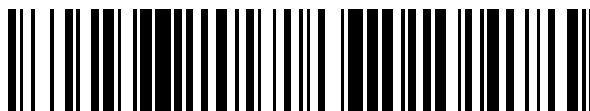


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 639**

51 Int. Cl.:

C09B 67/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013 PCT/EP2013/003210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14063824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13786417 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2912118**

54 Título: **Mezclas de colorantes azoicos reactivos con las fibras, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

25.10.2012 EP 12189854
25.10.2012 EP 12189853

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2017

73 Titular/es:

DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH
(100.0%)
Am Prime Parc 10-12
65479 Raunheim, DE

72 Inventor/es:

GRUND, CLEMENS;
MURGATROYD, ADRIAN;
HANXLEDEN, ULRICH;
HOPPE, MANFRED;
WEINGARTEN, ULRICH;
PEDEMONTE, RONALD y
LOPEZ-TORRENTERA, ANTONIO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 605 639 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

Mezclas de colorantes azoicos reactivos con las fibras, su preparación y su uso

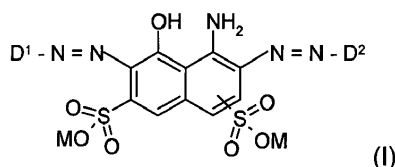
5 El invento se refiere al campo técnico de los colorantes azoicos reactivos con las fibras.

Unos colorantes azoicos mezclados que son reactivos con las fibras, y su uso para teñir en matices negros a unos materiales que contienen grupos hidroxilo y carboxamido, se conocen por ejemplo a partir de los documentos de patentes de los EE.UU. US 5.445.654, US 5.611.821, del documento de patente coreana KR 94-2560, del documento de patente japonesa Sho 58-160362, del documento de solicitud de patente europea EP 0 870 807 A1 y del documento de solicitud de patente internacional WO 2004/069937.

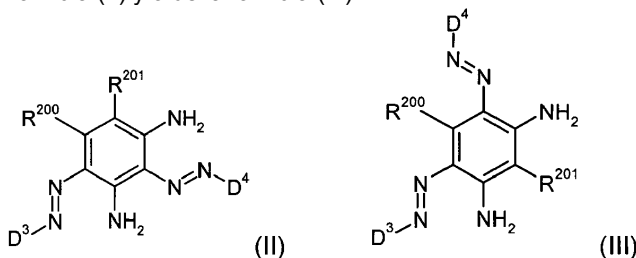
10 Sin embargo, estas mezclas de colorantes poseen ciertos defectos de rendimiento, tales como una dependencia excesivamente grande del rendimiento de color con respecto de diversos parámetros de tinción en la operación de tinción o una inadecuada o desigual acumulación del color sobre algodón (una acumulación eficaz del color resulta de la capacidad de un colorante para producir una tinción proporcionalmente más fuerte a partir de una concentración más alta en el baño de tinción). Las consecuencias de estas deficiencias pueden incluir p.ej. una mala reproducibilidad de las tinciones obtenibles, que afecta finalmente a los aspectos económicos de la operación de tinción. Como un resultado de esto, sigue subsistiendo la necesidad de unos nuevos colorantes reactivos y de unas mezclas de colorantes reactivos que tengan propiedades mejoradas, tales como una alta sustentividad combinada con la capacidad de poder eliminar por lavado fácilmente las fracciones no fijadas, y una baja propensión a manchar a una tela adyacente, en particular a una tela adyacente de poliamida. Por añadidura, los colorantes y las mezclas de colorantes deben mostrar unos buenos rendimientos de tinción y poseer una alta reactividad, siendo una intención particular la obtención de unas tinciones que tengan unos altos grados de fijación.

25 Sorprendentemente, se han encontrado por fin unas mezclas de colorantes, cuyas mezclas de colorantes poseen estas propiedades descritas más arriba en un alto grado. Las mezclas de colorantes del presente invento son notables en particular por unos altos rendimientos de fijación y unas altas fuerzas cromáticas en combinación con las fracciones no fijadas a las fibras que son fáciles de eliminar por lavado, y con un bajo nivel de manchado de poliamidas. Es digna de mencionarse en particular la alta fuerza cromática, puesto que ella ofrece una ventaja desde un punto de vista medioambiental por ahorrarse envases de gran volumen y reduce la huella de carbono cuando se transporta el producto. Por añadidura, las tinciones muestran unas buenas propiedades generales de solidez, tales como una alta solidez frente a la luz y unas muy buenas propiedades de solidez en húmedo. Otra ventaja de la mezcla de colorantes del invento es una alta tolerancia de la fuerza cromática frente a los cambios de temperaturas durante el proceso de tinción, lo que ayuda a evitar desechos o unas tinciones adicionales a causa de que los productos teñidos no cumplen las especificaciones.

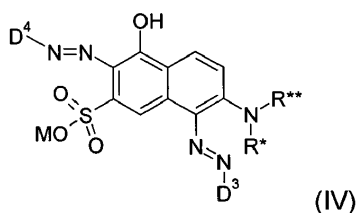
El presente invento se dirige, por lo tanto, a una mezcla de colorantes que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I)



40 y uno o más colorante(s) de la fórmula (II) y/o de la fórmula (III)

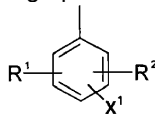


45 y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV)



en las que

D¹ y D² independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1)



(1)

5 en la que

R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, carboxilo, amido o ureido,

X¹ es hidrógeno o -SO₂-CH=CH₂,

10 D³ y D⁴ independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1), en la que

R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, carboxilo, amido o ureido,

15 X¹ es hidrógeno o un grupo de la fórmula -SO₂-Z, en la que

Z es hidroxilo, -CH=CH₂ o -CH₂CH₂Z¹, en donde

Z¹ es hidroxilo o un grupo que puede ser eliminado bajo la acción de un álcali.

20 R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, - que es lineal o ramificado y que está sin sustituir o sustituido con amino, (alquilo de C₁-C₄)-amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; fenilo, - que está sin sustituir o sustituido con alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; amino, (alquilo de C₁-C₄)-amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, carboxilo, ciano, halógeno, nitro, amido o ureido,

25 R* y R** independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), CO-(alquilo de C₁-C₄) o -CH₂-SO₃M, M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo,

y en donde la suma de los pesos de todos los colorantes de la fórmula (I) que están presentes en la mezcla de colorantes es de por lo menos 40 % del peso de la mezcla de colorantes - calculada sobre la base de la suma de los pesos de todos los colorantes de acuerdo con las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) que están presentes en la mezcla de colorantes.

30 Los grupos alquilo de (C₁-C₄) pueden ser lineales o ramificados y de manera preferida se escogen entre el conjunto que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc.-butilo. Los grupos metilo y etilo son los más preferidos.

35 Se aplican unas definiciones análogas a los grupos alcoxi de C₁-C₄, lo que da lugar a que metoxi y etoxi sean los miembros más preferidos.

40 Halógeno es de manera preferida flúor, cloro o bromo, dándose la preferencia a bromo y cloro.

Un grupo que puede ser eliminado bajo la acción de álcalis, es decir un sustituyente Z¹ eliminable con álcalis en la posición β del grupo etilo de Z es, por ejemplo:

45 un átomo de halógeno - de manera preferida cloro o bromo,
unos grupos de ésteres de ácidos carboxílicos o sulfónicos orgánicos - de manera preferida, ácidos alquil-carboxílicos, ácidos benceno-carboxílicos sustituidos o sin sustituir y ácidos benceno-sulfónicos sustituidos o sin sustituir, tales como los grupos alcanoíloxi que tienen de 2 a 5 átomos de carbono, de manera incluso más preferida escogidos entre el conjunto que consta de acetiloxi, benzoiloxi, sulfo-benzoiloxi, fenil-sulfoniloxi y tolil-sulfoniloxi,

50 unos grupos de ésteres de carácter ácido de ácidos inorgánicos - de manera preferida los de ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato o tiosulfato), y
unos grupos dialquil-amino, que tienen grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono en cada caso - de manera preferida dimetil-amino y dietil-amino.

55 Z es de manera preferida vinilo o β-cloroetilo, y de la manera más preferida es β-sulfatoetilo.

Con respecto al presente invento, los grupos "sulfo", "carboxilo", "tiosulfato", "fosfato" y "sulfato" incluyen no sólo su forma de ácido, sino también su forma de sal. En consecuencia, los grupos sulfo son unos grupos de la fórmula -SO₃M, los grupos tiosulfato son unos grupos de la fórmula -S-SO₃M, los grupos carboxilo son unos grupos de la

fórmula -COOM, los grupos fosfato son unos grupos de la fórmula $-OPO_3M_2$ y los grupos sulfato son unos grupos de la fórmula $-OSO_3M$, estando definido M en cada caso tal como más arriba.

5 Dentro de la definición de Z, los colorantes de las fórmulas (II), (III) y (IV) pueden poseer diferentes grupos $-SO_2Z$ reactivos con las fibras.

En el caso de que M sea un metal alcalino, M es de manera preferida litio, sodio o potasio. Por lo general, M es de la manera más preferida hidrógeno o sodio.

10 El radical R^{200} es de manera preferida hidrógeno, amino, metilo, sulfuro o carboxilo, de manera particularmente preferida él es hidrógeno.

El radical R^{201} es de manera preferida hidrógeno, metilo, hidroximetilo, hidroxilo, metoxi, sulfuro o carboxilo, de manera particularmente preferida él es sulfuro.

15 Los radicales R^* y R^{**} en las fórmulas (II) y (III) independientemente uno de otro, son de manera preferida hidrógeno, metilo o carboxi, dándose la preferencia en particular a hidrógeno.

20 Los radicales R^1 y R^2 son de manera preferida hidrógeno, unos grupos alquilo de (C_1-C_4) , unos grupos alcoxi de (C_1-C_4) , sulfuro o carboxilo y de manera más preferida, hidrógeno, metilo, metoxi o sulfuro, dándose una preferencia particular hidrógeno y sulfuro.

Unos ejemplos no restrictivos de los grupos D^1 y D^2 de la fórmula (1) son:

25 2-(vinilsulfonil)fenilo, 3-(vinilsulfonil)fenilo, 4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-carboxi-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2-cloro-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-cloro-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2-bromo-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2-etoxi-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2,5-dimetoxi-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-metil-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-metil-4-(vinilsulfonil)fenilo y 2-sulfo-4-(vinilsulfonil)fenilo.

30 Se prefieren: 2-sulfo-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-(vinilsulfonil)fenilo, 2,5-dimetoxi-4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-metil-4-(vinilsulfonil)fenilo, 3- y 4-(vinilsulfonil)fenilo.

Los más preferidos son: 2-sulfo-4-(vinilsulfonil)fenilo y 4-(vinilsulfonil)fenilo.

35 Unos ejemplos no restrictivos de los grupos D^3 y D^4 de la fórmula (1) son: 2-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 3-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-carboxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-cloro-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-cloro-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-bromo-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-etoxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2,5-dimetoxi-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-metil-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-metil-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-, 3- o 4-(β -tiosulfato-etilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-(β -tiosulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(β -fosfatoetilsulfonil)fenilo, 2-, 3- o 4-vinilsulfonilfenilo, 2-sulfo-4-vinilsulfonilfenilo, 2-cloro-4-(β -cloroetilsulfonil)fenilo, 2-cloro-5-(β -cloroetilsulfonil)fenilo, 3- o 4-(β -acetoxietilsulfonil)fenilo, ácido orto-, meta- o para-sulfanílico, 2-carboxi-anilina, 3-carboxi-anilina y 4-carboxi-anilina.

40 Se prefieren: 3-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2,5-dimetoxi-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-metoxi-5-metil-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 3- o 4-(vinilsulfonil)fenilo, ácido orto- o para-sulfanílico, 2-carboxi-anilina y 4-carboxi-anilina.

Los más preferidos son: 4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(β -sulfatoetilsulfonil)fenilo, 4-(vinilsulfonil)fenilo, 2-sulfo-4-(vinilsulfonil)fenilo, ácido para-sulfanílico y 4-carboxi-anilina.

50 En una forma de realización preferida, los D^1 hasta D^4 son un grupo de la fórmula (1) y X^1 es $-SO_2Z$. En tal caso, se prefiere en particular que el grupo SO_2Z esté situado en la posición meta o para con respecto al grupo diazo.

Mientras que ciertos componentes tienen que ser combinados, otros componentes pueden estar ya combinados. Conforme a ello, existen ciertas combinaciones de mezclas de colorantes que son preferidas.

55 Una mezcla de colorantes, que comprende un colorante de la fórmula (I) y un colorante de la fórmula (II), constituye una forma de realización preferida del presente invento.

