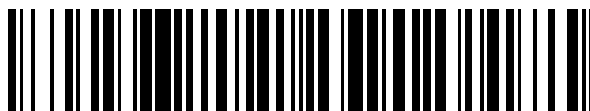


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 421**

51 Int. Cl.:

C07D 213/30 (2006.01)
C09B 45/24 (2006.01)
C09B 62/44 (2006.01)
C09D 11/328 (2014.01)
C09B 62/515 (2006.01)
D06P 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2010** **PCT/EP2010/050495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2010** **WO10086243**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2010** **E 10700554 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017** **EP 2391683**

54 Título: **Colorantes diazoicos de complejo de cobre reactivos con las fibras**

30 Prioridad:

27.01.2009 DE 102009000423

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EICHHORN, JOACHIM y
SCHRELL, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 629 421 T3

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

DESCRIPCIÓN

Colorantes diazoicos de complejo de cobre reactivos con las fibras

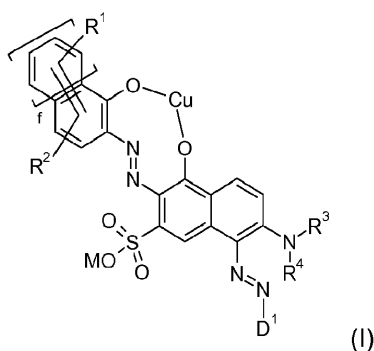
La invención pertenece al campo técnico de los colorantes azoicos reactivos con las fibras. En la bibliografía se describen abundantemente colorantes azoicos reactivos con las fibras para teñir en tonos violetas a azules materiales que contienen hidroxilo y carboxamido. Sin embargo, los colorantes conocidos poseen a menudo ciertos defectos de comportamiento, tales como, por ejemplo, una solidez inadecuada a la luz o una acumulación deficiente o desigual del color en el algodón (una buena acumulación del color refleja la capacidad de un colorante cuando se emplea a concentraciones crecientes del baño de colorante para proporcionar una tinción más intensamente coloreada equivalente), o un rendimiento del color que es demasiado dependiente de parámetros fluctuantes de la tinción en la operación de tinción. Las posibles consecuencias de estos defectos incluyen, por ejemplo, malas reproducibilidades en lo que respecta a las tinciones, lo que finalmente impacta sobre el balance de la operación de tinción.

Consiguientemente, continúa existiendo la necesidad de nuevos colorantes reactivos que tengan propiedades mejoradas, tales como una elevada sustantividad combinada con una facilidad de eliminación mediante lavado de porciones no fijadas. Además, deben mostrar buenos rendimientos de tinción y poseer una reactividad elevada, siendo la intención más particularmente proporcionar tinciones que tengan grados elevados de fijación.

Los colorantes azoicos de complejo de cobre reactivos con las fibras relacionados se conocen a partir de los documentos US4564672 A, WO2007085572 A2, EP0144704 A2, EP0668328 A2 o US7132517 B2.

Con la presente invención, ahora se han encontrado colorantes que poseen las propiedades descritas anteriormente en un grado elevado.

La invención proporciona colorantes de la fórmula (I)



en la que

R¹ y R², independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno, o son un grupo de la fórmula -SO₂-Z¹, en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo, y

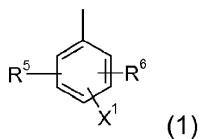
G es hidroxilo o un grupo desprendible mediante álcali;

R³ es alquilo (C₁-C₄); alquilo (C₁-C₄) sustituido con sulfo, carboxilo, halógeno, hidroxilo, amino o acetamido; fenilo; o fenilo sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

R⁴ es hidrógeno o tiene una de las definiciones de R³;

f es 0 o 1;

D¹ es un grupo de la fórmula (1)

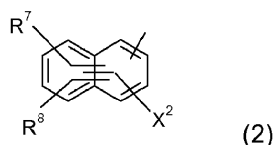


en la que

R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; y

X¹ es hidrógeno o un grupo de la fórmula -SO₂-Z², en la que Z² tiene una de las definiciones de Z¹;

D¹ es un grupo de la fórmula (2)

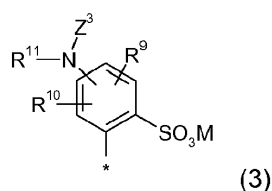


en la que

5 R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; y

X² tiene una de las definiciones de X¹; o

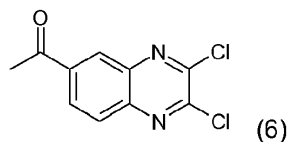
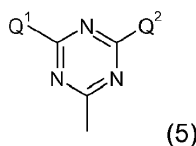
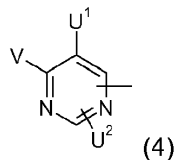
D¹ es un grupo de la fórmula (3)



10 en la que

R⁹ y R¹⁰, independientemente entre sí, tienen una de las definiciones de R⁵ y R⁶; R¹¹ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o fenilo que está no sustituido o sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno o carboxilo; y

Z³ es un grupo de la fórmula (4) o (5) o (6)



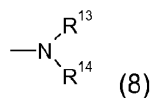
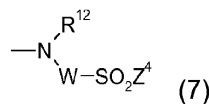
15

en la que

V es flúor o cloro;

U¹ y U², independientemente entre sí, son flúor, cloro o hidrógeno; y

20 Q¹ y Q², independientemente entre sí, son cloro, flúor, cianamido, hidroxilo, alcoxi (C₁-C₆), fenoxi, sulfonoxi, mercapto, alquil (C₁-C₄)-mercapto, piridino, carboxipiridino o carbamoilpiridino, o son un grupo de la fórmula (7) u (8)



en las que

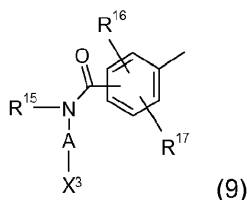
25 R¹² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), sulfo-alquilo (C₁-C₄), fenilo no sustituido o fenilo que está sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

30 R¹³ y R¹⁴, independientemente entre sí, tienen una de las definiciones de R¹², o juntos forman un grupo de fórmula -(CH₂)_j- en la que j es 4 o 5, o un grupo de fórmula -(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, en la que E es oxígeno, azufre, sulfonilo o -N(alquilo (C₁-C₄))-; W es fenileno no sustituido; fenileno sustituido con 1 o 2 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), carboxilo, sulfo, cloro, y bromo; naftileno no sustituido; naftileno sustituido con 1 o 2 grupos sulfo; alquilenos (C₁-C₄)-arileno; alquilenos (C₁-C₄)-aileno que está interrumpido con oxígeno, azufre, sulfonilo, -NH-, carbonilo, -CONH- o -CON(CH₃)-; alquilenos (C₂-C₆); alquilenos (C₂-C₆) que está interrumpido con oxígeno, azufre, sulfonilo, -NH-, carbonilo, -CONH- o -CON(CH₃)-; fenileno-CONH-fenileno; o fenileno-CONH-fenileno, en

el que uno o ambos grupos fenileno están sustituidos cada uno con 1 o 2 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido, y halógeno; y

Z⁴ tiene una de las definiciones de Z¹; o

5 D¹ es un grupo de la fórmula (9)

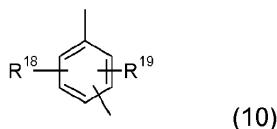


en la que

R¹⁵ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), arilo o un arilo sustituido con uno, dos o tres grupos mutuamente independientes de la serie alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, y halógeno;

10 R¹⁶ y R¹⁷, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno;

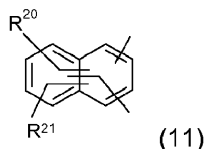
A es un grupo de la fórmula (10)



en la que

15 R¹⁸ y R¹⁹, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; o

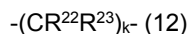
A es un grupo de la fórmula general (11)



en la que

20 R²⁰ y R²¹, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; o

A es un grupo de la fórmula (12)



en la que

25 k es un número entero mayor que 1, y

R²² y R²³, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, ciano, amido, halógeno o arilo; y

X³ tiene una de las definiciones de X¹; y

M es hidrógeno, un metal alcalino, o un equivalente de un metal alcalino-térreo;

30 y los colorantes de la fórmula (I) comprenden al menos un grupo reactivo con las fibras de la serie -SO₂-Z¹, -SO₂-Z² y Z³.

Los grupos alquilo (C₁-C₄) pueden ser de cadena lineal o ramificados, y son más particularmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo. Además, los grupos (C₁-C₆) pueden ser también, por

ejemplo, pentilo y hexilo. Se da preferencia a metilo y etilo. Se aplican comentarios similares a alcoxi, alquilmercapto, y sulfoalquilo, y también a grupos alquileo.

Arilo representa más particularmente fenilo, arileno representa fenileno. Halógeno es más particularmente flúor, cloro o bromo, prefiriéndose flúor y cloro. M es preferiblemente hidrógeno, litio, sodio o potasio, más preferiblemente hidrógeno o sodio.

Los ejemplos de grupos desprendibles mediante álcalis, representados por G, incluyen halógeno, tales como cloro y bromo; grupos éster de ácidos carboxílicos y sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alquilcarboxílicos, ácidos bencenocarboxílicos no sustituidos o sustituidos, y ácidos bencenosulfónicos no sustituidos o sustituidos, tales como los grupos alcanilo (C₂-C₅), incluyendo más particularmente acetiloxi, benzoiloxi, sulfobenzoiloxi, fenilsulfoniloxi, y toilsulfoniloxi; grupos éster ácidos de ácidos inorgánicos, tales como de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, y ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato, y tiosulfato), o grupos dialquilamino (C₁-C₄), tales como dimetilamino y dietilamino.

Z¹, Z² y Z⁴ son preferiblemente vinilo o β-cloroetilo, y más preferiblemente β-sulfatoetilo.

Los grupos "sulfo", "carboxilo", "tiosulfato", "fosfato", y "sulfato" incluyen no solo su forma ácida sino también su forma salina. En consecuencia, los grupos sulfo tienen la fórmula -SO₃M, los grupos tiosulfato tiene la fórmula -S-SO₃M, los grupos carboxilo tienen la fórmula -COOM, los grupos fosfato tienen la fórmula -OPO₃M₂, y los grupos sulfato tienen la fórmula -OSO₃M, en cada una de las cuales M se define como se indica anteriormente.

Los colorantes de la fórmula (I) pueden poseer diferentes grupos -SO₂-Z¹ reactivos con las fibras dentro del significado de Z¹; en particular, -SO₂-Z¹ puede ser en un caso vinilsulfonilo, y en el otro -CH₂CH₂G, preferiblemente β-sulfatoetil-sulfonilo. Cuando los colorantes de la fórmula (I) contienen parcialmente grupos vinilsulfonilo, la fracción del colorante respectivo con el grupo vinilsulfonilo es hasta alrededor de 80% en moles, basado en la cantidad de colorante total respectiva.

Se aplican comentarios similares a los grupos -SO₂-Z² y -SO₂-Z⁴.

Los radicales R¹ y R² son preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, carboxilo, o un grupo de la fórmula -SO₂Z¹, y más preferiblemente hidrógeno, metilo, metoxi, sulfo, o un grupo de la fórmula -SO₂Z¹, en la que Z¹ es más particularmente vinilo o β-sulfatoetilo.

R³ es preferiblemente metilo o sulfometilo, siendo metilo particularmente preferido. R⁴ es preferiblemente hidrógeno o metilo, siendo hidrógeno particularmente preferido.

R⁵ y R⁶ son preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo o carboxilo, y más preferiblemente hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo.

