

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 543**

51 Int. Cl.:

**C09B 62/44** (2006.01)

**C09B 62/513** (2006.01)

**D06P 1/38** (2006.01)

**C09B 67/22** (2006.01)

**D06P 3/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2011 PCT/EP2011/050397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11101185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2011 E 11700143 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2536791**

54 Título: **Mezcla de tintes reactivos con fibras y su uso en un método para la tinción o impresión di o tricromática**

30 Prioridad:

**18.02.2010 EP 10153919**

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

**28.09.2017**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
Legal Services Department Klybeckstrasse 200  
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**TZIKAS, ATHANASSIOS;  
ROENTGEN, GEORG;  
CASARTELLI, MARCO;  
CODEMO, REMO y  
LANDRE, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

**ES 2 634 543 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).

**MEZCLA DE TINTES REACTIVOS CON FIBRAS Y SU USO EN UN MÉTODO PARA LA TINCIÓN O IMPRESIÓN  
DI O TRICROMÁTICA**

**DESCRIPCIÓN**

5 **Campo de la invención**

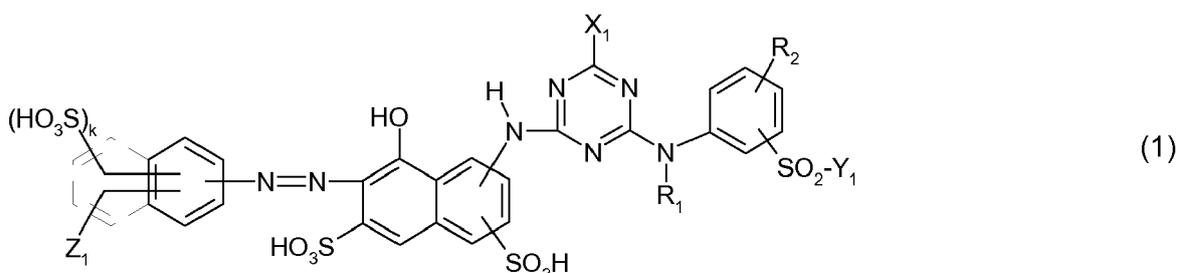
La presente invención se refiere a mezclas de tintes reactivos que son adecuadas para la tinción o impresión de  
10 materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo y producen sobre tales materiales  
tinciones o impresiones que tienen buena reproducibilidad y buenas propiedades de solidez en general. La presente  
invención también se refiere a un método para la tinción o impresión dicromática o tricromática en el que se usan las  
mezclas reactivas de tintes según la invención.

15 A lo largo de los últimos años, muchos países se han comprometido a mejorar la calidad del medio ambiente  
ahorrando recursos naturales y reduciendo la emisión de sustancias que son perjudiciales para el clima. Los  
gobiernos proporcionan fondos para apoyar a la industria en la consecución de estos objetivos. El consumidor  
demanda productos textiles respetuosos con el medio ambiente que se produzcan según los criterios ecológicos  
más exigentes. Las marcas y los minoristas están trasladando estas demandas a los requisitos reales y los  
20 fabricantes de textiles están mejorando continuamente su excelencia de producción invirtiendo en equipos modernos  
y seleccionando sustancias químicas respetuosas con el medio ambiente.

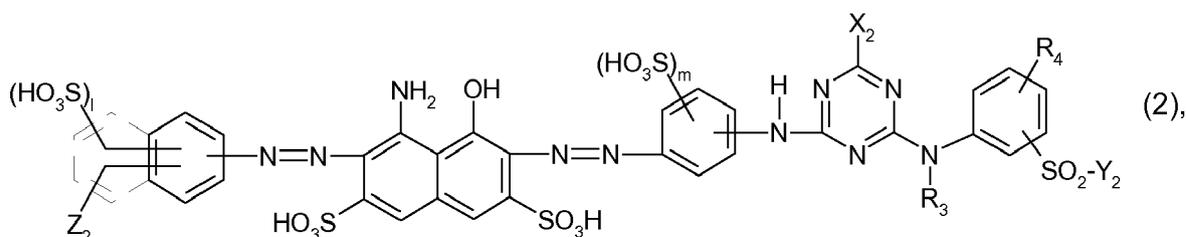
Como resultado, existe una gran demanda de mezclas reactivas novedosas de tintes que sean adecuadas para la  
25 tinción e impresión dicromática y tricromática reproducible de materiales de fibras que cumplan los requisitos  
ecológicos y económicos más exigentes sin dejar de proporcionar tinciones de los tonos de color deseados con  
buenas propiedades de solidez, tales como solidez al lavado y al agua y solidez a la transpiración. Los tintes  
reactivos adecuados deben proporcionar una combinabilidad única y una baja sensibilidad a diversos parámetros de  
tinción. Además, deben tener suficiente sustentividad y al mismo tiempo tener buena facilidad de eliminar por lavado  
30 el tinte sin fijar. También deben tener una buena producción de tinte y alta reactividad, siendo el objetivo  
proporcionar especialmente tinciones que tienen altos grados de fijación.

