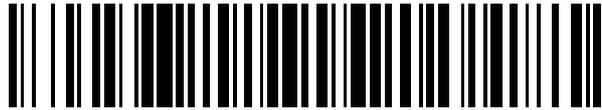


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 499 222**

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 11008494 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 2584008**

54 Título: **Colorantes de ácido trisazo con base en naftoles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 499 222 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).

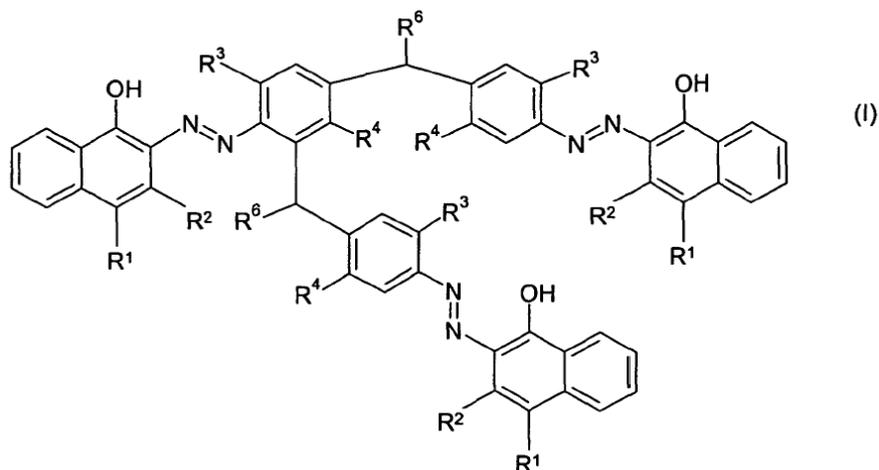
DESCRIPCIÓN

Colorantes de ácido trisazo con base en naftoles

La invención se relaciona con colorantes ácidos novedosos, un proceso para su preparación y su uso para la coloración de sustratos orgánicos.

- 5 Se conocen los colorantes ácidos y también se conocen colorantes con miembros de puente. Sin embargo, todavía hay una necesidad de colorantes ácidos con propiedades mejoradas.

De acuerdo con la invención se proveen compuestos de fórmula (I)



en donde

- 10 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 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,

- 15 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,

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.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) portan 1, 2 o 3 grupos sulfo, de los cuales son particularmente preferidos 3 grupos sulfo.

- 20 Los sustituyentes preferidos de los grupos alquilo sustituidos se selecciona de los siguientes sustituyentes -OH, -O(C₁ a C₄ alquilo), -SO₃H, -COOH, fenilo, -NH (C₁ a C₄ alquilo). Los grupos alquilo que tienen 3 o más átomos de carbono son ramificados o lineales. Los grupos alquilo más preferidos son metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo (2-metilpropilo), pentilo, iso-pentilo (3-metilbutilo), hexilo, heptilo, octilo, o nonilo.

- 25 Los sustituyentes preferidos del grupo C₁ a C₄ alcoxi sustituido se seleccionan de los siguientes sustituyentes -OH, -O(C₁ a C₄ alquilo), -SO₃H, -COOH, -NH (C₁ a C₄ alquilo). Los grupos alcoxi que tienen 3 o más átomos de carbono son ramificados o lineales. Los grupos alcoxi más preferidos son metoxi y etoxi.

- 30 Los sustituyentes preferidos de los grupos arilo sustituidos se selecciona de los siguientes sustituyentes -OH, -O(C₁ a C₄ alquilo), -SO₃H, grupos C₁ a C₄ alquilo sustituidos, grupos C₁ a C₄ alquilo no sustituidos, grupos C₁ a C₄ alcoxi sustituidos y grupos C₁ a C₄ alcoxi no sustituidos, posibles sustituyentes de los grupos alquilo y alcoxi son como se definieron antes.

En los compuestos preferidos 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,

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

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

5 R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo arilo C₁-C₁₀ no sustituido o un grupo arilo C₆-C₁₀ sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₆.

En aún compuestos más preferidos 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,

R³ significa H, metilo, metoxi o un grupo sulfo,

10 R⁴ significa H, metilo o un grupo metoxi,

R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido con fenilo o con (alquilo C₁-C₄)₁₋₃ fenilo, un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₄.

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

R¹ significa H o un grupo sulfo

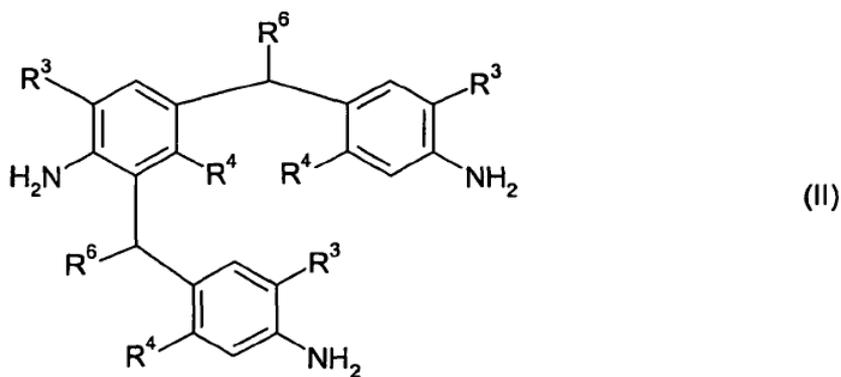
15 R² significa H o un grupo sulfo, R¹ tiene que ser diferente de R²,

R³ significa H, metilo, metoxi,

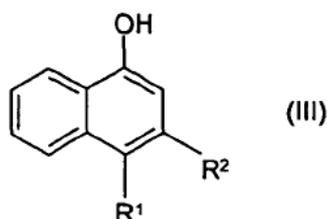
R⁴ significa H,

20 R⁶ significa un grupo alquilo C₄-C₉ no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con un grupo fenilo, por ejemplo bencilo, un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con Alquilfenilo C₁-C₄, un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄.

