

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 191**

51 Int. Cl.:

**C09B 35/378** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2011** **E 11008493 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 2584007**

54 Título: **Colorantes ácidos trisazoicos basados en piridonas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.09.2014**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)**  
**Rothausstrasse 61**  
**4132 Muttenz 1, CH**

72 Inventor/es:

**NUSSER, RAINER, DR. y**  
**HASEMANN, LUDWIG, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 497 191 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).

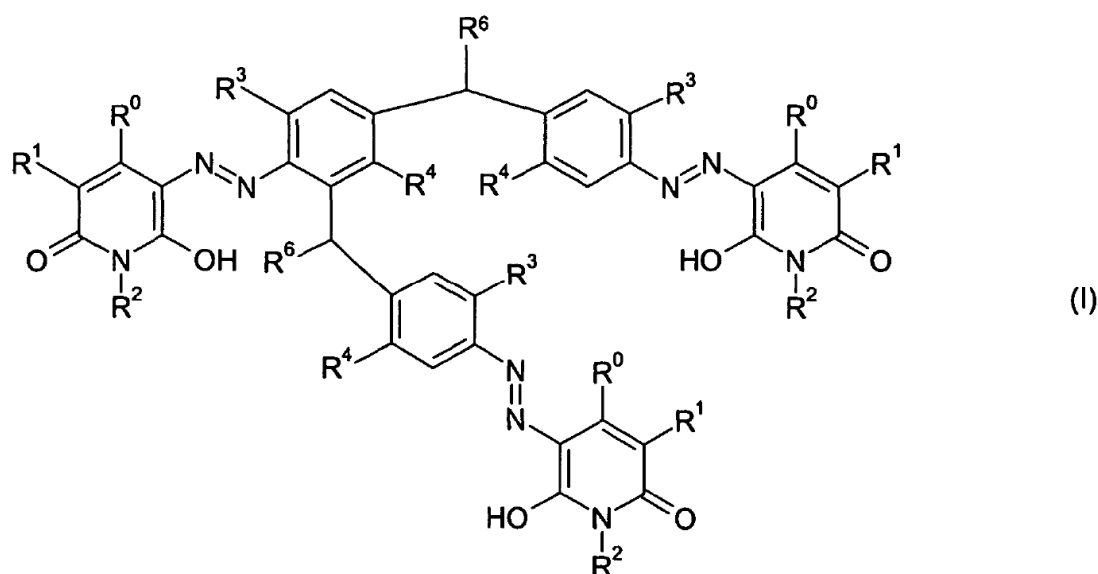
## DESCRIPCIÓN

Colorantes ácidos trisazoicos basados en piridonas

La invención se refiere a nuevos colorantes ácidos azoicos, a un procedimiento para su preparación y a sus uso para teñir sustratos orgánicos.

- 5 Los colorantes ácidos se conocen y también se conocen colorantes con miembros de puenteo. Sin embargo, todavía existe una necesidad de colorantes ácidos con propiedades mejoradas.

Según la invención se proporcionan compuestos de fórmula (I)



en la que

- 10  $R^0$  significa un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  no sustituido,
- $R^1$  significa H, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  no sustituido, un grupo sulfo, un grupo alquilen( $C_1$  a  $C_4$ )-sulfo,  $-CO-NH_2$ ,  $-CO-NH$ -(alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ) o CN,
- $R^2$  significa H, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  no sustituido,
- 15  $R^3$  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,
- $R^6$  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,

- 20 en donde los compuestos de fórmula (I) tienen al menos un sustituyente aniónico.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) tienen 1 o 2 o 3 sustituyentes aniónicos, de los cuales se prefieren particularmente 3 sustituyentes aniónicos.

- 25 El al menos un sustituyente aniónico en los compuestos de fórmula (I) está situado preferentemente en uno de los sustituyentes  $R^1$  y/o  $R^3$ , más preferiblemente el al menos un sustituyente aniónico está situado en uno de los sustituyentes  $R^1$ . Situado preferentemente en uno de los sustituyentes también puede significar que este sustituyente sea el grupo aniónico.

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

5 Los sustituyentes preferidos de los grupos alquilo sustituidos se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>), -SO<sub>3</sub>H, -COOH, fenilo, -NH(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>). Los grupos alquilo que tienen 3 o más átomos de carbono son ramificados o lineales. Los grupos alquilo más preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo (2-metilpropilo), pentilo, isopentilo (3-metilbutilo), hexilo, heptilo, octilo o nonilo.

Los sustituyentes preferidos del grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>), -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -NH(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>). Los grupos alcoxi que tienen 3 o más átomos de carbono son ramificados o lineales. Los grupos alcoxi más preferidos son metoxi y etoxi.

10 Sustituyentes preferidos de los grupos arilo sustituidos se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>), -SO<sub>3</sub>H, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituidos, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituidos, grupos alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituidos y grupos alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituidos, posibles sustituyentes de los grupos alquilo y alcoxi son como los definidos anteriormente.

En compuestos preferidos de la fórmula general (I)

- R<sup>0</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,
- 15 R<sup>1</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo sulfo, un grupo alquilen(C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>)-sulfo, -CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NH-(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) o CN,
- R<sup>2</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> no sustituido, los sustituyentes preferidos del grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> sustituido son NH-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-COOH y -O-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- 20 R<sup>3</sup> significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,
- R<sup>4</sup> significa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,
- R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> sustituido con de 1 a 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

En compuestos aún más preferidos de la fórmula general (I)

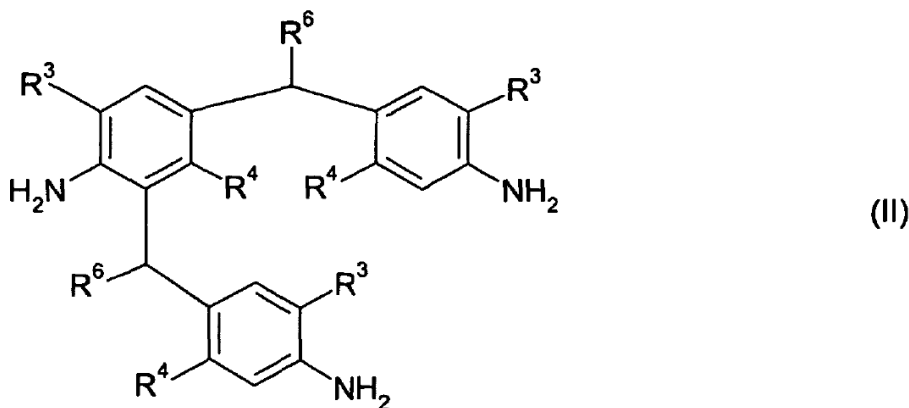
- 25 R<sup>0</sup> significa un grupo metilo,
- R<sup>1</sup> significa -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, -CONH<sub>2</sub> o -CN,
- R<sup>2</sup> significa un grupo etilo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;
- R<sup>3</sup> significa H, metilo, metoxi o un grupo sulfo;
- R<sup>4</sup> significa H, metilo o un grupo metoxi;
- 30 R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> sustituido con fenilo o con (alquilC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>1-3</sub>-fenilo, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con de 1 a 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

En los compuestos más preferidos de la fórmula general (I)

- R<sup>0</sup> significa un grupo metilo,
- R<sup>1</sup> significa un grupo -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,
- 35 R<sup>2</sup> significa un grupo etilo,
- R<sup>3</sup> significa H, metilo, metoxi,
- R<sup>4</sup> significa H,
- R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo fenilo, p. ej.