60 Una mezcla de colorantes, que comprende un colorante de la fórmula (I) y un colorante de la fórmula (III) constituye otra forma de realización preferida del presente invento.

También una mezcla de colorantes que comprende un colorante de la fórmula (I), un colorante de la fórmula (II) y un colorante de la fórmula (III) constituye una forma de realización preferida del presente invento.

65 Puesto que un componente opcional (IV) puede estar asimismo presente de manera ventajosa, existen unas formas de realización incluso más preferidas:

Una mezcla de colorantes, que comprende un colorante de la fórmula (I), un colorante de la fórmula (II) y un colorante de la fórmula (IV), constituye una forma de realización preferida del presente invento.

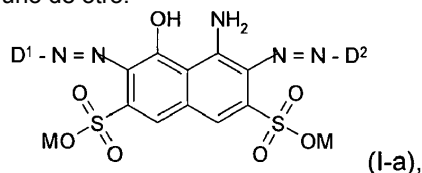
5 Una mezcla de colorantes, que comprende un colorante de la fórmula (I), un colorante de la fórmula (III) y un colorante de la fórmula (IV), constituye otra forma de realización preferida del presente invento.

10 Y una mezcla de colorantes que comprende un colorante de la fórmula (I), un colorante de la fórmula (II), un colorante de la fórmula (III) y un colorante de la fórmula (IV) constituye una forma de realización preferida del presente invento.

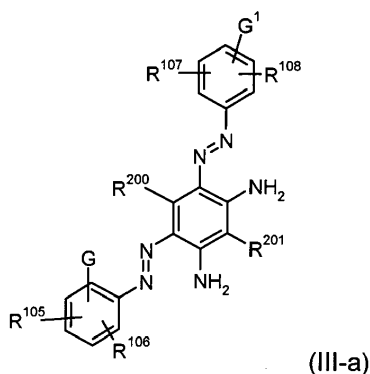
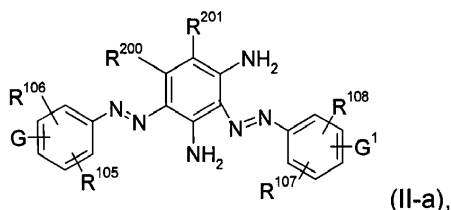
15 Para la suma de los pesos de todos los colorantes de la fórmula (I) que están presentes en la mezcla de colorantes, existen también unos valores preferidos: Esta suma deberá ser por lo menos de un 40 %, de manera preferida de un 45 %, de manera más preferida de un 55 % y de la manera más preferida de un 60 % del peso de la mezcla de colorantes - calculada sobre la base de la suma de los pesos de todos los colorantes de acuerdo con las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) que están presentes en la mezcla de colorantes.

20 Para todos los componentes de la mezcla de colorantes existen unas especies que son preferidas en comparación con otras especies de la misma fórmula.

Así, una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, en la que uno o más colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) son independientemente uno de otro:

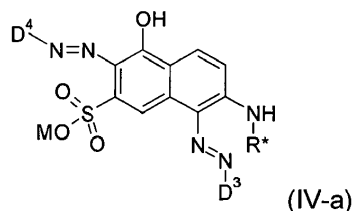


25



y/o

30



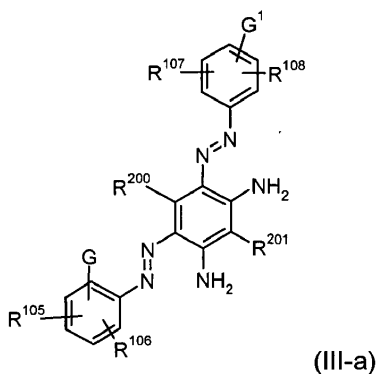
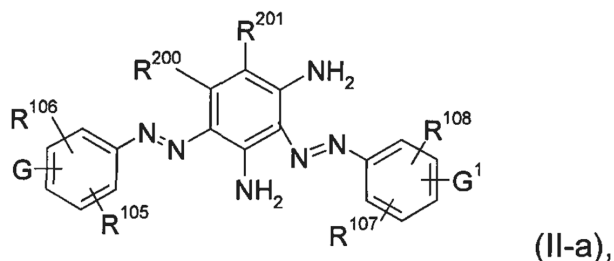
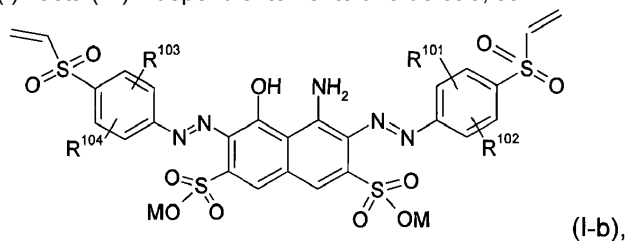
en la que D¹ hasta D₄ y R* son tal como se ha definido más arriba y

35

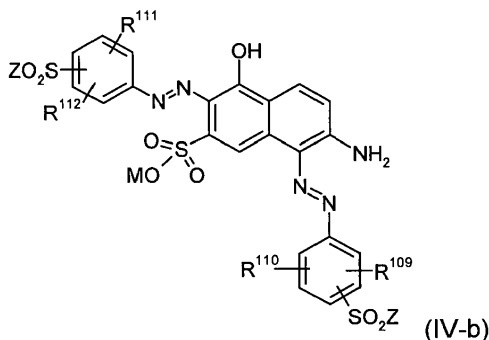
R¹⁰⁵ hasta R¹⁰⁸ son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, sulfato, carboxi, -CN, -COOR¹ o -CONR²R³, en donde R¹ es M o alquilo de (C₁-C₄),

R² y R³ independientemente uno de otro, son H o alquilo de (C₁-C₄),
 R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo,
 acetamido, ureido, amino, (alquil de C₁-C₄)-amino o fenilo, estando el fenilo sin sustituir o estando sustituido
 con un sustituyente, que se escoge entre el conjunto que consta de alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄),
 sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido y ureido,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno, un metal alcalino o se prefiere un equivalente de un metal alcalino térreo.

- 5
- 10 Es incluso más preferida una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, en la que uno o más colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) independientemente uno de otro, son:



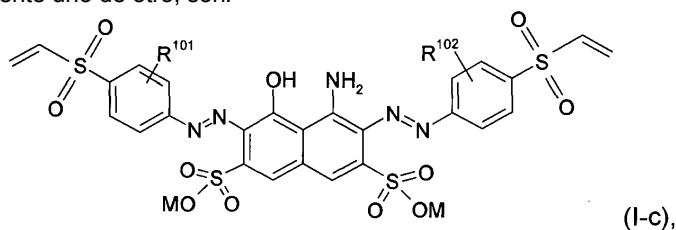
- 15 y/o



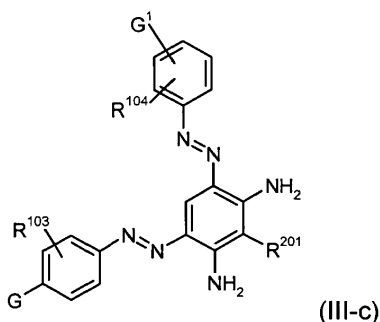
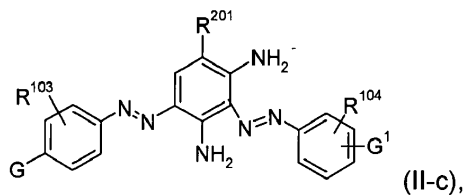
en las que

- 20 R¹⁰¹ hasta R¹¹² independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo, alquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₄,
 R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo o amino,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o un metal alcalino.
- 25

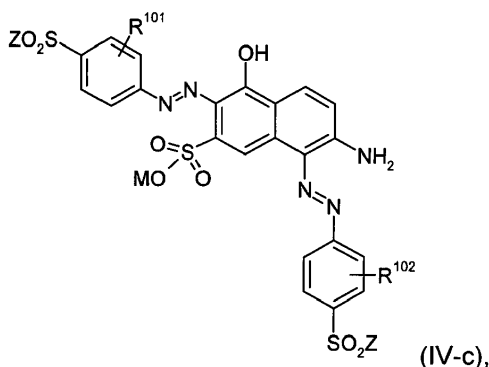
Una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, en la que uno o más colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) independientemente uno de otro, son:



5



10 y/o



en las que

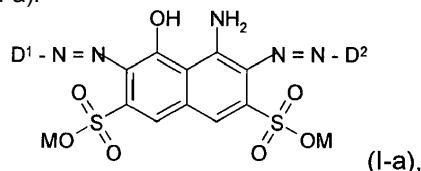
- 15 R^{101} y R^{102} independientemente uno de otro, son hidrógeno o sulfato,
 R^{103} y R^{104} independientemente uno de otro, son hidrógeno, sulfato o carboxi,
 R^{201} es hidrógeno o sulfato,
 G y G^1 son SO_2Z o hidrógeno con la condición de que G y G^1 no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β -sulfatoetilo o hidroxilo y
 20 M es hidrógeno o dándose la preferencia todavía más un metal alcalino.

25 Todos los componentes que se han mencionado más arriba pueden ser combinados independientemente unos de otros. Así, una combinación de p.ej. un colorante de la fórmula (I) y un colorante de la fórmula (IIc), se encuentra dentro del alcance del presente invento y constituiría una forma de realización preferida. Obviamente, aquellas combinaciones, en las que se combinan unos colorantes individuales preferidos, son las más preferidas. Así, una mezcla de colorantes que comprende p.ej. unos colorantes de las fórmulas (I-b) y (II-a) es más preferida que una mezcla de colorantes que comprende p.ej. unos colorantes de las fórmulas (I-a) y (II-a). Y las más preferidas son unas mezclas de colorantes que comprenden unos colorantes de las fórmulas
 30 (I-c) y (II-c),
 (I-c) y (III-c),

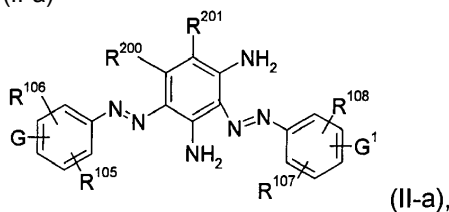
(I-c), (II-c) y (III-c) así como unas mezclas que comprenden unos colorantes de las fórmulas:
 (I-c), (II-c) y (IV-c),
 (I-c), (III-c) y (IV-c),
 (I-c), (II-c), (III-c) y (IV-c), todos ellos con las definiciones que se han dado más arriba.

5

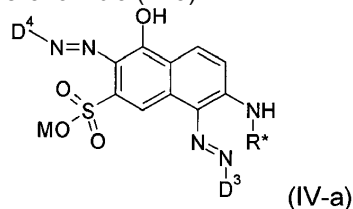
Basándose en esto, se puede deducir que se prefiere una mezcla de colorantes, que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I-a):



10 uno o más colorante(s) de la fórmula (II-a)



y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-a)



15

en las que D¹ hasta D⁴ y R* están definidos como más arriba
 R¹⁰⁵ hasta R¹⁰⁸ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, sulfo, carboxi, -CN, -COOR¹ o -CONR²R³, en donde

R¹ es M o alquilo de (C₁-C₄),

R² y R³ independientemente uno de otro, son H o alquilo de C₁-C₄,

20

R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido, ureido, amino, (alquil de C₁-C₄)-amino o fenilo, cuyo fenilo está sin sustituir o está sustituido con un sustituyente que se escoge entre el conjunto que consta de alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido y ureido,

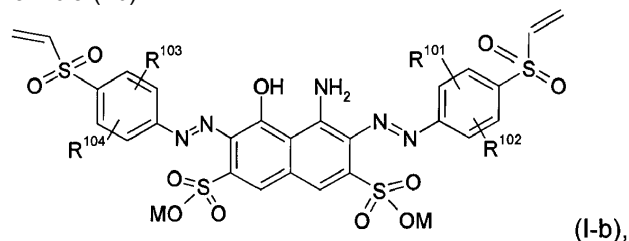
G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,

Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y

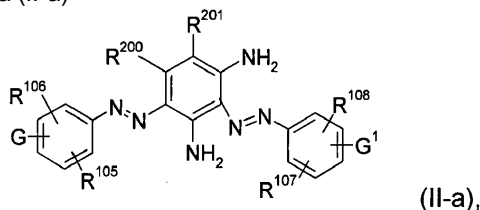
25

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo.