La presente invención provee adicionalmente un procesos para la preparación de compuestos de fórmula (I) que comprende hacer reaccionar la sal de tris-diazonio de una triamina de fórmula (II),



con tres equivalentes de un compuesto de fórmula (III)

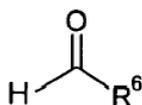


en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^6 son como se definió anteriormente

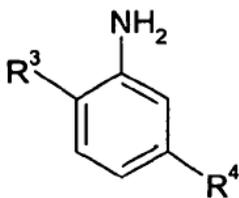
- 5 La diazotización y el acoplamiento se pueden efectuar de acuerdo con métodos convencionales. La reacción de acoplamiento se lleva a cabo ventajosamente en un medio de reacción acuoso en un rango de temperatura de aproximadamente 0 a 60°C, preferiblemente de 0 a 40°C, más preferiblemente de 0 a 10°C,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

Las mezclas de reacción que comprenden compuestos de fórmula (I) obtenidas de este modo se pueden convertir en formulaciones líquidas estables con una estabilidad mejorada a largo plazo mediante la desalinización, por ejemplo, por ultra filtración.

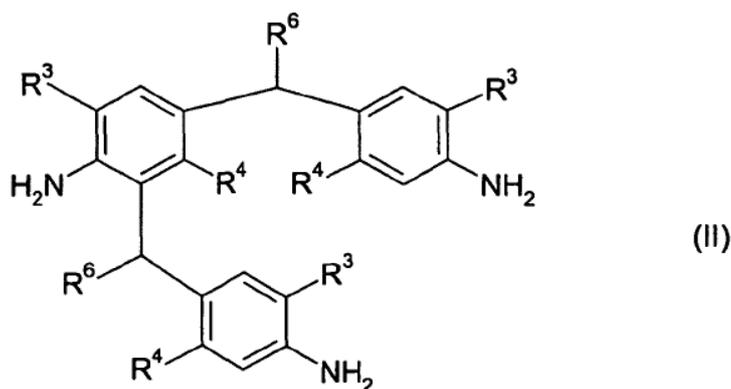
- 10 Los compuestos de partida, es decir, las aminas de fórmula (II) y los naftoles de fórmula (III), o bien son conocidos o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos a partir de materiales de partida disponibles. Las aminas de acuerdo con la fórmula (II) se pueden preparar de acuerdo con los métodos divulgados en DE-4014847, por lo tanto a partir de dos equivalentes de un aldehído de la fórmula



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



que forman la triamina de la fórmula (II)



- 20 Ventajosamente, la mezcla de reacción de dicho aldehído y dicha amina aromática se calienta en un autoclave cerrado de 20 a 250°C, preferiblemente de 140 a 200°C, más preferiblemente 140 a 150°C, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 3 - 8 horas, preferiblemente durante 4 a 5 horas. La temperatura elevada conduce en éste autoclave cerrado a la presión elevada. Alternativamente, la síntesis puede realizarse en la fusión del clorhidrato del compuesto de amino añadiendo el aldehído a una temperatura de 200 a 250°C y la presión es la presión atmosférica.

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

Dependiendo de la reacción y/o condiciones de aislamiento, los colorantes de la fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal o como sal mixta la cual contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados entre iones

