

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 314**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

D06P 3/24 (2006.01)

C09B 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2011 E 11788376 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2646516**

54 Título: **Tintes ácidos exentos de metal, métodos para su producción y su utilización**

30 Prioridad:

29.11.2010 SG 201008800

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

22.05.2015

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH
(100.0%)**

**Am Prime Parc 10-12
65479 Raunheim, DE**

72 Inventor/es:

**BARBIERU, ROXANA y
SIVAMURUGAN, VAJIRAVELU**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 536 314 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tintes ácidos exentos de metal, métodos para su producción y su utilización

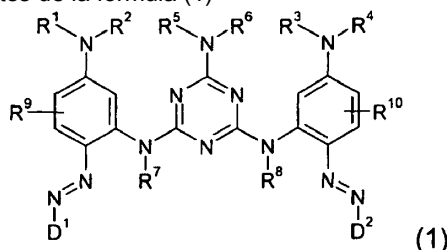
5 La presente invención se refiere al campo técnico de las materias tintóreas para tinción y estampación de material que contiene hidroxilo y/o carboxamido.

Compuestos disazo que comprenden un resto triazina se conocen por la técnica anterior y pueden utilizarse como colorantes en diferentes aplicaciones, véase por ejemplo GB 2,036,780, US 3,945,990, US 5,006,128, US 5,519,121, EP 0 017 831 A1, EP 0 233 769 A2, EP 0 465 420 A1, EP 0 549 529 A1, EP 0577 556 A1, EP 0 763 576 A2, JP 51-50326, JP 60-243174, JP 62-045665, JP 10-17807, JP11-106674, JP 2008-156411, WO00/58407, WO02/50196 y WO2007/042767.

15 En el contexto de la tinción y estampación de material que contiene hidroxilo y/o carboxamido, los nuevos tintes presentan varias desventajas técnicas, que requieren mejora.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los tintes de la fórmula (1) como se describe a continuación exhiben propiedades muy ventajosas con respecto a los tintes conocidos. Éstas incluyen alto poder tintóreo sin afectar a los espectros UV-Vis y características de los cromóforos. Adicionalmente, es posible conseguir una amplia gama de colores.

La presente invención se refiere a tintes de la fórmula (1)



25 en la cual

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, es hidrógeno o (C_1-C_6) alquilo;
 cada uno de R^5 y R^6 , independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C_1-C_6) alquilo o (C_1-C_6) alquilo sustituido con hidroxilo;

30 cada uno de R^7 y R^8 , independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C_1-C_6) alquilo o fenilo;
 cada uno de R^9 y R^{10} , independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C_1-C_6) alquilo, (C_1-C_6) alcoxi, trifluorometilo, hidroxilo, ciano, nitro, halógeno, $-NHCHO$, $-NHCO(C_1-C_6)$ -alquilo, $-NHCO$ arilo, $-NHSO_2(C_1-C_6)$ -alquilo o $-NHSO_2$ arilo;

y

35 cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, es el residuo de un componente diazo, que comprende al menos un grupo $-SO_3M$, en donde M es hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

40 Los grupos (C_1-C_6) alquilo que aparecen en esta solicitud pueden ser de cadena lineal o ramificados y son por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, metilbutilo y n-hexilo. La misma lógica es aplicable a grupos alcoxi, que son por ejemplo metoxi y etoxi.

Arilo es particularmente fenilo o naftilo.

45 Halógeno es preferiblemente cloro, bromo o flúor.

En tintes preferidos de la fórmula (1)

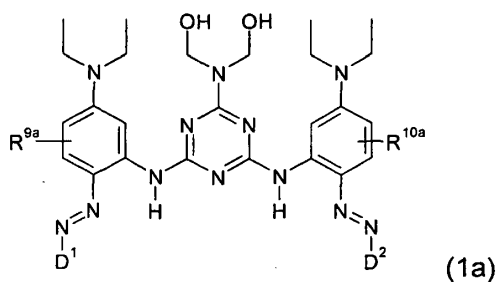
R^1 a R^4 son idénticos y son hidrógeno o (C_1-C_4) alquilo;

R^5 y R^6 son idénticos y son hidrógeno, (C_1-C_4) alquilo o (C_1-C_4) alquilo sustituido con hidroxilo;

R^7 y R^8 son idénticos y son hidrógeno, metilo o etilo; y

50 R^9 y R^{10} son idénticos y son hidrógeno, metilo, etilo o fenilo.

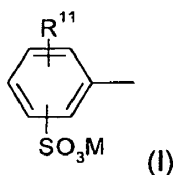
Tintes especialmente preferidos de la presente invención son de la fórmula (1a)



en la cual

5 R^{9a} y R^{10a} son idénticos y son hidrógeno o metoxi; y D^1 y D^2 se definen como se ha indicado arriba.

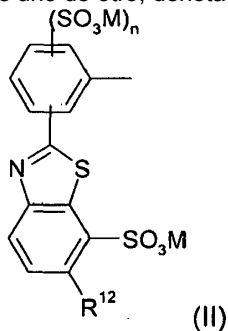
En tintes preferidos de la fórmula (1), cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, denota preferiblemente un grupo de la fórmula (I)



10

en donde

R^{11} es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, trifluorometilo o halógeno; y M es hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un equivalente de un metal alcalinotérreo; o cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, denota preferiblemente un grupo de la fórmula (II)



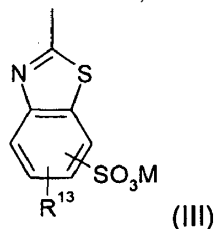
15

donde R^{12} es hidrógeno o (C₁-C₄)-alquilo; n es 0 ó 1; y

M se define como se ha indicado arriba;

20

o cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, denota preferiblemente un grupo de la fórmula (III)

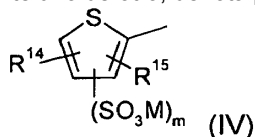


donde

25 R^{13} es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi o halógeno; y M se define como se ha indicado arriba;

o

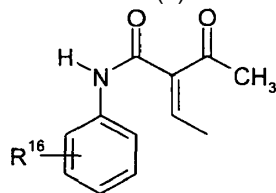
cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, denota preferiblemente un grupo de la fórmula (IV)



30

donde R^{14} es hidrógeno, ciano;

R¹⁵ es hidrógeno, -CHO o un grupo de la fórmula (a)



(a)

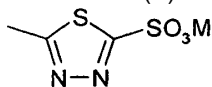
en donde R¹⁶ es hidrógeno, halógeno o -CONH₂;

m es 0 ó 1; y

M se define como se ha indicado arriba;

o

cada uno de D¹ y D² denota un grupo de la fórmula (V)

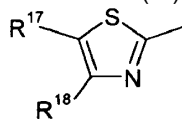


(V)

M se define como se ha indicado arriba; o

o

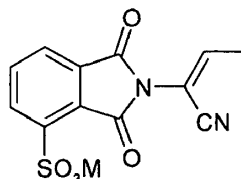
cada uno de D¹ y D² denota un grupo de la fórmula (VI)



(VI)

donde

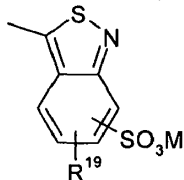
R¹⁷ es -SO₃M, -CHO, -CH=C(CN)₂, un grupo de la fórmula (a) como se ha definido arriba o un grupo de la fórmula (b)



(b)

R¹⁸ es -SO₃M, (C₁-C₄)alquilo, sulfenil-(C₁-C₄)-alquilamino, morfolino o piperidino; o

cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota preferiblemente un grupo de la fórmula (VII)