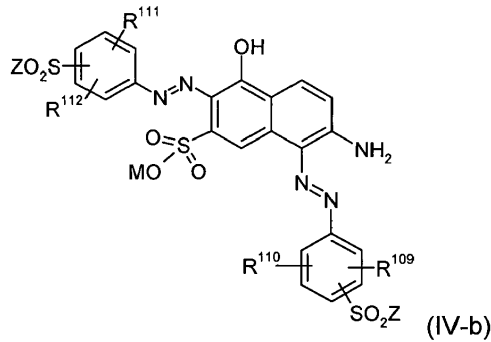
Es incluso más preferida una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I-b)



30 uno o más colorante(s) de la fórmula (II-a)



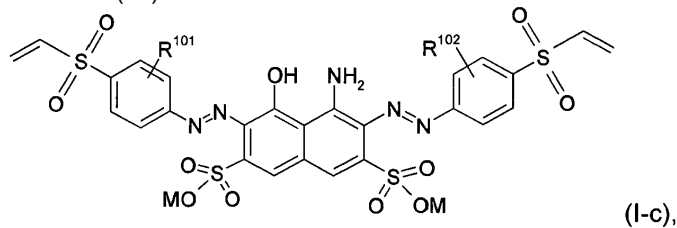
y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-b)



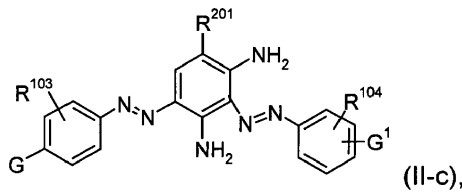
en las que

- 5 R^{101} hasta R^{112} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo, alquilo de (C₁-C₄) o alcoxi de (C₁-C₄),
 R^{200} y R^{201} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo o amino,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o un metal alcalino.

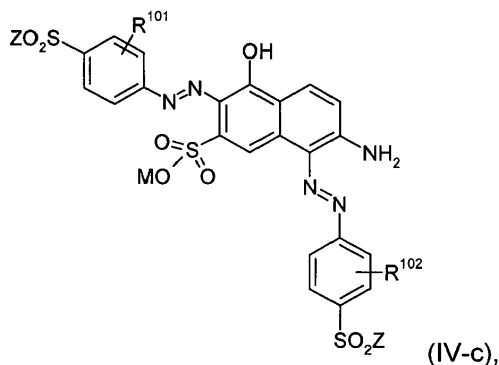
10 Una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I-c)



- 15 uno o más colorante(s) de la fórmula (II-c)



- 20 y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-c)



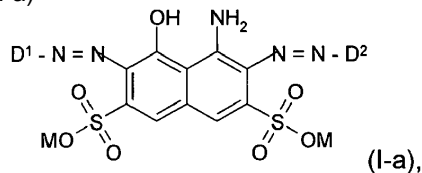
en las que

- 25 R^{101} y R^{102} independientemente uno de otro, son hidrógeno o sulfo,
 R^{103} y R^{104} independientemente uno de otro, son hidrógeno, sulfo o carboxi,
 R^{201} es hidrógeno o sulfo,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y

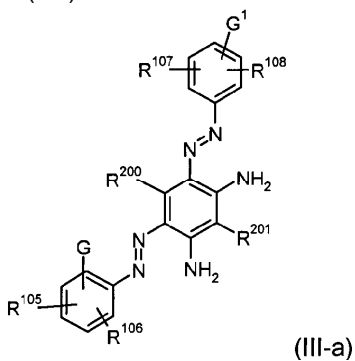
M es hidrógeno o dándose la preferencia todavía más a un metal alcalino.

Otro aspecto preferido del presente invento lo constituye una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, que comprende

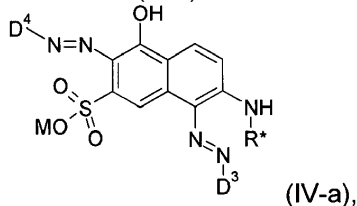
5 uno o más colorante(s) de la fórmula (I-a)



uno o más colorante(s) de la fórmula (IIIa)

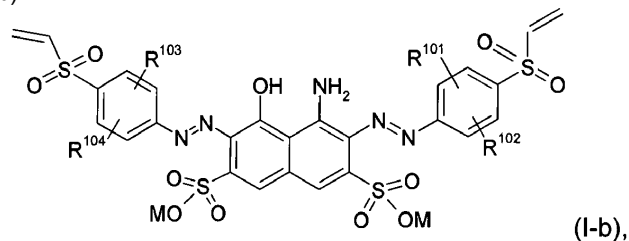


y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-a)

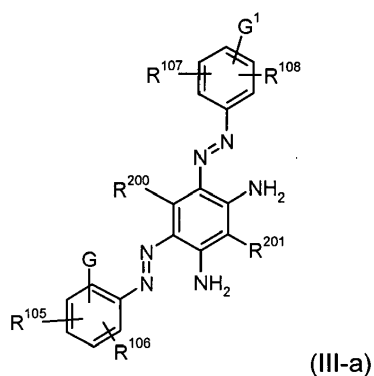


- 10 en las que D¹ hasta D⁴ y R^{*} son como se han definido más arriba y R¹⁰⁵ hasta R¹⁰⁸ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, sulfo, carboxi, CN, -COOR¹ o -CONR²R³, en donde R¹ es M o alquilo de (C₁-C₄),
- 15 R² y R³ independientemente uno de otro, son H o alquilo de (C₁-C₄), R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido, ureido, amino, (alquil de C₁-C₄)-amino o fenilo, cuyo fenilo está sin sustituir o sustituido con un sustituyente que se escoge entre el conjunto que consta de alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido y ureido,
- 20 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno, Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo.

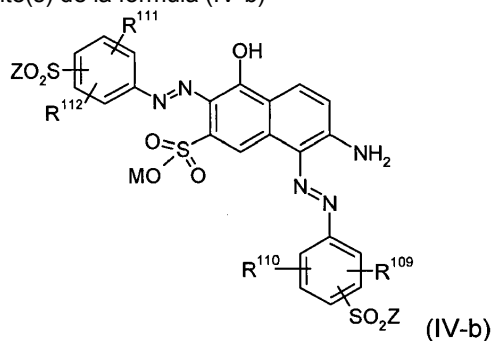
25 Es incluso más preferida una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I-b)



uno o más colorante(s) de la fórmula (III-a)



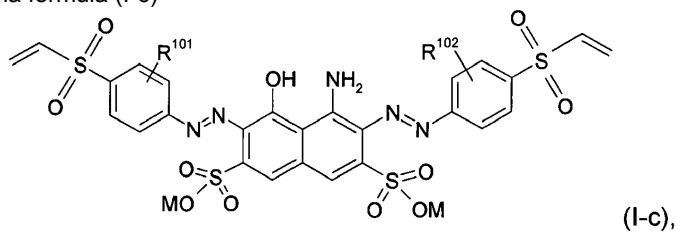
y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-b)



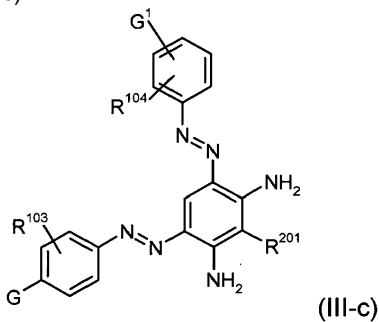
en las que

- 5 R^{101} hasta R^{112} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo, alquilo de (C₁-C₄) o alcoxi de (C₁-C₄);
 10 R^{200} y R^{201} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo o amino,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o un metal alcalino.

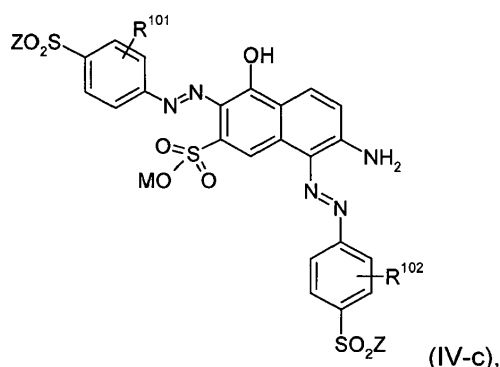
Una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba, que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I-c)



uno o más colorante(s) de la fórmula (III-c)



y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV-c)



en las que

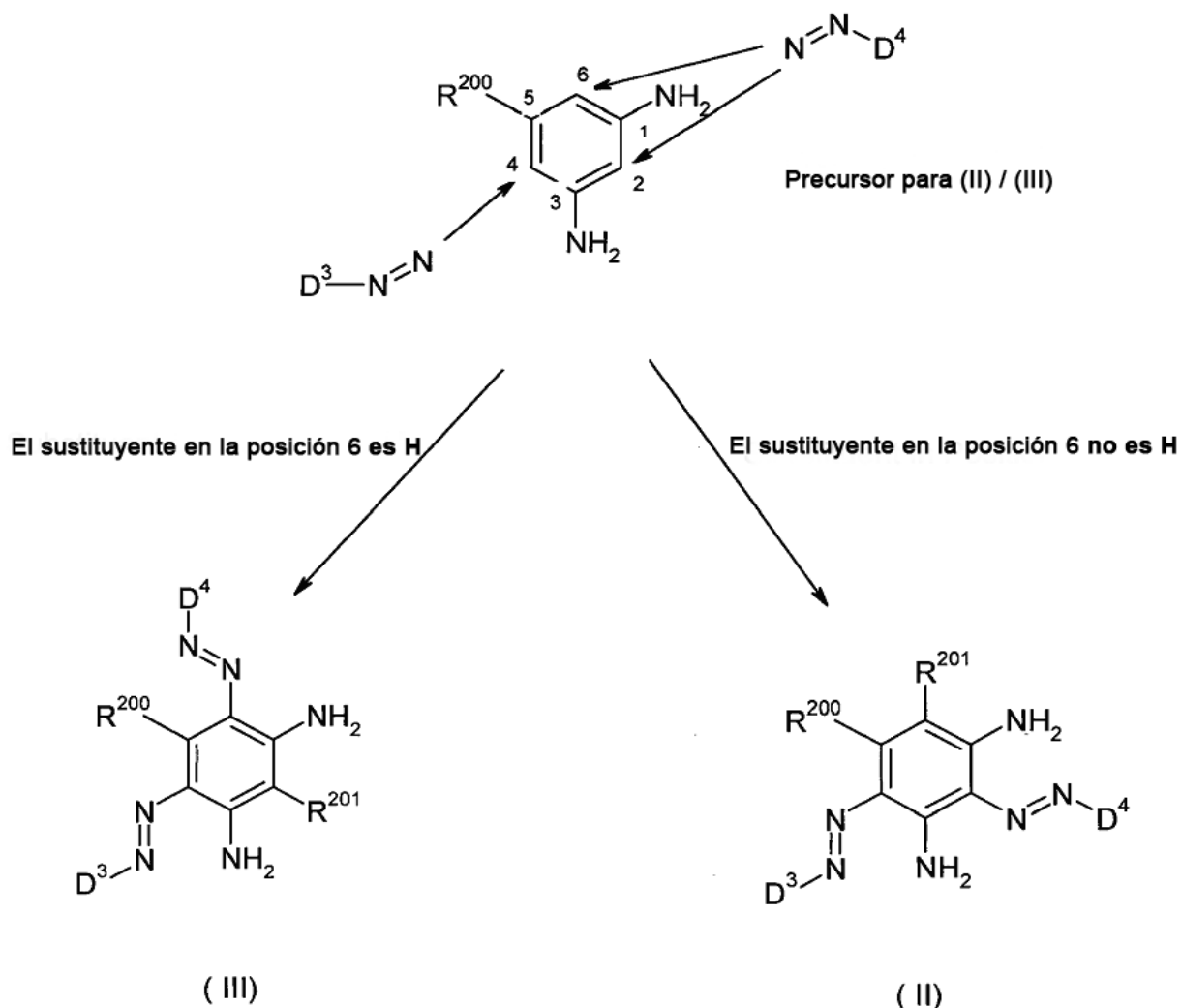
- R^{101} y R^{102} independientemente uno de otro, son hidrógeno o sulfuro,
 R^{103} y R^{104} independientemente uno de otro, son hidrógeno, sulfuro o carboxi,
 R^{201} es hidrógeno o sulfuro,
 G y G^1 son SO_2Z o hidrógeno, con la condición de que G y G^1 no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β -sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o dándose la preferencia todavía más un metal alcalino.

Las mezclas de colorantes del invento se pueden producir mediante unos métodos que de por sí son convencionales y son conocidos por una persona experta en la especialidad.

