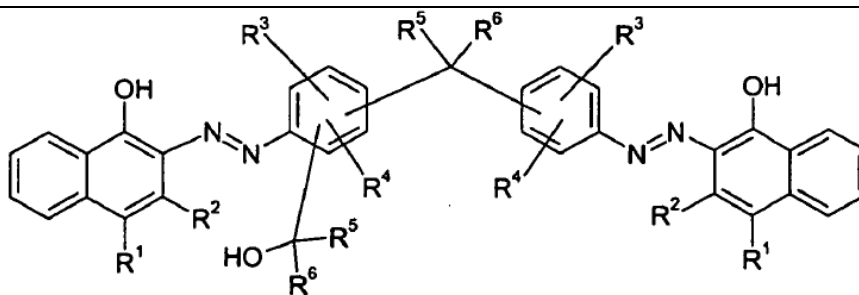
Los siguientes compuestos mostrados en la tabla 3 se sintetizaron de acuerdo con el ejemplo 23 o 24 utilizando el componente



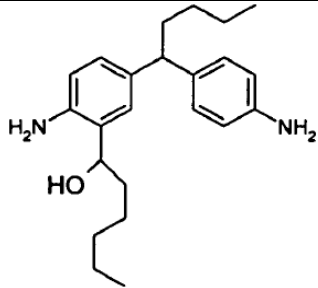
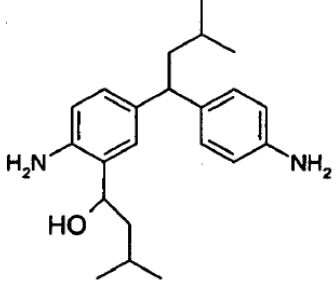
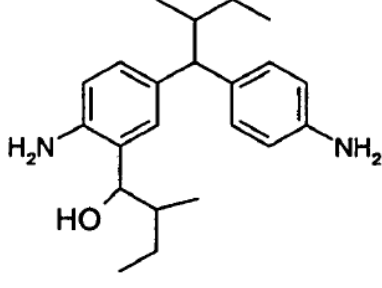
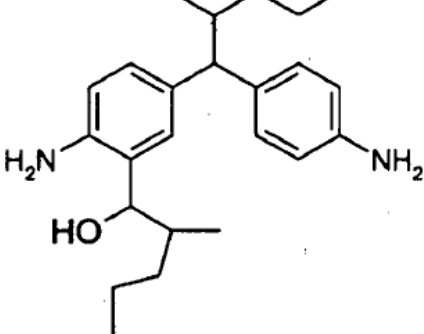
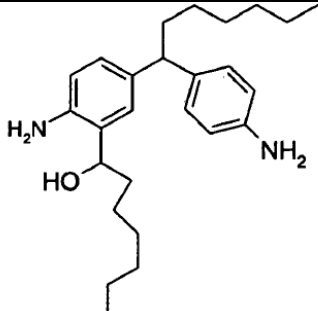
amina diazo y se hacen reaccionar con el componente de acoplamiento



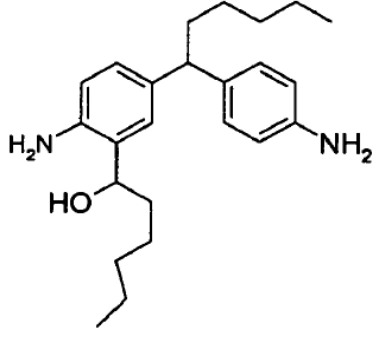
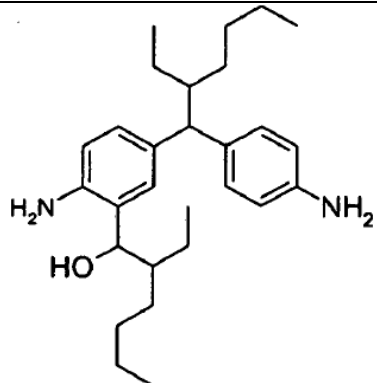
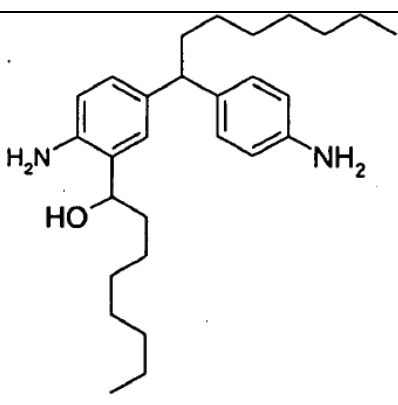
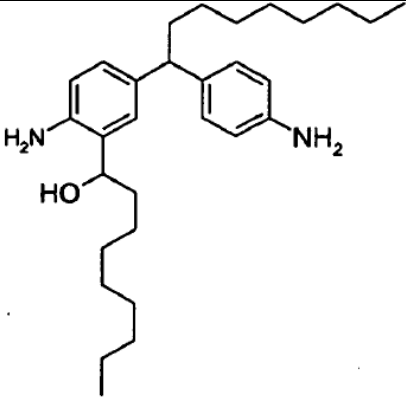
en donde, se obtuvo un compuesto de la siguiente fórmula:



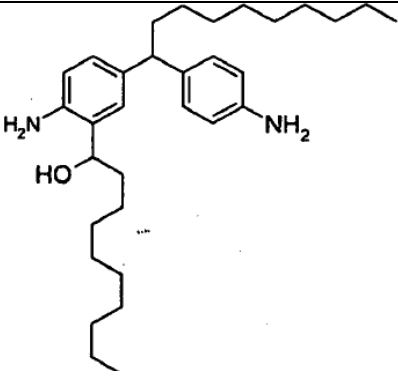
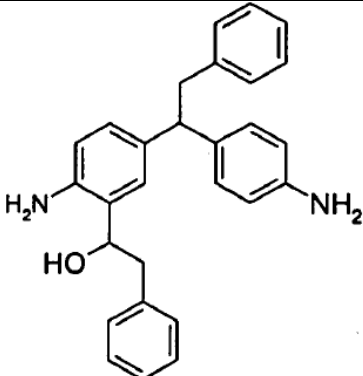
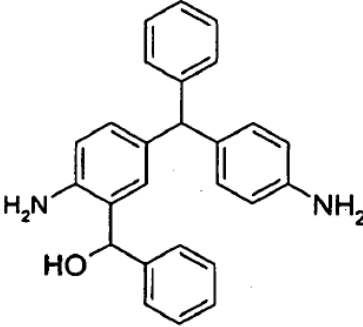
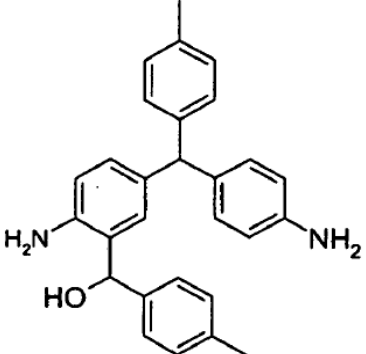
λ max (lambda max) se indica en nm (nanómetros; medida en solución de ácido acético al 1 %).

Num. Materia Colorante	Diamina	R ¹	R ²	λ max
25		Sulfo	H	510
26		Sulfo	H	513
27		Sulfo	H	512
28		Sulfo	H	515
29		Sulfo	H	515

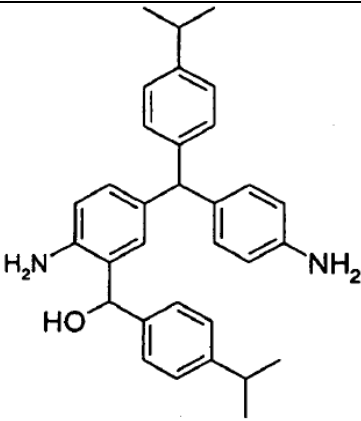
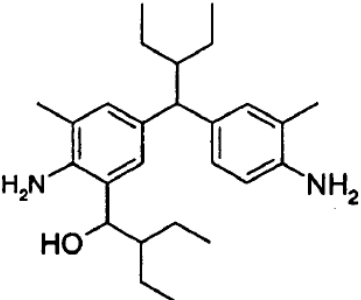
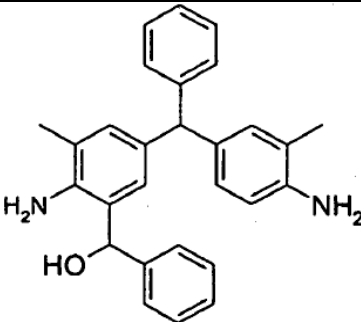
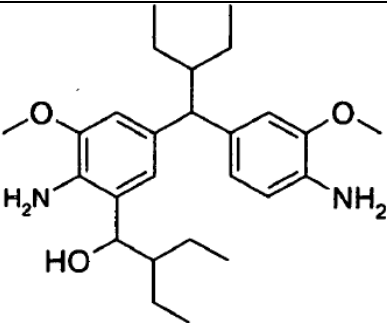
(continuación)

Num. Materia Colorante	Diamina	R ¹	R ²	λ max
30		H	Sulfo	513
31		H	Sulfo	516
32		Sulfo	H	512
33		Sulfo	H	515