(VII)

donde

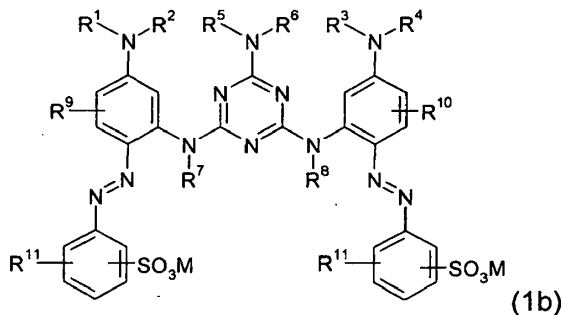
R¹⁹ es hidrógeno, (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₄)alcoxi o halógeno; y

M se define como se ha indicado arriba,

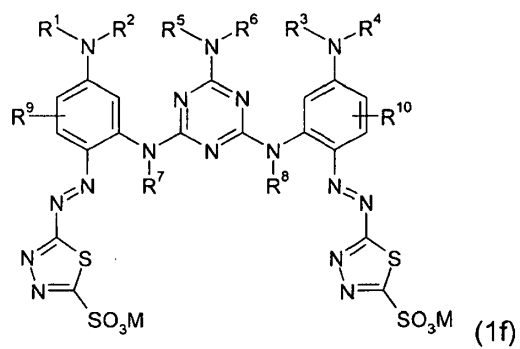
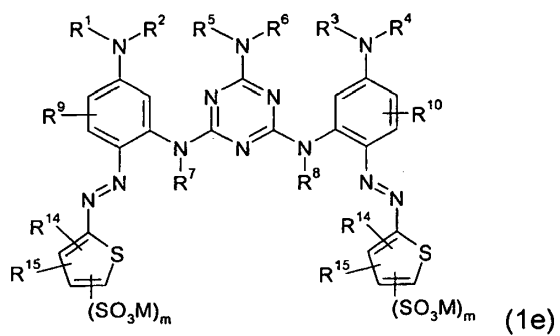
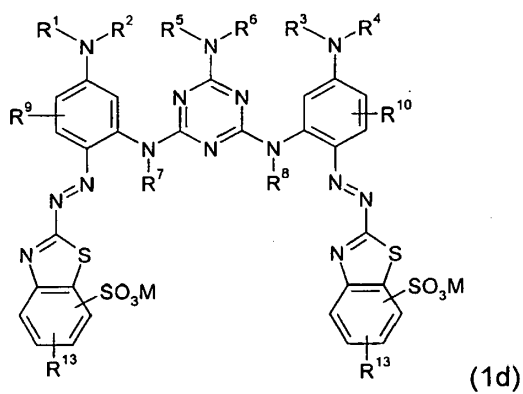
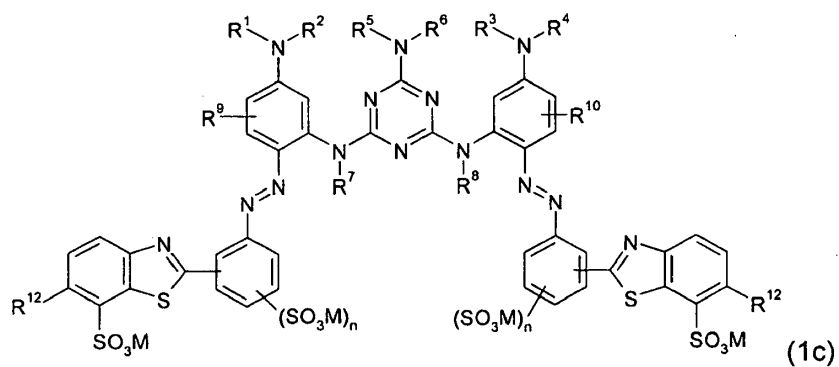
M es preferiblemente hidrógeno, litio, sodio o potasio.

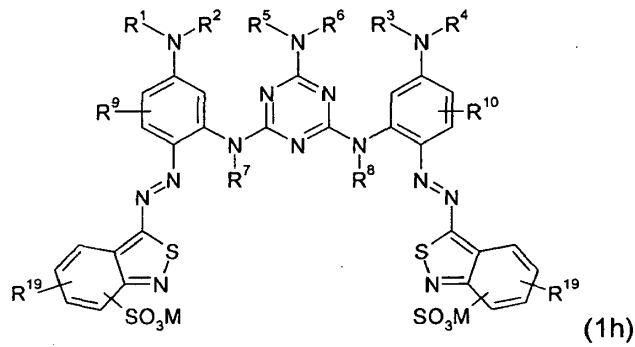
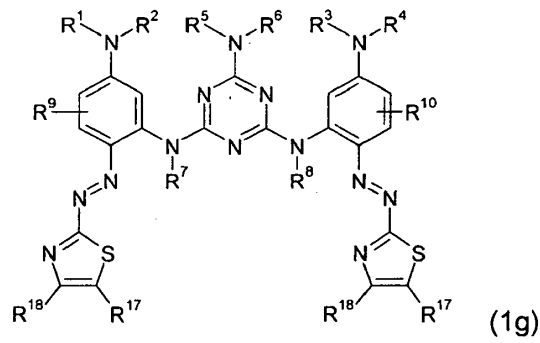
En tintes preferidos de la fórmula (1), D¹ y D² son idénticos y denotan uno de los grupos (I) a (VII).

Conforme a ello, tintes adicionales especialmente preferidos de la presente invención son los tintes de las fórmulas (1b) a (1h)



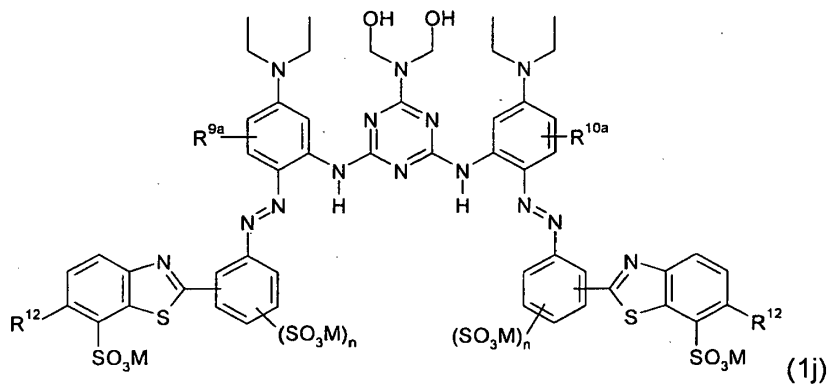
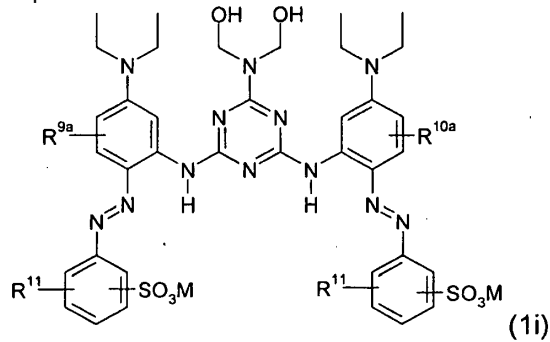
(1b)