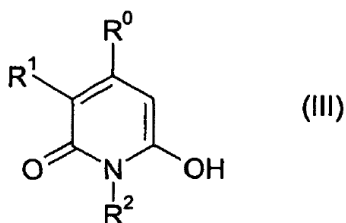
bencilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido con alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) que comprende hacer reaccionar la sal de trisdiazonio de una triamina de fórmula (II),



5

con tres equivalentes de un compuesto de fórmula (III)



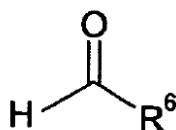
en las que R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> son como se definieron anteriormente.

10 La diazotización y el acoplamiento se pueden efectuar según métodos convencionales. La reacción de acoplamiento se lleva a cabo ventajosamente en un medio de reacción acuoso en un intervalo de temperatura de aproximadamente 0 a 60°C, preferiblemente de 0 a 40°C, más preferiblemente de 0 a 10°C, aún más preferiblemente de 0 a 5°C, y en un intervalo de pH de 2 a 9, preferiblemente de pH 3 a 6. Todas las temperaturas se dan en grados Celsius.

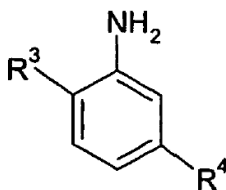
15 Las mezclas de reacción que comprenden compuestos de fórmula (I) así obtenidas se pueden convertir en formulaciones líquidas estables con estabilidad a largo plazo mejorada mediante desalación, p. ej. mediante ultrafiltración.

Los compuestos de partida, es decir las aminas de fórmula (II) y las piridonas de fórmula (III), bien son conocidos o bien se pueden preparar según métodos conocidos a partir de materias primas disponibles.

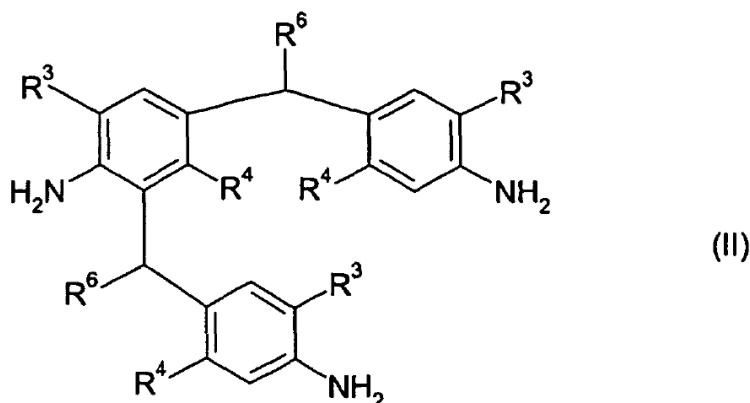
20 Las aminas según la fórmula (II) se pueden preparar según los métodos divulgados en DE-4014847, partiendo así de dos equivalentes de un aldehído de la fórmula



haciendo reaccionar a temperatura elevada y presión elevada bajo condiciones ácidas con tres equivalentes de una amina aromática de la fórmula



formando la triamina de la fórmula (II)



- 5 Ventajosamente, la mezcla de reacción de dicho aldehído y dicha amina aromática en un autoclave cerrado a de 120 a 250°C, preferiblemente de 140 a 200°C, más preferiblemente de 140 a 150°C, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante de 3 a 8 horas, preferiblemente durante de 4 a 5 horas. La temperatura elevada conduce en este autoclave cerrado a la presión elevada. Alternativamente, la síntesis se puede realizar en la masa fundida del hidrocloreto de aminocompuesto añadiendo el aldehído a una temperatura de 200 a 250°C y la presión es presión atmosférica.
- 10 Los colorantes de la fórmula (I) se pueden aislar del medio de reacción mediante procedimientos convencionales, por ejemplo precipitando con una sal de metal alcalino, filtrando y secando, si es apropiado bajo presión reducida y a temperatura elevada.
- 15 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o aislamiento, los colorantes de la fórmula (I) se pueden obtener como el ácido libre, como una sal o como una sal mixta que contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, por ejemplo el ion sodio, o un ion amonio o un catión 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 sal en otra. Si se desea, los colorantes se pueden purificar adicionalmente mediante diafiltración, en cuyo caso se separan sales y subproductos de síntesis no deseados del colorante aniónico bruto.
- 20 La retirada de sales y subproductos de síntesis no deseados y la retirada parcial de agua de la solución de colorante bruto se lleva a cabo ventajosamente por medio de una membrana semipermeable aplicando una presión, con lo que se obtiene el colorante sin las sales y los subproductos de síntesis no deseados como una solución y, si es necesario, como un cuerpo sólido, de modo convencional.
- 25 Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son particularmente adecuados para teñir o imprimir un material fibroso que contiene o que consiste en poliamidas naturales o sintéticas en tonos de amarillo a amarillo verdoso. Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales también son adecuados para producir tintas para impresión por inyección de tinta y para usar estas tintas para impresión por inyección de tinta para imprimir un material fibroso que contiene o que consiste en poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (papel, por ejemplo).
- 30 Según esto, la invención proporciona el uso de los colorantes de la fórmula (I), sus sales y mezclas de los colorantes de fórmula (I) para teñir y/o imprimir materiales fibrosos que contienen o que consisten en poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la producción de tintas para impresión por inyección de tinta y su uso para imprimir materiales fibrosos que contienen o que consisten en poliamidas naturales o sintéticas.

El teñido se puede llevar a cabo según procedimientos conocidos. Se da preferencia al teñido en el procedimiento

de agotamiento a una temperatura de aproximadamente 30 a 140°C, más preferiblemente de 80 a 120°C y lo más preferiblemente de 80 a 100°C, y una relación con el licor en el intervalo de aproximadamente 3:1 a 40:1.