- de metales alcalinos, 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 desde el ácido libre en una sal o en una sal mixta o viceversa o desde una forma de sal en otra. Si se desea, los colorantes pueden ser purificados adicionalmente por diafiltración, en cuyo caso las sales no deseadas y la síntesis de subproductos se separan del colorante aniónico crudo.
- 5
- La eliminación de las sales no deseadas y la síntesis de los subproductos y la eliminación parcial del agua de la solución de colorante crudo se lleva a cabo ventajosamente por medio de una membrana semipermeable mediante la aplicación de una presión con lo que 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.
- 10
- Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son particularmente adecuados para la coloración o imprimir material fibroso que contiene o que consiste de poliamidas naturales o sintéticas en matices amarillo a amarillos verdoso. Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales también son adecuados para la producción de tintas de impresión de inyección de tinta y para usar estas tintas de impresión de inyección de tinta para imprimir material fibroso que contiene o consiste en poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (por ejemplo papel).
- 15
- De acuerdo con lo anterior, la invención provee el uso de los colorantes de la fórmula (I), sus sales y mezclas de colorantes de la fórmula (I) para la coloración y/o impresión de materiales fibrosos que contienen o que consiste de poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la producción de tintas de impresión de inyección de tinta y su uso para la impresión de materiales fibrosos que contienen o consisten de poliamidas naturales o sintéticas.
- 20
- La coloración puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos. Se da preferencia al teñido en el proceso de escape a una temperatura de aproximadamente 30 a 140°C, más preferiblemente 80 a 120°C y lo más preferiblemente de 80 a 100°C, y a una relación de licor en el rango de aproximadamente 3:1 a 40:1.
- 25
- El sustrato a teñir puede estar presente en la forma de hilados, textil tejido, tejido de punto que forma bucles o por ejemplo, alfombra. Las tinciones completamente desarrolladas son incluso posibles en forma permanente sobre sustratos delicados, por ejemplo lana de cordero, cachemira, alpaca y mohair. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para la tinción de fibras de denier fino (microfibras).
- 30
- Los colorantes de acuerdo con la presente invención y sus sales son altamente compatibles con colorantes ácidos conocidos. De acuerdo con lo anterior, los colorantes de la fórmula (I), sus sales o mezclas de los mismos pueden utilizarse solos en un proceso de coloración o impresión o además como un componente en una combinación de tinción de matices o composición de impresión junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, es decir, con colorantes ácidos que poseen propiedades de tinción comparables, tales como por ejemplo índices de propiedades de resistencia y de agotamiento del baño de colorante sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención pueden utilizarse en particular junto con ciertos otros colorantes que tienen cromóforos adecuados. La relación en la cual están presentes los colorantes en una tinción de tonos de combinación o composición de impresión está dictada por el matiz que se va a obtener.
- 35
- Los colorantes novedosos de la fórmula (I), como se estableció anteriormente, son muy útiles para la coloración de poliamidas naturales o sintéticas, es decir, lana, seda y todos los tipos de nylon, en cada uno de los cuales se obtienen coloraciones que tienen un alto nivel de resistencia, especialmente buena resistencia a la luz y buena resistencia a la humedad (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales tienen un alto índice de agotamiento. La capacidad de los colorantes de la fórmula (I) y sus sales para acumulación es igualmente muy buena. Las tinciones en tonos en los sustratos identificados son de calidad destacada. Además, todas las tinciones tienen un matiz constante bajo luz artificial. Adicionalmente, la resistencia a la deslustración y a la ebullición es buena
- 40
- Una ventaja decisiva de los colorantes novedosos es que son libres de metal y proveen coloraciones muy uniformes.
- 45
- Los colorantes de la invención de la fórmula (I) también pueden utilizarse como componentes amarillos en la coloración o impresión tricromática. La coloración o la impresión tricromática pueden utilizar todos los procesos de coloración e impresión habituales y conocidos, tales como por ejemplo, el proceso continuo, el proceso de agotamiento, el proceso de tinción de espuma y el proceso de inyección de tinta.
- 50
- La composición de los componentes colorantes individuales en una mezcla colorante tricromática depende del matiz deseado. Un matiz marrón por ejemplo utiliza preferiblemente 20 a 40 % en peso de un componente amarillo de la invención, 40 a 60 % en peso de un componente anaranjado o rojo y 10 a 20% en peso de un componente azul.
- El componente amarillo, como se describió anteriormente, puede consistir de un solo componente o de una mezcla de diferentes componentes individuales conforme a la fórmula (I). Se da preferencia a las combinaciones dobles y triples

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

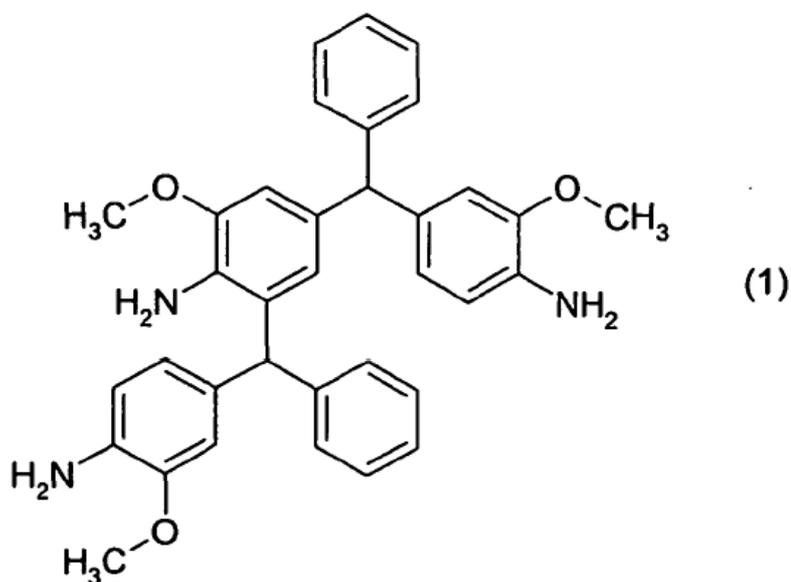
En los siguientes ejemplos todas las partes y todos los porcentajes son en peso, y las temperaturas dadas son en grados Celsius, a menos que se indique lo contrario.

5 **Ejemplo 1: (método A)**

Se calentaron en un autoclave benzaldehído 127.2 g (1.2 mol), o-anisidina 221.4 g (1.8 moles), ácido clorhídrico acuoso 345 g (aproximadamente 30%) y agua 400 ml a 140°C durante 6 horas.

10 La mezcla de reacción se vertió en hielo 1 kg y solución de hidróxido de sodio 400 g en agua (30%). La capa orgánica se separó y la o-anisidina residual se separó con tolueno. El residuo se re-cristalizó a partir de tolueno y la torta de prensa se lavó con etanol frío.

Se obtuvo un compuesto de la fórmula (1):



Ejemplo 2: (método B)

15 233.1 g (1.8 mol) de clorhidrato de anilina se fundieron en un recipiente de reacción de 1-l bajo nitrógeno a 220°C y se agregaron lentamente 120 g (1.2 mol) de 2-etilbutiraldehído mientras se agitaba durante un periodo de 4 horas.

La temperatura de la masa fundida cayó inicialmente de aproximadamente 200°C a 185°C debido al reflujo. La temperatura se mantuvo durante una hora a 185°C y la masa fundida caliente se vertió en una mezcla de 1.6 kg de hielo y 1.05 kg de solución de hidróxido de sodio acuoso (30%). La capa orgánica se separó y se lavó libre de sal con agua desmineralizada.