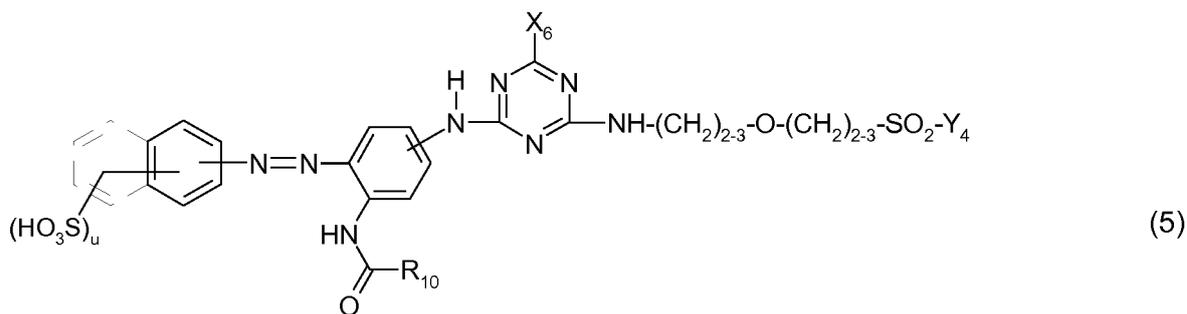
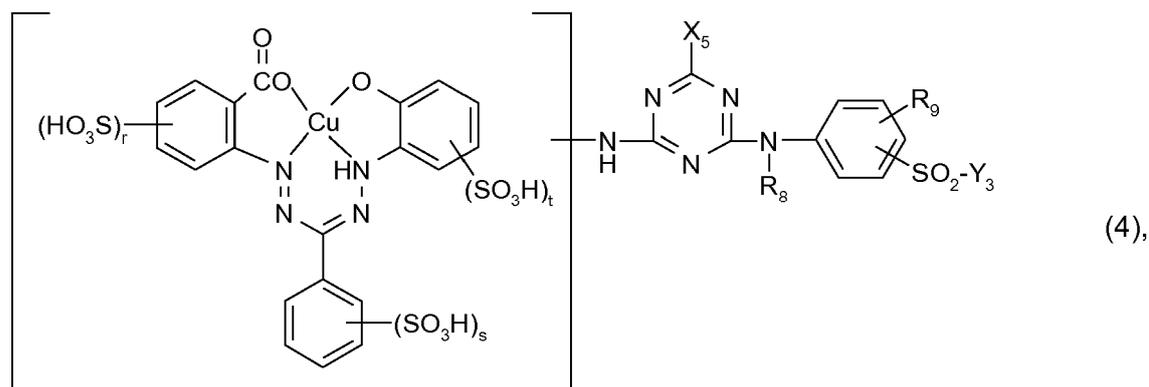
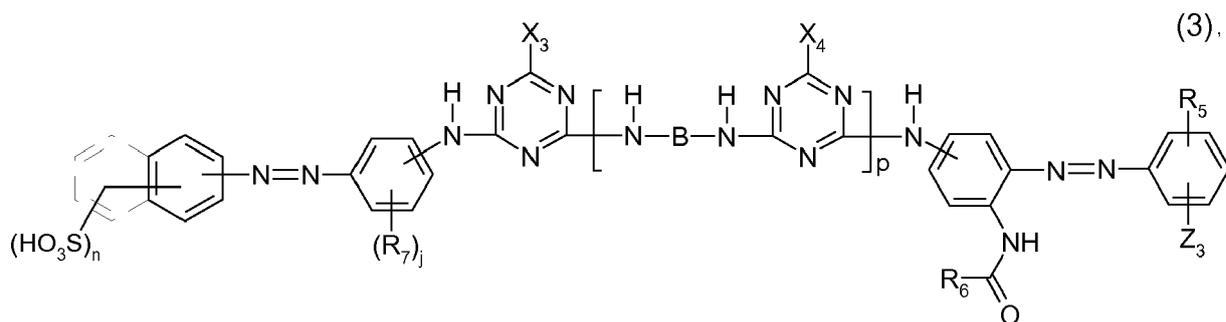
La presente invención se basa, por tanto, en el problema de proporcionar nuevas mezclas de tintes reactivos que  
sean adecuadas especialmente para la tinción e impresión dicromática y tricromática reproducible de materiales de  
fibras en los tonos de color deseados y cumplir los requisitos anteriormente indicados en el mayor grado posible.