5 El sustrato que se va a teñir puede estar presente en la forma de un hilo, una tela tejida, una tela tricotada en forma de bucles o una alfombra, por ejemplo. Los teñidos de prendas incluso son permanentemente posibles sobre sustratos delicados, siendo ejemplos lana de oveja, cachemir, alpaca y muaré. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para teñir fibras de denier fino (microfibras).

10 Los colorantes según la presente invención y sus sales son altamente compatibles con colorantes ácidos conocidos. Según esto, los colorantes de la fórmula (I), sus sales o mezclas de los mismos se pueden usar solos en un procedimiento de teñido o impresión o también como un componente en una composición de teñido o impresión con tonos combinados junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, es decir con colorantes ácidos que poseen propiedades de teñido comparables, tales como, por ejemplo, propiedades de solidez y velocidades de agotamiento desde el baño de teñido hasta el sustrato. Los colorantes de la presente invención se pueden usar en particular junto con otros colorantes que tienen cromóforos adecuados. La relación en la que están presentes los colorantes en una composición de teñido o impresión de tonos combinados está dictada por el matiz que se va a obtener.

15 Los nuevos colorantes de la fórmula (I), según se indica anteriormente, son muy útiles para teñir poliamidas naturales y sintéticas, es decir lana, seda y todos los tipos de nailon, en cada uno de los cuales se obtienen teñidos que tienen un alto nivel de solidez, especialmente buena solidez a la luz y buena solidez a la humedad (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales tiene una alta velocidad de agotamiento. Asimismo, la capacidad de los colorantes de la fórmula (I) y sus sales para acumularse es muy buena. Los teñidos sobre otro tono en los sustratos identificados son de excelente calidad. Por otra parte, todos los teñidos tienen un matiz constante bajo luz artificial. Además, la solidez al decatizado y la ebullición es buena.

Una ventaja decisiva de los nuevos colorantes es que están libres de metales y proporcionan teñidos muy igualados.

25 Los colorantes de la invención de la fórmula (I) también se pueden usar como componentes amarillos en el teñido o la impresión tricromáticos. El teñido o la impresión tricromáticos pueden utilizar todos los procedimientos de teñido o impresión habituales y conocidos, tales como, por ejemplo, el procedimiento continuo, el procedimiento de agotamiento, el procedimiento de teñido con espuma y el procedimiento de inyección de tinta.

La composición de los componentes individuales del colorante en un colorante tricromático depende del matiz deseado. Un matiz marrón, por ejemplo, preferiblemente utiliza de 20 a 40% en peso del componente amarillo de la invención, de 40 a 60% en peso de un componente naranja o rojo y de 10 a 20% en peso de un componente azul.

30 El componente amarillo, según se describe anteriormente, puede consistir en un solo componente o en una mezcla de diferentes componentes individuales amarillos que se ajustan a la fórmula (I). Se da preferencia a combinaciones dobles y triples.

Componentes rojos y/o azules particularmente preferidos se describen en WO-2002/46318 o WO-99/51681, respectivamente.

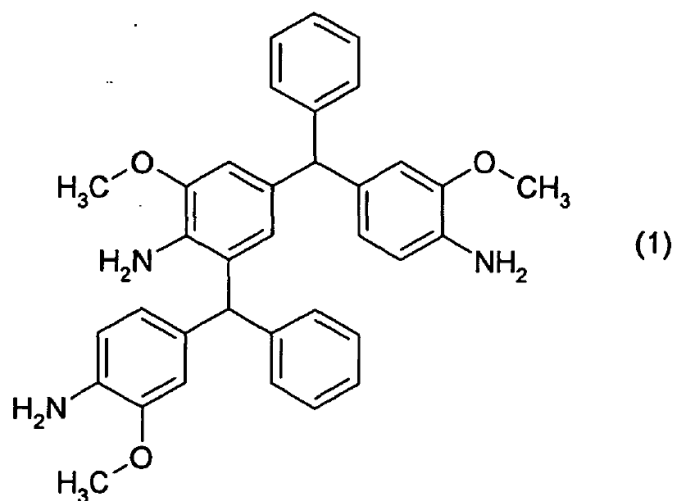
35 En los siguientes ejemplos todas las partes y todos los porcentajes son en peso, y las temperaturas dadas son en grados Celsius, a menos que se indique lo contrario.

#### **Ejemplo 1: (método A)**

127,2 g de benzaldehído (1,2 moles), 221,4 g de o-anisidina (1,8 moles), 345 g de ácido clorhídrico acuoso (30%) y 400 ml de agua se calentaron en un autoclave a 140°C durante 6 horas.

40 La mezcla de reacción se vertió sobre 1 kg de hielo y 400 g de solución de hidróxido sódico en agua (30%). La capa orgánica se separó y la o-anisidina residual se separó con tolueno. El residuo se recrystalizó en tolueno y la torta de prensado se lavó con etanol frío.

Se obtuvo un compuesto de la fórmula (1):



### Ejemplo 2: (método B)

233,1 g (1,8 moles) de hidrocloreto de anilina se fundieron en un recipiente de reacción de 1 l bajo nitrógeno a 220°C y 120 g (1,2 moles) de 2-etilbutiraldehído se añadieron lentamente a esto mientras se agitaba durante un período de 4 horas.

La temperatura de la masa fundida caía desde inicialmente aproximadamente 200 hasta 185°C debido al reflujo. La temperatura se mantuvo durante una hora a 185°C y la masa fundida caliente se vertió sobre una mezcla de 1,6 kg de hielo y 1,05 kg de solución de hidróxido sódico (30%).

La capa orgánica se separó y se lavó libre de sal con agua desmineralizada.

10 El residuo se recristalizó en tolueno y la torta de prensado se lavó con etanol frío.

Se obtuvo un compuesto de la fórmula (2):

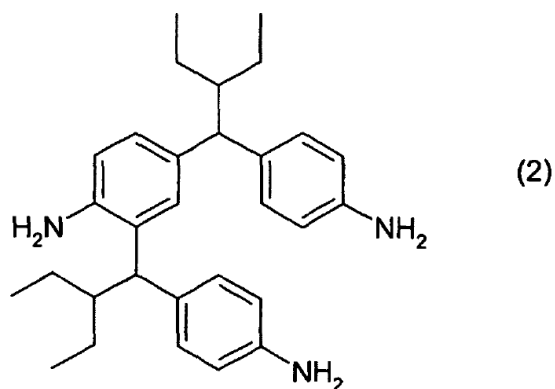
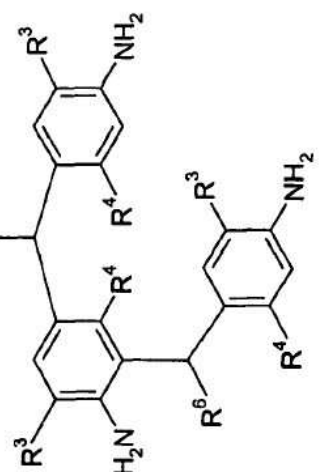
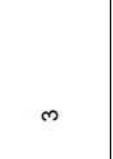