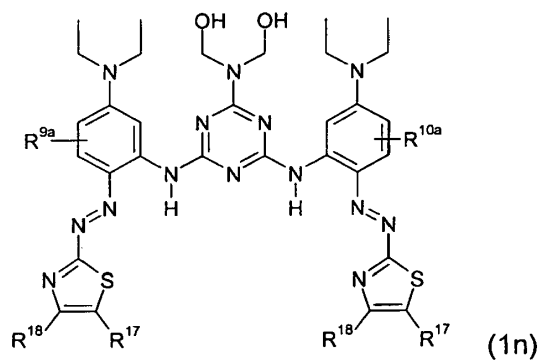
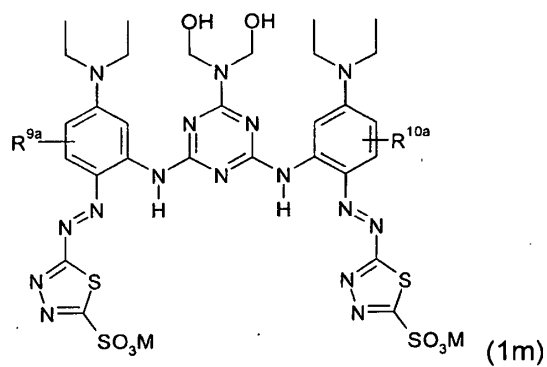
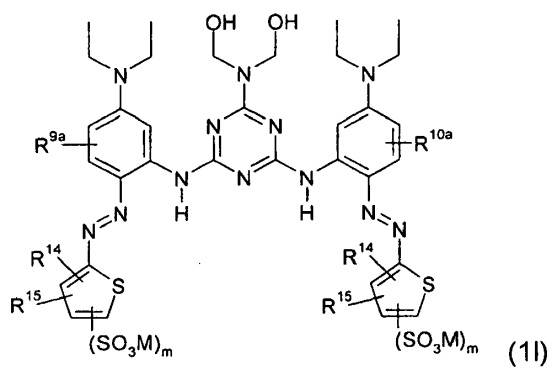
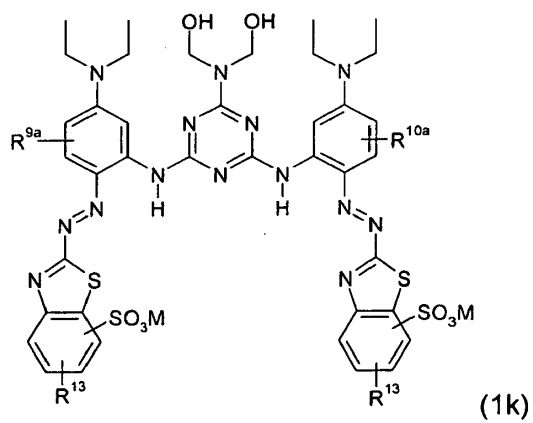


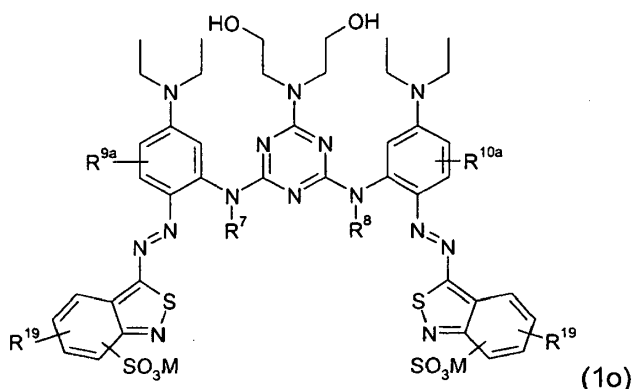


5 en donde R¹ a R¹⁹, M, n, y m se definen como se ha indicado arriba.

Tintes particulares preferidos de la presente invención son los tintes de las fórmulas (1i) a (1o)

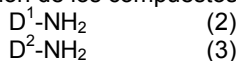




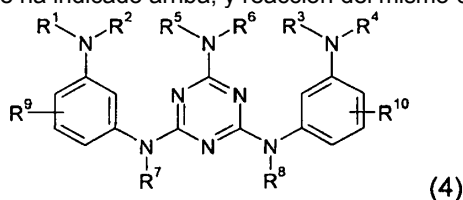


en donde R^{9a}, R^{10a}, R¹¹ a R¹⁹, M, n, y m se definen como se ha indicado arriba.

- 5 La presente invención proporciona también un proceso para la preparación de los tintes de la fórmula (1) que comprende diazotación de los compuestos de las fórmulas (2) y (3)



- 10 en donde D¹ y D² se definen como se ha indicado arriba, y reacción del mismo con un compuesto de la fórmula (4)



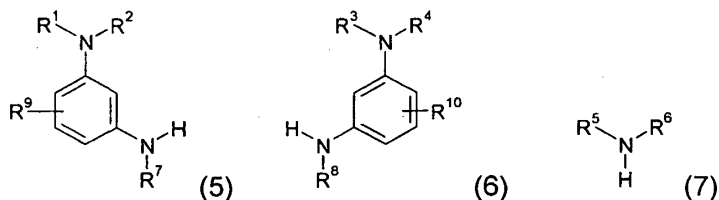
en donde R¹ a R¹⁰ se definen como se ha indicado arriba.

- 15 La diazotación de los compuestos de las fórmulas (2) y (3) puede realizarse por medio de métodos de diazotación que son conocidos para una persona experta en la técnica, preferiblemente por utilización de nitrito de sodio o ácido nitrosulfúrico en medio ácido utilizando ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o mezclas de los mismos, o ácidos orgánicos tales como ácido acético o ácido propiónico o mezclas de los mismos. Pueden utilizarse también ventajosamente mezclas de ácidos inorgánicos con ácidos orgánicos.

- 20 La reacción de acoplamiento de los compuestos diazotados de las fórmulas (2) y (3) sobre el compuesto de fórmula (4) puede realizarse análogamente por métodos conocidos.

- 25 Los compuestos de la fórmula (2) a (4) son conocidos y están disponibles comercialmente o se pueden sintetizar por medio de reacciones químicas comunes conocidas para una persona experta en la técnica.

El compuesto de la fórmula (4) puede obtenerse por ejemplo por reacción de 2,4,6-triclorotriazina con las aminas de las fórmulas (5) a (7)



- 30 en donde R¹ a R¹⁰ se definen como se ha indicado arriba, conforme a reacciones de condensación que son conocidas para una persona experta en la técnica.

- 35 La presente invención proporciona también el uso de los tintes de la presente invención para tinción o estampación de material que contiene hidroxilo y/o carboxamido, o un proceso para tinción o estampación de material que contiene hidroxilo y/o carboxamido por el cual se aplica un tinte al material y se fija sobre el material por medios usuales, utilizando el proceso un tinte conforme a la presente invención.

- 40 Los materiales que contienen hidroxilo pueden ser de origen natural o sintético. Ejemplos son materiales de fibras celulósicas, preferiblemente algodón, lino, cáñamo, yute y ramio, fibras celulósicas regeneradas tales como

preferiblemente viscosa en mechón y viscosa en filamentos, fibras celulósicas modificadas químicamente, tales como por ejemplo fibras celulósicas aminadas, así como poli(alcoholes vinílicos).

5 Materiales que contienen carboxamido son por ejemplo poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, por ejemplo lana y otras pieles animales, seda, cuero, nailon-6,6, nailon-6, nailon-11 y nailon-4.

10 Los materiales que contienen hidroxilo y/o carboxamido mencionados pueden estar presentes en diversas formas. Por ejemplo, en forma de estructuras laminares, tales como papel y cuero, en forma de films, tales como films de nailon, o en forma de una masa a granel, compuesta por ejemplo por poliamida y poliuretano, en particular en forma de fibras, por ejemplo fibras celulósicas. Las fibras son preferiblemente fibras textiles, por ejemplo en forma de telas o hilos tejidos o en forma de madejas o paquetes bobinados.

15 Los tintes conforme a la invención pueden aplicarse a los materiales mencionados, especialmente los materiales de fibras mencionados, por las técnicas de aplicación conocidas para tintes solubles en agua. Esto es aplicable a ambos procesos, de tinción y estampación.

20 Ello se aplica en particular a la producción de tinciones sobre materiales de fibras compuestos de lana u otras poliamidas naturales o de poliamidas sintéticas y sus mezclas con otro material de fibras. En general, el material a teñir se introduce en el baño a una temperatura de aproximadamente 40°C, se agita en el mismo durante cierto tiempo, después de lo cual se ajusta el baño de tinción al pH débilmente ácido deseado, con preferencia ácido débilmente acético, y la tinción real se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C. Sin embargo, las tinciones pueden realizarse también a la temperatura de ebullición o en aparatos de tinción sellados a temperaturas de hasta 106°C.