35 La presente invención se refiere, por consiguiente, a mezclas de tintes que comprenden al menos un tinte de tinción  
rojo, por ejemplo uno, dos o tres tintes, preferiblemente un tinte de fórmula



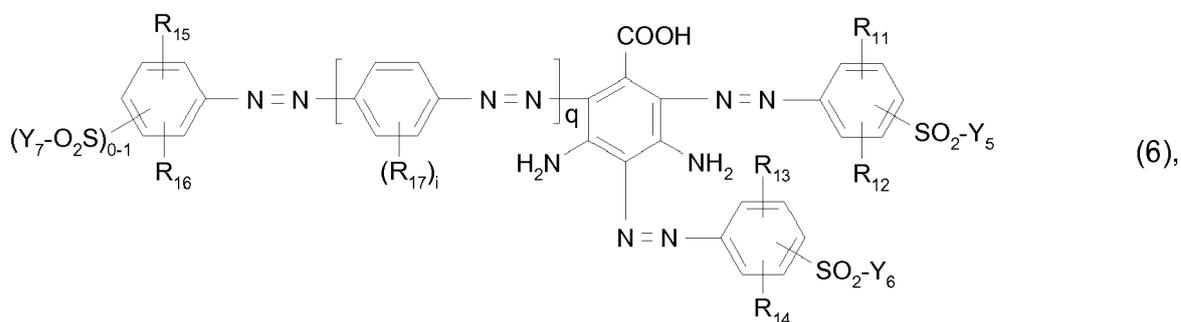
40 y al menos un tinte de tinción azul, azul marino, amarillo, naranja o marrón, por ejemplo uno, dos o tres tintes, del  
grupo de fórmulas





5

y



10

en las que

B es un miembro de puente alifático,

15 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o sulfo,

20 R<sub>6</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente entre sí amino o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

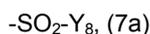
(R<sub>7</sub>)<sub>j</sub> denota j sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ureido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

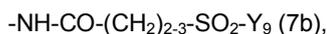
(R<sub>17</sub>)<sub>i</sub> denota i sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ureido, sulfo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> son cada uno independientemente entre sí halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo,

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> son cada uno independientemente entre sí un grupo reactivo con fibras de fórmula



o



Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub>, Y<sub>7</sub>, Y<sub>8</sub> e Y<sub>9</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

i, j, k y l son cada uno independientemente entre sí el número 0, 1 ó 2,

m es el número 1 ó 2,

n y u son cada uno independientemente entre sí el número 1, 2 ó 3,

p y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

r y s son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1, y

t es el número 0, 1 ó 2, y la suma de r, s y t es 2 ó 3.

Los tintes de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) son reactivos con fibras, es decir, contienen al menos un sustituyente reactivo con fibras, preferiblemente, al menos dos sustituyentes reactivos con fibras. Los tintes de fórmulas (1) y (2), el tinte de fórmula (3), en la que p es el número 1, y algunas realizaciones del tinte de fórmula (6) contienen tres sustituyentes reactivos con fibras.

Los tintes de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) en las mezclas de tintes según la invención contienen uno o más de un grupo sulfo o grupo carboxilo, que están cada uno presentes o bien en forma de ácido libre o bien, preferiblemente, en forma de sal. Sales adecuadas son, por ejemplo, sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio, sales de una amina orgánica, o mezclas de las mismas. Ejemplos que pueden mencionarse son sales de sodio, litio, potasio o amonio, o en forma de una sal de una amina orgánica, por ejemplo, una sal de mono, di o trietanolamina o sales de Na/Li o Na/Li/NH<sub>4</sub> mixtas.

Preferiblemente, las mezclas de tintes según la invención comprenden al menos un tinte de fórmula (1), al menos un tinte del grupo de fórmulas (2) y (4) y al menos un tinte del grupo de fórmulas (3), (5) y (6).

En una realización particular preferida de la presente invención las mezclas de tintes comprenden al menos un tinte de fórmula (1), al menos un tinte de fórmula (2) y al menos un tinte de fórmula (3).

En otra realización particular preferida de la presente invención las mezclas de tintes comprenden al menos un tinte de fórmula (1), al menos un tinte de fórmula (3) y al menos un tinte de fórmula (4).

Las líneas discontinuas en las fórmulas (1), (2), (3) y (5) indican que los componentes diazo correspondientes cada uno independientemente entre sí denotan o bien un radical benceno o bien un radical naftaleno. En una realización, el componente diazo del tinte de fórmula (1) es un radical naftaleno. En una realización preferida, el componente diazo del tinte de fórmula (2) es un radical benceno. En una realización preferida, el componente diazo del tinte de fórmula (3) es un radical naftaleno. En una realización preferida, el componente diazo del tinte de fórmula (5) es un radical naftaleno.

B es, por ejemplo, alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado que está sustituido o no sustituido por hidroxilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfato o sulfó y que puede estar interrumpido una vez o más de una vez por -O- o -NR\*-, preferiblemente, -O-, siendo R\* hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente, hidrógeno, metilo o etilo y, especialmente, hidrógeno.

Preferiblemente, B es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado que está sustituido o no sustituido por hidroxilo, sulfo o sulfato, especialmente hidroxilo, y más especialmente es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado que

no está sustituido. Ejemplos de radicales B preferidos son 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-hidroxi-1,3-propileno, 1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno.

5 De especial interés como miembros de puente B son los radicales alquileo  $C_2-C_6$  que corresponden a la fórmula  $-CH_2-CH(R_{18})-$  o  $-(R_{18})CH-CH_2-$ , en la que  $R_{18}$  es alquilo  $C_1-C_4$ , especialmente, metilo. De importancia muy especial para B es el significado 1,2-propileno.