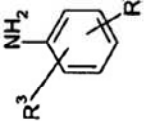










Tabla 1: Síntesis de las aminas partiendo de aldehídos según el método A en solución o según el método B como una masa fundida

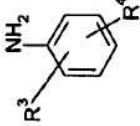







	Nº	R <sup>6</sup>
	3	
	4	
	5	
	6	



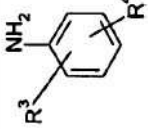
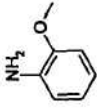
(continuación)

Nº		R <sup>6</sup>
7		(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
8		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
9		CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
10		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
11		(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
12		(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>
13		CH <sub>2</sub> -Ph
14		Ph

(continuación)

N°		R <sup>6</sup>
15		4-Ph-CH <sub>3</sub>
16		4-Ph-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
17		4-Ph-t-Bu
18		CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
19		CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
20		Fenilo
21		CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

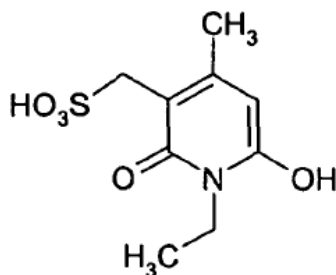
(continuación)

N°	 <p>A benzene ring with three substituents: an amino group (NH<sub>2</sub>) at the top position, a group R<sup>3</sup> at the bottom-left position, and a group R<sup>4</sup> at the bottom-right position.</p>	R <sup>6</sup>
22	 <p>A benzene ring with two substituents: an amino group (NH<sub>2</sub>) at the top position and a methoxy group (O-CH<sub>3</sub>) at the bottom position.</p>	CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>

**Ejemplo 23:**

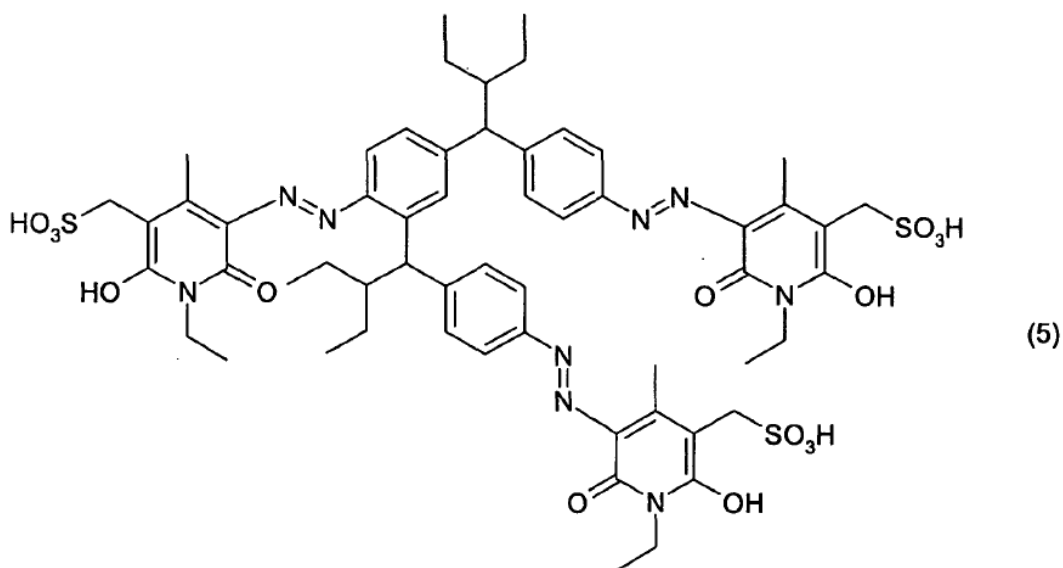
44,4 partes (0,1 moles) de la amina (2) del Ejemplo 2 se trisdiazotizaron con 20,7 partes (0,3 moles) de nitrito sódico a de 0 a 5°C en 200 partes de agua y 90 partes de ácido clorhídrico acuoso (30%).

74,1 partes (0,3 moles) de un compuesto de la fórmula



5

disueltas en 350 partes de agua se añadieron durante 30 minutos a la solución trisdiazotizada enfriada con hielo. Mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 30% el pH se llevó hasta de 3 a 4,5 dando un tinte de fórmula (5) y el tinte estaba en solución.  $\lambda$  máx. = 448 nm.



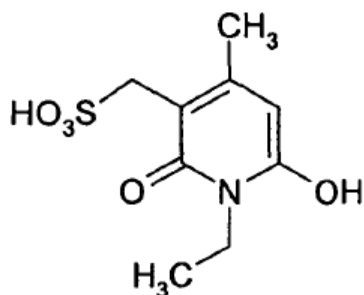
10 El tinte se puede aislar mediante concentración bajo vacío o mediante precipitación en acetona/etanol.

La mezcla de reacción se puede usar directamente para el teñido sin aislamiento del producto. El tinte de fórmula (5) tiene una solubilidad en agua sorprendentemente alta y da artículos teñidos amarillos con propiedades de solidez muy buenas.