20 El residuo se recristalizó a partir de tolueno y la torta de prensa se lavó con etanol frío.

Se obtuvo un compuesto de la fórmula (2):

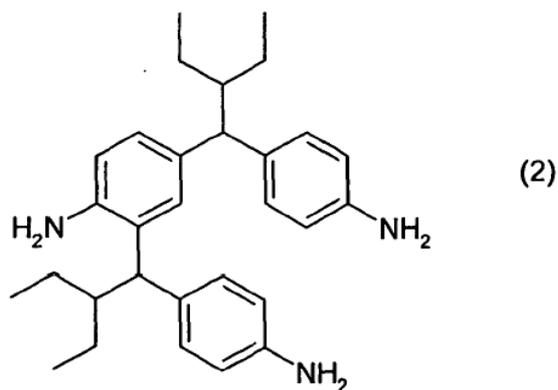
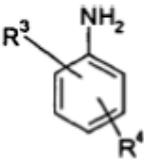
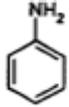
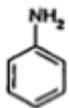
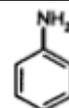
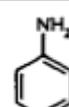
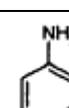
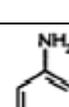
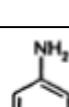
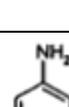


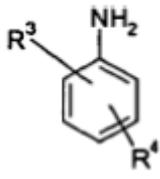
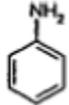
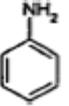
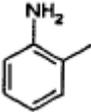
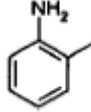
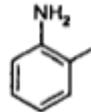
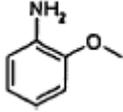
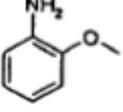
Tabla 1: Síntesis de las aminas partiendo de aldehídos de acuerdo con el método A y el método B

No.		R ⁶
3		CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4		CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5		CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
6		CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
7		(CH ₂) ₅ CH ₃

(continuación)

No.		R ⁶
8		(CH ₂) ₄ CH ₃
9		CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃
10		(CH ₂) ₆ CH ₃
11		(CH ₂) ₇ CH ₃
12		(CH ₂) ₈ CH ₃
13		CH ₂ -Ph
14		Ph
15		4-Ph-CH ₃

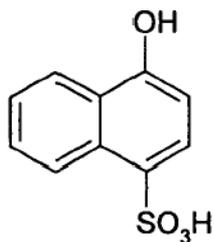
(continuación)

No.		R ⁶
16		4-Ph-CH(CH ₃) ₂
17		4-Ph-t-Bu
18		CH ₂ CH(CH ₃) ₂
19		CH(CH ₂ CH ₃) ₂
20		Fenilo
21		CH(CH ₂ CH ₃) ₂
22		CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃

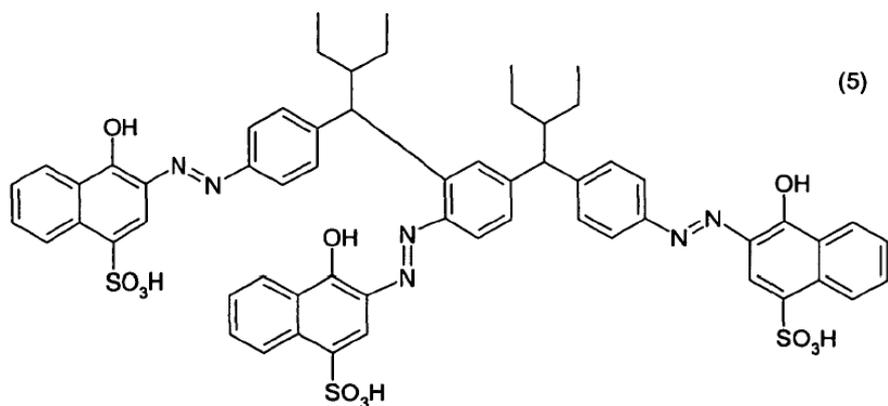
Ejemplo 23:

5 44.4 partes (0.1 moles) de la amina (2) del Ejemplo 2 fueron Tris-diazotizadas con 20.7 partes (0.3 moles) de nitrito de sodio a 0 hasta 5°C en 200 partes de agua y 90 partes de ácido clorhídrico acuoso (aproximadamente 30%).

67.3 partes (0.3 moles) de un compuesto de la fórmula



disueltas en 350 partes de agua se agregaron a lo largo de 30 minutos a la solución de tris-diazotizada enfriada con hielo. Mediante la adición de solución de NaOH acuosa al 30% el pH se lleva de 3 a 4.5 produciendo un material colorante de fórmula (5) y el material colorante estaba en solución. $\lambda_{\text{máx.}} = 495 \text{ nm}$.



5

El material colorante se puede aislar por concentración bajo vacío o por precipitación en acetona/etanol.

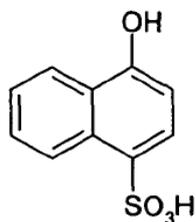
La mezcla de reacción sin embargo puede ser utilizada directamente para la tinción sin aislamiento del producto.

El material colorante de fórmula (5) tiene sorprendentemente muy alta solubilidad en agua y da tinciones de color naranja con muy buenas propiedades de resistencia.