Un preferido método de preparación comprende mezclar por medios mecánicos los colorantes individuales de las fórmulas (I) con (II) y/o (III), y también, en caso deseado, de las fórmulas (IV) en la relación deseada. El orden de mezclado de las sustancias no tiene relevancia en general. Los colorantes así como la mezcla de colorantes del invento se pueden utilizar en forma de polvos de colorantes o gránulos de colorantes, en forma de soluciones de síntesis o de soluciones acuosas en general, que pueden incluir además unos típicos compuestos auxiliares. En otro método de producción preferido para las mezclas de colorantes conformes al invento, se hacen reaccionar unas mezclas apropiadas de componentes diazoicos y de componentes de copulación, en las proporciones deseadas, en unas reacciones de diazotación y copulación que son familiares para una persona experta en la especialidad.

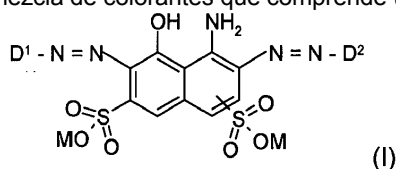
Unos colorantes similares a los de la fórmula (I) se han descrito en gran número en la bibliografía y son conocidos p.ej. a partir del documento US 2.657.205, del documento JP Sho-58-160 362, y también a partir del documento US 4.257.770 y de las referencias allí mencionadas. Los colorantes de las fórmulas (II) y/o (III) se han descrito p.ej. en el documento EP 1 035 171, en el documento WO 2004 / 069937, en el documento EP 1 669 415 y también en el documento EP 2 376 578.

En dependencia de la definición del sustituyente en la posición 6 del compuesto precursor (siendo ésta = hidrógeno o \neq hidrógeno) los componentes diazoicos D^3 y D^4 reaccionarán para dar el producto (II) o (III):

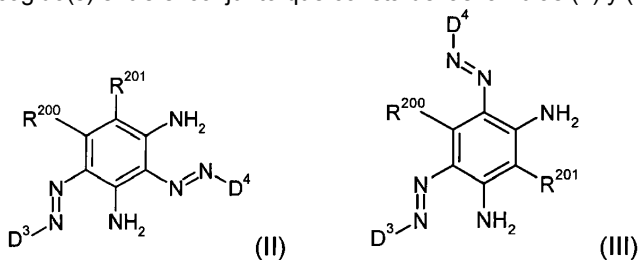


Unos colorantes de la fórmula (IV) se han descrito por ejemplo en el documento JP 8060017 y en el documento de solicitud de patente alemana DE 196 00 765 A1.

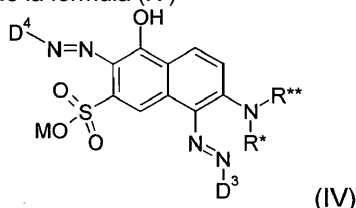
5 Debido a que el procedimiento clásico de producir colorantes de las fórmulas (II) y (III) conduce respectivamente solamente a uno de ellos, unas mezclas que contienen ambos pueden ser obtenidas mezclando o bien compuestos
 10 precursores y utilizando luego la resultante mezcla de reacción de colorantes que tienen las fórmulas (II) y (III) o mezclando los colorantes propiamente dichos después de haberlos producido por separado. Así, el presente invento puede ser descrito también como una mezcla de colorantes que comprende uno o más colorante(s) de la fórmula (I):



y uno o más colorante(s) escogido(s) entre el conjunto que consta de las fórmulas (II) y (III):

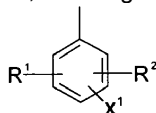


y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV)



en la que

5 D¹ y D² independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1)



(1)

en la que

10 R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, sulfato, carboxilo, amido o ureido,
X¹ es hidrógeno o -SO₂-CH=CH₂,
D³ y D⁴ independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1)
en la que

15 R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfato, carboxilo, amido o ureido,
X¹ es hidrógeno o un grupo de la fórmula: -SO₂-Z, en la que

20 Z es hidroxilo, -CH=CH₂ o -CH₂CH₂Z¹, en donde
Z¹ es hidroxilo un grupo, que puede ser eliminado bajo la acción de un álcali,

25 R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, - que es lineal o ramificado y está sin sustituir o sustituido con amino, (alquil de C₁-C₄)- amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfato, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; fenilo, - que está sin sustituir o sustituido con alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfato, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; amino, (alquil de C₁-C₄)-amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfato, carboxilo, ciano, halógeno, nitro, amido o ureido,
R* y R** independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, CO-(alquilo de C₁-C₄) o -CH₂-SO₃M,
30 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo,

y en donde la suma de los pesos de todos los colorantes (I) que están presentes en la mezcla de colorantes, es por lo menos de un 40 % del peso de la mezcla de colorantes - calculado sobre la base de la suma de los pesos de todos los colorantes de acuerdo con las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) que están presentes en la mezcla de colorantes.

35 Las mezclas de colorantes conformes al invento pueden estar presentes como un preparado en una forma sólida o líquida (disuelta). En la forma sólida, tal preparado puede incluir, cuando sea ventajoso, las sales electrólitos que son habituales en el caso de unos colorantes solubles en agua y, en particular, reactivos con las fibras, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y pueden incluir además los compuestos auxiliares que son habituales en colorantes comerciales, tales como unas sustancias tamponadoras que son capaces de ajustar un valor del pH en una solución acuosa de entre 3 y 7, tales como acetato de sodio, citrato de sodio, borato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, dihidrógeno fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de disodio, y también unos agentes auxiliares de tinción, unos agentes de desempolvado y unas pequeñas cantidades de agentes secantes.

40 Si ellas están presentes en una solución líquida acuosa, tal preparado puede contener asimismo unos agentes espesantes del tipo que es usual en las pastas de estampación y p.ej. unas sustancias que aseguran la conservación de las propiedades de estos preparados, tales como unos agentes preventivos de mohos.

45 En una forma sólida, las mezclas de colorantes conformes al invento están presentes en general en forma de unos polvos o granulados (también denominados en general como preparados), y contienen además unas sales electrólitos, y, cuando sea apropiado, con uno o más de los agentes auxiliares más arriba mencionados. Los preparados comprenden la mezcla de colorantes del presente invento en una cantidad de 20 a 90 % en peso, basada en el preparado que la contiene. Las sustancias tamponadoras están presentes por lo general en una cantidad total de hasta 5 % en peso, basada en el preparado total.

En el caso de que las mezclas de colorantes conformes al invento se presenten en una solución acuosa, el contenido total de colorantes de estos preparados es de hasta 50 % en peso, tal como de entre 5 y 40 % en peso. El contenido de sales electrólitos de estos preparados se sitúa de manera preferida por debajo de 10 % en peso, basado en la solución acuosa; los preparados pueden comprender las sustancias tamponadoras mencionadas por lo general en una proporción de hasta 5 % en peso, de manera preferida de hasta 2 % en peso en peso.

Las mezclas de colorantes conformes al invento poseen valiosas propiedades de rendimiento. Ellas pueden ser utilizadas para teñir o imprimir o estampar unos materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carboxamido, p.ej. en forma de unas estructuras laminares, tales como papel o cuero, o en la de películas, tales como las de una poliamida, o en la masa, tal como en poliamidas y poliuretanos, sólo por nombrar algunos, pero en particular para teñir o imprimir o estampar estos materiales en forma de fibras.

Las soluciones de los colorantes y las mezclas de colorantes conformes al invento que se obtienen en el transcurso de la síntesis pueden también ser usadas directamente como un preparado líquido para la tinción, cuando sea apropiado, después de la adición de una sustancia tamponadora y, cuando sea apropiado, después de un proceso de concentración o dilución.

El uso de una mezcla de colorantes tal como se ha descrito más arriba para teñir o imprimir o estampar materiales que contienen grupos hidroxilo y/o carboxamido constituye otro aspecto del presente invento.

Los materiales que han de ser teñidos se emplean de manera preferida en la forma de materiales fibrosos, particularmente en forma de fibras textiles, tales como telas tejidas en telar o hilos, tal como en la forma de madejas o de paquetes enrollados (bobinas).

En consecuencia, una fibra y unas mezclas preparadas que contienen tal fibra, siendo escogida la fibra entre el conjunto que consta de materiales fibrosos sintéticos, materiales de nilón, nilón-6, nilón-6.6, fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, capoc, fibras de coco procedentes de la cáscara de coco, fibras de líber, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, mimbre, fibras de hojas, sisal, henequén, plátano, fibras de tallos, bambú, fibras procedentes de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemir, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, piel, materiales de cuero, fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas, fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón viscosa, fibras de acetato y de triacetato y fibras de Lyocell, que comprenden la mezcla de colorantes descrita más arriba en una forma unida química o físicamente constituyen otro aspecto del presente invento.

Las mezclas de colorantes conformes al invento se pueden aplicar a y fijar sobre los sustratos indicados, en particular los materiales fibrosos indicados, por medio de las técnicas de aplicación que son conocidas para los colorantes solubles en agua y especialmente para los colorantes reactivos con las fibras. Por ejemplo, sobre unas fibras de celulosa mediante los métodos de agotamiento a partir de un líquido largo y también a partir de un líquido corto, en una relación del líquido a los materiales de 5:1 a 100:1 por ejemplo de manera preferida de 6:1 a 30:1, usando una amplia variedad de agentes que fijan a los ácidos y, cuando sea apropiado, unas sales neutras siempre y cuando que sean necesarias, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio, ellas producen unas tinciones que tienen unos muy buenos rendimientos cromáticos. La tinción tiene lugar de manera preferida en un baño acuoso a unas temperaturas situadas entre 10 y 105 °C, cuando sea apropiado a una temperatura hasta de 130 °C bajo una presión superior a la atmosférica, pero de manera preferida a 30 hasta 95 °C, especialmente a 45 hasta 65 °C, y opcionalmente en presencia de unos usuales agentes auxiliares de tinción.

Un posible procedimiento consiste en introducir el material que debe ser teñido dentro del baño caliente y calentar gradualmente el baño hasta la deseada temperatura de tinción, y completar la operación de tinción a esta temperatura. Las sales neutras, que aceleran el agotamiento de los colorantes pueden ser añadidas al baño también, en caso deseado, sólo después de haberse alcanzado la temperatura de tinción presente.

Los procedimientos de tinción por impregnación proporcionan igualmente unos excelentes rendimientos cromáticos y una muy buena acumulación del color sobre las fibras de celulosa, siendo fijables los colorantes de un modo convencional mediante un tratamiento por tandas (discontinuo) a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, de hasta por ejemplo 60 °C, o en un proceso continuo de tinción p.ej. mediante un procedimiento con vapor de agua de tinción por impregnación – secado - tinción por impregnación, tratando con vapor de agua, o usando un calor seco.

De manera similar, el usual proceso de estampación para fibras de celulosa se puede llevar a cabo en una sola etapa p.ej. estampando con una pasta de estampación que contiene bicarbonato de sodio u otro agente fijador de ácidos, y tratando subsiguientemente con vapor de agua a 100 hasta 103 °C, o en dos etapas p.ej. estampando con una tinta de estampación de carácter desde neutro hasta débilmente ácido, y luego fijando haciendo pasar el material estampado a través de un baño alcalino caliente que contiene electrólitos, o sobretiéndolo por impregnación con un líquido de tinción por impregnación de carácter alcalino, que contiene electrólitos, y subsiguientemente tratando discontinuamente o tratando con vapor de agua o tratando con calor seco el material sobretiendido por impregnación con álcalis. Ambos procedimientos, es decir el procedimiento en una o dos etapa(s)

conducen a unas estampaciones intensamente coloreada con unos contornos bien definidos y un fondo blanco claro. El grado en el que el resultado de la estampación depende de unas fluctuaciones de las condiciones de fijación es bajo, lo que constituye una ventaja adicional del presente invento.

5 Cuando se fija mediante calor seco de acuerdo con los habituales procedimientos de fijación térmica, se utiliza aire caliente a 120 hasta 200 °C. Por añadidura al habitual vapor de agua a 101 hasta 103 °C, también es posible utilizar vapor de agua sobrecalentado y vapor de agua comprimido con unas temperaturas de hasta 160 °C.

10 Los agentes fijadores de ácidos, cuyo efecto es la fijación de los colorantes en las mezclas de colorantes conformes al invento sobre las fibras de celulosa son, por ejemplo, unas sales de carácter básico solubles en agua y similarmente unas sales de metales alcalino térreos de ácidos orgánicos o inorgánicos o unos compuestos que liberan unos álcalis cuando son calentados, y también unos silicatos de metales alcalinos. Se han de mencionar en particular los hidróxidos de metales alcalinos y las sales de metales alcalinos de unos ácidos orgánicos o inorgánicos, que son desde débiles hasta moderadamente fuertes, siendo los referidos compuestos de metales alcalinos preferiblemente los compuestos de sodio y potasio. Ejemplos de tales agentes fijadores de ácidos son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrógeno fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de disodio, tricloroacetato de sodio, fosfato de trisodio o un vidrio soluble o unas mezclas de éstos, tales como unas mezclas de una solución de hidróxido de sodio y un vidrio soluble.