R⁷ a R¹⁰, R²⁰, y R²¹ son preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno o sulfo.

R¹⁶ a R¹⁹, R²², y R²³ son preferiblemente hidrógeno.

R¹¹, R¹², y R¹⁵ son preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo o fenilo.

R¹³ y R¹⁴ son preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, 2-sulfoetilo, 2-, 3- o 4-sulfofenilo, o juntos forman el grupo -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-.

D¹ es preferiblemente un grupo de la fórmula (1) o un grupo de la fórmula (3) o (9), en las que, más particularmente, R⁹ a R¹¹ y R¹⁵ a R¹⁷, respectivamente, poseen las definiciones descritas anteriormente.

Cuando D¹ es un grupo de la fórmula (1) y X¹ es -SO₂Z², -SO₂-Z² está situado preferiblemente en meta o para con respecto al grupo diazo.

Los grupos preferidos de la fórmula (1) son, por ejemplo, 2-, 3- o 4-sulfofenilo, 2-, 3- o 4-carboxifenilo, 2,4-disulfofenilo, 2,5-disulfofenilo, 4-carboxi-2-sulfofenilo, 5-carboxi-2-sulfofenilo, 4-metil-2-sulfofenilo, 4-metoxi-2-sulfofenilo, 5-metoxi-2-sulfofenilo, 2-metoxi-5-metil-4-sulfofenilo, 2,5-dimetoxi-4-sulfofenilo, 1-sulfo-naft-2-ilo, 1,5-disulfo-naft-2-ilo, 4,8-disulfo-naft-2-ilo, 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- o 3- o 4-(β-tiosulfatoetilsulfonil)-fenilo, 2-metoxi-5-(β-tiosulfatoetilsulfonil)-fenilo, 2-sulfo-4-(β-fosfatoetilsulfonil)-fenilo, 2- o 3- o 4-vinilsulfonil-fenilo, 2-sulfo-4-vinilsulfonil-fenilo, 2-cloro-4-(R-cloroetilsulfonil)-fenilo, 2-cloro-5-(β-cloroetilsulfonil)-fenilo, 3- o 4-(β-acetoxietilsulfonil)-fenilo, 6- u 8-(β-sulfatoetilsulfonil)-naft-2-ilo, 6-(β-sulfatoetilsulfonil)-1-sulfonaft-2-ilo, y 8-(β-sulfatoetilsulfonil)-6-sulfo-naft-2-ilo, incluyendo preferiblemente 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, y 3- o 4-vinilsulfonil-fenilo.

Cuando D¹ es un grupo de la fórmula (2), el enlace al grupo diazo está situado preferiblemente en β con respecto al núcleo de naftaleno.

- 5 Cuando D¹ es un grupo de la fórmula (9), el grupo -CON(R¹⁵)-A-X³ está situado preferiblemente en para o meta con respecto al grupo diazo.

Cuando A es un grupo de la fórmula (10) y X³ es un grupo de la fórmula -SO₂-Z², el grupo -SO₂-Z² está situado preferiblemente en meta o para con respecto al átomo de nitrógeno. Cuando A es un grupo de la fórmula (11), el enlace al átomo de nitrógeno está situado preferiblemente en β con respecto al núcleo de naftaleno.

- 10 Ejemplos de sustituyentes representados por A son, en particular, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-cloro-1,4-fenileno, 2-cloro-1,5-fenileno, 2-bromo-1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-sulfo-1,5-fenileno, 2-metoxi-1,5-fenileno, 2-etoxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetoxi-1,4-fenileno, 2-metoxi-5-metil-1,4-fenileno, 2-metil-1,4-fenileno, 2,6-naftileno, 2,8-naftileno, 1-sulfo-2,6-naftileno, 6-sulfo-2,8-naftileno, 1,2-etileno, y 1,3-propileno. Más preferiblemente, A es 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-metoxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetoxi-1,4-fenileno, 2-metoxi-5-metil-1,4-fenileno, 1,2-etileno o 1,3-propileno y, en el caso de 1,2-etileno y 1,3-propileno, R¹⁵ es preferiblemente fenilo y 2-sulfafenilo.

k es preferiblemente el número 2 o 3.

W es preferiblemente 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-metoxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetoxi-1,4-fenileno, 2-metoxi-5-metil-1,4-fenileno, 1,2-etileno o 1,3-propileno.

- 20 Ejemplos de grupos Q¹ y Q² son flúor, cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, 3-sulfofenoxi, 4-sulfofenoxi, metilmercapto, cianamido, amino, metilamino, etilamino, morfolino, piperidino, fenilamino, metilfenilamino, 2-sulfofenilamino, 3-sulfofenilamino, 4-sulfofenilamino, 2,4-disulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 2-sulfoetilamino, N-metil-2-sulfoetilamino, piridino, 3-carboxipiridino, 4-carboxipiridino, 3-carbamoilpiridino, 4-carbamoilpiridino, 2-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, N-etil-3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, N-etil-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-carboxi-5-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-cloro-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-cloro-5-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-bromo-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-sulfo-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-sulfo-5-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-metoxi-5-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2,5-dimetoxi-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-metoxi-5-metil-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-metil-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 2-(vinilsulfonil)-fenilamino, 3-(vinilsulfonil)-fenilamino, 4-(vinilsulfonil)-fenilamino, N-etil-3-(vinilsulfonil)-fenilamino, N-etil-4-(vinilsulfonil)-fenilamino, 6-(2-sulfatoetilsulfonil)-naft-2-ilamino, 8-(2-sulfatoetilsulfonil)-naft-2-ilamino, 8-(2-sulfatoetilsulfonil)-6-sulfo-naft-2-ilamino, 3-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 4-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 3-(2-(vinilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 4-(2-(2-vinilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 4-(N-metil-2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 4-(N-fenil-2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etilcarbamoil)-fenilamino, 4-(3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 4-(4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 3-(3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 3-(4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 3-(2-sulfatoetilsulfonil)-propilamino, N-metil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino, y N-fenil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-propil)-amino.

- 40 Preferiblemente los grupos Q¹ y Q², independientemente entre sí, son flúor, cloro, cianamido, morfolino, 2-sulfofenilamino, 3-sulfofenilamino, 4-sulfofenilamino, N-metil-2-sulfoetilamino, 3-carboxipiridino, 4-carboxi-piridino, 3-carbamoilpiridino, 4-carbamoilpiridino, 3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 3-(vinilsulfonil)-fenilamino, 4-(vinilsulfonil)-fenilamino, 4-(3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 4-(4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 3-(3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, 3-(4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilcarbamoil)-fenilamino, N-metil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino o N-fenil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino.

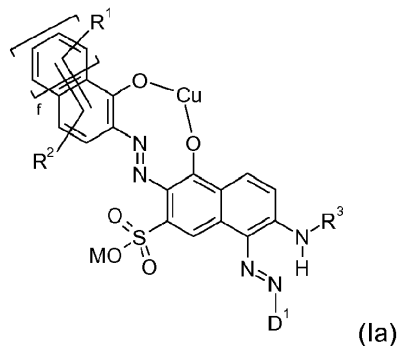
Más preferiblemente, los grupos Q¹ y Q², independientemente entre sí, son flúor, cloro, cianamido, morfolino, 2-sulfofenilamino, 3-sulfofenilamino, 4-sulfofenilamino, 3-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-fenilamino, 3-(vinilsulfonil)-fenilamino, 4-(vinilsulfonil)-fenilamino, N-metil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino o N-fenil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonil)-etil)-amino.

- 50 Ejemplos de Z³ son 2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, 4,6-difluoro-pirimidin-2-ilo, 5-cloro-2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, 5-cloro-4,6-difluoro-pirimidin-2-ilo, 4,5-difluoro-pirimidin-6-ilo, 5-cloro-4-fluoro-pirimidin-6-ilo, 2,4,5-tricloro-pirimidin-6-ilo, 4,5-dicloro-pirimidin-6-ilo, 2,4-dicloro-pirimidin-6-ilo, 4-fluoro-pirimidin-6-ilo, 4-cloro-pirimidin-6-ilo, el grupo de la fórmula (5) con los ejemplos indicados anteriormente para Q¹ y Q², y el grupo de la fórmula (6).

- 55 Preferiblemente, Z³ es 2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, 4,6-difluoro-pirimidin-2-ilo, 5-cloro-2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, 5-cloro-4,6-difluoro-pirimidin-2-ilo, o un grupo de la fórmula general (5) con los grupos Q¹ y Q² preferidos indicados anteriormente.

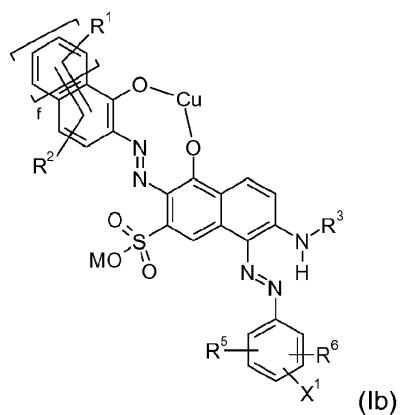
Más preferiblemente, Z^3 es 2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, 5-cloro-2,4-difluoro-pirimidin-6-ilo, o un grupo de la fórmula general (5) con los grupos Q^1 y Q^2 más preferidos indicados anteriormente.

Los colorantes preferidos se ajustan a la fórmula (Ia)



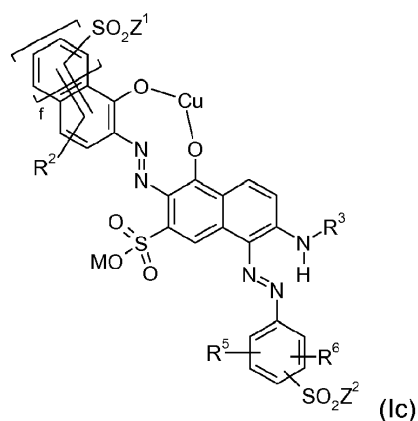
5 en la que R^1 a R^3 , D^1 , f , y M se definen como se indica anteriormente.

Los colorantes particularmente preferidos se ajustan a la fórmula (Ib)



en la que R^1 a R^3 , R^5 , R^6 , X^1 , f , y M se definen como se indica anteriormente.

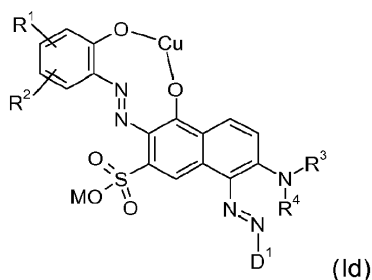
Los colorantes especialmente preferidos se ajustan a la fórmula (Ic)



10

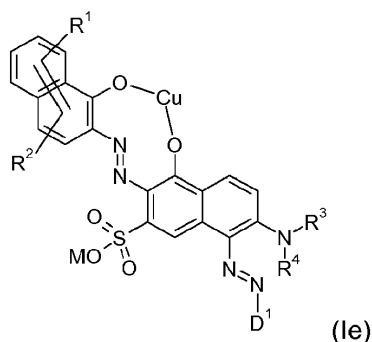
en la que R^2 , R^5 , R^6 , Z^1 , Z^2 , f , y M se definen como se indica anteriormente.

Los colorantes de la invención en los que f es 0 se ajustan a la fórmula (Id)



en la que R¹ a R⁴, D¹, y M se definen como se indica anteriormente.

Los colorantes de la invención en los que f es 1 se ajustan a la fórmula (Ie)



5 en la que R¹ a R⁴, D¹, y M se definen como se indica anteriormente.