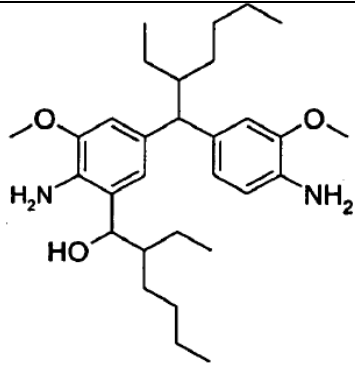
(continuación)

Num. Materia Colorante	Diamina	R1	R2	λ max
34		Sulfo	H	515
35		Sulfo	H	514
36		H	Sulfo	514
37		H	Sulfo	517

(continuación)

Num. Materia Colorante	Diamina	R1	R2	λ max
38		Sulfo	H	516
39		Sulfo	H	522
40		Sulfo	H	521
41		Sulfo	H	530

(continuación)

Num. Materia Colorante	Diamina	R1	R2	λ max
42		Sulfo	H	532

EJEMPLO DE APLICACIÓN A

Un baño de colorante a 40 °C, que consiste de 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación activo, débilmente catiónico, que se basa en una amida de ácido graso aminopropil etoxilada y que tiene afinidad de colorante, 0.25 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23 y ajustado a pH 5 con 1 - 2 partes de ácido acético al 40% se introduce con 100 partes de tela de nylon-6. Después de 10 minutos a 40 °C, el baño de colorante se calienta a 98 °C a una velocidad de 1 °C por minuto y luego se deja en ebullición, durante 45 - 60 minutos. Después de esto se enfría a 70 °C, durante 15 minutos. La muestra teñida se retira del baño, se aclara con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una muestra de poliamida teñida de color rojo que posee buena solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE APLICACIÓN B

Un baño de colorante a 40 °C, que consiste de 2000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación activo, débilmente catiónico que se basa en una amida de ácido graso aminopropil etoxilada y que tiene afinidad de colorante, 0.3 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23 y ajustado a pH 5.5 con 1 - 2 partes de ácido acético al 40% se introduce con 100 partes de tela de nylon-6,6. Después de 10 minutos a 40 °C, el baño de colorante se calienta a 120 °C a una velocidad de 1.5 °C por minuto y luego se deja a esta temperatura, durante 15 - 25 minutos. Después de esto se enfría a 70 °C, durante 25 minutos. La muestra teñida se retira del baño de coloración, se aclara con agua caliente y luego con fría y se seca. El resultado obtenido es una muestra de poliamida teñida de color rojo con buena nivelación y que tiene buena solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE APLICACIÓN C

Un baño de colorante a 40 °C, que consiste de 4000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente anfotérico que se basa en una amida de ácido graso etoxilada, sulfatada y que tiene afinidad de colorante, 0.4 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23 y ajustado a pH 5 con 1 - 2 partes de ácido acético al 40%, se introduce con 100 partes de tela de lana. Después de 10 minutos a 40 °C, el baño de colorante se calienta a ebullición a una velocidad de 1 °C por minuto y luego se deja en ebullición por 40 - 60 minutos. Después de esto se enfría a 70 °C, durante 20 minutos. La muestra teñida se retira del baño, se aclara con agua caliente y luego con fría y se seca. El resultado obtenido es una muestra de lana teñida de color rojo que posee buena solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE APLICACIÓN D

100 partes de un material de nylon-6 tejido se acolchan con un licor a 50 °C que consiste de

40 partes de el colorante de Ejemplo de Preparación 23,

100 partes de urea,

- 20 partes de un solubilizante no-iónico basado en butildiglicol,
- 15- 20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),
- 10 partes de un agente de nivelación activo débilmente catiónico que se basa en una amida de ácido graso aminopropil etoxilada y que tiene afinidad para el colorante, y
- 810-815 partes de agua (para hacer hasta 1000 partes de licor de relleno del material).

5 El material impregnado de esta manera se enrolla y se deja reposar en una cámara de vapor bajo condiciones saturadas de vapor a 85 - 98 °C, durante 3-6 horas para la fijación. A continuación, la muestra teñida se aclara con agua caliente y fría y se seca. El resultado obtenido es una muestra de nylon teñida de color rojo que tiene buena nivelación en la pieza y buena solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO DE APLICACIÓN E

Un material de lámina de pila de corte textil compuesta de nylon-6 y que tiene una tela de base sintética se rellena con un licor que contiene por 1000 partes

- 1 parte de colorante del Ejemplo de Preparación 23
- 4 partes de un espesante disponible comercialmente basado en goma garrofín en éter
- 2 partes de un aducto de óxido de etileno no iónico de un alquilfenol superior
- 1 parte de ácido acético al 60 %.