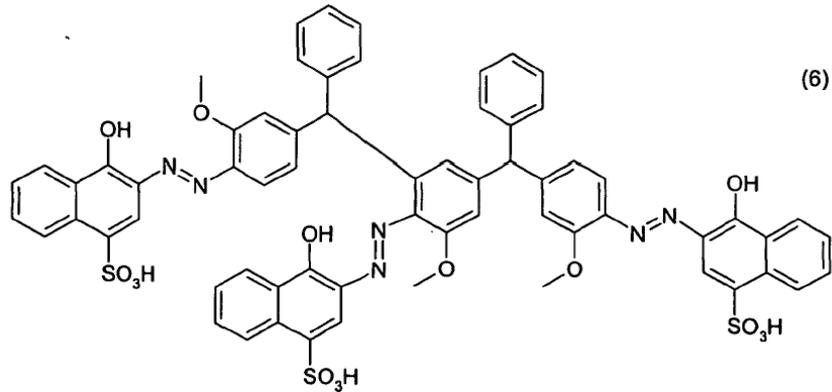
10 Ejemplo 24:

54.6 Partes (0.1 mol) de la amina (1) del Ejemplo 1 fueron diazotizadas con 20.7 partes (0.3 mol) de nitrato de sodio de 0 a 5°C en 200 partes de agua y 90 partes de ácido clorhídrico (aproximadamente 30%).

67.3 partes (0.3 mol) de un compuesto de la fórmula



15 disueltas en 350 partes de agua se agregaron a lo largo de 30 minutos a la solución de tris-diazotizada enfriada con hielo. Mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 30% el pH se llevó de 3 a 4.5 produciendo un material colorante de fórmula (6) y el material colorante estaba en solución. $\lambda_{\text{máx.}} = 530 \text{ nm}$.

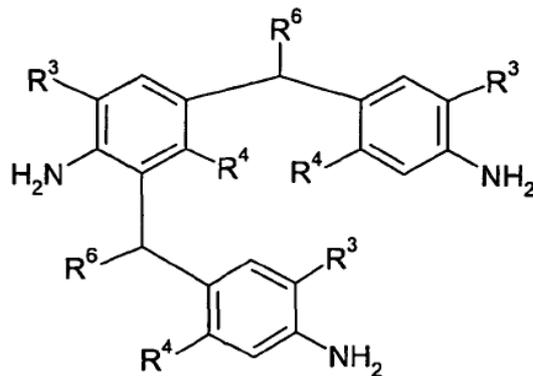


El material colorante se puede aislar por concentración bajo vacío o por precipitación en acetona/etanol.

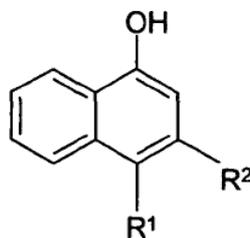
La mezcla de reacción sin embargo puede ser utilizada directamente para la tinción sin aislamiento del producto.

5 El material colorante de fórmula (6) tiene una muy alta solubilidad en agua y da coloraciones rojas con sorprendentemente muy buenas propiedades de resistencia.

Los siguientes compuestos mostrados en la Tabla 2 se sintetizaron de acuerdo con el Ejemplo 23 o 24 usando la triamina



como componente diazo y se hacen reaccionar con el componente de acoplamiento



10

en donde se obtuvo un compuesto de la siguiente fórmula:

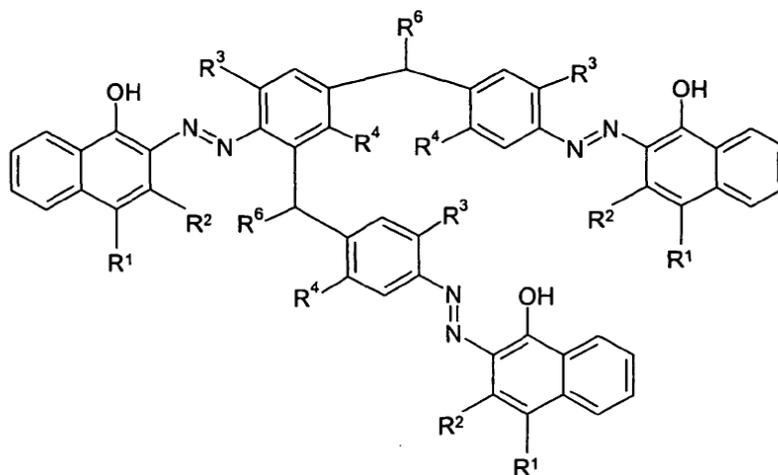


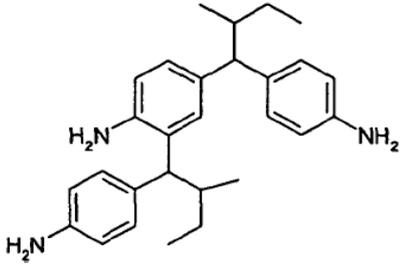
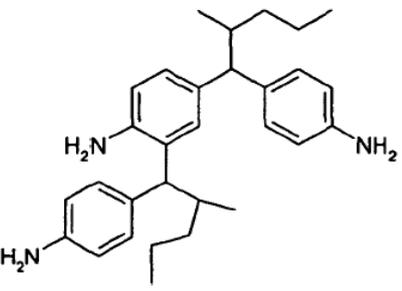
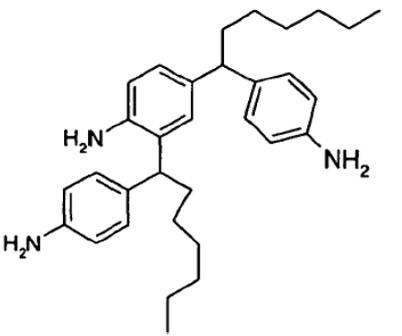
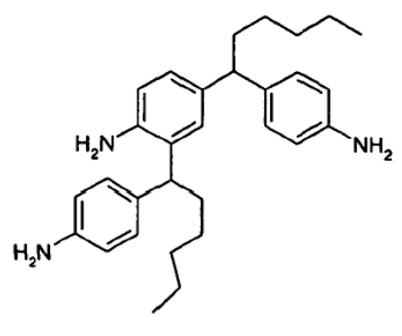
Tabla 2: Síntesis del material colorante con las aminas de la Tabla 1

λ máx (lambda máx) está indicado en nm (nanómetros; medido en solución de ácido acético al 1%).