10 Se tiene en cuenta alquilo  $C_1-C_4$  para  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$  y  $R_{17}$  cada uno independientemente entre sí por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isobutilo, preferiblemente, metilo y etilo. Especialmente,  $R_1, R_3$  y  $R_8$  en el significado de alquilo  $C_1-C_4$  son etilo. Especialmente,  $R_2, R_4, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$  y  $R_{17}$  en el significado de alquilo  $C_1-C_4$  son metilo. Especialmente,  $R_6$  y  $R_{10}$  en el significado de alquilo  $C_1-C_4$  son metilo.

15 Se tiene en cuenta alcoxilo  $C_1-C_4$  para  $R_2, R_4, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$  y  $R_{17}$  cada uno independientemente entre sí por ejemplo metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo e isobutoxilo, preferiblemente, metoxilo y etoxilo y, especialmente, metoxilo.

20 Se tiene en cuenta alcanoilamino  $C_1-C_4$  para  $R_7$  y  $R_{17}$  cada uno independientemente entre sí, por ejemplo acetilamino, propionilamino o butirilamino, preferiblemente, acetilamino. Preferiblemente,  $R_1, R_3$  y  $R_8$  son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo, especialmente, etilo.

25 Preferiblemente,  $R_2, R_4, R_5, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$  y  $R_{16}$  son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, metilo, metoxilo o sulfuro, especialmente hidrógeno o sulfuro. Más especialmente,  $R_2, R_4$  y  $R_9$  son hidrógeno. Más especialmente,  $R_5$  es sulfuro. Más especialmente,  $R_{11}, R_{13}$  y  $R_{15}$  son hidrógeno y un sustituyente del grupo de  $R_{12}, R_{14}$ , y  $R_{16}$  es sulfuro y los demás sustituyentes del grupo de  $R_{12}, R_{14}$  y  $R_{16}$  son hidrógeno, metilo o metoxilo, en particular, hidrógeno.

Preferiblemente,  $R_6$  y  $R_{10}$  son cada uno independientemente entre sí amino o metilo, especialmente, amino.

30 En una realización ( $R_7$ )<sub>j</sub> denota 1 ó 2 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo metilo, metoxilo y sulfuro.

En otra realización ( $R_7$ )<sub>j</sub> denota acetilamino, propionilamino o ureido, en el que j es el número 1.

35 En una realización ( $R_{17}$ )<sub>i</sub> denota 1 ó 2 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo metilo, metoxilo y sulfuro.

En otra realización ( $R_{17}$ )<sub>i</sub> denota acetilamino, propionilamino o ureido, en el que i es el número 1.

40 Preferiblemente ( $R_7$ )<sub>j</sub> denota ureido, en el que j es el número 1.

Preferiblemente ( $R_{17}$ )<sub>i</sub> denota 1 ó 2 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo metoxilo y sulfuro, especialmente 2 sustituyentes diferentes, siendo uno metoxilo y siendo el otro sulfuro.

45 Se tiene en cuenta halógeno para  $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$  y  $X_6$  cada uno independientemente entre sí por ejemplo flúor, cloro o bromo, preferiblemente, flúor o cloro.

Preferiblemente,  $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$  y  $X_6$  son halógeno.

50 Especialmente,  $X_1$  y  $X_2$  son cloro.

Los radicales  $X_3$  y  $X_4$  son idénticos o no idénticos. En una realización particular de la presente invención uno de los radicales  $X_3$  y  $X_4$  es flúor y el otro de los radicales  $X_3$  y  $X_4$  es cloro. Preferiblemente, los radicales  $X_3$  y  $X_4$  son idénticos y denotan flúor.

55 Especialmente,  $X_5$  y  $X_6$  son flúor.

60 Como grupo saliente U se tiene en cuenta, por ejemplo,  $-Cl, -Br, -F, -OSO_3H, -SSO_3H, -OCO-CH_3, -OPO_3H_2, -OCO-C_6H_5, -OSO_2-$  alquilo  $C_1-C_4$  o  $-OSO_2-N(\text{alquilo } C_1-C_4)_2$ . U es preferiblemente un grupo de fórmula  $-Cl, -OSO_3H, -SSO_3H, -OCO-CH_3, -OCO-C_6H_5$  o  $-OPO_3H_2$ , especialmente  $-Cl$  o  $-OSO_3H$ .

Ejemplos de radicales adecuados  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8$  e  $Y_9$  son por consiguiente vinilo,  $\beta$ -bromo o  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ -acetoxietilo,  $\beta$ -benzoiloxietilo,  $\beta$ -fosfatoetilo,  $\beta$ -sulfatoetilo y  $\beta$ -tiosulfatoetilo. Z es preferiblemente vinilo,  $\beta$ -cloroetilo o  $\beta$ -sulfatoetilo y especialmente  $\beta$ -sulfatoetilo o vinilo.

65 Preferiblemente, k y l son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1.

Preferiblemente, m es el número 1.