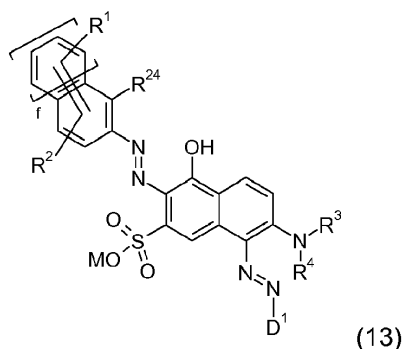
Los colorantes de la fórmula (I) según la invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o en forma líquida (disuelta). En forma sólida, comprende, hasta el grado necesario, las sales electrolíticas que son habituales para colorantes solubles en agua y, en particular, reactivos con fibras, tales como cloruro de sodio, cloruro potásico, y sulfato de sodio, y pueden comprender además los auxiliares que son habituales en colorantes comerciales, tales como sustancias amortiguadoras capaces de ajustar un pH de entre 3 y 7 en una disolución acuosa, tal como acetato de sodio, citrato de sodio, borato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, e hidrogenofosfato disódico, y adicionalmente auxiliares de la tinción, agentes contra el polvo, y pequeñas cantidades de secantes. Si están presentes en disolución acuosa líquida (incluyendo el contenido de espesantes del tipo habitual para pastas de impresión), también pueden comprender sustancias que aseguran una vida prolongada para estas preparaciones, tales como conservantes del molde, por ejemplo.

En forma sólida, los colorantes de la fórmula (I) según la invención están típicamente en forma de polvos o gránulos que contienen sales electrolíticas (citadas generalmente más abajo como preparaciones) con, cuando sea apropiado, uno o más de los auxiliares mencionados anteriormente. En las preparaciones, los colorantes están presentes a 20% a 90% en peso, basado en la preparación. Las sustancias amortiguadoras están presentes generalmente en una cantidad total de hasta 5% en peso, basado en la preparación.

Cuando los colorantes de la fórmula (I) según la invención están presentes en disolución acuosa, el contenido de colorante total de estas disoluciones acuosas es hasta alrededor de 50% en peso, tal como, por ejemplo, entre 5% y 50% en peso, estando el contenido de sales electrolíticas de estas disoluciones acuosas preferiblemente por debajo de 10% en peso, basado en la disolución acuosa; las disoluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias amortiguadoras mencionadas anteriormente en general en una cantidad de hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 2% en peso.

Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención se pueden preparar análogamente a procedimientos habituales conocidos por la persona experta en la técnica.

Más particularmente, un compuesto de la fórmula (13)



en la que R^{24} es hidrógeno, hidroxilo o metoxi, y R^1 a R^4 , D^1 , y M se definen como se indica anteriormente, se hace reaccionar con una sal de cobre (II).

- 5 Una sal de cobre (II) adecuada es, en particular, sulfato de cobre (II). La reacción tiene lugar, si es necesario, a temperaturas relativamente elevadas, y preferiblemente con el uso de cantidades equimolares de la sal de cobre (II). Si R^{24} es hidrógeno, la reacción tiene lugar de forma sensible en presencia de un agente oxidante, más preferiblemente de peróxido de hidrógeno.

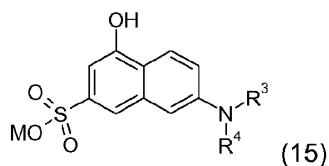
El compuesto de la fórmula (13) se obtiene, por ejemplo,

- a) diazotando una amina de la fórmula (14)

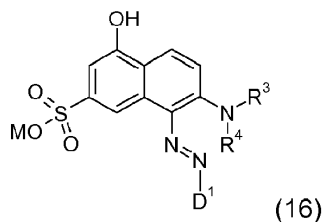


en la que D^1 se define como se indica anteriormente,

- b) haciendo reaccionar subsiguientemente el compuesto de diazonio resultante con un compuesto de la fórmula (15)

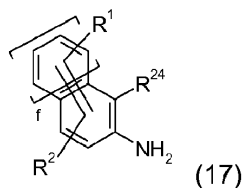


- 15 en la que R^3 , R^4 , y M se definen como se indica anteriormente, para dar un compuesto de la fórmula (16)



en la que D^1 , R^3 , R^4 , y M se definen como se indica anteriormente, subsiguientemente

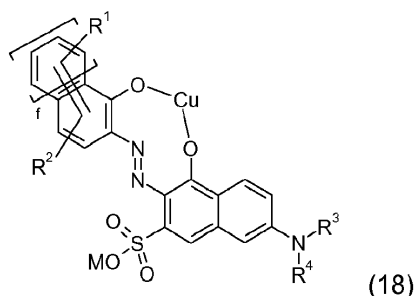
- c) diazotando un compuesto de la fórmula general (17)



- 20 en la que R^1 , R^2 , y f se definen como se indica anteriormente, y R^{24} es hidrógeno, hidroxilo o metoxi, y

- d) llevando a cabo la reacción con el compuesto de la fórmula (16) para dar el compuesto de la fórmula (13).

En un procedimiento alternativo, el colorante de la fórmula (I) se prepara haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (18)



en la que R^1 a R^4 , f, y M se definen como se indica anteriormente, con el compuesto diazotado de una amina de la fórmula (14).

El compuesto de la fórmula (18) se puede obtener diazotando un compuesto de la fórmula (17) en el que R^1 , R^2 , R^{24} , y f se definen como se indica anteriormente, y llevando a cabo la reacción con un compuesto de la fórmula (15) en la que R^3 , R^4 , y M se definen como se indica anteriormente, a niveles de pH por encima de 6 en una primera etapa, y subsiguientemente llevando a cabo la reacción, como se describe anteriormente, con una sal de cobre (II).

Las reacciones de diazotación, acoplamiento, y adición de cobre descritas son conocidas por la persona experta en la técnica, y se describen ampliamente en la bibliografía.

Los colorantes que, así como tienen grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$, también tienen grupos vinilos como radicales reactivos se pueden preparar no solo partiendo de los compuestos vinilsulfonílicos correspondientemente sustituidos sino también mediante reacción de los colgantes correspondientes que contienen grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ con álcali en una cantidad que convierte la proporción deseada de grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ en grupos vinilsulfonilo. Esta conversión tiene lugar de una manera en la que la persona experta en la técnica está familiarizada. En algunos casos, los grupos vinilsulfonilo se forman incluso durante la síntesis del colorante.

Los colorantes de la fórmula (I) según la invención se pueden aislar de manera convencional mediante precipitación salina, usando sal común o cloruro potásico, por ejemplo, o mediante secado por pulverización o por evaporación. Una opción alternativa es llevar las disoluciones según se sintetizan, cuando sea necesario tras la adición de una sustancia amortiguadora y, si se desea, tras concentrar, directamente a su uso para la tinción, en forma de preparaciones líquidas.

Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención poseen propiedades de comportamiento valiosas, y se pueden usar para teñir o imprimir materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo. Los materiales señalados pueden tomar la forma de, por ejemplo, estructuras semejantes a láminas, tales como papel y cuero, la forma de películas, tales como películas de poliamida, por ejemplo, o la forma de una composición a granel, como de poliamida o poliuretano, por ejemplo. Sin embargo, más particularmente pueden tomar la forma de fibras de los materiales señalados.

De este modo, los colorantes de la fórmula general (I) según la invención se usan para teñir e imprimir materiales de fibras celulósicas de todo tipo. Preferiblemente también son adecuados para teñir o imprimir fibras de poliamida o tejidos mezclados de poliamida con algodón o con fibras de poliéster.

También es posible usar los colorantes de la fórmula general (I) según la invención para estampar materiales textiles o imprimir papel mediante el proceso de chorro de tinta.

La presente invención también proporciona, en consecuencia, el uso de los colorantes de la fórmula general (I) según la invención para teñir o imprimir materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo, y procedimientos para teñir o imprimir tales materiales en procedimientos convencionales, usando uno o más colorantes de la fórmula general (I) según la invención como colorantes.

Las fibras o materiales fibrosos, para los fines de la presente invención, son más particularmente fibras textiles, que pueden estar presentes como tejidos tejidos o como hilos, o en forma de madejas o paquetes enrollados.

Los materiales que contienen carboxamido son, por ejemplo, poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, más particularmente en forma de fibras, siendo los ejemplos la lana y otros pelos de animales, seda, cuero, nailon-6,6, nailon-6, nailon-11, y nailon-4.

Los materiales que contienen hidroxilo son aquellos de origen natural o sintético, tales como, por ejemplo, materiales de fibras celulósicas o sus productos regenerados y polialcoholes vinílicos. Los materiales de fibras celulósicas son preferiblemente algodón, pero también otras fibras vegetales, tales como lino, cáñamo, yute, y fibras de ramio. Las fibras celulósicas regeneradas son, por ejemplo, fibra discontinua de viscosa y fibra de viscosa en filamentos.

Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención se pueden aplicar y se pueden fijar sobre los materiales señalados, más particularmente sobre los materiales de fibras señalados, mediante técnicas de aplicación que son

conocidas para colorantes solubles en agua, y particularmente para colorantes reactivos con las fibras.

La lana, a la que se le ha dado un acabado no afieltrado o poco afieltrado (véase, por ejemplo, H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), p. 295-299, especialmente la lana acabada mediante el proceso Hercosett (p. 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, y 1975, 33-44) se puede teñir con propiedades de solidez muy buenas. El procedimiento para teñir lana tiene lugar aquí en un procedimiento de tinción convencional en un medio ácido. Por ejemplo, se puede añadir ácido acético y/o sulfato de amonio, o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio, al baño de colorante a fin de obtener el pH deseado. Para lograr una uniformidad útil en la tinción, es aconsejable añadir auxiliares niveladores habituales, tales como, por ejemplo, un auxiliar nivelador a base de un producto de reacción de cloruro cianúrico con tres veces la cantidad molar de ácido aminobencenosulfónico y/o de un ácido aminonaftalenosulfónico, o el basado en un producto de reacción de, por ejemplo, estearilamina con óxido de etileno. De este modo, por ejemplo, la mezcla de colorante de la invención se somete en primer lugar preferiblemente al procedimiento de agotamiento de un baño de colorante ácido que tiene un pH de alrededor de 3,5 a 5,5, con monitorización del pH, y después, hacia el final del tiempo de tinción, el pH se desplaza al intervalo neutro y opcionalmente débilmente alcalino, hasta un pH de hasta 8,5, a fin de, en particular, influir en la unión reactiva completa entre los colorantes de las mezclas de colorantes de la invención y la fibra, a fin de obtener penetraciones elevadas del color. Al mismo tiempo, la fracción de colorante que no se ha unido de forma reactiva se elimina.

El procedimiento descrito aquí también se aplica a la producción de tinciones en materiales de fibras compuestos de otras poliamidas naturales o de poliamidas y poliuretanos sintéticos. Estos materiales se pueden teñir usando los procedimientos de tinción e impresión habituales que se describen en la bibliografía y que son conocidos por la persona experta en la técnica (véase, por ejemplo, H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main).

Además de los colorantes de las fórmulas generales (I) y agua, los licores de tinción y las pastas de impresión pueden comprender adicionalmente aditivos. Los aditivos son, por ejemplo, agentes humectantes, antiespumantes, agentes niveladores, y agentes que influyen en las propiedades del material textil, tales como suavizantes, aditivos de acabado pirorretardantes, y agentes que imparten repulsión a la suciedad, al agua y a aceites, o que ablandan el agua. Las pastas de impresión, en particular, también pueden comprender espesantes naturales o sintéticos, tales como, por ejemplo, alginatos y éteres de celulosa. En los baños de colorantes y pastas de impresión, la cantidad de colorante puede variar dentro de límites amplios, según la profundidad deseada del color. Hablando de forma general, los colorantes de la fórmula general (I) están presentes en cantidades de 0,01% a 15% en peso, más particularmente en cantidades de 0,1% a 10% en peso, basado en los artículos colorantes o en la pasta de impresión, respectivamente.