Este se sigue por la impresión con una pasta que contiene por 1000 partes los siguientes componentes:

- 20 partes de alquilamina grasa alcoxilada (producto para desplazar) disponible comercialmente
- 20 partes de un espesante disponible comercialmente basado en goma garrofín en éter.
- 10 La impresión se fija, durante 6 minutos en vapor saturado a 100 °C, se aclara y se seca. El resultado obtenido es un material cubierto de color nivelado, que tiene un patrón rojo y blanco.

EJEMPLO DE APLICACIÓN F

- 15 100 partes de un cuero de grano húmedo-afeitado re-curtido sintéticamente y curtido con cromo se tiñen, durante 30 minutos en un baño de 300 partes de agua y 2 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23 a 55 °C. Después de la adición de 4 partes de una emulsión al 60 % de un aceite de pescado sulfitado, el cuero es engrasado durante 45 minutos. A continuación, se acidifica con 8.5 % de ácido fórmico y se muele durante 10 minutos (pH final en el baño 3.5 - 4.0). A continuación, el cuero se aclara, se deja secar y el acabado como siempre. El resultado obtenido es un cuero teñido en un matiz naranja claro nivelado con buena solidez.

- 20 Los Ejemplos de Aplicación A F también se pueden llevar a cabo con los colorantes 24 a 42, con resultados similares.

EJEMPLO DE APLICACIÓN G

- 25 3 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23 se disuelven en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60 °C. El enfriamiento a temperatura ambiente proporciona una tinta para impresión de color naranja que es muy altamente apropiada para la impresión ink jet en papel o textiles de poliamida y de lana.
- El Ejemplo de Aplicación G también se puede llevar a cabo con los colorantes 24 a 42, con resultados similares.

EJEMPLO DE APLICACIÓN H

Un baño de colorante que consiste de 1000 partes de agua, 80 partes de sal Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzono de sodio- 3-sulfonato y 1 parte de colorante a partir del Ejemplo 23 se calienta a 80 °C, en un tiempo

de 10 minutos. A continuación, se adicionan 100 partes de algodón mercerizado. Este se sigue por el teñido a 80 °C, durante 5 minutos y luego se calienta a 95 °C en un tiempo de 15 minutos. Después de 10 minutos a 95 °C, se adicionan 3 partes de carbonato de sodio, seguido por otras 7 partes de carbonato de sodio, después de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato de sodio después de 30 minutos a 95 °C. Posteriormente se continúa el teñido a 95 °C, durante 60 minutos. A continuación, el material teñido, se retira del baño de coloración y se aclara en agua corriente desmineralizada durante 3 minutos. Esto se sigue con dos lavados, durante 10 minutos en 5000 partes de agua desmineralizada en ebullición en un momento y el posterior enjuague en agua corriente desmineralizada a 60 °C, durante 3 minutos y con agua fría del grifo, durante un minuto. El secado deja una muestra de algodón teñida de rojo brillante que tiene buena solidez.

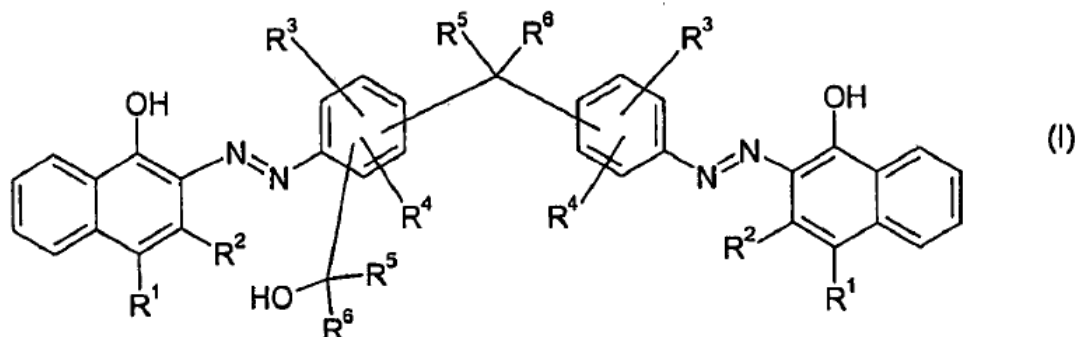
10 **EJEMPLO DE APLICACIÓN I**

0.2 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 23, se disuelven en 100 partes de agua caliente y la solución se enfría a temperatura ambiente. Esta solución se adiciona a 100 partes de pulpa de sulfito blanqueada de forma química mezclada en 2000 partes de agua en un Hollander. Después de 15 minutos de co-mezclado a la materia colorante se le da el tamaño con dimensión de resina y sulfato de aluminio de una manera convencional. El papel producido a partir de esta materia colorante tiene un matiz rojo con buena solidez a la humedad.