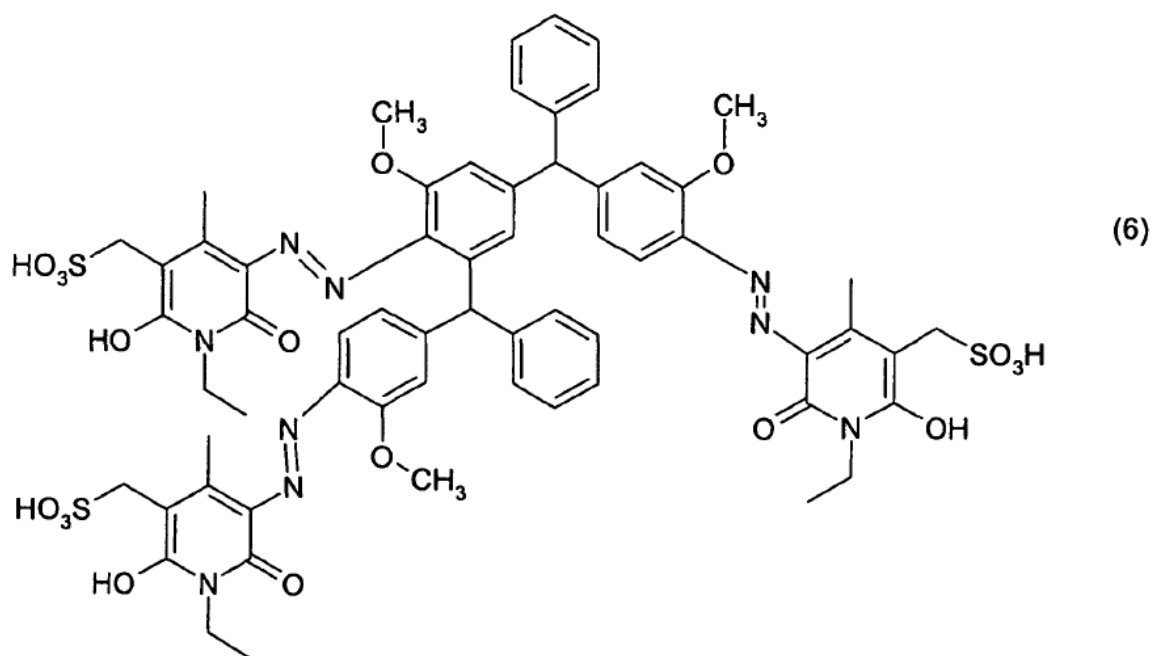
**Ejemplo 24:**

15 54,6 partes (0,1 moles) de la amina (1) del Ejemplo 1 se diazotizaron con 20,7 partes (0,3 moles) de nitrito sódico a de 0 a 5°C en 200 partes de agua y 90 partes de ácido clorhídrico acuoso (30%).

74,1 partes (0,3 moles) de un compuesto de la fórmula



disueltas en 350 partes de agua se añadieron durante 30 minutos a la solución trisdiazotizada enfriada con hielo. Mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 30% el pH se llevó hasta de 3 a 4,5 dando un tinte de fórmula (6) y el tinte estaba en solución.  $\lambda$  máx. = 479 nm.

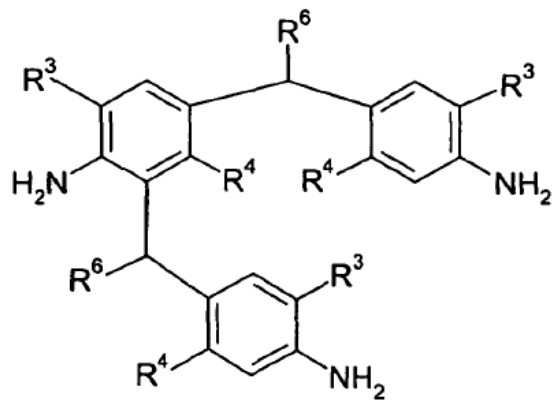


5

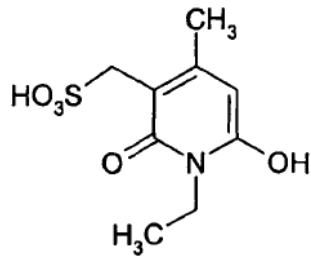
El tinte se puede aislar mediante concentración bajo vacío o mediante precipitación en acetona/etanol.

La mezcla de reacción se puede usar directamente para el teñido sin aislamiento del producto. El tinte de fórmula (6) tiene una solubilidad en agua muy alta y da artículos teñidos amarillos con propiedades de solidez sorprendentemente muy buenas.

10 Los siguientes compuestos mostrados en la Tabla 2 se sintetizaron según el Ejemplo 23 o 24 usando la amina



como componente diazoico y se hacía reaccionar con el componente de acoplamiento



con lo que se obtenía un compuesto de la siguiente fórmula:

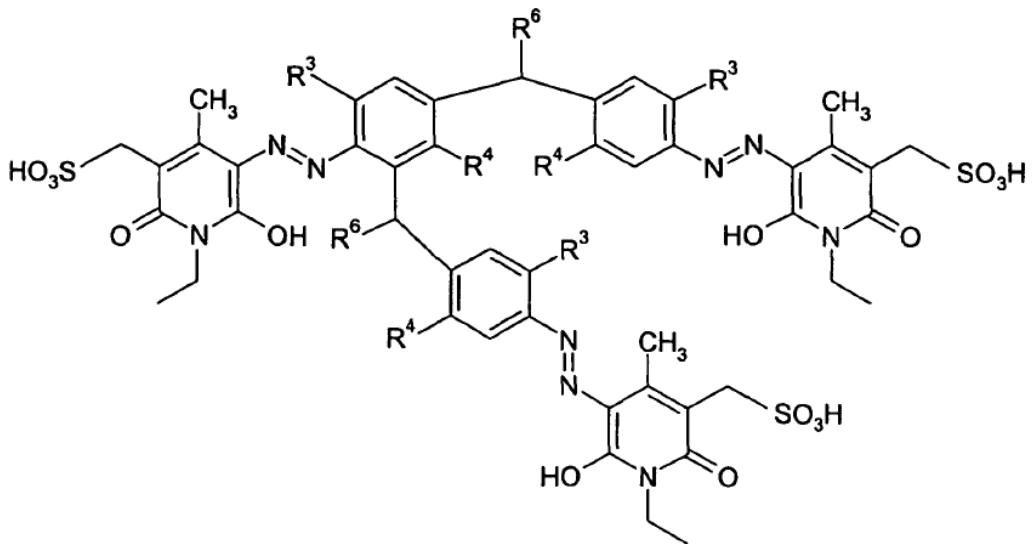
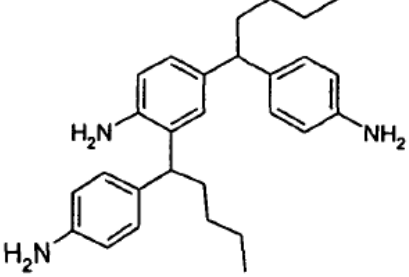
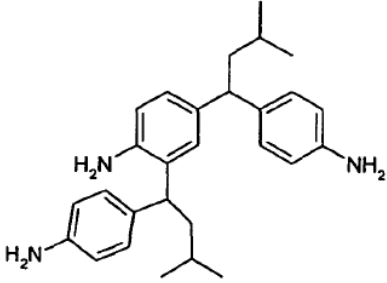
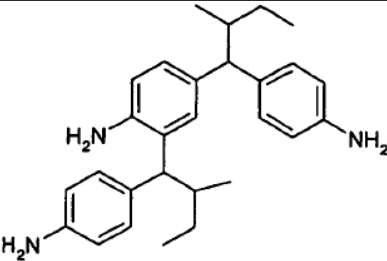
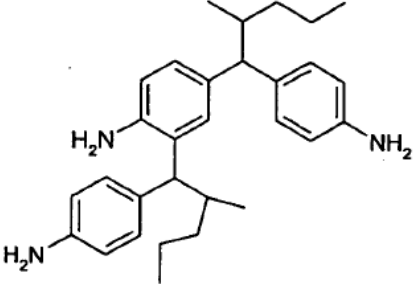
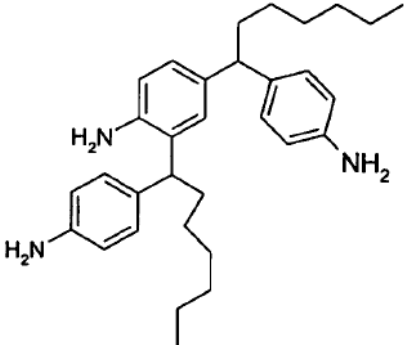
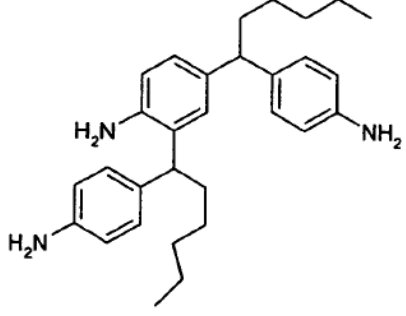
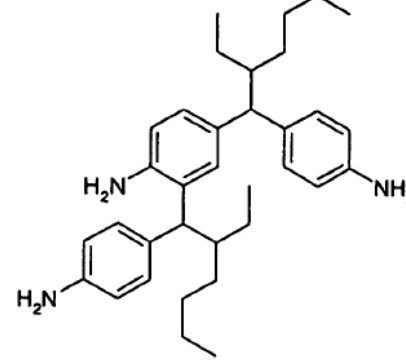
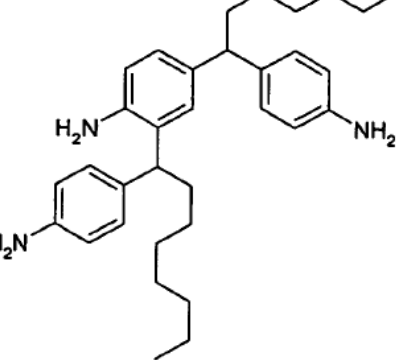
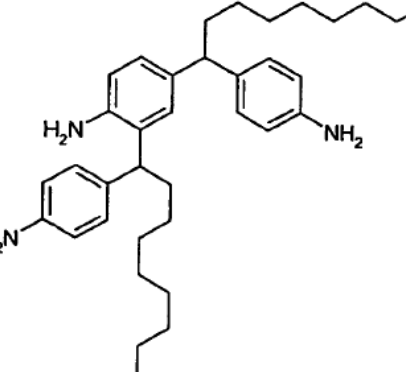