Sobre fibras de celulosa, las tinciones que tienen rendimientos muy buenos del color se obtienen mediante los procedimientos de agotamiento a partir de un licor abundante, usando una amplia variedad de agentes que se unen a ácidos y, cuando sea apropiado, sales neutras, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. En el caso del procedimiento de agotamiento, se prefiere llevar a cabo la tinción a un pH de 3 a 7, más particularmente a un pH de 4 a 6. La relación de licores se puede seleccionar con un amplio intervalo, y está por ejemplo entre 3:1 y 50:1, preferiblemente entre 5:1 y 30:1. La tinción se realiza preferiblemente en un baño acuoso a temperaturas entre 40 y 105°C, opcionalmente a una temperatura de hasta 130°C a presión superatmosférica y, cuando sea apropiado, en presencia de auxiliares de la tinción habituales. Las propiedades de solidez en húmedo del material teñido se pueden potenciar mediante un post-tratamiento, para eliminar el colorante no fijado. Este post-tratamiento tiene lugar más particularmente a un pH de 8 a 9, y a temperaturas de 75 a 80°C.

Un posible procedimiento de agotamiento consiste en introducir el material en el baño caliente y calentar gradualmente el baño hasta la temperatura deseada y terminar la operación de tinción. Si se desea, las sales neutras que aceleran el agotamiento de los colorantes también pueden no ser añadidas al baño hasta que se ha alcanzado la temperatura de tinción real.

El procedimiento de impregnación sobre fibras de celulosa produce igualmente excelentes rendimientos del color y una acumulación muy buena del color, siendo posible que la fijación tenga lugar de manera convencional al aplicar por lotes a temperatura ambiente o temperatura elevada, a hasta alrededor de 60°C, por ejemplo, mediante aplicación de vapor o por medio de calor seco.

Los procedimientos de impresión habituales para fibras de celulosa, que se pueden llevar a cabo en una etapa – como por ejemplo mediante impresión con una pasta de impresión que comprende bicarbonato de sodio u otro agente de unión a ácido y mediante aplicación subsiguiente de vapor a 100 hasta 103°C – o en dos etapas – como por ejemplo mediante impresión con una tinta de impresión neutra o débilmente ácida, seguido de la fijación mediante pasada de los materiales impresos a través de un baño alcalino caliente que contiene electrolitos o mediante sobreimpregnación con un licor de impregnación alcalino, que contiene electrolitos, y subsiguiente tratamiento de aplicación por lotes o de tratamiento con vapor o mediante calor seco del material sobreimpregnado con álcali –, producen asimismo impresiones fuertemente coloreadas con contornos bien definidos y un fondo claro transparente. El resultado de las impresiones se ve poco afectado, si es que lo es, por las variaciones en las condiciones de fijación.

En el caso de la fijación por medio de calor seco, según los procedimientos de termofijación habituales, se usa aire caliente a 120 hasta 200°C. Además del vapor habitual a 101 hasta 103°C, también es posible usar vapor sobrecalentado y vapor a alta presión a temperaturas de hasta 160°C.

Los agentes de unión a ácido que efectúan la fijación de los colorantes sobre las fibras celulósicas son, por ejemplo, sales básicas solubles en agua de los metales alcalinos e igualmente metales alcalino-térreos de ácidos orgánicos o inorgánicos o compuestos que liberan álcalis en el calor. Se incluyen particularmente los hidróxidos de metales alcalinos y las sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles o moderadamente fuertes, siendo los compuestos de metales alcalinos preferidos los compuestos de sodio y los compuestos de potasio. Los ejemplos de tales agentes de unión a ácido incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico, formiato sódico, dihidrogenofosfato sódico, hidrogenofosfato disódico, tricloroacetato sódico, vidrio soluble o fosfato trisódico, o mezclas de los mismos.

Los colorantes de la fórmula (I) según la invención son destacables en particular por las resistencias elevadas del color y los buenos rendimientos de fijación y facilidad de eliminación por lavado de las porciones no fijadas sobre la fibra. Además, las tinciones e impresiones tienen buenas propiedades de solidez en general, tales como una solidez elevada a la luz y muy buenas solidez en húmedo, tales como solidez al lavado, al agua, al agua salina, a la tinción cruzada, y a la transpiración, por ejemplo, y también buena solidez al plisado, al prensado en caliente, y a la fricción. Además, muestran poca tendencia a teñir poliamida en tejidos de mezclas de algodón/poliamida. En resumidas cuentas, por lo tanto, tienen un perfil mejorado de propiedades con respecto a los colorantes conocidos del documento JP 47036838.

La presente invención también proporciona tintas para la impresión digital de materiales textiles mediante el procedimiento de chorro de tinta, que comprenden un colorante de la fórmula general (I) según la invención. Las tintas de la invención comprenden uno o más de los colorantes de la fórmula (I) según la invención, en cantidades de, por ejemplo, 0,1% a 50% en peso, preferiblemente en cantidades de 1% a 30% en peso, y más preferiblemente en cantidades de 1% a 15% en peso, basado en el peso total de la tinta. Se apreciará que las tintas también pueden comprender mezclas de colorantes de la fórmula general (I) según la invención y otros colorantes usados en la impresión de materiales textiles.

Para el uso de las tintas en el procedimiento de flujo continuo, se puede establecer una conductividad de 0,5 a 25 mS/m mediante adición de electrolito. Los ejemplos de electrolitos adecuados incluyen nitrato de litio y nitrato de potasio.

Las tintas de la invención pueden contener disolventes orgánicos, con un contenido total de 1-50%, preferiblemente de 5-30% en peso.

Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polihidroxilados, tales como 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, 1,2-octanodiol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles que tienen 2 a 8 grupos alquileo, por ejemplo: monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tioglicol, butiltriol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, éteres de alquiles inferiores de alcoholes polihidroxilados, tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monohexílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter monobutílico de tetraetilenglicol, éter dimetilico de tetraetilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter isopropílico de tripropilenglicol, éteres de polialquilenglicol, tales como éter monometílico de polietilenglicol, éter de glicerol de polipropilenglicol, éter tridecílico de polietilenglicol, y éter nonilfenílico de polietilenglicol, aminas, tales como metilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, derivados de urea, tales como urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-dimetilurea, etilenurea, y 1,1,3,3-tetrametilurea, amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, N-formiletanolamina, N-acetiletanolamina, cetonas o cetolcoholes, tales como acetona, alcohol diacetónico, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, dioxano, y también trimetiloletano, trimetilolpropano, 2-butoxietano, alcohol bencílico, gamma-butirolactona, épsilon-caprolactama, y adicionalmente sulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetilsulfona, butadienosulfona, dimetilsulfóxido, dibutilsulfóxido, N-ciclohexilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxietyl)-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bis(metoximetil)-imidazolidina, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxi-etoxi)etanol, 2-(2-propoxietoxi)etanol, 1,2-dimetoxipropano, trimetoxipropano, piridina, piperidina, acetato de etilo, etilendiamintetraacetato, y etil pentil éter.

Las tintas de la invención pueden comprender además los aditivos habituales, tales como, por ejemplo, moderadores de la viscosidad, para ajustar las viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperaturas de 20 a 50°C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas, y las tintas

particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

Los moderadores de la viscosidad adecuados son aditivos reológicos, siendo los ejemplos los siguientes: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona, y también sus copolímeros, polieterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano, y éteres de celulosa no iónicos.

Como aditivos adicionales, las tintas de la invención pueden incluir sustancias tensioactivas para ajustar las tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan, si es necesario, en función del procedimiento usado (tecnología termo o piezoeléctrica).

Los ejemplos de sustancias tensioactivas adecuadas incluyen las siguientes: tensioactivos de todos los tipos, preferiblemente tensioactivos no iónicos, butildiglicol, y 1,2-hexanodiol.

Las tintas pueden comprender además aditivos habituales, tales como sustancias para inhibir el crecimiento fúngico y bacteriano, por ejemplo en cantidades de 0,01% a 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

Las tintas de la invención se pueden preparar de manera convencional mezclando los componentes en agua.

Las tintas de la invención son adecuadas para uso en procedimientos de impresión por chorro de tinta para imprimir una amplia variedad de materiales pretratados, tales como seda, cuero, lana, fibras de poliamida, y poliuretanos, y más particularmente materiales de fibras celulósicas de todo tipo. Las tintas de impresión de la invención también son adecuadas para imprimir fibras pretratadas que contienen hidroxilo y/o amino, que están presentes en tejidos de mezclas, por ejemplo mezclas de algodón, seda, lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

En contraste con la impresión convencional de materiales textiles, en la que la tinta de impresión ya contiene todas las sustancias químicas fijadoras y los espesantes para un colorante reactivo, en el caso de la impresión por chorro de tinta es necesario aplicar los auxiliares al sustrato textil en una etapa de pretratamiento distinta.

El pretratamiento del sustrato textil, tal como, por ejemplo, fibras celulósicas y fibras celulósicas regeneradas, y también seda y lana, tienen lugar con un licor alcalino acuoso antes de la impresión. Los colorantes reactivos fijadores requieren álcalis, por ejemplo carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato trisódico, silicato sódico, hidróxido de sodio, dadores de álcalis tales como, por ejemplo, cloroacetato de sodio, formiato de sodio, sustancias hidrotópicas tales como, por ejemplo, urea, inhibidores de la reducción, tales como, por ejemplo, nitrobenzenosulfonatos de sodio, y también espesantes para evitar el movimiento de los motivos cuando se aplica la tinta de impresión, siendo sus ejemplos alginatos de sodio, poliacrilatos modificados, o galactomananos muy eterificados.

Estos reactivos de pretratamiento se aplican uniformemente al sustrato textil en una cantidad definida, usando aplicadores adecuados, como con, por ejemplo, un foulard de 2 o 3 rodillos, mediante tecnologías de pulverización sin contacto, por medio de aplicación de espuma, o con tecnologías de chorro de tinta adaptadas de forma apropiada, y se secan subsiguientemente.

Después de que ha tenido lugar la impresión, el material de fibra textil se seca a 120 hasta 150°C y después se fija.

La fijación de las impresiones por chorro de tinta producidas con colorantes reactivos se puede lograr a temperatura ambiente, o con vapor saturado, con vapor sobrecalentado, o con aire caliente, con microondas, con radiación infrarroja, con haces de láser o con haces de electrones, o con otras técnicas de transferencia de energía adecuadas.

Se hace una distinción entre operaciones de fijación de una y de dos fases. En la fijación de una fase, las sustancias químicas necesarias para la fijación ya se encuentran en el sustrato textil. En la fijación de dos fases, este pretratamiento es innecesario. La fijación requiere solamente álcali, que, tras la impresión por chorro de tinta, se aplica a la operación de fijación, sin el secado entremedio. Son redundantes otros aditivos tales como urea o espesantes.

Tras la operación de fijación, la impresión se post-trata, que es un requisito previo para las buenas propiedades de solidez, brillo elevado, y un fondo blanco impecable.

Las impresiones producidas con las tintas de la invención poseen una resistencia elevada del color y una estabilidad elevada de la unión entre la fibra y el colorante, no solo en el intervalo ácido sino también en el intervalo alcalino, y también tienen buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez en húmedo, tales como solidez al lavado, al agua, al agua salina, a la tinción cruzada, y a la transpiración, y también buena solidez al plisado, al prensado en caliente, y a la fricción.