Los Ejemplos de Aplicación H e I también se pueden llevar a cabo con los colorantes 24 a 42, con resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula general (I)



R^1 significa H o un grupo sulfo,

5 R^2 significa H o un grupo sulfo, R^1 tiene que ser diferente de R^2 ,

R^3 significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo C_1 a C_4 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_4 no sustituido, un grupo alcoxi C_1 a C_4 sustituido o un grupo alcoxi C_1 a C_4 no sustituido,

R^4 significa H, un grupo alquilo C_1 a C_4 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_4 no sustituido, un grupo alcoxi C_1 a C_4 sustituido o un grupo alcoxi C_1 a C_4 no sustituido,

10 R^5 significa H, grupo alquilo C_1 a C_9 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_9 no sustituido,

R^6 significa un grupo alquilo C_1 a C_9 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_9 no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido o R^5 y R^6 forman juntos un anillo cicloalifático de cinco o seis miembros, en donde los son sustituidos por un grupo alquilo C_1 a C_4 o los anillos de cinco o seis miembros además son no sustituidos,

15 en donde los sustituyentes de los grupos alquilo sustituidos se seleccionan de los sustituyentes OH, O(alquilo C_1 - C_4), SO_3H , $COOH$, y NH (alquilo C_1 - C_4);

en donde los sustituyentes de los grupos alcoxi sustituidos se seleccionan de los sustituyentes OH, O(alquilo C_1 - C_4), SO_3H , $COOH$, y NH (alquilo C_1 - C_4); y

en donde los sustituyentes de los grupos arilo sustituidos se seleccionan de los sustituyentes OH, O(alquilo C_1 - C_4), SO_3H , alquilo C_1 - C_4 sustituido, alquilo no sustituido, alcoxi C_1 - C_4 sustituido, y alcoxi C_1 - C_4 no sustituido.

20 2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque**

R^1 significa H o un grupo sulfo,

R^2 significa H o un grupo sulfo, R^1 tiene que ser diferente de R^2 ,

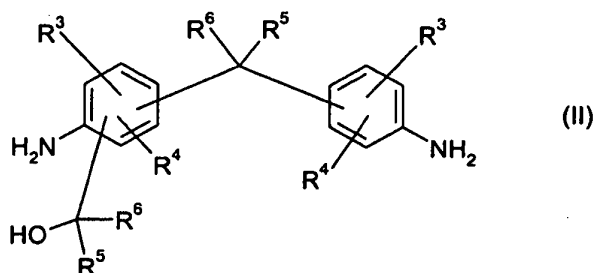
R^3 significa H, un grupo alquilo C_1 a C_2 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_2 no sustituido, un grupo alcoxi C_1 a C_2 sustituido o un grupo alcoxi C_1 a C_2 no sustituido,

25 R^4 significa H, un grupo alquilo C_1 a C_2 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_2 no sustituido, un grupo alcoxi C_1 a C_2 sustituido o un grupo alcoxi C_1 a C_2 no sustituido,

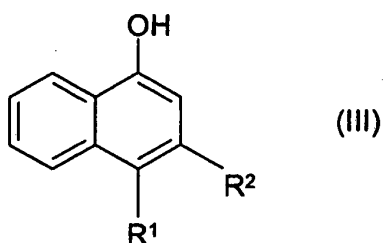
R^5 significa H, un grupo alquilo C_1 a C_9 no sustituido,

30 R^6 significa un grupo alquilo C_1 a C_9 sustituido o un grupo alquilo C_1 a C_9 no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido o R^5 y R^6 forman juntos un anillo cicloalifático de cinco o seis miembros, en donde los anillos de cinco o seis miembros son sustituidos por un grupo alquilo C_1 a C_4 o los anillos de cinco o seis miembros además son no sustituidos.

3. Proceso de preparación de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II)



se diazotizan y se acoplan sobre un total de dos equivalentes de un compuesto de la fórmula (III)



5

dónde los sustituyentes son cada uno como se definen anteriormente.

4. Uso de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la Reivindicación 1, para teñir y/o imprimir sustratos orgánicos.

10 5. Uso de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la Reivindicación 4, para teñir y/o imprimir lana, seda y poliamidas sintéticas.

6. Uso de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la Reivindicación 4, para la preparación de tintas de impresión para el proceso InkJet.