25 Dado que la solubilidad en agua de los tintes conforme a la invención es muy satisfactoria, los mismos pueden utilizarse también con ventaja en procesos convencionales de tinción continua.

30 Los tintes de la presente invención pueden utilizarse también en procesos de estampación digitales, en particular en estampación digital de productos textiles. Para ello, los tintes de la presente invención precisar estar formulados en tintas. Tintas acuosas para estampación digital que comprenden un tinte conforme a la presente invención forman parte análogamente de la materia objeto de la presente invención.

35 Las tintas de la presente invención comprenden el tinte de la presente invención en cantidades que comprenden preferiblemente desde 0,1% en peso a 50% en peso, más preferiblemente desde 1% en peso a 30% en peso, y muy preferiblemente desde 1% en peso a 15% en peso, basado en el peso total de la tinta.

Las tintas, así como el tinte de la presente invención, pueden contener, si se desea, tintes adicionales utilizados en estampación digital.

40 Para las tintas de la presente invención a utilizar en el proceso de flujo continuo, puede ajustarse una conductividad de 0,5 a 25 mS/m por adición de un electrólito. Electrólitos útiles incluyen por ejemplo nitrato de litio y nitrato de potasio. Las tintas de la presente invención pueden incluir disolventes orgánicos a un nivel total de 1-50% y preferiblemente 5-30% en peso. Disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polivalentes, por ejemplo: 1,2-etanodiol, 45 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-propanodiol, pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-octanodiol, polialquilenglicoles, por ejemplo: polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles que tienen 1 to 8 grupos alquileo, por ejemplo: monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, alquiléteres inferiores de alcoholes polivalentes, por ejemplo: 50 etilenglicol-monometil éter, etilenglicol-monoetil éter, etilenglicol-monobutil éter, dietilenglicol-monometil éter, dietilenglicol-monoetil éter, dietilenglicol-monobutil éter, dietilenglicol-monohexil éter, trietilenglicol-monometil éter, trietilenglicol-monobutil éter, tripropilenglicol-monometil éter, tetraetilenglicol-monometil éter, tetraetilenglicol-monobutil éter, tetraetilenglicol-dimetil éter, propilenglicol-monometil éter, propilenglicol-monoetil éter, propilenglicol-monobutil éter, tripropilenglicol-isopropil éter, polialquilenglicol-éteres, tales como por ejemplo: polietilenglicol-monometil éter, 55 polipropilenglicol-glicerol éter, polietilenglicol-tridecil éter, polietilenglicol-nonilfenil éter, aminas, tales como por ejemplo: metilamina, etilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, N-acetiletanolamina, N-formiletanolamina, etilenodiamina, derivados de urea, tales como por ejemplo: urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-epsilon dimetilurea, etilenourea, 1,1,3,3-tetrametilurea, amidas, tales como por ejemplo: dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, cetonas o ceto alcoholes, tales como por ejemplo: acetona, diacetona-alcohol, éteres cíclicos, tales como por ejemplo: tetrahidrofurano, trimetiloetano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, 60 alcohol bencílico, 2-butoxietanol, gamma-butirolactona, epsilon-caprolactama, y adicionalmente sulfolano, dimetilsulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetil sulfona, butadieno-sulfona, dimetil-sulfóxido, dibutil-sulfóxido, N-ciclohexilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxi-propil)-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bismetoximetil-imidazolidina, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 2-(2-propoxietoxi)etanol, piridi-

na, piperidina, butirolactona, trimetilpropano, 1,2-dimetoxipropano, dioxano-acetato de etilo, etilenodiaminatetraacetato-etilpencil éter, 1,2-dimetoxipropano y trimetilpropano.

5 Las tintas de la invención pueden incluir adicionalmente aditivos convencionales, por ejemplo moderadores de la viscosidad para ajustar las viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperatura de 20 a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas y tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

10 Moderadores de la viscosidad útiles incluyen aditivos reológicos, por ejemplo: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona y sus copolímeros polieterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano, y éteres de celulosa no iónicos.

15 Como aditivos adicionales, las tintas de la presente invención pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan en caso necesario en función del proceso utilizado (tecnología térmica o piezotecnología). Sustancias tensioactivas útiles incluyen por ejemplo: todos los agentes tensioactivos, preferiblemente tensioactivos no iónicos, butildiglicol, y 1,2-hexanodiol.

20 Las tintas de la presente invención pueden incluir adicionalmente aditivos convencionales, por ejemplo sustancias para inhibir el crecimiento fúngico y bacteriano en cantidades de 0,01 a 1% en peso basado en el peso total de la tinta.

Las tintas se pueden preparar de manera convencional por mezcla de los componentes en agua.

25 Las tintas de la invención son particularmente útiles en procesos de estampación por chorro de tinta para la estampación de una gran diversidad de materiales pretratados, tales como seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos, así como materiales de fibras celulósicas de cualquier tipo. Análogamente, pueden estamparse telas de mezclas, por ejemplo mezclas de fibras de algodón, seda, lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

30 En contraste con la estampación de productos textiles convencional, donde la tinta de estampación contiene ya todos los productos químicos necesarios, en la estampación digital o por chorro de tinta los adyuvantes tienen que aplicarse al sustrato textil en un paso de pretratamiento separado.

35 El pretratamiento del sustrato textil, por ejemplo fibras de celulosa y celulosa regenerada así como seda y lana, se efectúa con una lejía acuosa alcalina antes de la estampación. Adicionalmente, hay necesidad de espesantes para prevenir el corrimiento de los diseños cuando se aplica la tinta de estampación, por ejemplo alginatos de sodio, poliacrilatos modificados o galactomananos muy etericados.

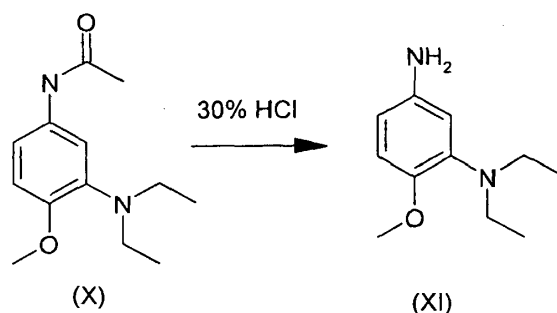
40 Estos reactivos de pretratamiento se aplican uniformemente al sustrato textil en una cantidad definida utilizando aplicadores adecuados, por ejemplo utilizando un fular de 2 ó 3 rodillos, tecnologías de pulverización sin contacto, por medio de aplicación de espuma o utilizando tecnologías de chorro de tinta adaptadas adecuadamente, después de lo cual se secan.

45 Los ejemplos que se presentan a continuación sirven para ilustrar la invención. Las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la del kilogramo al litro.

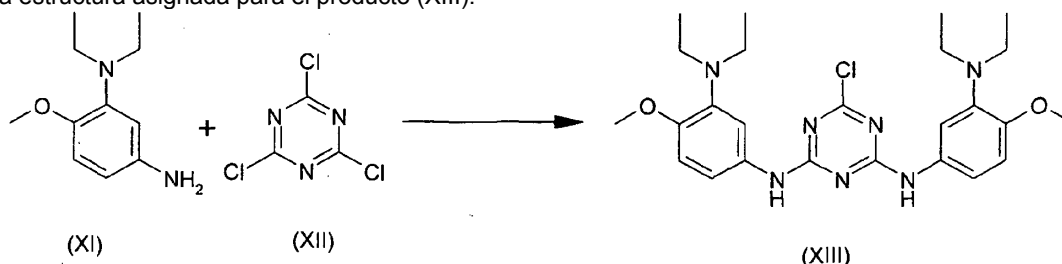
Ejemplo 1

50 a) Se transfirió ácido clorhídrico (30%, 63,22 partes) a un matraz de 250 mL con fondo redondo equipado con agitador mecánico, controlador de temperatura y condensador. Se añadieron lentamente 50 partes de 4-acetilamino-2-(dietilamino)-anisol (X). La mezcla de reacción se calentó gradualmente a 80°C durante 1 hora. La mezcla de reacción se mantuvo a 80°C hasta que se completó la reacción. La mezcla de reacción se enfrió y se diluyó con agua desionizada. Después de ajustar el pH con 90 partes de solución de NaOH al 30%, la mezcla de reacción se extrajo con disolvente orgánico. La capa orgánica se lavó 3 veces con 500 partes de agua desionizada y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La capa orgánica se destiló a sequedad. Se obtuvieron 28,49 partes del producto (XI) como un aceite viscoso pardo oscuro. Los datos analíticos son coherentes con la estructura asignada para el producto (XI):