20 Una tinta para la estampación digital de materiales textiles mediante el procedimiento de chorros de tinta, que comprende una mezcla de colorantes tal como la que se ha descrito más arriba, constituye otro aspecto del presente invento.

25 Las tintas del presente invento comprenden la mezcla de colorantes del presente invento en unas proporciones de 0,1 a 50 % en peso, de manera preferida en unas proporciones de 0,5 a 30 % en peso, y de manera más preferida en unas proporciones de 1 a 15 % en peso, referidas al peso total de la tinta. Ellas pueden incluir también unas combinaciones de la mezcla de colorantes del presente invento con otros colorantes reactivos que se utilizan en la estampación de materiales textiles. Para las tintas que se han de utilizar en el procedimiento de flujo continuo, una conductividad de 0,5 a 25 mS/m se puede ajustar añadiendo un electrólito.

Unos electrólitos útiles incluyen por ejemplo nitrato de litio y nitrato de potasio.

35 Las tintas conformes al invento pueden incluir unos disolventes orgánicos en un nivel total de 1 a 50 % en peso y de manera preferida de 5 a 30 % en peso.

Unos apropiados disolventes orgánicos son, por ejemplo:

40 Unos alcoholes p.ej. metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc.-butanol y alcohol pentílico, unos alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol y 1,2-octanodiol, unos poli(alquilen glicoles), por ejemplo poli(etilen glicol) y poli(propilen glicol),
 45 unos alquilen glicoles que tienen de 2 a 8 grupos de alquilen p.ej. mono(etilen glicol), di(etilen glicol), tri(etilen glicol), tetra(etilen glicol), tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilen glicol, propilen glicol, di(propilen glicol) y tri(propilen glicol),
 alquil éteres inferiores de alcoholes polihidroxilados, p.ej. monometil éter de etilen glicol, monometil éter de etilen glicol, monobutil éter de etilen glicol, monometil éter de di(etilen glicol), monoetil éter de di(etilen glicol),
 50 monobutil éter de di(etilen glicol), monohexil éter de di(etilen glicol), monometil éter de tri(etilen glicol), monobutil éter de tri(etilen glicol), monometil éter de tri(propilen glicol), monometil éter de tetra(etilen glicol), monobutil éter de tetra(etilen glicol), dimetil éter de tetra(etilen glicol), monometil éter de propilen glicol, monoetil éter de propilen glicol, monobutil éter de propilen glicol e isopropil éter de tri(propilen glicol),
 unos poli(alquilen glicol)-éteres, p.ej. un poli(etilen glicol)-monometil éter, un poli(propilen glicol)-glicerol éter, un poli(etilen glicol)-tridecil-éter y un poli(etilen glicol)-nonilfenil-éter,
 55 unas aminas, p.ej. metil-amina, etil-amina, dietil-amina, trietil-amina, dimetil-amina, trimetil-amina, dibutil-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, N-acetil-etanol-amina, N-formil-etanol-amina y etilen-diamina, urea y sus derivados, p.ej. tiourea, N-metil-urea, N,N'-dimetil-urea, etilen-urea y 1,1,3,3-tetrametil-urea, unas amidas, p.ej. dimetil-formamida, dimetil-acetamida y acetamida,
 unas/os cetonas o cetoalcoholes, p.ej. acetona y diacetona-alcohol,
 60 unos éteres cíclicos, p.ej. tetrahidrofurano, dioxano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, alcohol bencílico, gama-butirolactona y épsilon-caprolactama, así como sulfolano, dimetil-sulfolano, metil-sulfolano, dimetil sulfona, butadieno sulfona, dimetil sulfóxido, dibutil sulfóxido, N-ciclohexil-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-pirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxi-etil)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxipropil)-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, piridina, piperidina, trimetoxipropano, 1,2-dimetoxipropano, acetato de etilo, tetraacetato de etilendiamina o etil pentil éter.

5 Las tintas del presente invento pueden incluir además unos aditivos usuales p.ej. unos agentes moderadores de la viscosidad para ajustar unas viscosidades situadas en el intervalo de 0,5 a 40 mPas, en un intervalo de temperaturas de 20 a 50 °C. Unas tintas preferidas tienen una viscosidad de 1 a 20 mPas y unas tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

10 Unos útiles agentes moderadores de la viscosidad incluyen unos aditivos reológicos, por ejemplo: una poli(vinil-caprolactama), una poli(vinil-pirrolidona) y sus copolímeros, un poliéter-poliol, unos agentes espesantes asociativos, una poliurea, un poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, una poli(éter-urea), un poliuretano y éteres de celulosa no iónicos.

15 Como otros aditivos, las tintas del presente invento pueden incluir unas sustancias tensioactivas para ajustar unas tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que son adaptadas en caso necesario en función del procedimiento utilizado (la tecnología térmica o la piezo tecnología).

20 Unas útiles sustancias tensioactivas incluyen, por ejemplo: todos los agentes tensioactivos, de manera preferida unos agentes tensioactivos no iónicos, butil-diglicol, 1,2-hexanodiol.

Las tintas pueden incluir además unos aditivos habituales p.ej. unas sustancias para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias en unas proporciones de 0,01 a 1 % en peso, basadas en el peso total de la tinta.

25 Las tintas se pueden preparar de un modo convencional por mezcladura de los componentes en agua.

Las tintas del presente invento son útiles en los procedimientos de estampación por chorros de tinta para la estampación de una amplia variedad de materiales tratados previamente, tales como seda, cuero, lana, fibras de poliamidas y poliuretanos, y especialmente unos materiales fibrosos celulósicos de cualquier clase. Tales materiales fibrosos son p.ej. las fibras de celulosa naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también pasta papelera y una celulosa regenerada. Las tintas de estampación conformes al invento son también útiles para la estampación de unas fibras tratadas previamente, que contienen grupos hidroxilo o amino, que están presentes en tejidos mixtos por ejemplo en mezclas de algodón, seda y/o lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

35 En contraste con la estampación convencional de materiales textiles, en la que la tinta de estampación ya contiene todos los agentes químicos fijadores y los agentes espesantes para un colorante reactivo, en el caso de la estampación por chorros de tinta los compuestos auxiliares tienen que ser aplicados al sustrato textil en una etapa separada de tratamiento previo.

40 El tratamiento previo del sustrato de un material textil p.ej. unas fibras de celulosa y de celulosa regenerada, y también seda y lana, se efectúa con un líquido acuoso de carácter alcalino antes de la estampación. Para fijar colorantes reactivos se necesita un álcali p.ej. carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato de trisodio, silicato de sodio, hidróxido de sodio, unos compuestos donantes de álcalis, tales como, por ejemplo, cloroacetato de sodio, formiato de sodio, unas sustancias hidrotrópicas tales como, por ejemplo, urea, unos agentes inhibidores de la reducción, por ejemplo nitrobenzeno-sulfonatos de sodio, y también unos agentes espesantes para prevenir un corrimiento de los motivos cuando se aplica la tinta de estampación, por ejemplo alginatos de sodio, poliacrilatos modificados o unos galactomananos altamente eterificados.

50 Estos reactivos de tratamiento previo se aplican uniformemente sobre el sustrato textil en una cantidad definida usando unos dispositivos aplicadores apropiados p.ej. usando una almohadilla de 2 o 3 rodillos, usando unas tecnologías de atomización sin contacto, por medio de la aplicación de una espuma o usando unas tecnologías de chorros de tinta adaptadas apropiadamente, y a continuación se secan.

Después de haber estampado, el material fibroso textil se seca a 120 hasta 150 °C y a continuación se fija. La fijación de las estampaciones por chorros de tinta producidas con unos colorantes reactivos se puede efectuar a la temperatura ambiente o con vapor de agua saturado, con vapor de agua sobrecalentado, con aire caliente, con microondas, con radiación infrarroja, con rayos láser o de electrones o con otras apropiadas técnicas de transferencia de energía.

55 Se hace distinción entre procedimientos de fijación en una y dos fase(s):

En el caso de la fijación en una fase, los agentes químicos de fijación ya se encuentran sobre el sustrato textil.

60 En el caso de la fijación en dos fases, este tratamiento previo es innecesario. La fijación requiere solamente un álcali, el cual, después de haber estampado con chorros de tinta, se aplica - antes del - proceso de fijación, sin ninguna desecación intermedia. No se necesitan aditivos adicionales tales como urea o unos agentes espesantes. La fijación es seguida por el tratamiento posterior del material impreso, lo que constituye el requisito previo para unas buenas propiedades de solidez, un alto brillo y un fondo blanco impecable.

65

Las mezclas de colorantes de acuerdo con el invento son notables por su sobresaliente fuerza cromática cuando son aplicadas a los materiales fibrosos de celulosa por tinción o estampación, siendo conseguible dicha fuerza en algunos casos en la ausencia e incluso en la presencia de unas pequeñas cantidades de un álcali o de unos compuestos de metales alcalino térreos. En estos casos especiales, por ejemplo, no se requiere ninguna sal electrolito para obtener una baja profundidad del matiz, se requiere no más que 5 g/l de una sal electrolito para conseguir una profundidad mediana del matiz y se requiere no más que 10 g/l de una sal electrolito para conseguir unas tonalidades profundas.

En este contexto una baja profundidad del matiz se refiere a la utilización de hasta 2 % en peso de un colorante, referido al substrato que debe ser teñido, una profundidad mediana del matiz se refiere a la utilización de 2 hasta 4 % en peso del colorante, referido al substrato que debe ser teñido, y una tonalidad profunda se refiere a la utilización de 4 hasta 10 % en peso del colorante, referido al substrato que debe ser teñido.

Las tinciones y estampaciones que son obtenibles con la mezcla de colorantes de acuerdo con el invento poseen unos matices brillantes; en particular, las tinciones y estampaciones sobre materiales fibrosos de celulosa poseen una buena solidez frente a la luz y unas especialmente buenas propiedades de solidez en húmedo, tales como una solidez frente al lavado, la molienda, al agua, al agua marina, frente a la sobretinción y a la transpiración de carácter ácido o alcalino, y también una buena solidez frente al plisado, al prensado en caliente, y al frotamiento. Además de esto, las tinciones de materiales de celulosa, que se han obtenido siguiendo el tratamiento posterior habitual de enjuague para retirar las porciones no fijadas de colorantes, muestran unas excelentes propiedades de solidez en húmedo, en particular debido a que las porciones no fijadas de colorantes pueden ser fácilmente eliminadas por lavado debido a su buena solubilidad en agua fría.

Las mezclas de colorantes conformes al invento pueden ser utilizadas también para la tinción reactiva para las fibras de lana. Esto incluye una lana a la que se ha proporcionado un acabado sin afieltramiento o de bajo afieltramiento (véase p.ej. la obra de H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), páginas 295-9, en particular una lana acabada mediante el procedimiento Hercosett (p. 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-9, y 1975, 33-44) con unas muy buenas propiedades de solidez. La tinción sobre lana tiene lugar de un modo convencional desde un medio de carácter ácido. Por ejemplo, al baño de tinción se le pueden añadir ácido acético y/o sulfato de amonio o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio para obtener el deseado valor del pH. Para conseguir una nivelación practicable en la tinción es aconsejable añadir unos habituales agentes auxiliares de nivelación, tales como los que se basan, por ejemplo, en el producto de reacción de cloruro cianúrico con una cantidad molar tres veces mayor de un ácido amino-benceno-sulfónico y/o un ácido amino-naftaleno-sulfónico, o se basan en el producto de reacción de, por ejemplo, estearil-amina con óxido de etileno. Así, por ejemplo, la mezcla de colorantes del presente invento se somete de manera preferida en primer lugar a la operación de agotamiento a partir de un baño de tinción de carácter ácido, que tiene un valor del pH de aproximadamente 3,5 a 5,5, bajo un control del pH, y luego, hacia el final del período de tiempo de tinción, el valor del pH se desplaza a la región neutra y, cuando sea apropiado, a la región débilmente alcalina de hasta un pH de 8,5, con el fin de llevar a cabo, especialmente para unas tinciones muy profundas, la plena fijación reactiva entre los colorantes de las mezclas de colorantes conformes al invento y la fibra. Al mismo tiempo, la fracción de colorante que no se ha fijado reactivamente es desprendida.