Preferiblemente, n y u son cada uno independientemente entre sí el número 2 ó 3, especialmente el número 3.

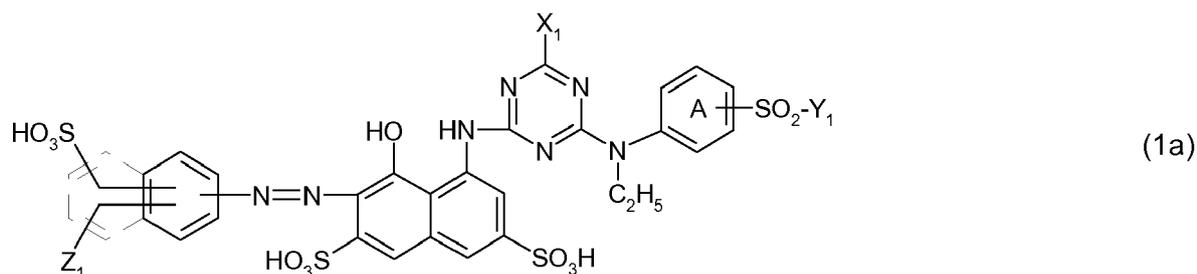
5

Preferiblemente, p es el número 1.

Preferiblemente, t es el número 1 ó 2, especialmente, el número 1.

10 Preferiblemente, r y s are el número 1.

Se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (1) corresponde a un tinte de fórmula



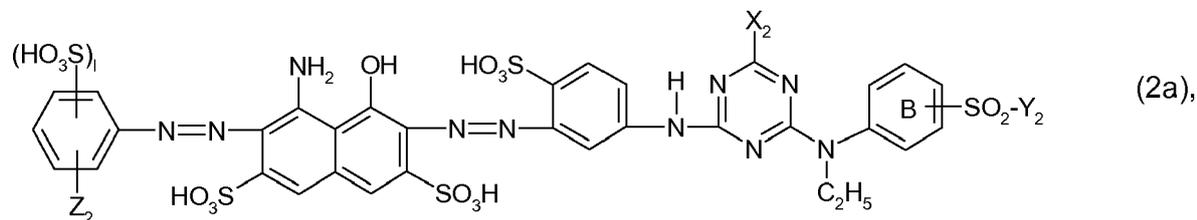
15

en la que

X<sub>1</sub> es flúor o cloro, Z<sub>1</sub> es un grupo reactivo con fibras de fórmula (7a) o (7b), preferiblemente, de fórmula (7a), e Y<sub>1</sub>, Y<sub>8</sub> e Y<sub>9</sub> cada uno independientemente entre sí tienen los significados y los significados preferidos anteriormente definidos, preferiblemente, β-sulfatoetilo o vinilo. Preferiblemente, el radical -SO<sub>2</sub>-Y<sub>1</sub> está ubicado en la posición meta del anillo de fenilo A.

20

También se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (2) corresponde a un tinte de fórmula



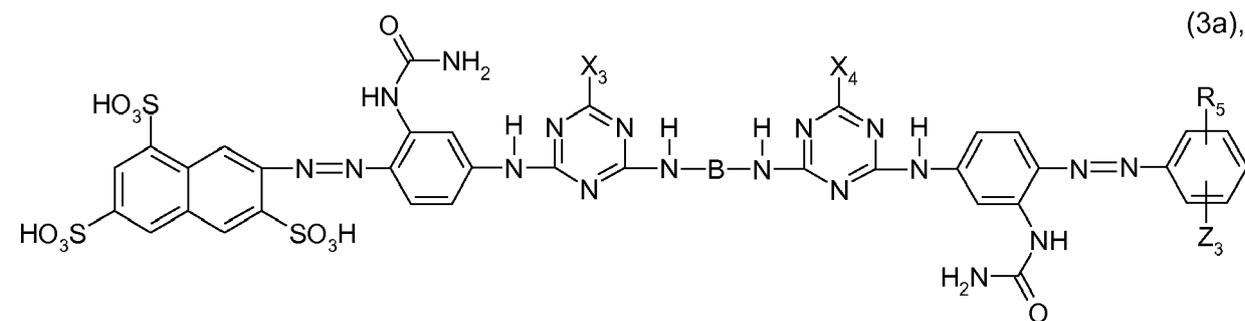
25

en la que

X<sub>2</sub> es flúor o cloro, Z<sub>2</sub> es un grupo reactivo con fibras de fórmula (7a), Y<sub>2</sub> e Y<sub>8</sub> cada uno independientemente entre sí tienen los significados y significados preferidos anteriormente definidos, preferiblemente, β-sulfatoetilo o vinilo, e l es el número 0 ó 1, preferiblemente, el número 1. Preferiblemente, el radical -SO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub> está ubicado en la posición meta del anillo de fenilo B.