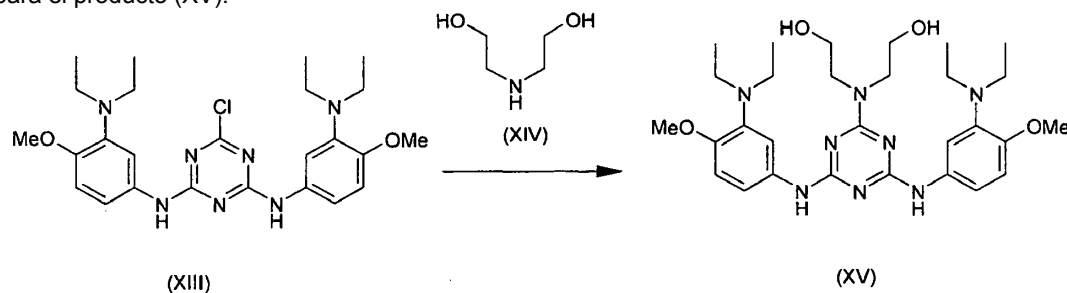
55



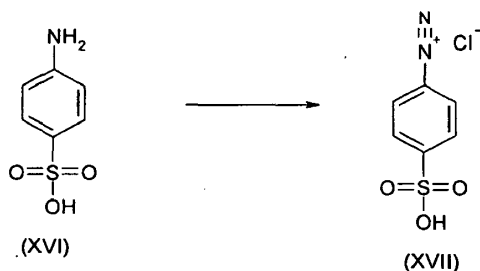
b) Se transfirieron 109 partes de acetonitrilo y 109 partes de agua desionizada a un matraz de 1 L con fondo redondo equipado con agitador mecánico, sensor de temperatura y sonda de pH. La mezcla de reacción se enfrió a 0-2°C utilizando un baño de hielo. Se añadieron luego gradualmente 19,81 partes de cloruro cianúrico (XII) a la mezcla de reacción. Se disolvieron 43,83 partes de 3-N,N-dietilamino-4-metoxi-anilina (XI) en 50 partes de acetonitrilo y se añadieron gota a gota a la mezcla de reacción. El valor del pH se mantuvo a 4-4,5 utilizando solución de hidróxido de sodio y la temperatura se mantuvo por debajo de 2°C. Después de 3 horas, la temperatura aumentó hasta la temperatura ambiente y el pH se mantuvo entre 5 y 5,5 utilizando solución de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción se agitó hasta que se completó la reacción. La mezcla de reacción se diluyó con agua desionizada y el sólido resultante se filtró y se lavó hasta reacción neutra. Después de secado, se obtuvieron 53,71 partes de un sólido (XIII). Los datos analíticos son coherentes con la estructura asignada para el producto (XIII):



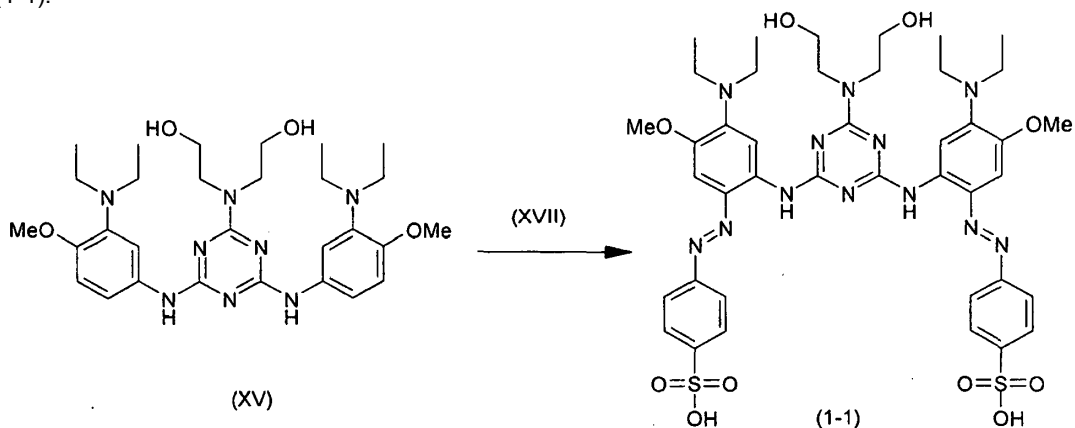
c) Una mezcla de reacción que comprendía 10 partes de compuesto intermedio (XIII), 50 partes de acetonitrilo, 2,26 partes de bicarbonato de sodio disuelto en 3 partes de agua y 2,62 partes de dietanolamina se calentó a 80°C hasta que se completó la reacción. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con agua desionizada. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a 6,5-7 utilizando solución de ácido clorhídrico. La papilla se agitó durante una noche y se filtró luego, después de lo cual se lavó con agua desionizada hasta reacción neutra. Después de secado, se obtuvieron 11,37 partes del producto (XV) como un sólido gris oscuro. Los datos analíticos son coherentes con la estructura asignada para el producto (XV):



d) Se recogieron 6,52 partes de ácido sulfanílico (XVI) en 80 partes de agua desionizada. El pH de la mezcla se ajustó a 6,3 cuando se obtuvo una solución clara. La solución se enfrió a 0-5°C utilizando una mezcla de hielo y sal. Se añadieron gota a gota a la mezcla de reacción 7,53 partes de solución de nitrito de sodio 5N, seguido por adición rápida de 7,71 partes de HCl al 37% a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas a 0-5°C y la sal de diazonio resultante se utilizó completamente para el paso de acoplamiento siguiente:



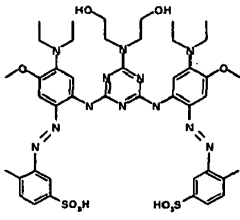
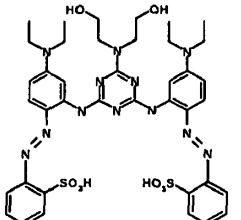
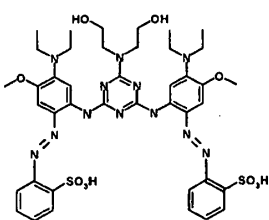
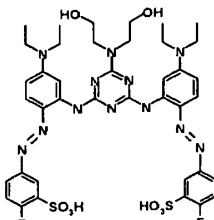
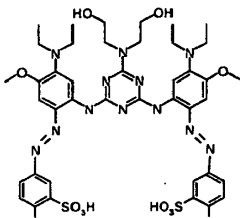
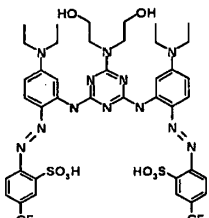
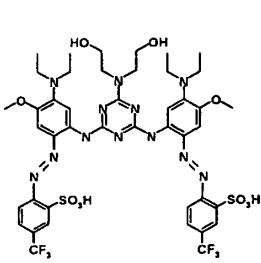
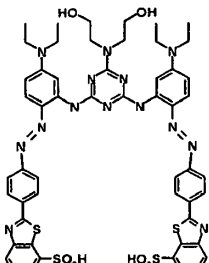
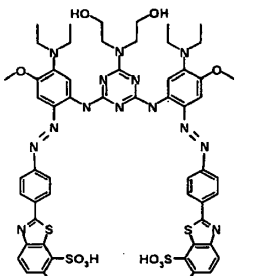
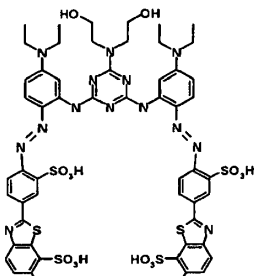
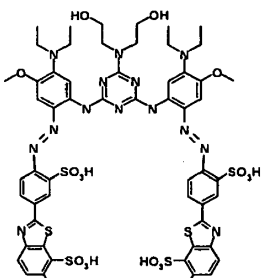
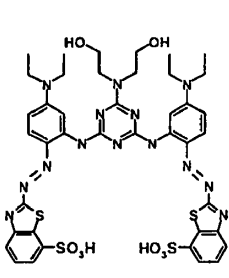
5 e) Se mezclaron 10 partes del acoplador (XV) y 0,36 partes de ácido sulfámico con 50 mL de agua desionizada y 150 mL de acetonitrilo. El pH de la mezcla resultante se ajustó a pH 5,6 utilizando ácido clorhídrico. La mezcla de reacción se enfrió a 0-5°C utilizando una mezcla de hielo y sal. La sal de diazonio (XVII) se añadió gota a gota a la solución del acoplador mientras se mantenía el pH a 5,5 utilizando solución de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas y se completó la reacción. Después de destilación a presión reducida, se ajustó el pH a 5 utilizando ácido clorhídrico. Después de adición de cloruro de sodio, la papilla resultante se filtró y se lavó hasta reacción neutra. Después de secado, se obtuvieron 13,66 partes del tinte ácido (1-1). Los datos analíticos son coherentes con la estructura asignada para el tinte (1-1):