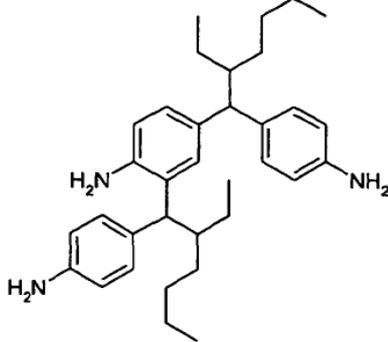
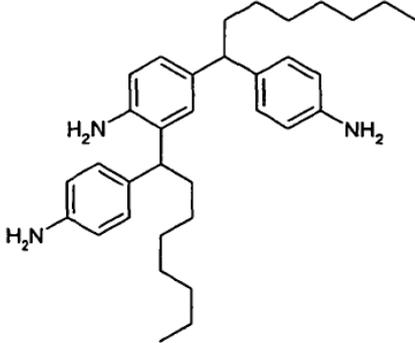
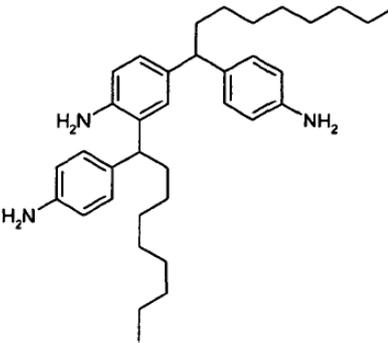
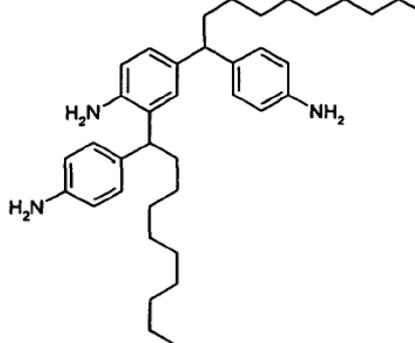
5

Material colorante No.	Triamina	R ¹	R ²	Puente-No.	λ máx.
25		-SO ₃ H	H	3	489
26		-SO ₃ H	H	4	484

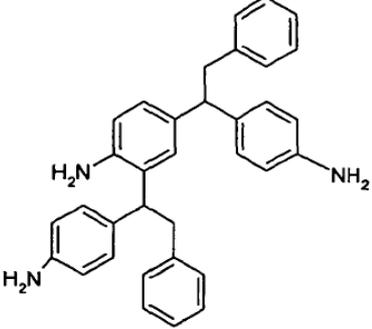
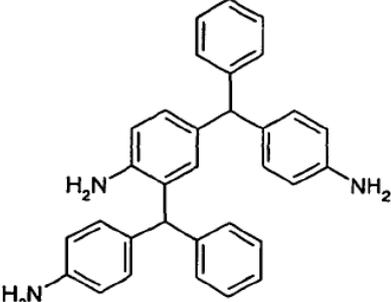
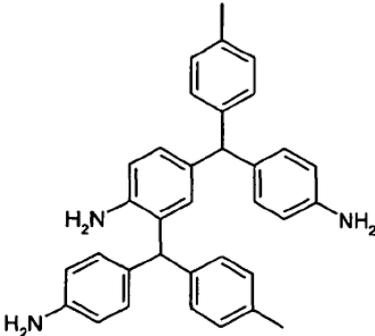
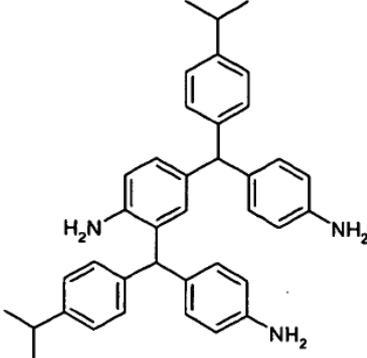
(continuación)

Material colorante No.	Triamina	R ¹	R ²	Puente-No.	λ máx.
27		-SO ₃ H	H	5	489
28		H	-SO ₃ H	6	494
29		H	-SO ₃ H	7	498
30		-SO ₃ H	H	8	496

(continuación)

Material colorante No.	Triamina	R ¹	R ²	Puente- No.	λ máx.
31		H	-SO ₃ H	9	491
32		H	-SO ₃ H	10	493
33		-SO ₃ H	H	11	498
34		-SO ₃ H	H	12	499

(continuación)

Material colorante No.	Triamina	R ¹	R ²	Puente-No.	λ máx.
35		-SO ₃ H	H	13	492
36		-SO ₃ H	H	14	498
37		-SO ₃ H	H	15	497
38		-SO ₃ H	H	16	493

(continuación)

Material colorante No.	Triamina	R ¹	R ²	Puente-No.	λ máx.
39		H	-SO ₃ H	19	501
40		-SO ₃ H	H	20	501
41		-SO ₃ H	H	21	533
42		-SO ₃ H	H	22	550

Ejemplo de uso A

5 Un baño de colorante a 40°C, que consiste de 2000 partes de agua, 1 parte de un agente débilmente nivelador activo por cationes el cual se basa en una amida de ácido graso de aminopropil etoxilado y el cual tiene afinidad por el colorante, 0.25 partes del colorante del Ejemplo 23 y se ajusta a pH 5 con 1 a 2 partes de ácido acético al 40%, se introduce con 100 partes de textil de nylon-6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a 98°C a una rata de 1°C por minuto y luego se deja en ebullición durante 45 a 60 minutos. Después de lo anterior es enfriado a 70°C durante 15 minutos. La tinción es retirada del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tinción amarilla con poliamida que posee buena resistencia a luz y la humedad.