El procedimiento descrito se aplica también a la producción de unas tinciones sobre unos materiales fibrosos que se componen de otras poliamidas naturales o de unas/os poliamidas y poliuretanos sintéticas/os. Por lo general, el material que debe ser teñido se introduce en el baño de tinción a una temperatura de aproximadamente 40 °C, se agita dentro de él durante un cierto tiempo, y luego el baño de tinción es ajustado al deseado valor del pH, que es débilmente ácido, de manera preferida débilmente ácido con ácido acético, y la tinción real se lleva a cabo a una temperatura situada entre 60 y 98 °C. Alternativamente, las tinciones se pueden realizar a la temperatura de ebullición o, en un aparato de tinción cerrado, a unas temperaturas de hasta 106 °C. Debido a que la solubilidad en agua de las mezclas de colorantes conformes al invento es muy buena, ellas se pueden utilizar también ventajosamente en unos usuales procedimientos de tinción continua. La fuerza cromática de las mezclas de colorantes conformes al invento es muy alta.

Sobre los mencionados materiales, de manera preferida materiales fibrosos, las mezclas de colorantes conformes al invento producen unas tinciones de color azul marino hasta negro profundo, que tienen unas muy buenas propiedades de solidez.

Los ejemplos que se presentan seguidamente sirven para ilustrar el invento. Las partes y los tantos por ciento son en peso, siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. La relación de las partes en peso a las partes en volumen es la del kilogramo al litro. Los compuestos descritos por una fórmula en los ejemplos se escriben en forma de las sales de sodio, puesto que ellos son preparados y aislados por lo general en forma de sus sales, de manera preferida las sales de sodio o potasio, y son utilizados para la coloración en forma de sus sales. Los compuestos de partida especificados más abajo en los ejemplos, especialmente en los ejemplos tabulares, se pueden utilizar en la síntesis en la forma del ácido libre o similarmente en forma de sus sales, de manera preferida de las sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio o potasio.

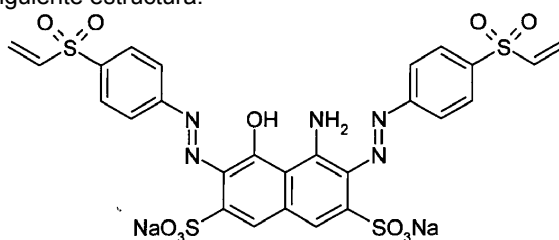
Ejemplos:

A: Ejemplos de compuestos de la fórmula (I):

5 **Ejemplo A-1**

10 partes de 2-[(4-aminofenil)sulfonil]etil-sulfato de sodio (parabase-éster) se mezclaron con 9 partes de agua, 3 partes de hielo y 3,9 partes de ácido clorhídrico al 30 % a 4 hasta 6 °C. La mezcla se diazotó con 4,8 partes de una solución de nitrito de sodio al 40,5 %. A este material de diazotación del parabase-éster se le añadieron en porciones 5,7 partes de 1-amino-3,6-disulfo-8-hidroxi-naftaleno (H-ácido). El producto de la 1ª reacción de copulación fue transferido a un recipiente que contenía 7 partes de agua. Durante esta transferencia, el valor del pH se mantuvo en un pH entre 4,8 y 5,5 usando 1,9 partes de carbonato de sodio. Después de la 2ª copulación, el valor del pH se ajustó a un pH de 8 hasta 9 y la mezcla se agitó hasta que se hubo completado la vinilación. Luego se aisló el producto mediante una filtración.

15 El producto resultante tiene la siguiente estructura:



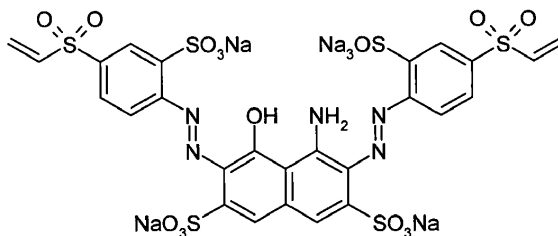
(A-1)

y tiñe el algodón en matices de color azul marino.

20 **Ejemplos A2-A5:**

Los siguientes compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar correspondientemente usando los correspondientes componentes disazoicos:

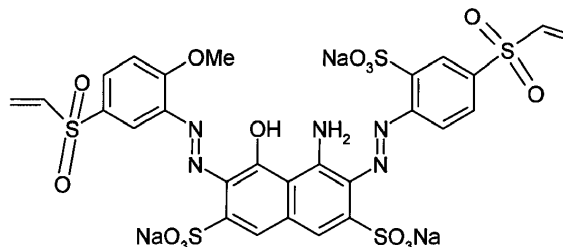
25 **Ejemplo A-2:**



(A-2)

Tiñe el algodón en matices de color azul rojizo

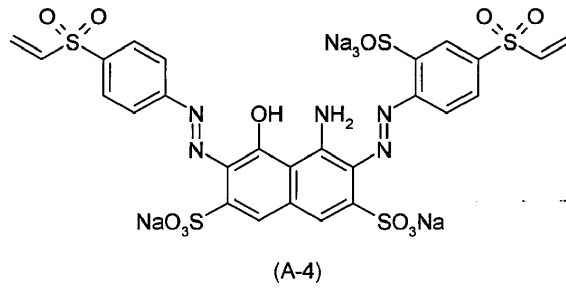
Ejemplo A-3:



(A-3)

30 Tiñe el algodón en matices de color azul verdoso

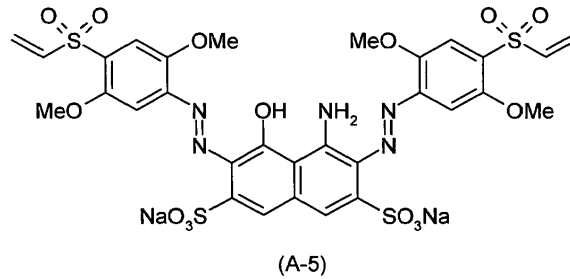
Ejemplo A-4



Tiñe el algodón en matices de color azul marino.

5

Ejemplo A-5:



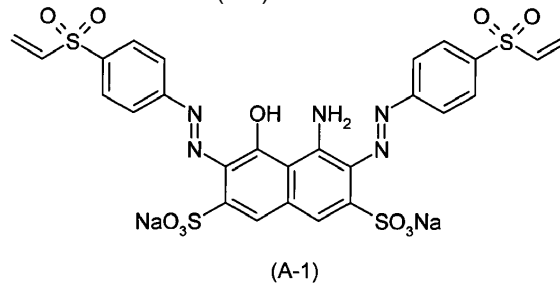
Tiñe el algodón en matices de color azul verdoso

10 Los colorantes de las fórmulas (II), (III) y (IV) pueden ser sintetizados de acuerdo con las bibliografía más arriba mencionada.

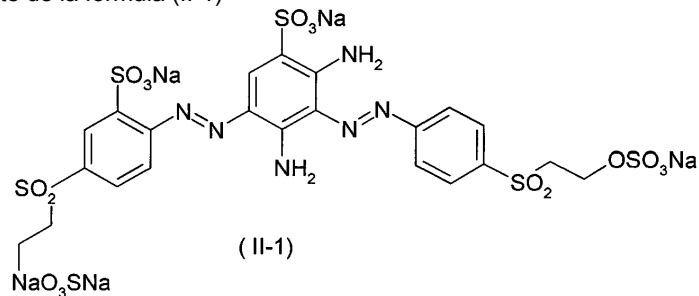
B. Ejemplos de mezclas conformes al invento:

15 Ejemplo B-1

Se mezclaron 60 partes del colorante de la fórmula (A-1)

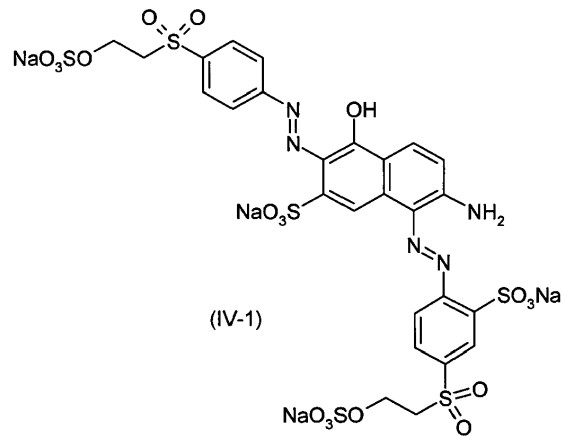


con 25 partes del colorante de la fórmula (II-1)



20

y éstas se mezclaron con 15 partes de un polvo de colorante de la fórmula (IV-1)

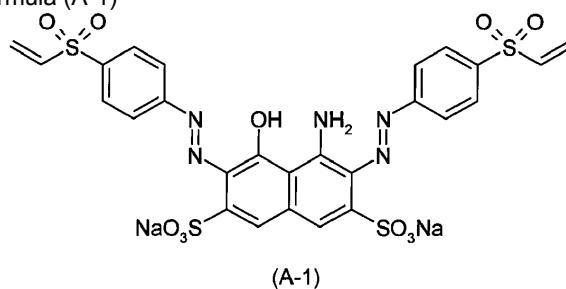


La resultante mezcla de colorantes del presente invento se secó bajo una presión reducida o se puede secar mediante desecación por atomización y proporciona unas tinciones y estampaciones negras muy profundas p.ej. sobre algodón, en las condiciones de tinción que son típicas para colorantes reactivos.

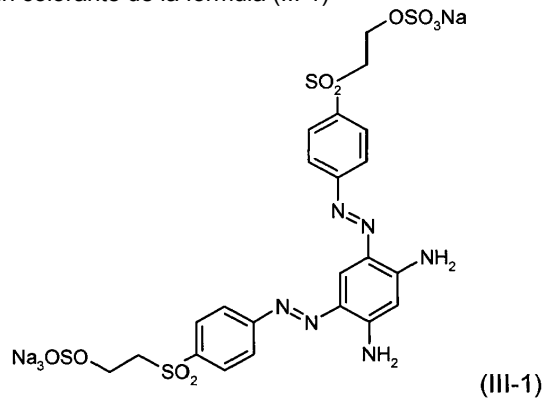
5 Así, la mezcla de colorantes del presente invento ofrece una alta acumulación de unos matices de color negro muy profundo así como una excelente tinción de poliamidas y una muy buena descargabilidad del color blanco.

Ejemplo B-2

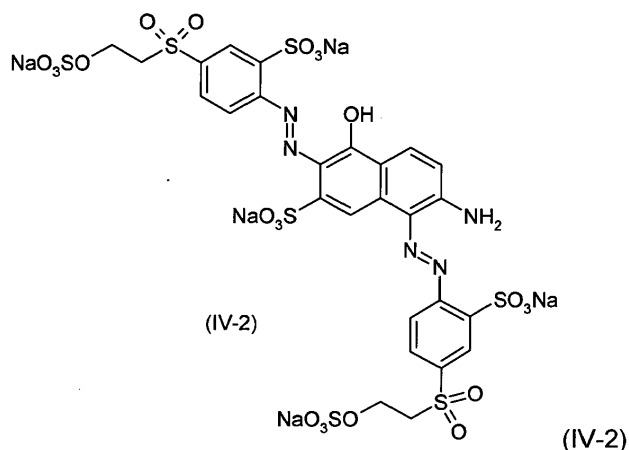
10 54 partes del colorante de la fórmula (A-1)



se mezclaron con 20 partes de un colorante de la fórmula (III-1)



15 y luego se mezclaron con 26 partes de un polvo de colorante de la fórmula (IV-2)

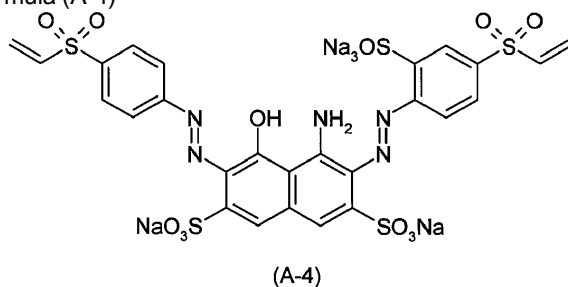


La resultante mezcla de colorantes del presente invento se secó mediante desecación por atomización o se puede secar bajo una presión reducida y proporciona unas tinciones y estampaciones de color negro muy profundo, por ejemplo sobre algodón, en las condiciones de tinción que son típicas para colorantes reactivos.