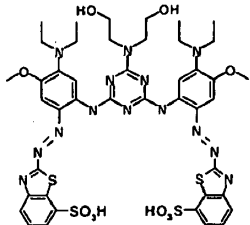
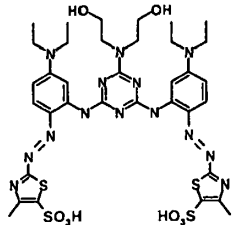
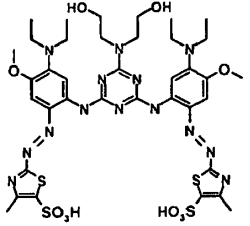
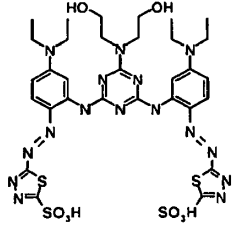
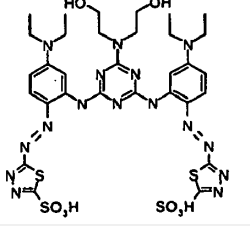
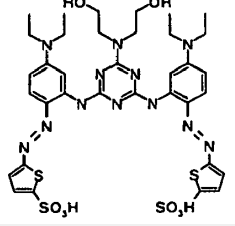
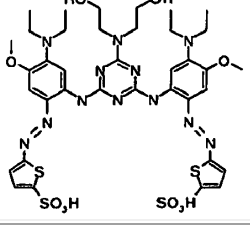
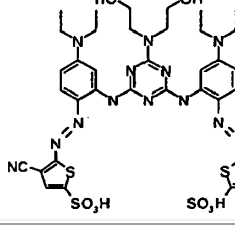
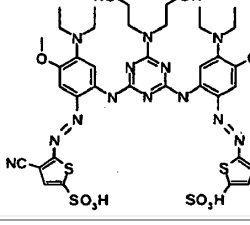
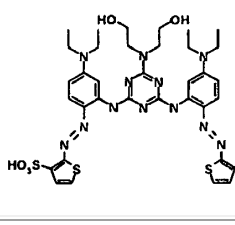
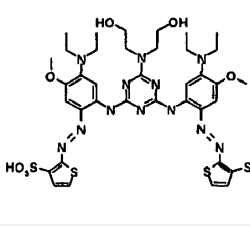
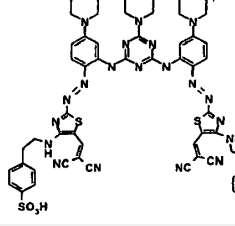


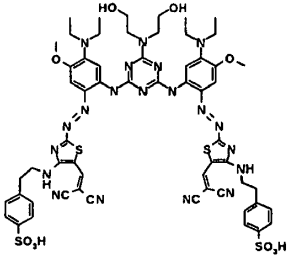
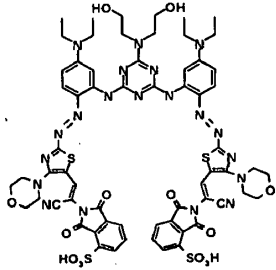
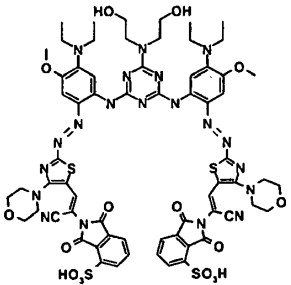
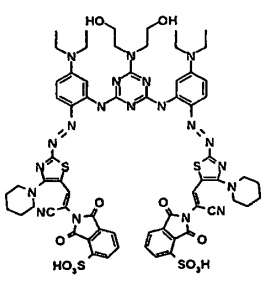
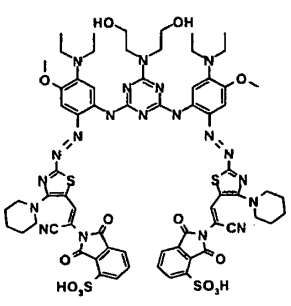
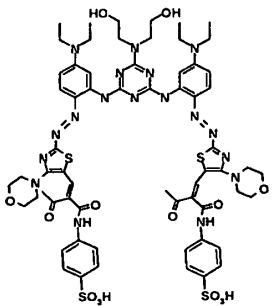
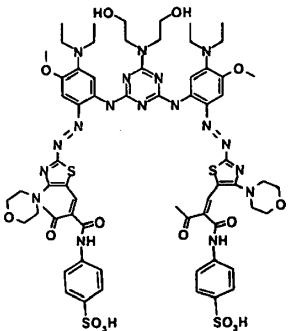
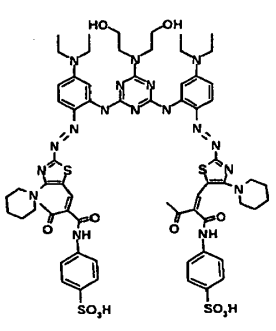
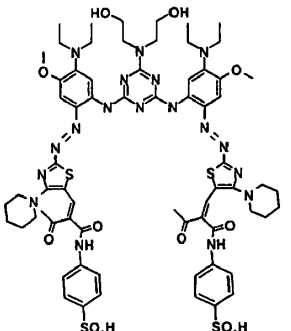
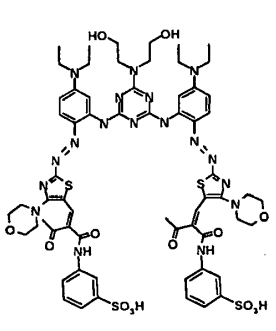
Los tintes de inventiva de la tabla siguiente pueden obtenerse análogamente a los procesos descritos en el Ejemplo 1 anterior:

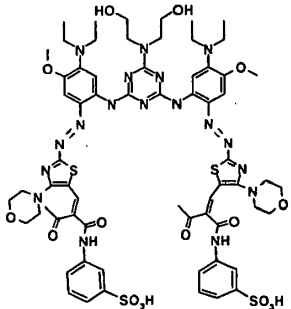
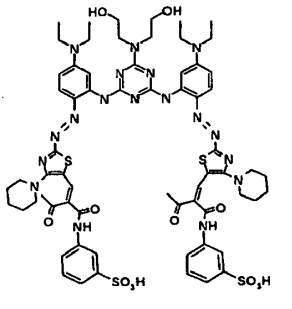
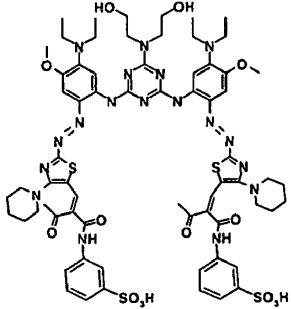
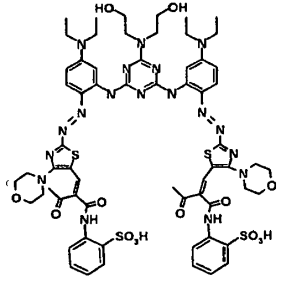
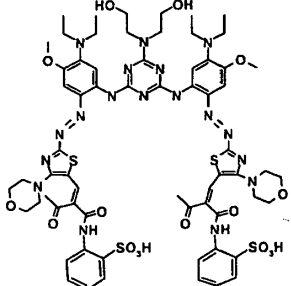
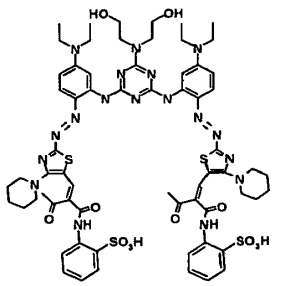
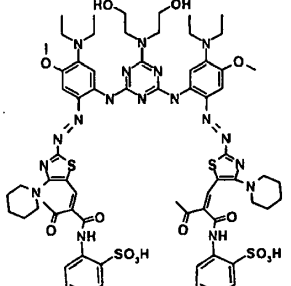
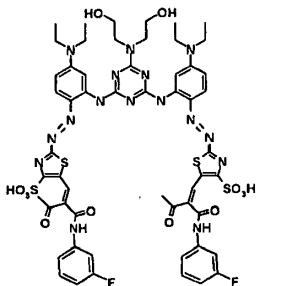
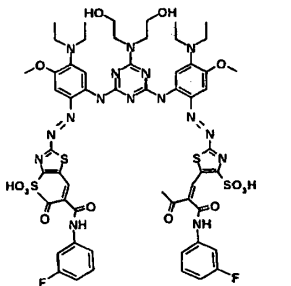
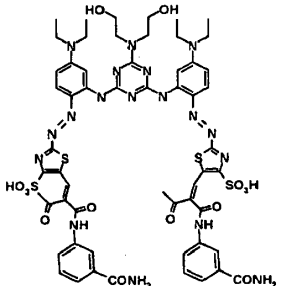
15

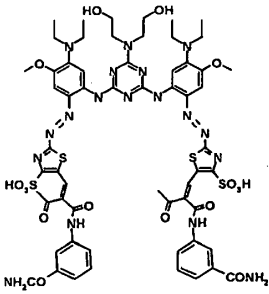
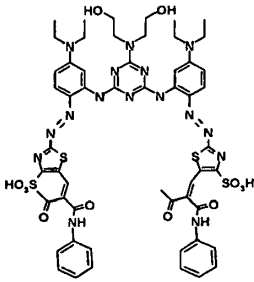
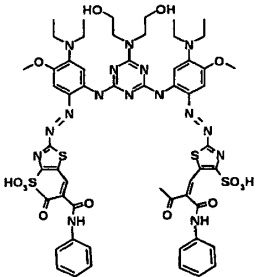
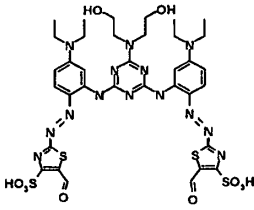
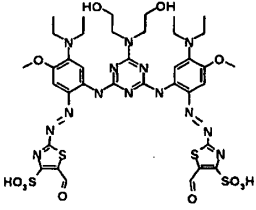
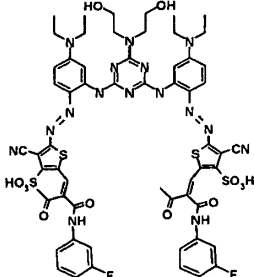
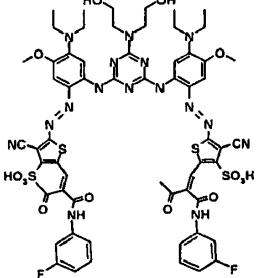
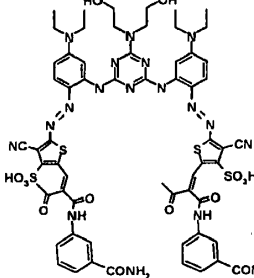
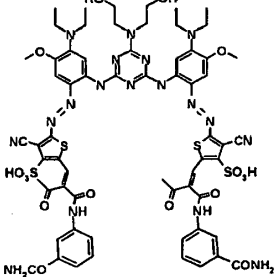
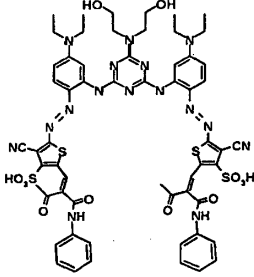
Ejemplo		Ejemplo	
1-2		1-3	
1-4		1-5	
1-6		1-7	

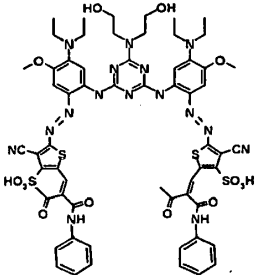
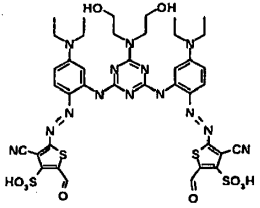
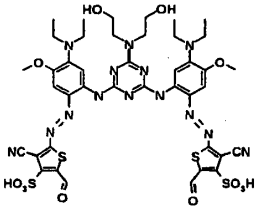
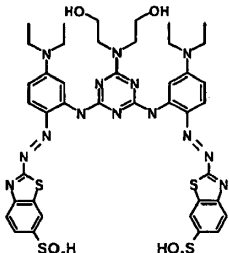
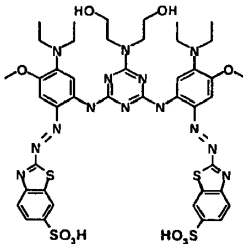
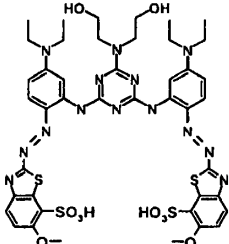
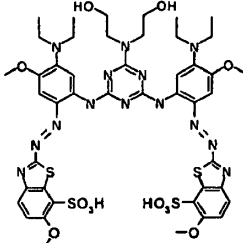
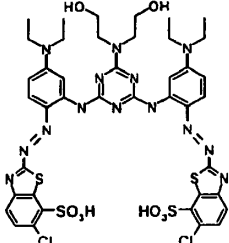
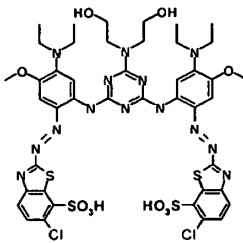
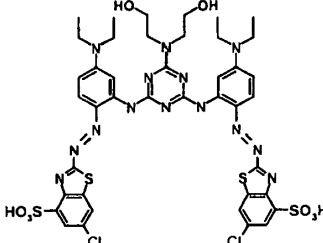
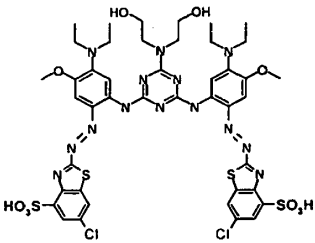
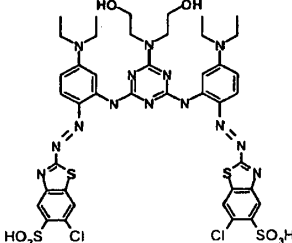
Ejemplo		Ejemplo	
			