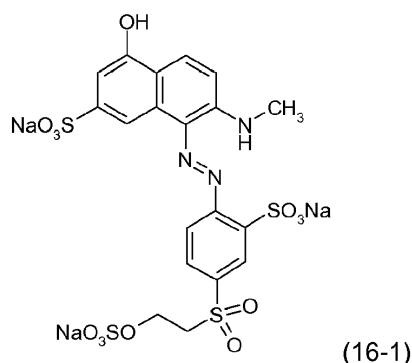
Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención suministran tinciones e impresiones, e impresiones por chorro de tinta, violetas a azules en los materiales especificados.

Los ejemplos aquí a continuación sirven para ilustrar la invención. Las partes son partes en peso, y los porcentajes

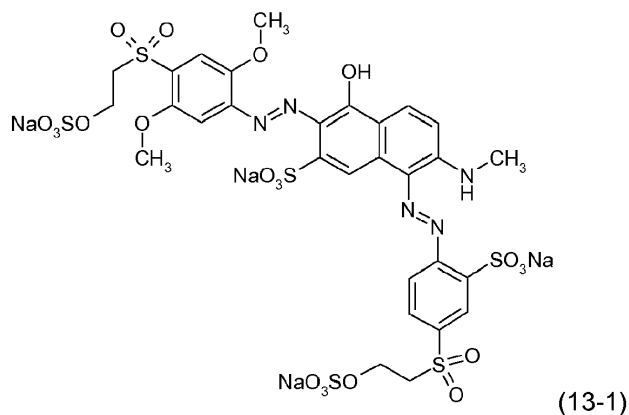
son porcentajes en peso, excepto que se señale de otro modo. La relación entre partes en peso y partes en volumen es aquella del kilogramo al litro. Los compuestos descritos por la fórmula en los ejemplos se escriben en forma de las sales sódicas, puesto que en general se preparan y aíslan en forma de sus sales, preferiblemente sales sódicas o sales potásicas, y se usan para la tinción en forma de sus sales. Los compuestos de partida especificados en los ejemplos a continuación, especialmente los ejemplos tabulados, se pueden usar en la síntesis en forma del ácido libre o igualmente en forma de sus sales, preferiblemente sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio o sales de potasio.

Ejemplo 1

Se suspenden 34,1 partes de 2,5-dimetoxi-4-(β-sulfatoetilsulfonyl)-anilina en 70 partes de hielo/agua y 18 partes de ácido clorhídrico de 30% de concentración, y se lleva a cabo la diazotación mediante adición gota a gota de 17,5 partes de disolución de nitrito de sodio de 40% de concentración. Después de que se ha eliminado el exceso de nitrito usando disolución de ácido amidosulfónico, la suspensión diazoica resultante se bombea a una disolución acuosa de 69,1 partes del colorante monoazoico rojo de la fórmula (16-1)

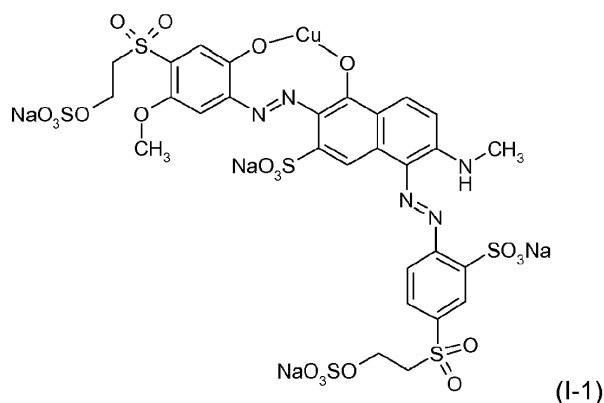


que se ha obtenido diazotando 36,1 partes de ácido 2-amino-5-(β-sulfatoetilsulfonyl)-bencenosulfónico con 17,5 partes de disolución de nitrito de sodio de 40% de concentración en un medio ácido y llevando a cabo el acoplamiento subsiguiente a 25,3 partes de ácido 4-hidroxi-7-(metil-amino)-naftaleno-2-sulfónico a un pH de 1-1,5. Subsiguientemente, por debajo de 25°C, se usa carbonato de sodio para ajustar un pH de 5-6, y la mezcla se mantiene durante aproximadamente 1 h hasta que la reacción de acoplamiento llega a su fin. La disolución acuosa resultante del colorante diazoico rojo azulado de la fórmula (13-1)



(que tiene un máximo de absorción a 548 nm) se mezcla subsiguientemente con 27,5 partes de sulfato de cobre (II) pentahidratado, y se calienta a reflujo (100-102°C) durante 16-24 h a un pH de 3,5-5,5.

El colorante diazoico (I-1)

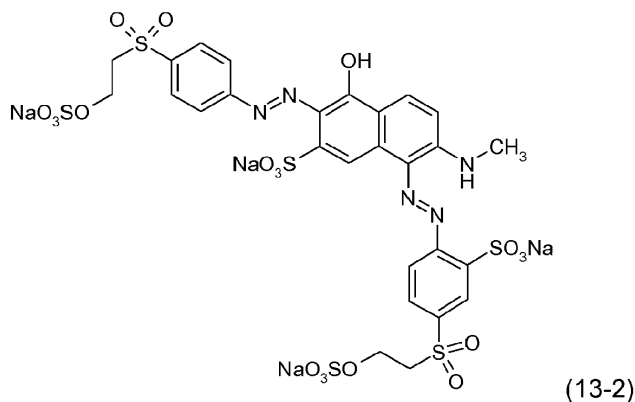


formado tras el final de la reacción de adición de cobre tiene un máximo de absorción de 580 nm, y está presente como una mezcla de formas de éster y formas vinílicas. Se puede aislar mediante precipitación salina con cloruro sódico o cloruro potásico, o mediante evaporación a presión reducida, o mediante secado por pulverización. Como alternativa, la disolución del colorante obtenida también se puede amortiguar mediante adición de un amortiguador de fosfato a pH 5,5-6, y se puede ajustar para la dilución o concentración adicional como un producto líquido de concentración definida.

El colorante resultante de la invención, en las condiciones de tinción habituales para colorantes reactivos, produce tinciones e impresiones azules que tienen buenas propiedades de solidez en general, por ejemplo en algodón.

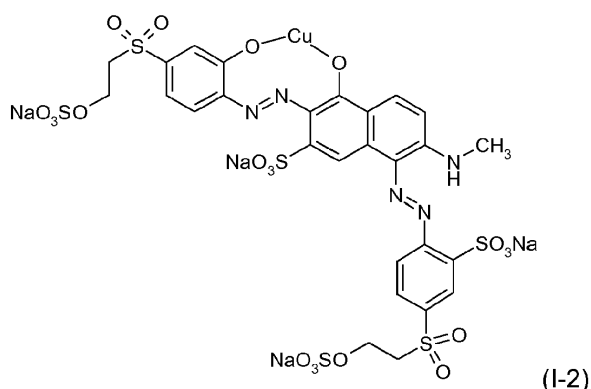
Ejemplo 2

Se suspenden 28,1 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina en 70 partes de hielo/agua y 18 partes de ácido clorhídrico de 30% de concentración, y se diazota mediante adición gota a gota de 17,5 partes de disolución de nitrito sódico de 40% de concentración. Tras eliminar el exceso de nitrito con disolución de ácido amidosulfónico, la suspensión diazoica resultante se bombea a una disolución acuosa de 69,1 partes del colorante monoazoico rojo de la fórmula (16-1), que se obtuvo diazotando 36,1 partes de ácido 2-amino-5-(β-sulfatoetilsulfonil)-bencenosulfónico con 17,5 partes de disolución de nitrito de sodio de 40% de concentración en un medio ácido, seguido del acoplamiento a 25,3 partes de ácido 4-hidroxi-7-(metil-amino)-naftaleno-2-sulfónico a un pH de 1-1,5. Subsiguientemente, por debajo de 25°C, se ajusta un pH de 5 usando carbonato de sodio, y el lote se mantiene durante alrededor de 1 h hasta que la reacción de acoplamiento llega a su fin. La disolución acuosa resultante del colorante diazoico rojo pardo de la fórmula (13-2)



(máximo de absorción 522 nm) se enfría subsiguientemente hasta 10°C mediante adición de hielo. Se añaden 25 partes de sulfato de cobre (II) pentahidratado, y, a un pH de 3,5-4,5, se añaden gota a gota 40 partes de una disolución de peróxido de hidrógeno de 35% de concentración a lo largo de 15 minutos. La agitación se continuó a 15-20°C durante 15-30 minutos, y después se ajustó un pH de 5-6 mediante adición lenta de carbonato de sodio.

El colorante diazoico azul-violeta obtenido después del final de la reacción de adición de cobre, de la fórmula (I-2),



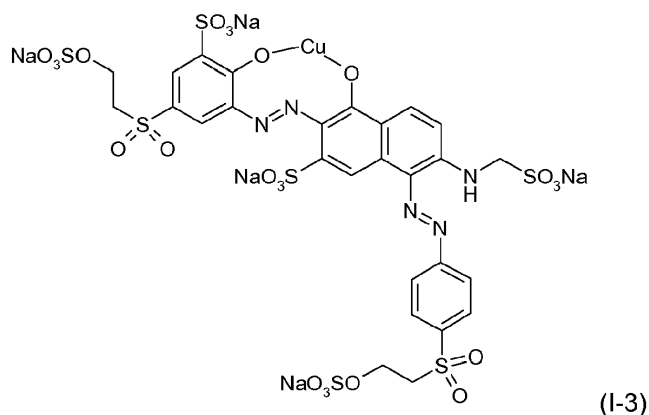
tiene un máximo de absorción de 555 nm, y se puede aislar mediante precipitación salina con cloruro sódico o cloruro potásico o, como alternativa, mediante evaporación a presión reducida o mediante secado por pulverización.

En las condiciones de tinción habituales para colorantes reactivos, por ejemplo sobre algodón, da tinciones e impresiones azules-violetas que tienen buenas propiedades de solidez en general.