Tabla 2: síntesis de los tintes con las aminas de la Tabla 1. La  $\lambda$  máx. se indica en nm (nanómetros; medida en solución de ácido acético al 1% en agua).

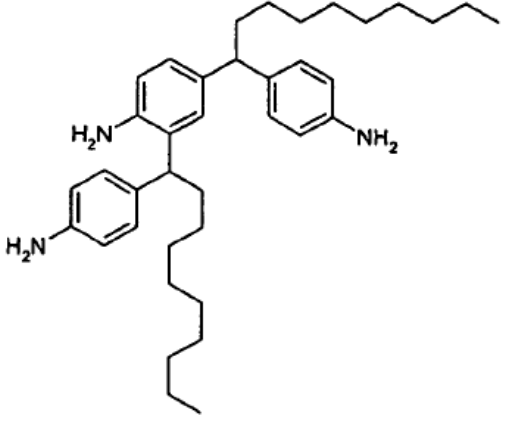
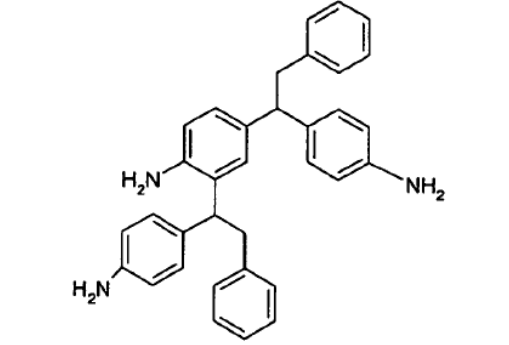
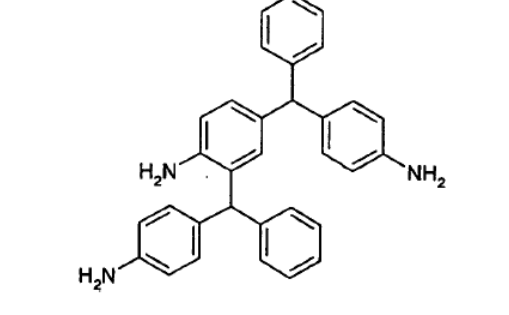
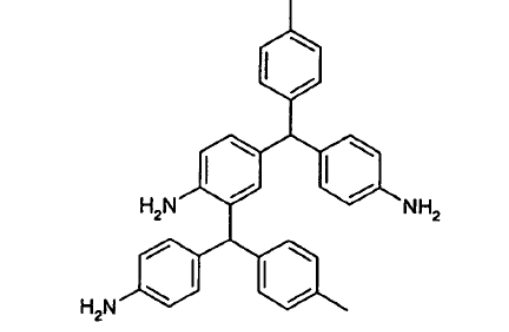
Tinte nº	Triamina	R <sup>6</sup> del Ej. N <sup>o</sup>	$\lambda$ máx.
25		3	430
26		4	435
27		5	439
28		6	438
29		7	437

(continuación)

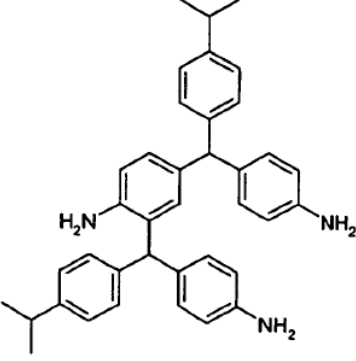
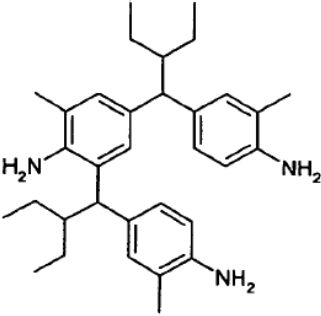
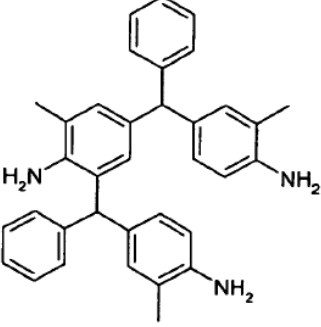
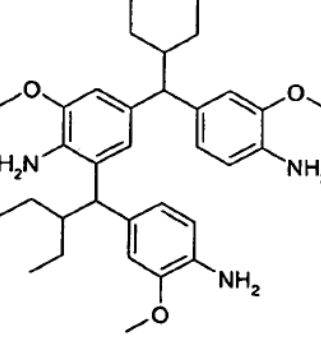
Tinte nº	Triamina	R <sup>6</sup> del Ej. N <sup>o</sup>	λ máx.
30		8	436
31		9	439
32		10	434
33		11	438