1-8		1-9	
1-10		1-11	
1-12		1-13	
1-14		1-15	
1-16		1-17	

Ejemplo		Ejemplo	
1-18		1-19	
1-20		1-21	
1-22		1-23	
1-24		1-25	
1-26		1-27	
1-28		1-29	
1-30		1-31	

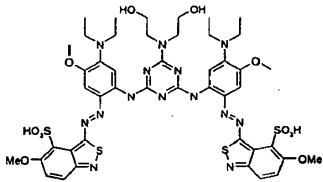
Ejemplo		Ejemplo	
			
1-32		1-33	
1-34		1-35	
1-36		1-37	
1-38		1-39	
1-40		1-41	

Ejemplo		Ejemplo	
			
1-42		1-43	
1-44		1-45	
1-46		1-47	
1-48		1-49	
1-50		1-51	

Ejemplo		Ejemplo	
			
1-52		1-53	
1-54		1-55	
1-56		1-57	
1-58		1-59	
1-60		1-61	

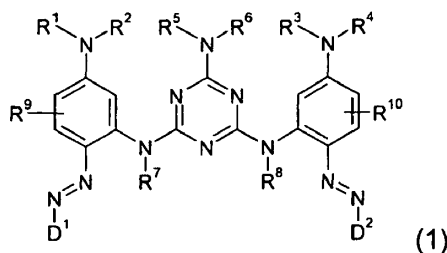
Ejemplo		Ejemplo	
			
1-62		1-63	
1-64		1-65	
1-66		1-67	
1-68		1-69	
1-70		1-71	

Ejemplo		Ejemplo	
1-72		1-73	
1-74		1-75	
1-76		1-77	
1-78		1-79	
1-80		1-81	
1-82		1-83	
1-84			

Ejemplo		Ejemplo	
			

REIVINDICACIONES

1. Tinte de la fórmula (1)



5

en la cual

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴, independientemente uno de otro, es hidrógeno o (C₁-C₆)alquilo;
 cada uno de R⁵ y R⁶, independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C₁-C₆)alquilo o (C₁-C₆)alquilo sustituido con hidroxilo;
 cada uno de R⁷ y R⁸, independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C₁-C₆)alquilo o fenilo;
 cada uno de R⁹ y R¹⁰, independientemente uno de otro, es hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, trifluorometilo, hidroxilo, ciano, nitro, halógeno, -NHCHO, -NHCO(C₁-C₆)-alquilo, -NHCO arilo, -NHSO₂(C₁-C₆)-alquilo o -NHSO₂ arilo; y
 cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, es el residuo de un componente diazo, que comprende al menos un grupo -SO₃M, en donde M es hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

10

15

2. Tinte de la fórmula (1) conforme a la reivindicación 1, en donde

R¹ a R⁴ son idénticos y son hidrógeno o (C₁-C₄)-alquilo;
 R⁵ y R⁶ son idénticos y son hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo o (C₁-C₄)-alquilo sustituido con hidroxilo;
 R⁷ y R⁸ son idénticos y son hidrógeno, metilo o etilo; y
 R⁹ y R¹⁰ son idénticos y son hidrógeno, metilo, etilo o fenilo.

20

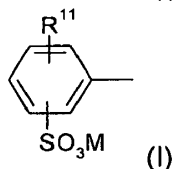
3. Tinte de la fórmula (1) conforme a la reivindicación 1 y/o 2, que tiene la fórmula (1a)

en la cual
 R^{9a} y R^{10a} son idénticos y son hidrógeno o metoxi; y
 D¹ y D² se definen como se indica en la reivindicación 1.

25

4. Tinte de la fórmula (1) conforme a una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota un grupo de la fórmula (I)

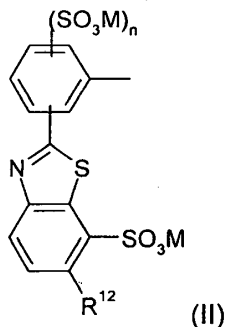
30



donde

R¹¹ es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, trifluorometilo o halógeno; y
 M es hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un equivalente de un metal alcalinotérreo; o
 cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota un grupo de la fórmula (II)

35

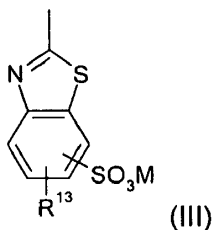


donde R¹² es hidrógeno o (C₁-C₄)-alquilo;
 n es 0 ó 1; y
 M se define como se ha indicado arriba;

40

o

cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota un grupo de la fórmula (III)



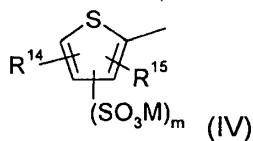
donde

R¹³ es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi o halógeno; y
M se define como se ha indicado arriba;

5

o

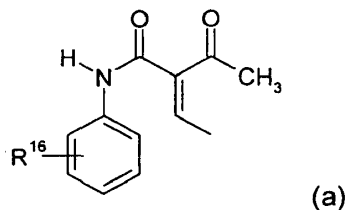
cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota un grupo de la fórmula (IV)



donde

R¹⁴ es hidrógeno, ciano;

10



en donde R¹⁶ es hidrógeno, halógeno o -CONH₂;

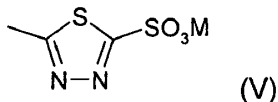
m es 0 ó 1; y

M se define como se ha indicado arriba;

15

o

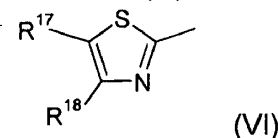
cada uno de D¹ y D², denota un grupo de la fórmula (V)



M se define como se ha indicado arriba; o

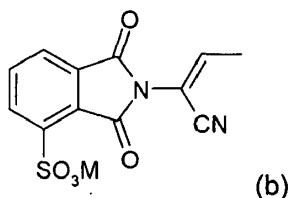
cada uno de D¹ y D² denota un grupo de la fórmula (VI)

20



donde

R¹⁷ es -SO₃M, -CHO, -CH=C(CN)₂, un grupo de la fórmula (a) como se ha definido arriba o un grupo de la fórmula (b):

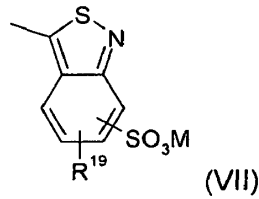


25

R¹⁸ es -SO₃M, (C₁-C₄)-alquilo, sulfofenil-(C₁-C₄)-alquilamino, morfolino o piperidino; y M se define como se ha indicado arriba;

o

cada uno de D¹ y D², independientemente uno de otro, denota un grupo de la fórmula (VII)



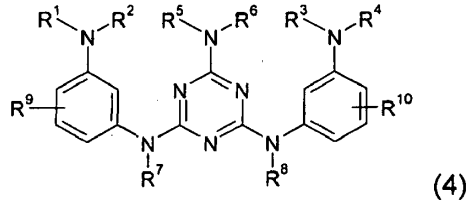
donde
 R^{19} es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi o halógeno; y
 M se define como se ha indicado arriba.

5 5. Tinte de la fórmula (1) conforme a una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual D¹ y D² son idénticos y denotan uno de los grupos (I) a (VI) como se definen en la reivindicación ...

10 6. Proceso para la preparación del tinte de la fórmula (I) conforme a la reivindicación 1, que comprende diazotación de los compuestos de las fórmulas (2) y (3):



15 en donde D¹ y D² se definen como se indica en la reivindicación 1, y reacción del mismo con un compuesto de la fórmula (4):



en donde R¹ a R¹⁰ son como se define en la reivindicación 1

20 7. Un proceso para tinción o estampación de material que contiene carboxamido y/o hidroxilo, que comprende la utilización como colorante de un tinte de la fórmula (I) conforme a la reivindicación 1.

25 8. Una tinta para estampación digital de productos textiles por el proceso de chorro de tinta, que comprende un tinte de la fórmula (I) conforme a la reivindicación 1.