Ejemplo 3

a) Se suspenden 28,1 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonyl)-anilina en 70 partes de hielo/agua y 18 partes de ácido clorhídrico de 30% de concentración, y se diazotó mediante adición gota a gota de 17,5 partes de disolución de nitrito de sodio de 40% de concentración. Tras la eliminación del exceso de nitrito con disolución de ácido amidosulfónico, la suspensión diazoica resultante se mezcló con una disolución acuosa de 33,3 partes de 4-hidroxi-7-(sulfometil-amino)-naftaleno-2-sulfónico, que se había obtenido mediante reacción de 23,9 partes de ácido 7-amino-4-hidroxi-naftaleno-2-sulfónico con 15 partes de formaldehído-bisulfito de sodio en medio acuoso a un pH de 5,5-6 y a 45°C, y se ajustó hasta un pH de 1,5 usando hidrogenocarbonato de sodio sólido. A esto le siguió la agitación a un pH de 1,5 y a 15-20°C hasta que la reacción de acoplamiento ácido llega a su fin.

b) En una vasija de reacción distinta, se suspenden 38 partes de ácido 3-amino-2-hidroxi-5-(β-sulfatoetilsulfonyl)-bencenosulfónico en 75 partes de hielo/agua y 18 partes de ácido clorhídrico de 30% de concentración, y se diazota mediante adición gota a gota de 18 partes de disolución de nitrito sódico de 40% de concentración. Tras eliminar el exceso de nitrito con ácido amidosulfónico, esta suspensión diazoica se añade gota a gota a la primera etapa de acoplamiento de a), y, por debajo de 25°C, se ajusta a un pH de 6,5-7,5 usando carbonato de sodio. Después de que ha tenido lugar el acoplamiento, se añaden 22 partes de hidróxido-carbonato de cobre ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$), y la agitación se continúa durante 1-2 horas hasta que la adición de cobre llega a su fin. El colorante diazoico violeta resultante de la fórmula (I-3)



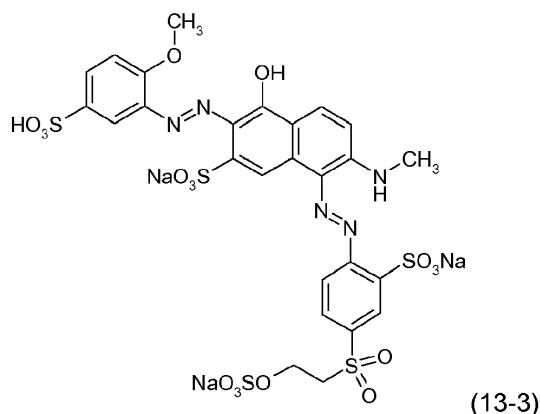
tiene un máximo de absorción de 540 nm, y se puede aislar mediante precipitación salina con cloruro sódico o cloruro potásico, o alternativamente mediante evaporación a presión reducida o mediante secado por pulverización.

En las condiciones de tinción habituales para colorantes reactivos, por ejemplo en algodón, da tinciones e impresiones violetas que tienen buenas propiedades de solidez en general.

Ejemplo 4

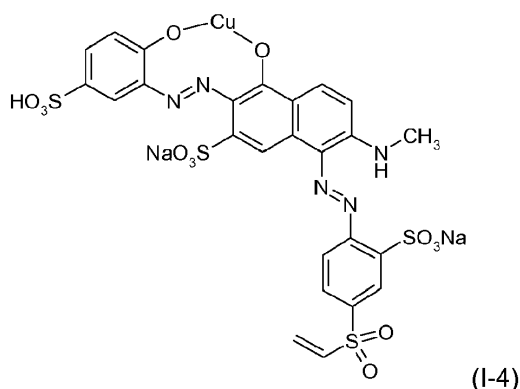
Se suspenden 20,5 partes de ácido 3-amino-4-metoxi-bencenosulfónico en 80 partes de hielo/agua y 18 partes de

- 5 ácido clorhídrico de 30% de concentración, y se diazota mediante adición gota a gota de 17,5 partes de disolución de nitrito de sodio de 40% de concentración. Tras eliminar el exceso de nitrito con disolución de ácido amidosulfónico, la suspensión diazoica resultante se bombea a una disolución acuosa de 69,1 partes del colorante monoazoico rojo de la fórmula (16-1), obtenido como se describe en el ejemplo 1. Después, el pH se ajusta a 7-8 usando carbonato de sodio, y se mantiene a 20-25°C hasta el final de la reacción de acoplamiento. La disolución acuosa resultante del colorante diazoico rojo azulado de la fórmula (13-3)



(que tiene un máximo de absorción de 530 nm) se mezcla subsiguientemente con 27,5 partes de sulfato de cobre (II) pentahidratado, y se calienta a reflujo (100-102°C) durante 16-24 h a un pH de 3,5-5,5.

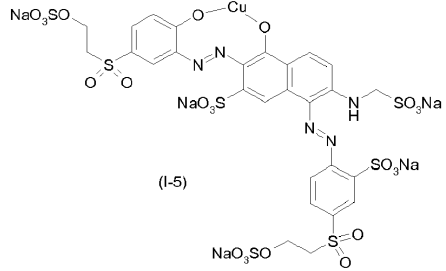
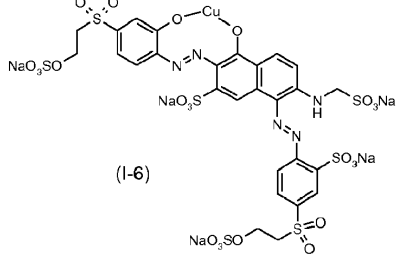
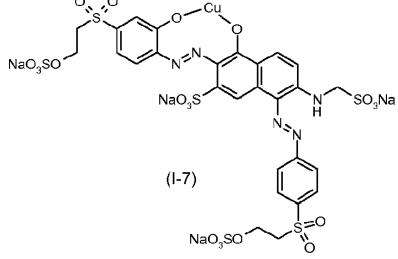
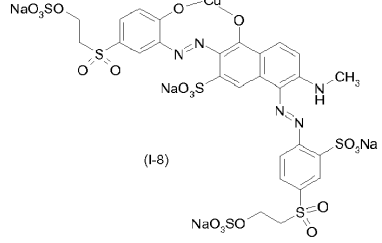
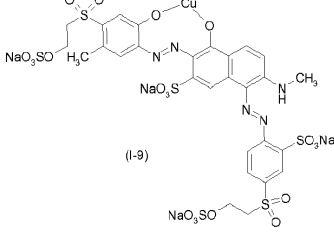
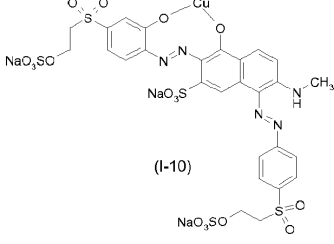
- 10 El colorante diazoico violeta (I-4)

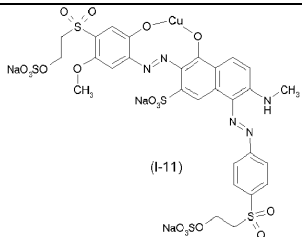
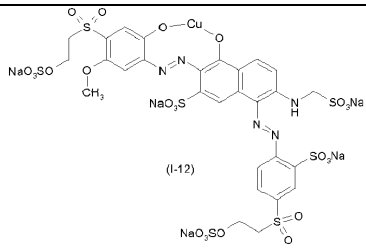
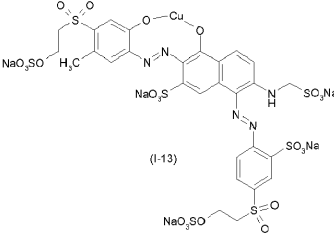
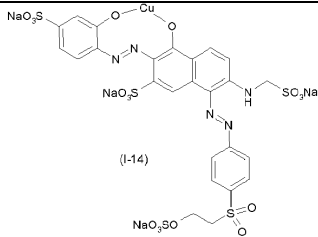
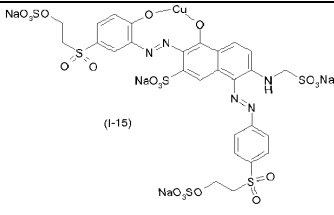
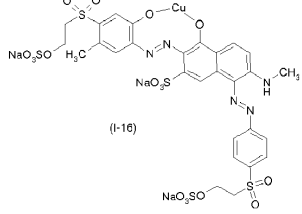
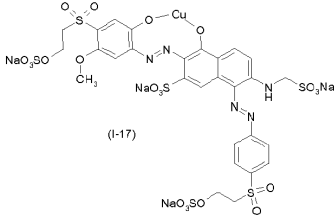


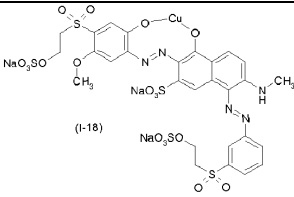
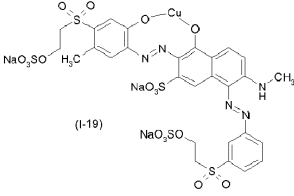
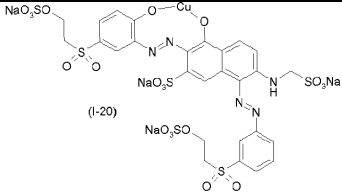
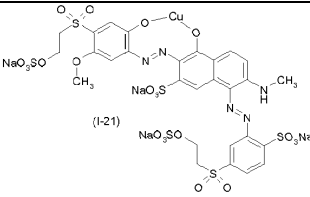
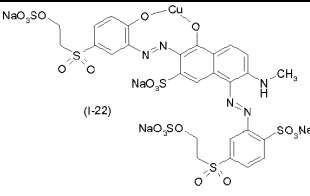
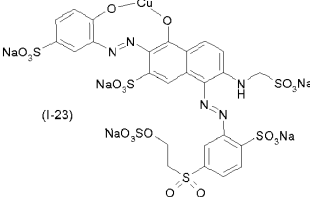
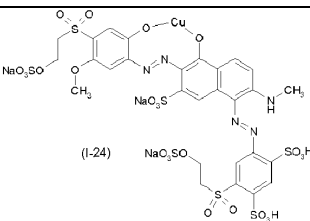
- 15 que se formó tras el final de la reacción de adición de cobre tiene un máximo de absorción de 552 nm. Se puede aislar mediante precipitación salina con cloruro sódico o cloruro potásico, o mediante evaporación a presión reducida o mediante secado por pulverización. El colorante resultante de la invención, en las condiciones de tinción habituales para colorantes reactivos, por ejemplo sobre algodón, produce tinciones e impresiones violetas que tienen buenas propiedades de solidez en general.

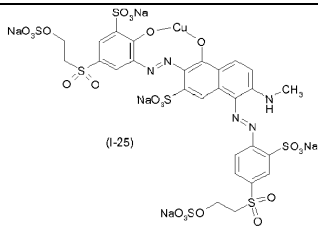
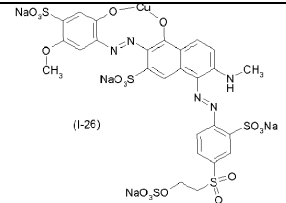
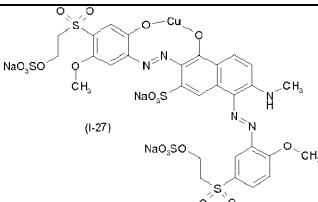
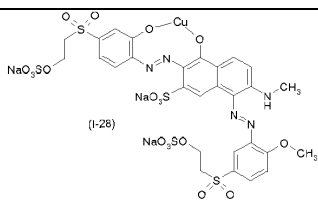
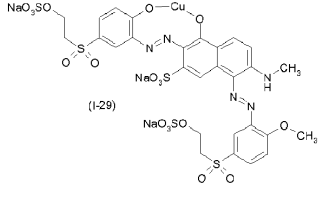
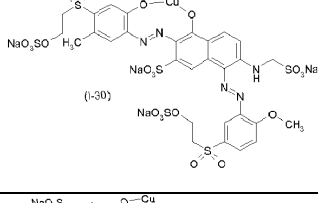
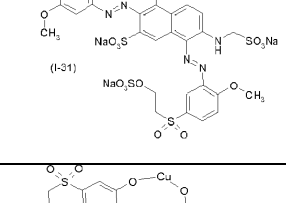
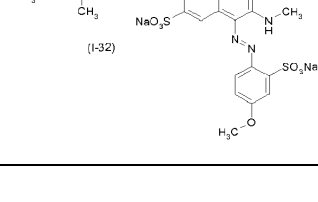
Ejemplos 5 a 67

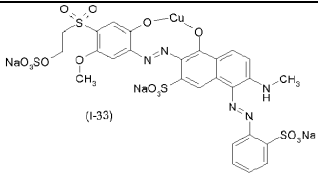
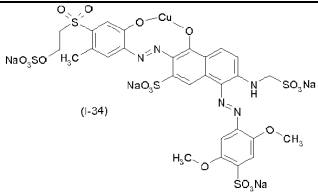
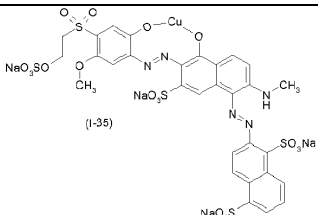
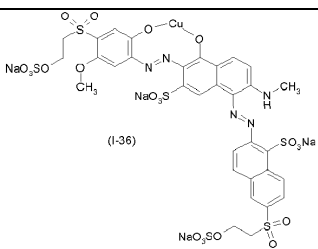
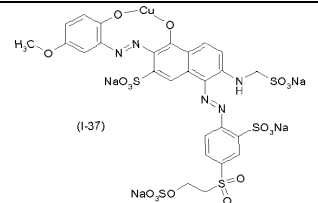
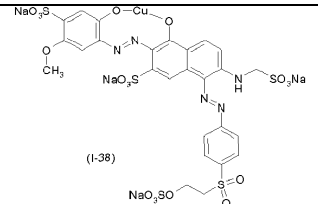
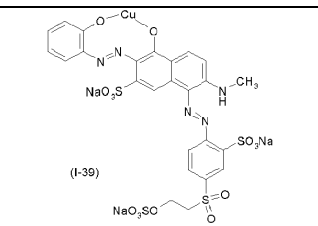
- 20 Los ejemplos a continuación describen otros colorantes de la fórmula general (I) según la invención que se pueden preparar según los ejemplos 1 a 4 y que se dan, cada uno, en forma de las sales sódicas ($M = Na$). Según los métodos de tinción habituales para colorantes reactivos, por ejemplo sobre algodón, los colorantes producen tinciones violetas a azules.