10 **Ejemplo de uso B**

15 Un baño de colorante a 40°C, que consiste de 2000 partes de agua, 1 parte de un agente débilmente nivelador activo por cationes el cual se basa en una amida de ácido graso de aminopropil etoxilado y el cual tiene afinidad por el colorante, 0.3 partes del colorante del Ejemplo 23 y se ajusta a pH 5.5 con 1 a 2 partes de ácido acético al 40%, se introduce con 100 partes de textil de nylon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a 120°C a una rata de 1.5°C por minuto y luego se deja a esta temperatura durante 15 a 20 minutos. Después de lo anterior es enfriado a 70°C durante 25 minutos. La tinción es retirada del baño de colorante, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tinción amarilla con poliamida que posee buena resistencia a la luz y la humedad.

Ejemplo de uso C

20 Un baño de colorante a 40°C, que consiste de 4000 partes de agua, 1 parte de agente de nivelación débilmente anfotérico el cual se basa en una amida de ácido graso etoxilado sulfatado y el cual tiene afinidad por el colorante, 0.4 partes del colorante del Ejemplo 23 y ajustado a pH 5 con 1 o 2 partes de ácido acético al 40%, se introduce con 100 partes de textil de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a ebullición a una rata de 1°C por minuto y luego se deja en ebullición durante 40 a 60 minutos. Después de lo anterior es enfriado a 70°C durante 20 minutos. La tinción es retirada del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. El resultado obtenido es una tinción de la lana amarilla que posee buena resistencia a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso D

100 partes de un material de nylon-6 tejido son rellenas con un licor a 50 °C que consiste de
 40 partes del colorante del Ejemplo 23,
 30 100 partes de urea,
 20 partes de un solubilizante no iónico con base en butildiglicol
 15 20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),
 10 partes de un agente débilmente nivelador activo por cationes que se basa en una amida de ácido graso de aminopropil etoxilado y tiene afinidad por el colorante, y
 35 810 - 815 partes de agua (para conformar a 1000 partes de licor de relleno).
 El material así impregnado se enrolla y se deja reposar en una cámara de cocción al vapor bajo condiciones de vapor saturado de 85 a 98°C durante 3 a 6 horas para la fijación. La tinción se enjuaga entonces con agua caliente y fría y se seca. El resultado obtenido es una tinción amarilla de nylon que tiene una buena nivelación de la pieza y buena resistencia a la luz y a la humedad.

40 **Ejemplo de uso E**

Un material de lámina de pelusa de corte de material textil compuesto de nylon-6 y que tiene un textil de base sintética se rellena con un licor que contiene por 1000 partes
 1 parte del colorante del Ejemplo 23
 45 4 partes de un espesante comercialmente disponible a base de 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 es seguido por la impresión con una pasta que por 1000 partes contiene los siguientes componentes:

20 partes de alquilamina grado alcoxilado disponible comercialmente

20 partes de un espesante disponible comercialmente a base de éter de harina de algarrobo.

La impresión se fija durante 6 minutos en vapor saturado a 100°C, se enjuaga y se seca. El resultado obtenido es un material de cubierta coloreado por nivel que tiene un patrón de color amarillo y blanco.

- 5 Los Ejemplos de uso A a E son llevados a cabo con colorantes 24 a 42 con resultados similares.

Ejemplo de uso F

3 partes del colorante del Ejemplo 23 se disuelven en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilen glicol a 60°C. El enfriamiento a temperatura ambiente da una tinta de impresión color naranja la cual es muy altamente adecuada para la impresión por chorros de tinta sobre papel o textiles de poliamida y lana.

- 10 El Ejemplo de uso F se llevó a cabo con colorantes 24 a 42 con resultados similares.

Ejemplo de uso G

- 15 Un baño de colorante que consiste de 1000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato de sodio y 1 parte de colorante del Ejemplo 23 se calentó a 80°C en el transcurso de 10 minutos. Luego, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. Esto es seguido por la tinción a 80°C durante 5 minutos y luego calentando a 95°C en el transcurso de 15 minutos. Después de 10 minutos a 95°C, se agregan 3 partes de carbonato de sodio, seguido de 7 partes adicionales de carbonato de sodio después de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato de sodio después de 30 minutos a 95°C. La tinción se continuó subsecuentemente a 95°C durante 60 minutos. El material teñido se retira entonces del baño de colorante y se enjuagó en agua corriente desmineralizada durante 3 minutos. Esto es seguido por dos lavados durante 10 minutos en 5000 partes de agua desmineralizada en ebullición cada vez y enjuague subsecuente en agua desmineralizada corriente a 60°C durante 3 minutos y con agua fría del grifo durante un minuto.

El secado deja una tinción de algodón de color amarillo brillante que tiene buena resistencia.