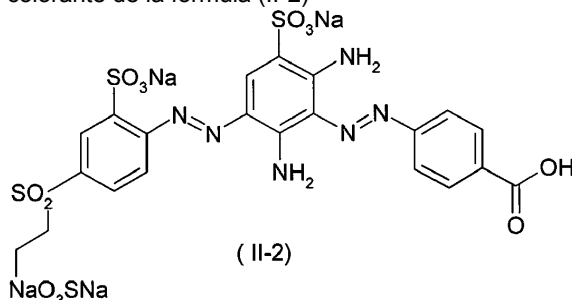
5

Ejemplo B-3

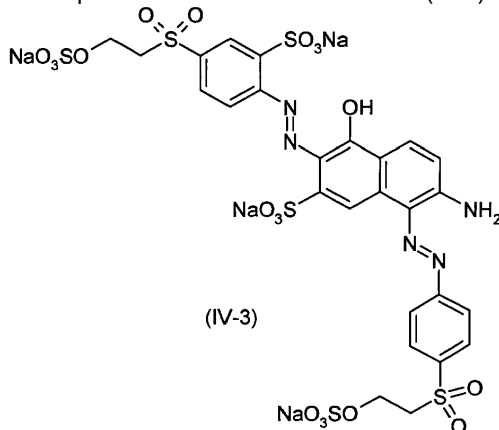
65 partes del colorante de la fórmula (A-4)



10 se mezclaron con 28 partes del colorante de la fórmula (II-2)



y luego se mezclaron con 7 partes de un polvo de colorante de la fórmula (IV-3)



15 La mezcla de colorantes resultante se secó bajo una presión reducida o se puede secar mediante desecación por atomización y proporciona unas tinciones y estampaciones de color negro muy profundo, por ejemplo sobre algodón, en las condiciones de tinción que son típicas para colorantes reactivos.

Ejemplos B4 hasta B53:

- 5 Los ejemplos tabulares mostrados aquí a continuación describen otras adicionales mezclas conformes al invento de los colorantes de las fórmulas (I) - (IV), siendo citado cada uno de ellos en la forma de las sales de sodio. Las proporciones de mezcladura se indican en tantos por ciento en peso. Las mezclas de colorantes proporcionan unas tinciones y estampaciones de color negro profundo, por ejemplo sobre algodón, mediante los métodos de tinción que son habituales para colorantes reactivos.
- 10 Mezclas de colorantes de acuerdo con los Ejemplos B1 - B3 o sin colorantes de la fórmula (IV). Todos los radicales que no se definen en la siguiente Tabla son iguales a hidrógeno.

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B4	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ H R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	68:22:10
B5	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65 : 23 : 12
B6	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	57 : 27 : 16
B7	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: m-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	61 : 23 : 16
B8	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ H R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : p-COOH G: m-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	72 : 18: 10
B9	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -COOH R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	70:15:15
B10	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	70 : 20 : 10

ES 2 605 639 T3

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B11	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ H R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : -SO ₃ H R ¹⁰⁷ : -SO ₃ H G: p-SO ₂ Z, Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	67 : 22 : 11
B12	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ H R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z, Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	68:18:14
B13	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ H R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : o-SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z, Z: vinil G1: p-SO ₂ Z; Z: vinil	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-vinil	66 : 22 : 12
B14	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	67 : 22 : 11
B15	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65:20:15
B16	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1:p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	66:18:16
B17	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVa) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo R*: CH ₃	67 : 22 : 11
B18	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVa) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo R*: CH ₃	65 : 22 : 13

ES 2 605 639 T3

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II) / (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B19	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVa) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo R*: CH ₃	68 : 20 : 12
B20	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : -SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : -SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65: 20: 15
B21	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : o-SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	70 : 20 : 10
B22	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	67 : 20 : 13
B23	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -SO ₃ Na R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	69 : 20 : 11
B24	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -COOH R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	64 : 20 : 16
B25	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65:18:17
B26	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ²⁰¹ : -CH ₃ R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	67 : 22 : 11

ES 2 605 639 T3

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B27	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -COOH R ²⁰¹ : -CH ₃ R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : o-SO ₃ Na R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	68 : 21 : 11
B28	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -SO ₃ Na R ²⁰¹ : -CH ₃ R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	68 : 20 : 12
B29	(A-2)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ H R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65 : 18 : 17
B30	(A-2)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	70:15:15
B31	(A-2)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65 : 20 : 15
B32	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	64:18:18
B33	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : m-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : o-SO ₃ Na SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	75:10:15
B34	(A-3)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : O-SO ₃ H R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	70:15:15

ES 2 605 639 T3

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B35	(A-3)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : O-SO ₃ Na R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : P-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : O-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65 : 23 : 12
B36	(A-3)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : O-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	64 : 24 : 12
B37	(A-4)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ H R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	65:20:15
B38	(A-4)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IVb) con: R ¹⁰⁹ : -H R ¹¹¹ : O-SO ₃ H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	64 : 22 : 14
B39	(A-4)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : o-SO ₃ Na R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : P-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IVb) con: R ¹¹⁰ : o-SO ₃ Na R ¹¹² : -H SO ₂ Z: para Z: β-sulfatoetilo	
B40	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H		70 : 30 : 0
B41	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁵ : O-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : P-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo		67:33:0
B42	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -H R ²⁰⁰ : -COOH R ¹⁰⁵ : O-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : P-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo		68:32:0

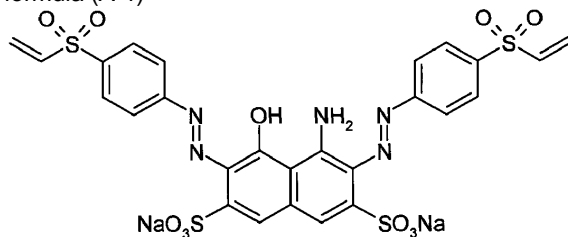
ES 2 605 639 T3

Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B43	(A-1)	Fórmula (IIa) con: Rn ¹ : -SO ₃ H Zoo: -H R ¹⁰⁵ : O-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : O-SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z, Z: vinil G ₁ : p-SO ₂ Z; Z:vinil		66:34:0
B45	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo		66:34:0 0
B46	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na Zoo: -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : P-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo		62 : 38: 0
B47	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: Zoo: -H R ¹⁰⁵ : O-SO ₃ Na R ¹⁰⁷ : O-SO ₃ Na G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo		65: 35: 0
B48	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -COOH R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo		64 : 36 : 0
B49	(A-1)	Fórmula (IIIa) con: R ²⁰⁰ : -CH ₃ R ¹⁰⁵ : -H R ¹⁰⁷ : -H G: p-SO ₂ Z G ₁ : p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo		65:35:0
B50	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R ²⁰¹ : -SO ₃ Na R ²⁰⁰ : -H R ¹⁰⁶ : -H R ¹⁰⁸ : p-COOH G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G ₁ : -H	Fórmula (IV) con: D4: formula (1) con X: m-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo y R1: o-metoxi D3: fórmula (1) con X: P-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo y R1: O-SO ₃ Na R*: -CH ₂ SO ₃ Na	63 : 27 : 10

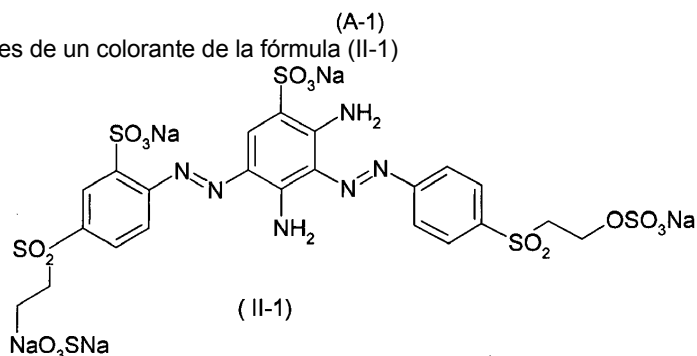
Ej.	Colorante de la fórmula (I)	Colorante de la fórmula (II)/ (III)	Colorante de la fórmula (IV)	Relación (I):(II)/(III):(IV)
B51	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R^{201} : -SO ₃ Na R^{200} : -H R^{106} : -H R^{108} : p-C ⁰⁰ H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: -H	Fórmula (IV) con: D4 : fórmula (1) con X: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo D3 = fórmula (1) con X: p-SO ₂ Z R1: o-SO ₃ Na Z: β-sulfatoetilo R*: -CH ₂ SO ₃ Na	58 : 20 : 22
B52	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R^{201} : -SO ₃ Na R^{200} : -H R^{105} : o-SO ₃ Na R^{107} : -H G: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IV) con: D4: fórmula (1) with X: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo D3: fórmula (1) con X: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo R*: -CH ₂ SO ₃ Na	62 : 22 : 16
B53	(A-1)	Fórmula (IIa) con: R^{201} : -SO ₃ Na R^{200} : -H R^{106} : -H R^{108} : -H G: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo G1: p-SO ₂ Z; Z: β-sulfatoetilo	Fórmula (IV) con: D4: fórmula (1) con X: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo D3: fórmula (1) con X: p-SO ₂ Z Z: β-sulfatoetilo R*: -CH ₂ SO ₃ Na	67 : 22 : 11

Ejemplo B 54:

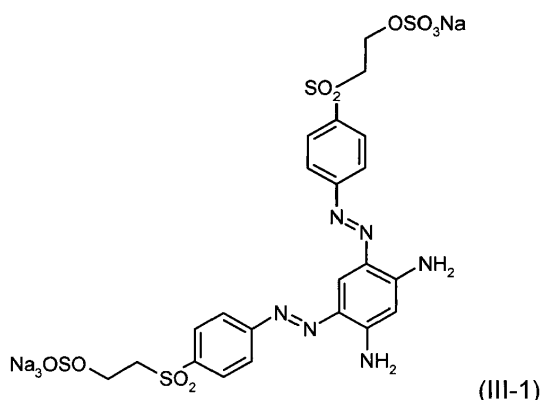
60 partes de un colorante de la fórmula (A-1)



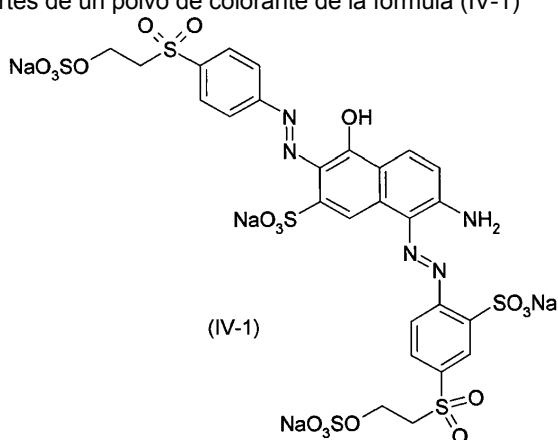
5 se mezclaron con 13 partes de un colorante de la fórmula (II-1)



y luego se mezclaron con 12 partes de un colorante de la fórmula (III-1)



y luego se mezclaron con 15 partes de un polvo de colorante de la fórmula (IV-1)

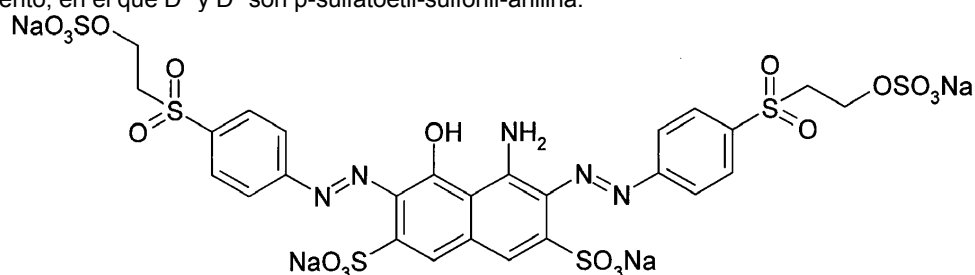


5 La resultante mezcla de colorantes del presente invento se secó bajo una presión reducida. (Alternativamente ella se podría secar mediante una desecación por atomización). Ella proporciona unas tinciones y estampaciones de color negro muy profundo, por ejemplo sobre algodón, en las condiciones de tinción que son típicas para los colorantes reactivos.

10 Ejemplos de rendimiento C1 hasta C2:

C1:

15 El colorante del Ejemplo A1 del presente invento se comparó con el correspondiente colorante (Ia) que no es del presente invento, en el que D¹ y D² son p-sulfatoetil-sulfonil-anilina:



20 Remazol® Black B 133 %, en una tinción por agotamiento (relación del líquido 1:10, cenizas de carbonato de sodio 20 g/l, NaCl 70 g/l, tela tricotada de algodón no blanqueado) a 40 °C, 50 °C y 60 °C.

Las fuerzas cromáticas resultantes (en %) se midieron en un negro pleno en relación con unas tinciones realizadas a 60 °C:

Temperatura en °C	40	50	60
Muestra procedente de A1	95,7	99,9	100
Remazol® Black B 133%	90,8	102	100

25 Se puede ver claramente que el producto procedente del Ejemplo A1 tiene una sensibilidad significativamente más baja frente a las variaciones de la temperatura durante el proceso de tinción, lo que hace que el proceso de tinción

sea mucho más predecible y permite una mayor variabilidad de la temperatura en el proceso de tinción cuando se utiliza la mezcla de colorantes del presente invento en comparación con unas mezclas conocidas.