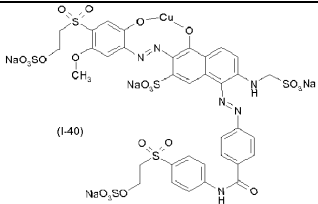
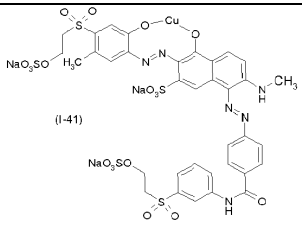
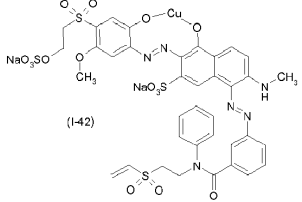
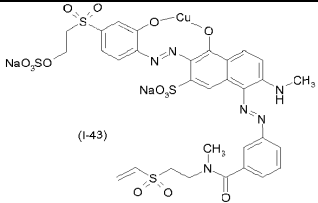
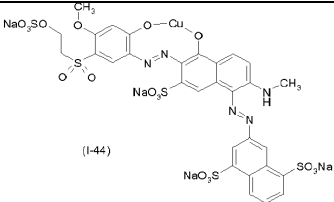
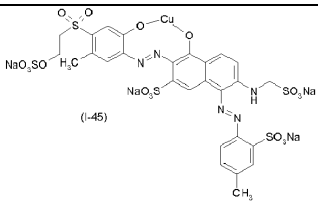
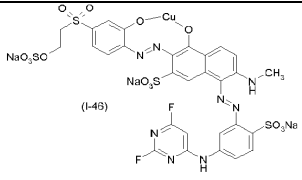
Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
5	 (I-5)	rojo-violeta
6	 (I-6)	rojo-violeta
7	 (I-7)	rojo-violeta
8	 (I-8)	violeta
9	 (I-9)	azul
10	 (I-10)	violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
11	 (I-11)	azul
12	 (I-12)	azul-violeta
13	 (I-13)	azul-violeta
14	 (I-14)	rojo-violeta
15	 (I-15)	rojo-violeta
16	 (I-16)	azul
17	 (I-17)	violeta

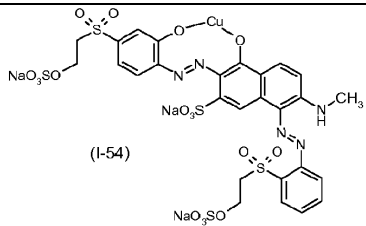
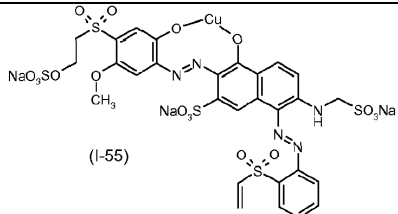
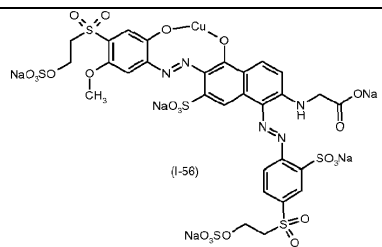
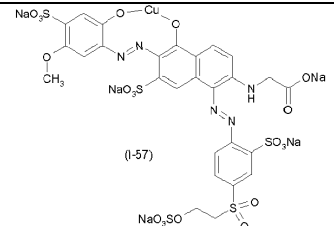
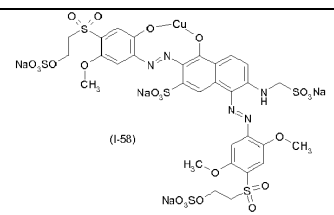
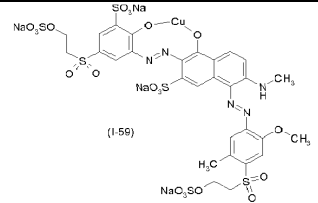
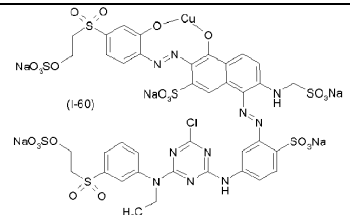
Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
18	 (I-18)	azul
19	 (I-19)	azul
20	 (I-20)	rojo-violeta
21	 (I-21)	azul
22	 (I-22)	violeta
23	 (I-23)	rojo-violeta
24	 (I-24)	azul

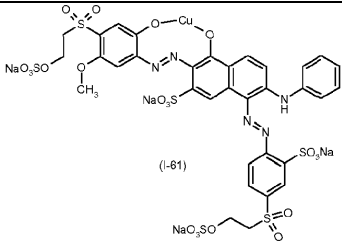
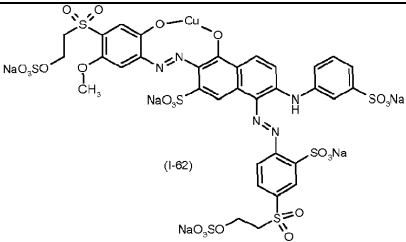
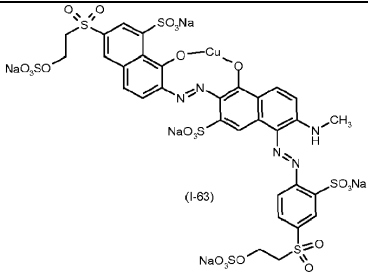
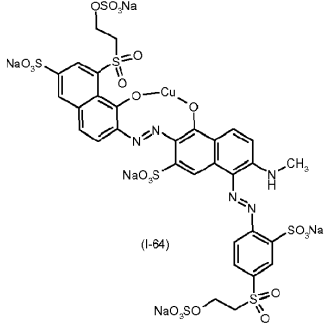
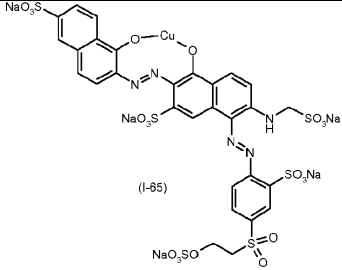
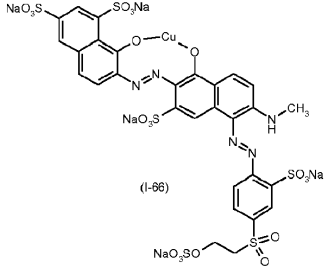
Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
25	 (I-25)	violeta
26	 (I-26)	azul-violeta
27	 (I-27)	azul
28	 (I-28)	violeta
29	 (I-29)	rojo-violeta
30	 (I-30)	azul-violeta
31	 (I-31)	violeta
32	 (I-32)	azul

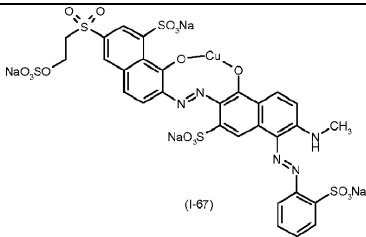
Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
33	 (I-33)	azul-violeta
34	 (I-34)	azul-violeta
35	 (I-35)	azul
36	 (I-36)	azul
37	 (I-37)	azul-violeta
38	 (I-38)	violeta
39	 (I-39)	violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
40	 (I-40)	azul-violeta
41	 (I-41)	azul
42	 (I-42)	azul
43	 (I-43)	violeta
44	 (I-44)	violeta
45	 (I-45)	violeta
46	 (I-46)	violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
47	(I-47)	azul-violeta
48	(I-48)	azul-violeta
49	(I-49)	azul-violeta
50	(I-50)	violeta
51	(I-51)	azul-violeta
52	(I-52)	violeta
53	(I-53)	violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
54	 (I-54)	azul-violeta
55	 (I-55)	azul-violeta
56	 (I-56)	azul
57	 (I-57)	azul
58	 (I-58)	azul-violeta
59	 (I-59)	azul-violeta
60	 (I-60)	violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
61	 (I-61)	azul
62	 (I-62)	azul
63	 (I-63)	azul
64	 (I-64)	azul
65	 (I-65)	violeta
66	 (I-66)	azul-violeta

Ejemplo	Colorante de la fórmula (I)	Tinción sobre algodón
67	 (I-67)	azul-violeta

Ejemplo 1 de aplicación

- Se disolvieron 2 partes del colorante obtenido en el ejemplo 1 y 50 partes de cloruro de sodio en 999 partes de agua, y se añadieron 5 partes de carbonato de sodio, 0,7 partes de hidróxido sódico (en forma de una disolución acuosa de 32,5% de concentración) y, si es necesario, 1 parte del agente humectante. A este baño de colorante se le introducen 100 g de un tejido de algodón tejido. La temperatura del baño de colorante se mantiene a 25°C durante 10 minutos para empezar, después se eleva a lo largo de 30 minutos hasta la temperatura final (40-80°C) y se mantiene a esa temperatura durante otros 60-90 minutos. Después, los artículos teñidos se aclaran primero durante 2 minutos con agua potable, y subsiguientemente durante 5 minutos con agua desionizada. Los artículos teñidos se neutralizan a 40°C en 1000 partes de una disolución acuosa que contiene 1 parte de ácido acético de 50% de concentración durante 10 minutos. A esto le sigue el aclarado con agua desionizada a 70°C y después el enjabonado en el punto de ebullición durante 15 minutos con un detergente de lavandería, el aclarado nuevamente, y el secado. Esto da una tinción azul fuertemente coloreada que tiene propiedades de solidez muy buenas.

Ejemplo 2 de aplicación

- Se disuelven 4 partes del colorante del ejemplo 1 y 50 partes de cloruro de sodio en 998 partes de agua, y se añaden 5 partes de carbonato de sodio, 2 partes de hidróxido de sodio (en forma de una disolución acuosa de 32,5% de concentración) y, si es necesario, 1 parte de un agente humectante. A este baño de colorante se le introducen 100 g de un tejido de algodón tejido. El tratamiento posterior es como se señala en el ejemplo 1 de aplicación. Esto da una tinción azul fuertemente coloreada que tiene propiedades de solidez muy buenas.