(continuación)

Tinte n°	Triamina	R <sup>6</sup> del Ej. N°	λ máx.
34		12	440
35		13	434
36		14	436
37		15	434

(continuación)

Tinte nº	Triamina	R <sup>6</sup> del Ej. N <sup>o</sup>	λ máx.
38		16	439
39		19	441
40		20	448
41		21	471

(continuación)

Tinte	Triamina	R6 del Ej. N°	$\lambda$ máx.
42		22	466

**Ejemplo de Uso A**

- 5 En un baño colorante a 40°C, que consiste en 2.000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente "cación-activo" que se basa en una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,25 partes del colorante del Ejemplo 23 y ajustado hasta pH 5 con de 1 a 2 partes de ácido acético al 40% se introducen 100 partes de tela de nailon 6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calienta hasta 98°C a una velocidad de 1°C por minuto y a continuación se deja a ebullición durante de 45 a 60 minutos.
- 10 Posteriormente, se enfría hasta 70°C durante 15 minutos. El artículo teñido se retira del baño, se enjuaga con agua caliente y a continuación fría y se seca. El resultado obtenido es un artículo teñido de poliamida amarilla que posee buenas solidez a la luz y la humedad.

**Ejemplo de Uso B**

- 15 En un baño colorante a 40°C, que consiste en 2.000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente "cación-activo" que se basa en una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,3 partes del colorante del Ejemplo 23 y ajustado hasta pH 5,5 con de 1 a 2 partes de ácido acético al 40% se introducen 100 partes de tela de nailon 6.6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calienta hasta 120°C a una velocidad de 1,5°C por minuto y a continuación se deja a esta temperatura durante de 15 a 25 minutos. Posteriormente, se enfría hasta 70°C durante 25 minutos. El artículo teñido se retira del baño colorante, se enjuaga con agua caliente y a continuación fría y se seca. El resultado obtenido es un artículo teñido de poliamida amarilla con buena igualación y que tiene buenas solidez a la luz y la humedad.
- 20

**Ejemplo de Uso C**

- 25 En un baño colorante a 40°C, que consiste en 4.000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente anfótero que se basa en una amida de ácido graso etoxilado sulfatado y que tiene afinidad por el colorante, 0,4 partes del colorante del Ejemplo 23 y ajustado hasta pH 5 con de 1 a 2 partes de ácido acético al 40% se introducen 100 partes de tela de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calienta hasta ebullición a una velocidad de 1°C por minuto y a continuación se deja a ebullición durante de 40 a 60 minutos. Posteriormente, se enfría hasta 70°C durante 20 minutos. El artículo teñido se retira del baño, se enjuaga con agua caliente y a continuación fría y se seca. El resultado obtenido es un artículo teñido de lana amarilla que posee buenas solidez a la luz y la humedad.
- 30

**Ejemplo de Uso D**

100 partes de un material de nailon 6 tejido se impregnan con un licor a 50°C que consiste en

40 partes del colorante del Ejemplo 23,

100 partes de urea,

20 partes de un solubilizante no iónico basado en butildiglicol,  
de 15 a 20 partes de ácido acético (para ajustar el pH hasta 4),  
10 partes de un agente igualador débilmente "catión-activo" que se basa en una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y tiene afinidad por el colorante

5 y

de 810 a 815 partes de agua (para llegar a 1.000 partes de licor de impregnación).

El material así impregnado se enrolla y se deja reposar en una cámara de vaporización bajo condiciones de vapor de agua saturado a de 85 a 98°C durante de 3 a 6 horas para la fijación. A continuación, el artículo teñido se enjuaga con agua caliente y fría y se seca. El resultado obtenido es un artículo teñido de nailon amarillo que tiene buena igualación en piezas y buenas solideces a la luz y la humedad.

### Ejemplo de Uso E

Un material textil de capas de pelo cortado compuesto por nailon 6 y que tiene una tela de base sintética se impregna con un licor que contiene por 1.000 partes

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

Esto está seguido por imprimir con una pasta que, por 1.000 partes, contiene los siguientes componentes:

- 20 partes de alquilamina grasa alcoxilada disponible comercialmente
- 20 partes de un espesante disponible comercialmente basado en éter de harina de algarroba.

15 La impresión se fija durante 6 minutos en vapor de agua saturado a 100°C, se enjuaga y se seca. El resultado obtenido es un material de cobertura coloreado de forma igualada que tiene un diseño amarillo y blanco.

Los Ejemplos de Uso A a E se llevan a cabo con los colorantes 24 a 42 con resultados similares.

### Ejemplo de Uso F

20 3 partes del colorante del Ejemplo 23 se disuelven en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60°C. El enfriamiento hasta temperatura ambiente da una tinta de impresión naranja que es muy adecuada para impresión por inyección de tinta sobre papel o poliamida y materiales textiles de lana.

El Ejemplo de Uso F se lleva a cabo con los colorantes 24 a 42 con resultados similares.

### Ejemplo de Uso G

25 Un baño colorante que consiste en 1.000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato sódico y 1 parte del colorante del Ejemplo 23 se calienta hasta 80°C en el transcurso de 10 minutos. A continuación, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. Esto es seguido por el teñido a 80°C durante 5 minutos y a continuación el calentamiento hasta 95°C en el transcurso de 15 minutos. Después de 10 minutos a 95°C, se añaden 3 partes de carbonato sódico, seguido por 7 partes adicionales de carbonato sódico después de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato sódico después de 30 minutos a 95°C. El teñido se continúa posteriormente a 95°C durante 60 minutos. El material teñido se retira a continuación del baño colorante y se enjuaga en agua desmineralizada corriente durante 3 minutos. Esto está seguido por dos lavados durante 10 minutos en 5.000 partes de agua desmineralizada a ebullición de una vez y el enjuague posterior en agua desmineralizada corriente a 60°C durante 3 minutos y con agua del grifo fría durante un minuto. El secado conduce a un material teñido de algodón amarillo brillante que tiene buenas solideces.