30

También se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (3) corresponde a un tinte de fórmula

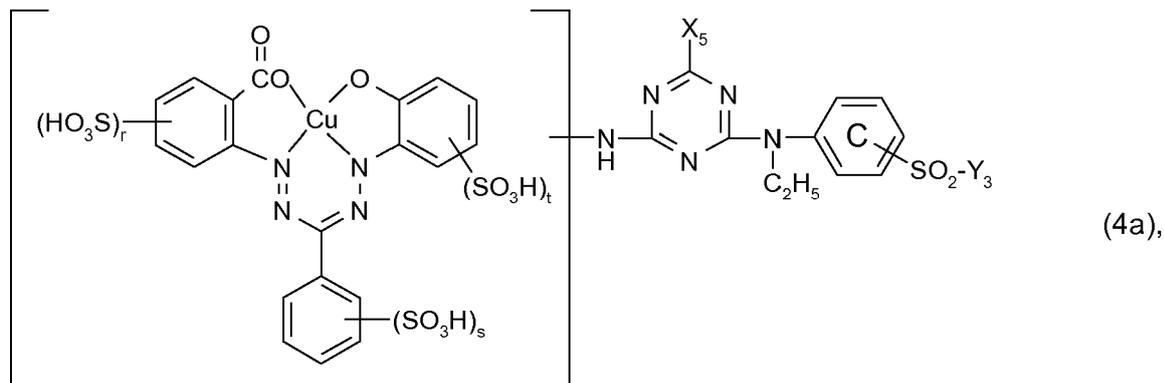


35

en la que

B tiene el significado y significado preferido anteriormente definido, preferiblemente, es un radical de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{18})-$  o  $-(\text{R}_{18})\text{CH}-\text{CH}_2-$ , en la que  $\text{R}_{18}$  es alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , especialmente metilo, uno de los radicales  $\text{X}_3$  y  $\text{X}_4$  es flúor y el otro de los radicales  $\text{X}_3$  y  $\text{X}_4$  es cloro, preferiblemente, los radicales  $\text{X}_3$  y  $\text{X}_4$  son idénticos y denotan flúor,  $\text{Z}_3$  es un grupo reactivo con fibras de fórmula (7a) o (7b), preferiblemente, de fórmula (7a), e  $\text{Y}_8$  e  $\text{Y}_9$  cada uno independientemente entre sí tienen los significados y significados preferidos anteriormente definidos, preferiblemente,  $\beta$ -sulfatoetilo o vinilo, y  $\text{R}_5$  es hidrógeno o sulfuro, preferiblemente, sulfuro.

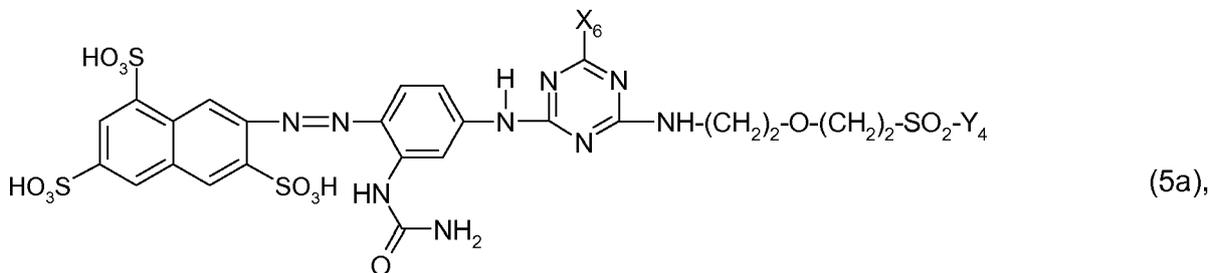
También se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (4) corresponde a un tinte de fórmula



en la que

$\text{X}_5$  es flúor o cloro, preferiblemente flúor,  $\text{Y}_3$  tiene el mismo significado y significado preferido anteriormente definido, preferiblemente,  $\beta$ -sulfatoetilo o vinilo, y  $t$  es el número 1 ó 2, especialmente, el número 1, y  $r$  es el número 0 ó 1, y  $s$  es el número 1. Preferiblemente, el radical  $-\text{SO}_2-\text{Y}_3$  está ubicado en la posición meta del anillo de fenilo C.

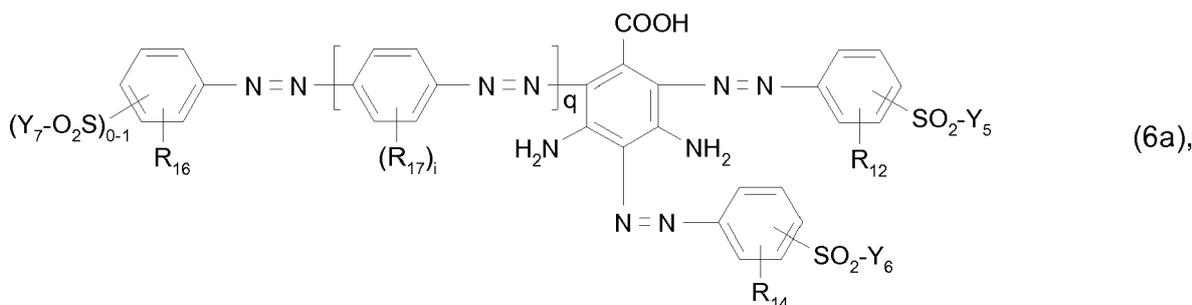
También se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (5) corresponde a un tinte de fórmula



en la que

$\text{X}_6$  es flúor o cloro, preferiblemente flúor, e  $\text{Y}_4$  tiene el mismo significado y significado preferido anteriormente definido, preferiblemente,  $\beta$ -sulfatoetilo,  $\beta$ -cloroetilo o vinilo.