Ejemplo 3 de aplicación

Una estructura textil similar a una lámina, compuesta de algodón mercerizado, se impregna con un licor que contiene 35 g/l de carbonato de sodio calcinado, 100 g/l de urea y 150 g/l de una disolución de alginato de sodio (6%) de baja viscosidad, y después se seca. La absorción del licor es 70%.

El material textil así pretratado se imprime con una tinta acuosa que contiene

- 2% del colorante del ejemplo 1

20% de sulfolano

0,01% de Mergal K9N, y

77,99% de agua

- usando un cabezal de impresión de chorro de tinta (chorro de burbujas) según demanda. La impresión se seca totalmente. La fijación se logra por medio de vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. Después, a la impresión se le da un aclarado caliente, se somete a un lavado de solidez con agua caliente a 95°C, se aclara en caliente, y después se seca. Esto da una impresión azul que tiene unas solidez de servicio muy buenas.

Ejemplo 4 de aplicación

- Una estructura textil similar a una lámina, compuesta de algodón mercerizado, se impregna con un licor que contiene 35 g/l de carbonato de sodio calcinado, 100 g/l de urea y 150 g/l de una disolución de alginato de sodio (6%) de baja viscosidad, y después se seca. La absorción del licor es 70%. El material textil así pretratado se imprime con una tinta acuosa que contiene 2% del colorante del ejemplo 1

15% de N-metilpirrolidona

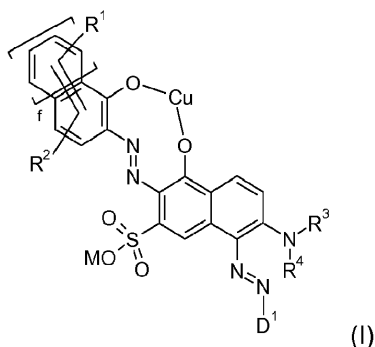
0,01% de Mergal K9N, y

- 76,99% de agua

usando un cabezal de impresión de chorro de tinta (chorro de burbujas) según demanda. La impresión se seca totalmente. La fijación se logra por medio de vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. Después, a la impresión se le da un aclarado caliente, se somete a un lavado de solidez con agua caliente a 95°C, se aclara en caliente, y después se seca. Esto da una impresión azul que tiene excelentes solidez de servicio.

REIVINDICACIONES

1. Un colorante de la fórmula (I)



en la que

5 R¹ y R², independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno, o son un grupo de la fórmula -SO₂-Z¹, en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo, y

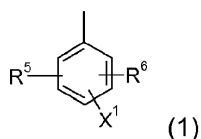
G es hidroxilo o un grupo desprendible mediante álcali;

10 R³ es alquilo (C₁-C₄); alquilo (C₁-C₄) sustituido con sulfo, carboxilo, halógeno, hidroxilo, amino o acetamido; fenilo; o fenilo sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

R⁴ es hidrógeno o tiene una de las definiciones de R³;

f es 0 o 1;

D¹ es un grupo de la fórmula (1)

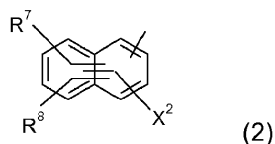


15 en la que

R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; y

X¹ es hidrógeno o un grupo de la fórmula -SO₂-Z², en la que Z² tiene una de las definiciones de Z¹;

D¹ es un grupo de la fórmula (2)

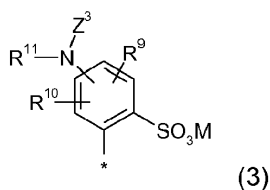


20 en la que

R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; y

X² tiene una de las definiciones de X¹; o

25 D¹ es un grupo de la fórmula (3)

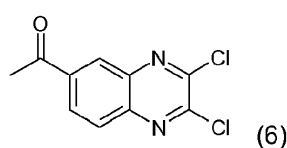
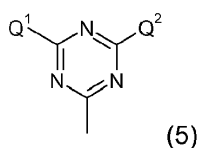
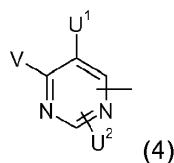


en la que

R⁹ y R¹⁰, independientemente entre sí, tienen una de las definiciones de R⁵ y R⁶;

5 R¹¹ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), o fenilo que está no sustituido o sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno o carboxilo; y

Z³ es un grupo de la fórmula (4) o (5) o (6)

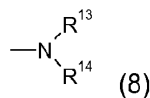
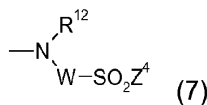


en las que

V es flúor o cloro;

10 U¹ y U², independientemente entre sí, son flúor, cloro o hidrógeno; y

Q¹ y Q², independientemente entre sí, son cloro, flúor, cianamido, hidroxilo, alcoxi (C₁-C₆), fenoxi, sulfofenoxi, mercapto, alquil (C₁-C₄)-mercapto, piridino, carboxipiridino o carbamoilpiridino, o son un grupo de la fórmula (7) u (8)



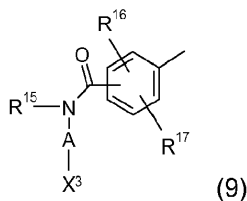
15 en las que

R¹² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), sulfo-alquilo (C₁-C₄), fenilo no sustituido, o fenilo que está sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

20 R¹³ y R¹⁴, independientemente entre sí, tienen una de las definiciones de R¹², o juntos forman un grupo de fórmula -(CH₂)_j- en la que j es 4 o 5, o un grupo de fórmula -(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, en la que E es oxígeno, azufre, sulfonilo o -N(alquilo (C₁-C₄))-; W es fenileno no sustituido; fenileno sustituido con 1 o 2 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), carboxilo, sulfo, cloro, y bromo; naftileno no sustituido; naftileno sustituido con 1 o 2 grupos sulfo; alquilenos (C₁-C₄)-arileno; alquilenos (C₁-C₄)-arileno que está interrumpido con oxígeno, azufre, sulfonilo, -NH-, carbonilo, -CONH- o -CON(CH₃)-; alquilenos (C₂-C₆); alquilenos (C₂-C₆) que está interrumpido con oxígeno, azufre, sulfonilo, -NH-, carbonilo, -CONH- o -CON(CH₃)-; fenileno-CONH-fenileno; o fenileno-CONH-fenileno, en el que uno o ambos grupos fenileno están sustituidos cada uno con 1 o 2 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido, y halógeno; y

Z⁴ tiene una de las definiciones de Z¹; o

30 D¹ es un grupo de la fórmula (9)

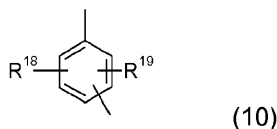


en la que

R¹⁵ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), arilo o arilo sustituido con uno, dos o tres grupos mutuamente independientes de la serie alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, y halógeno;

R¹⁶ y R¹⁷, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno;

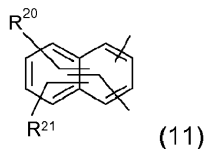
5 A es un grupo de la fórmula (10)



en la que

R¹⁸ y R¹⁹, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; o

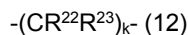
10 A es un grupo de la fórmula general (11)



en la que

R²⁰ y R²¹, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, ciano, nitro, amido, ureido o halógeno; o

15 A es un grupo de la fórmula (12)



en la que

k es un número entero mayor que 1, y

20 R²² y R²³, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, ciano, amido, halógeno o arilo; y

X³ tiene una de las definiciones de X¹; y

M es hidrógeno, un metal alcalino, o un equivalente de un metal alcalino-térreo;

y el colorante de la fórmula (I) comprende al menos un grupo reactivo con las fibras de la serie -SO₂-Z¹, -SO₂-Z² y Z³.

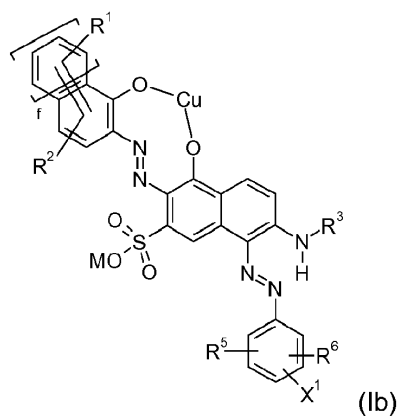
25 2. Un colorante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que R¹ y R², independientemente entre sí, son hidrógeno, metilo, metoxi, sulfo, o un grupo de la fórmula -SO₂-Z¹,

3. Un colorante según se reivindica en la reivindicación 1 y/o 2, en el que R³ es metilo o sulfometilo, y R⁴ es hidrógeno o metilo.

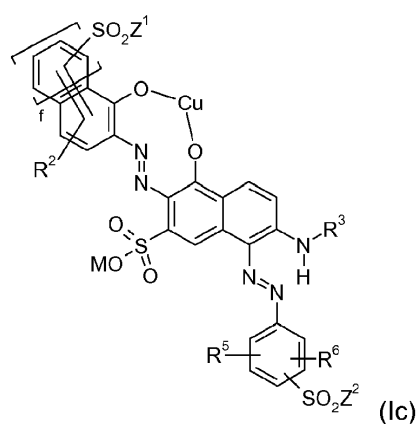
30 4. Un colorante según se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Z¹, Z² y Z⁴ son vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo.

5. Un colorante según se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que D¹ es un grupo de la fórmula (1), (3) o (9).

6. Un colorante según se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 5, que se ajusta a la fórmula (Ib)

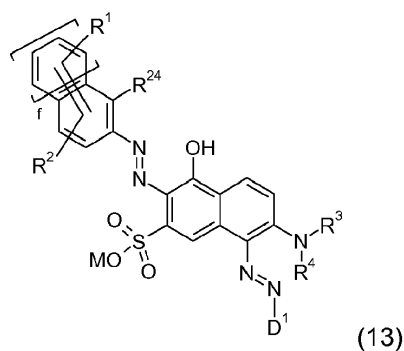


o a la fórmula (Ic)



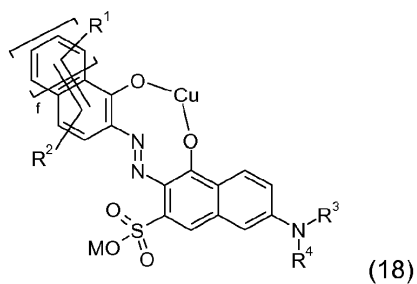
en las que R¹, R², R³, R⁵, R⁶, X¹, Z¹, Z², M, y f son como se definen según se indica en la reivindicación 1.

- 5 7. Un procedimiento para la preparación de un colorante de la fórmula (I) como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (13)



en la que R²⁴ es hidrógeno, hidroxilo o metoxi, y R¹ a R⁴, D¹, f, y M son como se definen en la reivindicación 1, con una sal de cobre (II).

- 10 8. Un procedimiento para la preparación de un colorante de la fórmula (I) como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (18)



en la que R^1 a R^4 , f , y M son como se definen en la reivindicación 1, con el compuesto diazotado de una amina de la fórmula (14)

$D^1 - NH_2$ (14),

5 en la que D^1 se define como se indica en la reivindicación 1.

9. Un procedimiento para teñir o imprimir material que contiene carboxamido y/o hidroxilo, que comprende usar como colorante un colorante de la fórmula (I) como se reivindica en la reivindicación 1.

10. Una tinta para la impresión digital de material textil mediante el procedimiento de chorro de tinta, que comprende un colorante de la fórmula (I) como se reivindica en la reivindicación 1.