C2:

5 Unas nuevas mezclas de los colorantes Remazol® Midnight Black RGB y Remazol® Onyx RGB, que son conformes al invento, tiñeron sobre una tela tricotada de algodón con una relación del líquido de 10:1, a 60 °C, cenizas de carbonato de sodio 5 g/l, sosa cáustica al 50 % 2 ml/l, 80 g/l de Sal común(NaCl) y su fuerza cromática en un matiz negro profundo se ajustó a 100 %.

10 Luego la tela tricotada de algodón se tiñó usando las mismas condiciones de tinción, pero usando los colorantes negros profundos del estado de la técnica que no son conformes al invento, que se enumeran más abajo.

Su fuerza cromática referida a los productos conformes al invento es:

15 Novacron Black WAE = 90%
Bezaktiv® Cosmos S-MAX = 95%
Remazol® Deep Black RGB = 92%
20 Jakazol® Black JNN = 95%
Novacron Black CNN = 95%

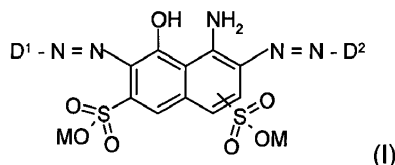
A partir de C2 se puede deducir que la fuerza cromática de una mezcla de colorantes de acuerdo con el presente invento incluso es más alta que la de los productos del estado de la técnica. La combinación con la tolerancia de altas temperaturas durante el proceso de tinción tal como se muestra en C1 proporciona al profesional tintorero una mayor libertad para realizar el proceso y reduce las cantidades de colorante que son necesarias para conseguir el mismo resultado de tinción que el obtenido con otros colorantes.

25

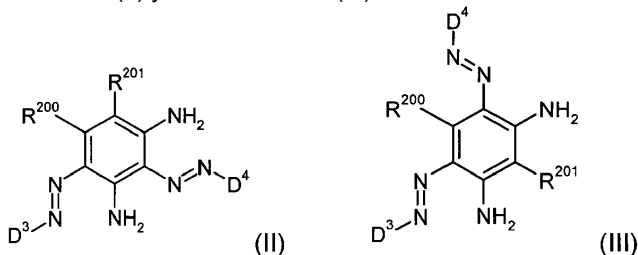
REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de colorantes que contiene uno o más colorante(s) de la fórmula (I)

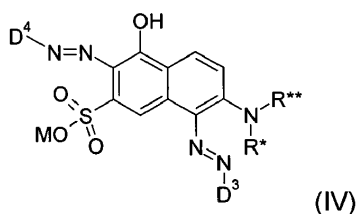
5



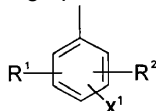
y uno o más colorante(s) de la fórmula (II) y/o de la fórmula (III)



10 y opcionalmente uno o más colorante(s) de la fórmula (IV)



en las que D¹ y D² independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1)



(1)

15

en la que

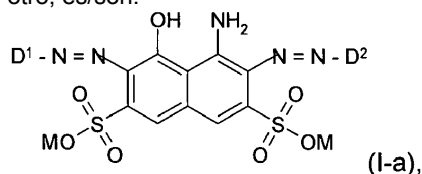
17 R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfuro, carboxilo, amido o ureido,
 18 X¹ es hidrógeno o -SO₂-CH=CH₂,
 19 D³ y D⁴ independientemente uno de otro, son un grupo de la fórmula (1), en la que
 20 R¹ y R² independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfuro, carboxilo, amido o ureido,
 21 X¹ es hidrógeno o un grupo de la fórmula: -SO₂-Z, en la que
 22 Z es hidroxilo, -CH=CH₂ o -CH₂CH₂Z¹, en donde
 23 Z¹ es hidroxilo o un grupo que puede ser eliminado bajo la acción de un álcali.

24 R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, - que es lineal o ramificado y que está sin sustituir o sustituido con amino, (alquil de C₁-C₄)-amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfuro, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; fenilo, - que está sin sustituir o sustituido con alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfuro, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido; amino, (alquil de C₁-C₄)-amino, hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfuro, carboxilo, ciano, halógeno, nitro, amido o ureido,
 25 R* y R** independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de (C₁-C₄), CO-(alquilo de C₁-C₄) o -CH₂-SO₃M,
 26 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo

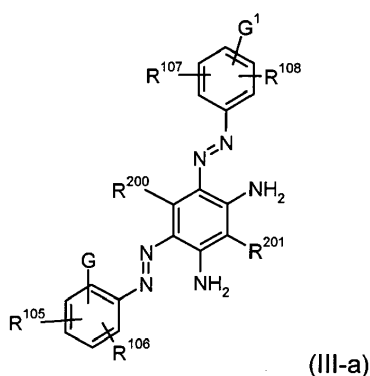
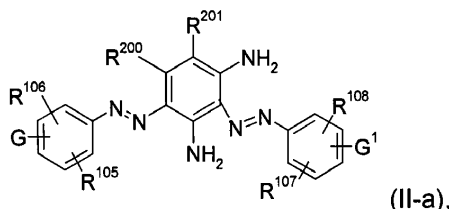
27 y en donde la suma de los pesos de todos los colorantes de la fórmula (I) que están presentes en la mezcla de colorantes, es de por lo menos un 40 % del peso de la mezcla de colorantes - calculada sobre la base de la suma de los pesos de todos los colorantes de acuerdo con las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) que están presentes la mezcla de colorantes.

40

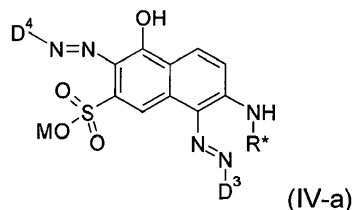
2. Una mezcla de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que uno o más colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) independientemente uno de otro, es/son:



5



y/o



10

en las que D¹ hasta D₄ y R* son tal como se han definido en la reivindicación 1 y R¹⁰⁵ hasta R¹⁰⁸ independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, sulfo, carboxi, CN, -COOR¹ o -CONR²R³, en donde

15

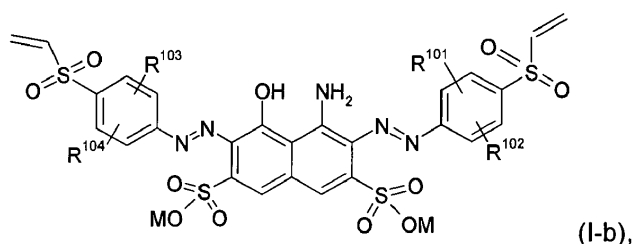
R¹ es M o alquilo de C₁-C₄,
R² y R³ independientemente uno de otro, son H o alquilo de (C₁-C₄),

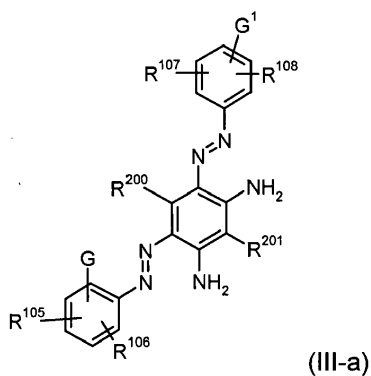
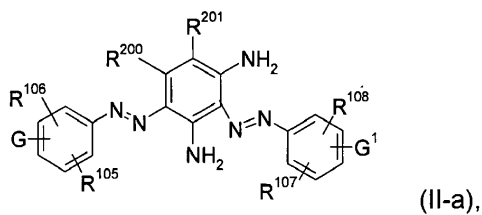
20

R²⁰⁰ y R²⁰¹ independientemente uno de otro, son hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido, ureido, amino, (alquil de C₁-C₄) o fenilo, cuyo fenilo está sin sustituir o sustituido con un sustituyente, que se escoge entre el conjunto que consta de alquilo de (C₁-C₄), alcoxi de (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido y ureido, G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno, Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalino térreo.

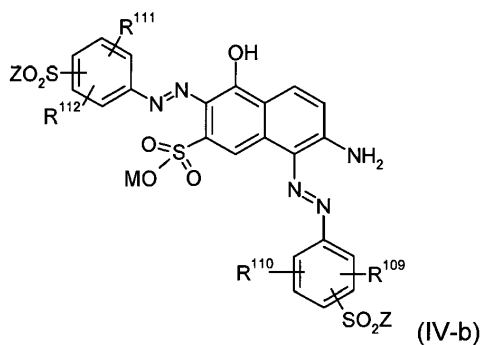
25

3. Una mezcla de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que uno o más colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) independientemente uno de otro, es/son:





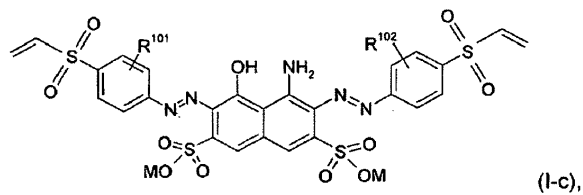
5 y/o

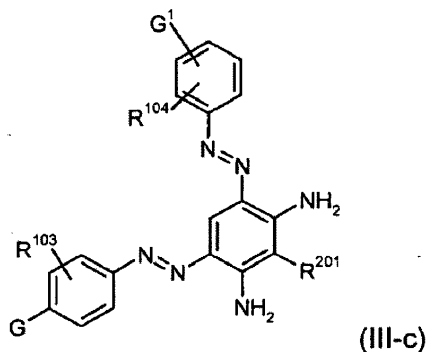
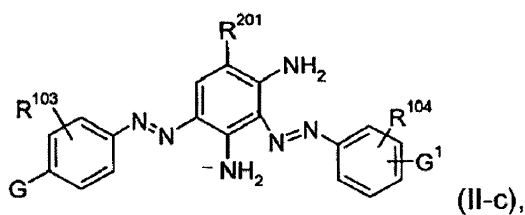


10 en las que

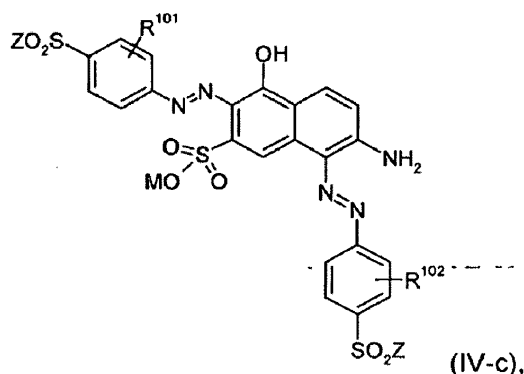
15 R^{101} hasta R^{112} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo, alquilo de (C₁-C₄) o alcoxi de (C₁-C₄),
 R^{200} y R^{201} independientemente uno de otro, son hidrógeno, carboxi, sulfo o amino,
 G y G¹ son SO₂Z o hidrógeno, con la condición de que G y G¹ no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β-sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o un metal alcalino.

20 4. Una mezcla de colorantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en la que uno o más de los colorante(s) de las fórmulas (I) hasta (IV) independientemente uno de otro, es/son:





5 y/o



en las que

- 10 R^{101} y R^{102} independientemente uno de otro, son hidrógeno o sulfato,
 R^{103} y R^{104} independientemente uno de otro, son hidrógeno, sulfato o carboxi,
 R^{201} es hidrógeno o sulfato,
 15 G y G^1 son SO_2Z o hidrógeno, con la condición de que G y G^1 no han de ser ambos hidrógeno,
 Z es vinilo, β -sulfatoetilo o hidroxilo y
 M es hidrógeno o un metal alcalino.

5. Una tinta para la estampación digital de materiales textiles de acuerdo con el proceso de estampación por chorros de tinta, que contiene una mezcla de colorantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4.

6. Una utilización de una mezcla de colorantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4 para la tinción o estampación de un material que contiene grupos hidroxilo y/o carboxamido.

7. Unas fibras y unas mezclas que contienen tales fibras, siendo escogidas las fibras entre el conjunto que consta de materiales fibrosos sintéticos, materiales de nylon, nylon-6, nylon-6.6, fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, capoc, fibras de coco procedentes de la cáscara de coco, fibras de líber, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, mimbre, fibras de hojas, sisal, henequén, plátano, fibras de tallo, bambú, fibras procedentes de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemir, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, piel, materiales de cuero, fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas, fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón viscosa, fibras de acetato y triacetato y fibras de Lyocell, que comprenden la mezcla de colorantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4 en una forma fijada química y/o físicamente.