También se da preferencia a mezclas de tintes, en las que el tinte de fórmula (6) corresponde a un tinte de fórmula

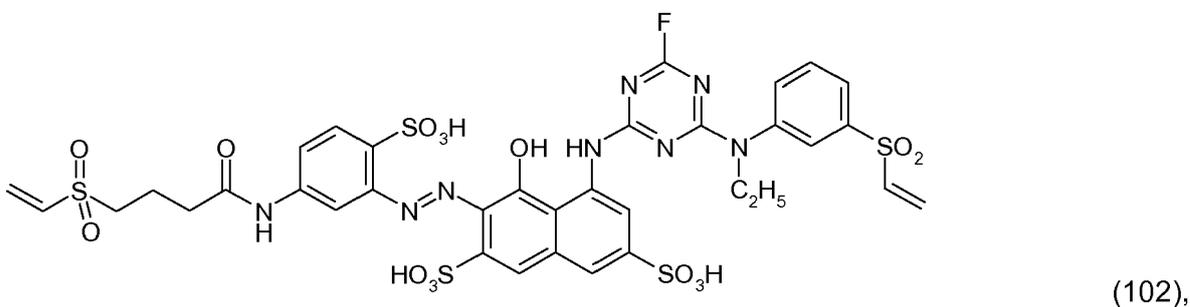
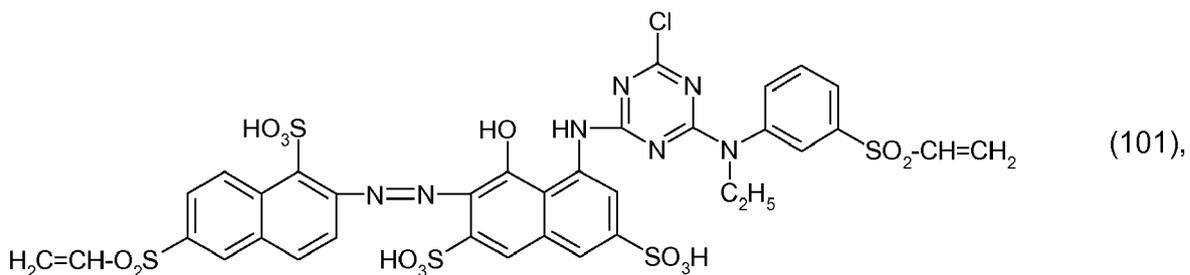


en la que

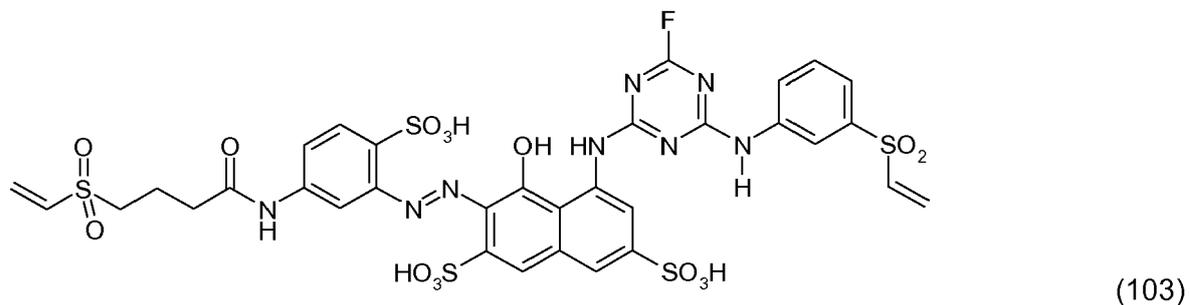
un sustituyente del grupo de  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{14}$  y  $\text{R}_{16}$  es sulfuro y los demás sustituyentes del grupo de  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{14}$  y  $\text{R}_{16}$  son hidrógeno, metilo o metoxilo, en particular,  $(\text{R}_{17})_i$  indica 1 ó 2 sustituyentes idénticos o diferentes

seleccionados del grupo metoxi o sulfo, especialmente, 2 sustituyentes diferentes, siendo uno metoxilo y siendo el otro sulfo, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub> e Y<sub>7</sub> cada uno independientemente entre sí tienen los significados y significados preferidos anteriormente definidos, preferiblemente, β-sulfatoetilo o vinilo, y q es el número 0 ó 1, preferiblemente, el número 0.