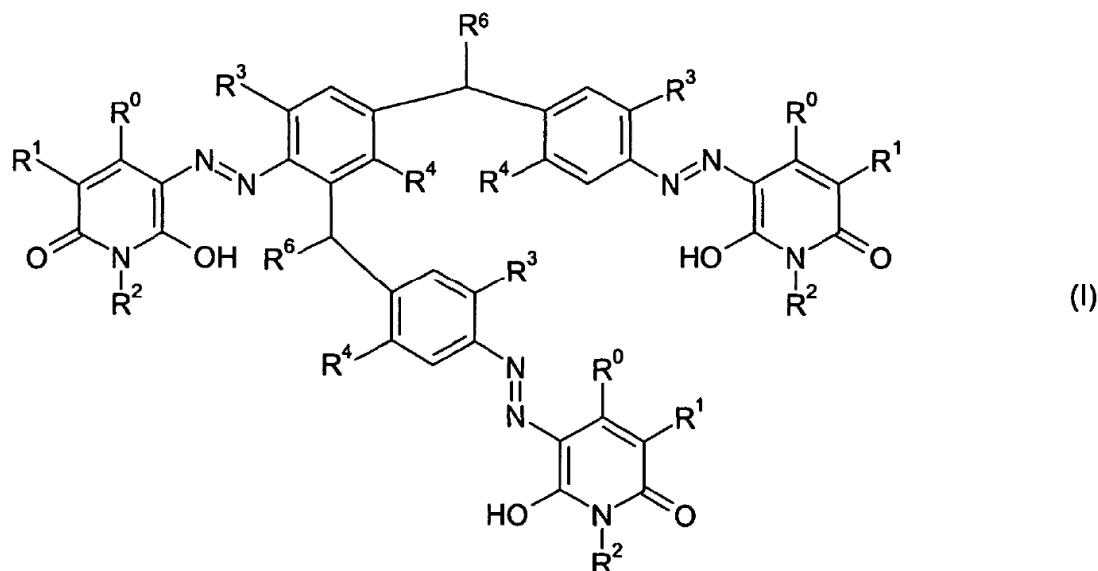
**Ejemplo de Uso H**

5 0,2 partes del colorante del Ejemplo 23 se disuelven en 100 partes de agua caliente y la solución se enfría hasta temperatura ambiente. Esta solución se añade a 100 partes de pasta papelera al sulfito blanqueada químicamente batida en 2.000 partes de agua en un Hollander. Después de 15 minutos de mezcladura la materia prima se apresta con apresto de resina y sulfato de aluminio de modo convencional. El papel producido a partir de esta materia prima tiene un tono amarillo con buenas solideces a la humedad.

Los Ejemplos de Uso G y H se llevan a cabo con los colorantes 24 a 42 con resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



en la que

- 5            R<sup>0</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido,
- R<sup>1</sup> significa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido, un grupo sulfo, un grupo alquilen(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-sulfo, -CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NH-(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) o CN,
- R<sup>2</sup> significa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido,
- 10            R<sup>3</sup> significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido,
- R<sup>4</sup> significa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido o un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no sustituido,
- R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido,
- 15            en donde el compuesto de fórmula (I) tiene al menos un sustituyente aniónico.
2. El compuesto según la reivindicación 1, que tiene 1 o 2 o 3 sustituyentes aniónicos.
3. El compuesto según la reivindicación 1 o 2, en el que el al menos un sustituyente aniónico es un grupo sulfo.
4. El compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que
- 20            R<sup>0</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,
- R<sup>1</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo sulfo, un grupo alquilen(C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>)-sulfo, -CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NH-(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) o CN,
- R<sup>2</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> no sustituido;
- R<sup>3</sup> significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,
- R<sup>4</sup> significa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido, un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> no sustituido,

R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> sustituido con de 1 a 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

5. El compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

R<sup>0</sup> significa un grupo metilo,

5 R<sup>1</sup> significa -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, -CONH<sub>2</sub> o -CN,

R<sup>2</sup> significa un grupo etilo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

R<sup>3</sup> significa H, metilo, metoxi o un grupo sulfo;

R<sup>4</sup> significa H, metilo o un grupo metoxi;

10 R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> sustituido con fenilo o con (alquilC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>1-3</sub>-fenilo, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con de 1 a 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

6. El compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

R<sup>0</sup> significa un grupo metilo,

R<sup>1</sup> significa un grupo -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,

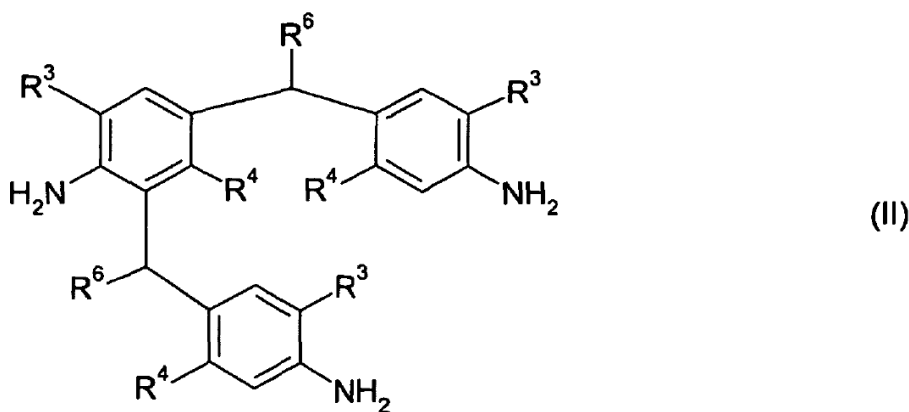
15 R<sup>2</sup> significa un grupo etilo,

R<sup>3</sup> significa H, metilo, metoxi,

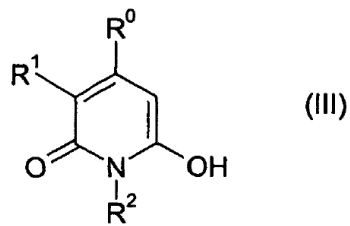
R<sup>4</sup> significa H,

20 R<sup>6</sup> significa un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> no sustituido, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo fenilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sustituido con alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

7. Un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende hacer reaccionar la sal de trisdiazonio de una triamina de fórmula (II),



con tres equivalentes de un compuesto de fórmula (III)



en las que  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^6$  son como se definieron en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para teñir o imprimir un material fibroso que contiene o consiste en poliamidas naturales o sintéticas.

5 9. El uso según la reivindicación 8, en el que las poliamidas son, lana, seda o nailon.

10. El uso según la reivindicación 8 o 9, como componente amarillo en un procedimiento de teñido o impresión tricromático.