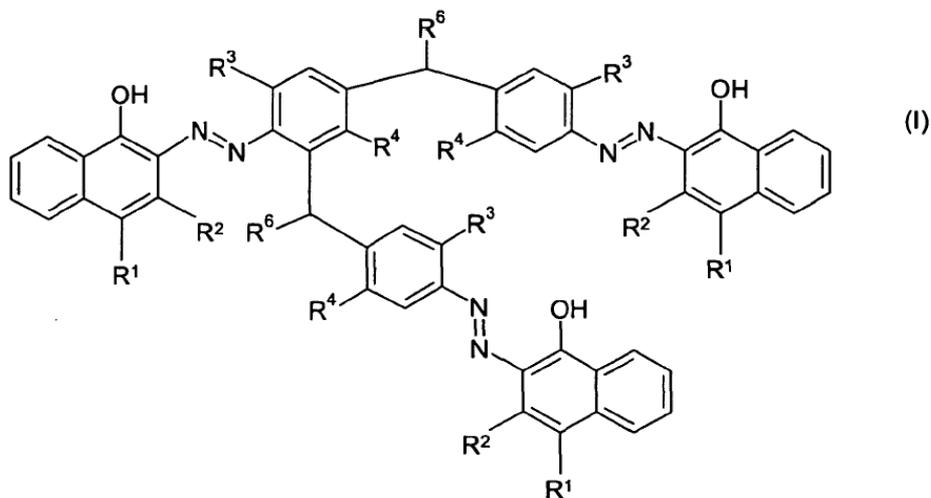
Ejemplo de uso H

- 25 0.2 partes del colorante del Ejemplo 23 se disuelve 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 químicamente batida en 2000 partes de agua en un Hollander. Después de comezcla durante 15 minutos el material es dimensionado con el tamaño de la resina y el sulfato de aluminio de una manera convencional. El papel producido a partir de este material tiene un matiz amarillo con buena resistencia a la humedad.

Los Ejemplos de uso G y H se llevaron a cabo con colorantes 24 a 42 con resultados similares

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



en donde

- 5 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 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,
- 10 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,
 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.
2. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, que porta 1, 2 o 3 grupos sulfo.
3. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, que porta 3 grupos sulfo.
- 15 4. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde
 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 sulfo, un grupo arilo alquilo C₁ a C₂ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₂ no sustituido,
 R⁴ significa H, un grupo arilo alquilo C₁ a C₂ no sustituido, un grupo alcoxi C₁ a C₂ no sustituido,
- 20 R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido o un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo arilo C₆-C₁₀ no sustituido o un grupo arilo C₆-C₁₀ sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₆.
5. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
 R¹ significa H o un grupo sulfo
 R² significa H o un grupo sulfo, R¹ tiene que ser diferente de R²,
- 25 R³ significa H, metilo, metoxi o un grupo sulfo
 R⁴ significa H, metilo o un grupo metoxi

R⁶ significa un grupo alquilo C₁ a C₉ no sustituido, un grupo alquilo C₁ a C₉ sustituido con fenilo o con (alquilo C₁-C₄)₁₋₃ fenilo, un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₄.

6. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde

R¹ significa H o un grupo sulfo

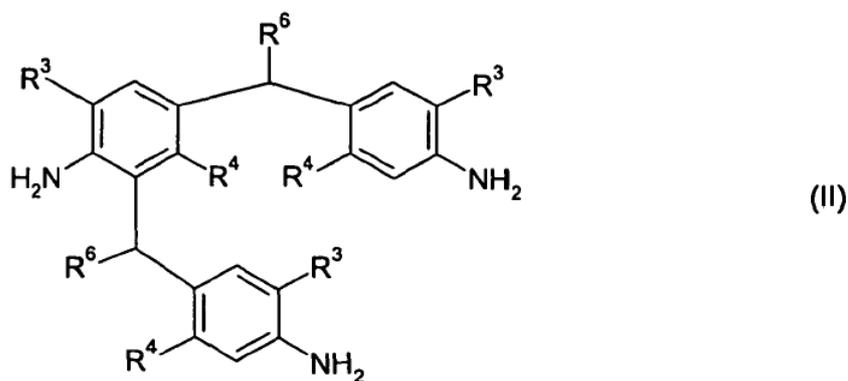
5 R² significa H o un grupo sulfo, R¹ tiene que ser diferente de R²,

R³ significa H, metilo, metoxi,

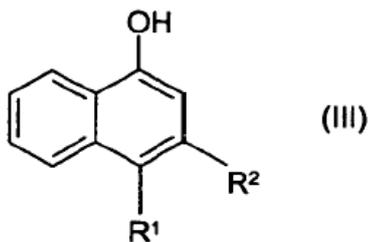
R⁴ significa H,

10 R⁶ significa un grupo alquilo C₄-C₉ no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con un grupo fenilo, un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con Alquilfenilo C₁-C₄, un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄.

7. Un proceso para la preparación de compuestos de fórmula (I) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende hacer reaccionar la sal de tris-diazonio de una triamina de fórmula (II),



con tres equivalentes de un compuesto de fórmula (III)



15

en la cual R¹, R², R³, R⁴ y R⁶ son como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso de un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la coloración o impresión de material fibroso que contiene o que consiste de poliamidas naturales o sintéticas.

9. El uso como se reivindica en la reivindicación 8, en donde las poliamidas son lana, seda, o nylon.

20 10. El uso como se reivindica en la reivindicación 8 o 9 como componente amarillo en una tinción tricromática o proceso de impresión.