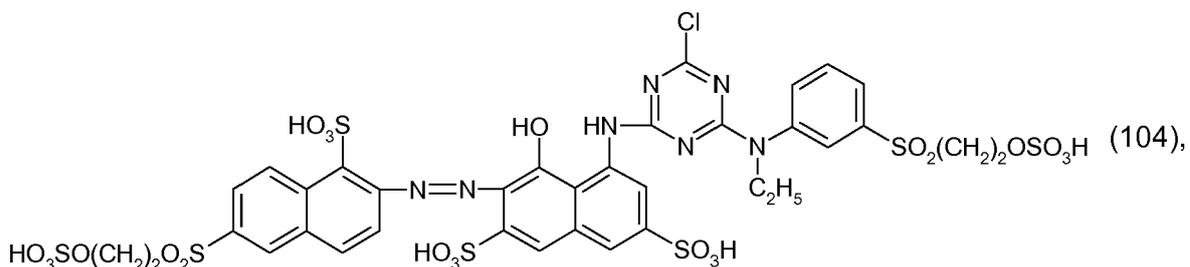
5 El tinte de fórmula (1) es, por ejemplo, un tinte de fórmula



10



o

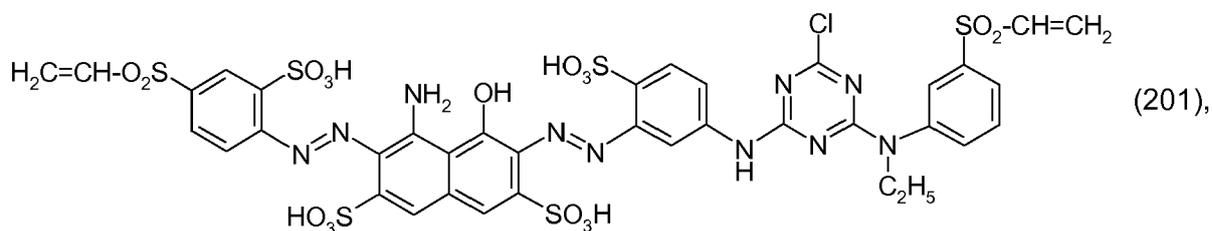


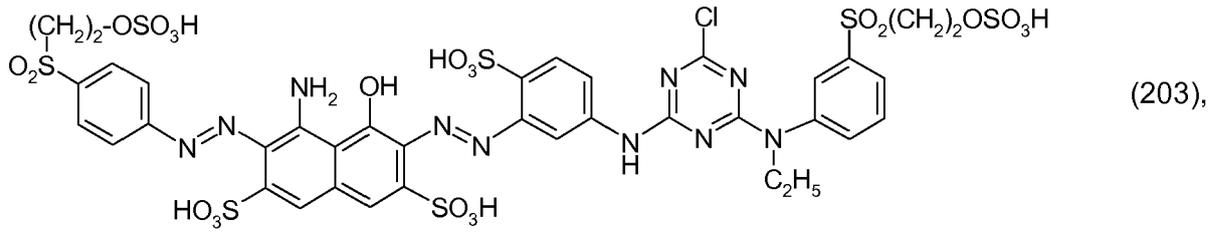
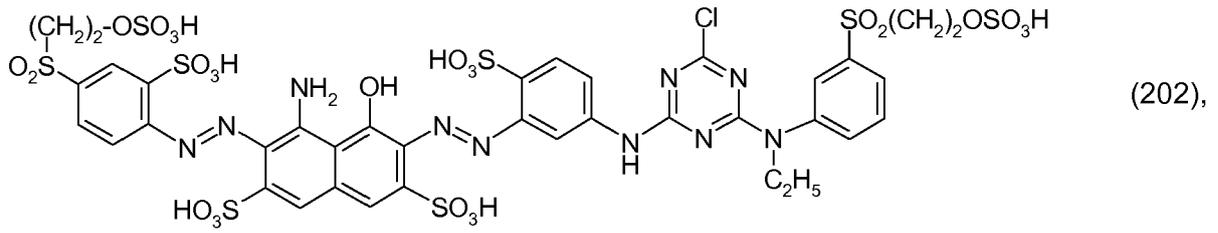
15

preferiblemente, un tinte de fórmula (101) o (104).

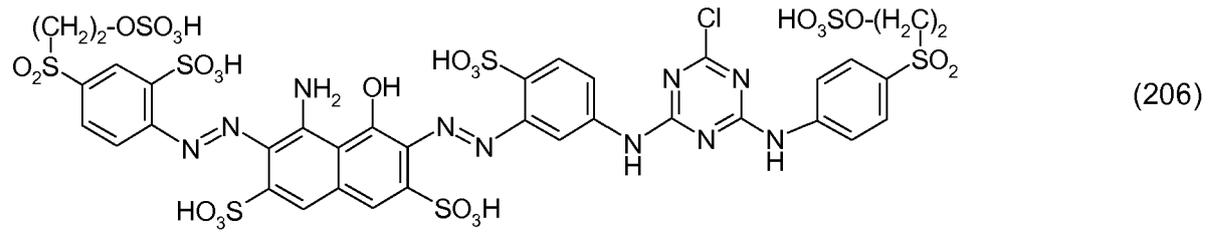
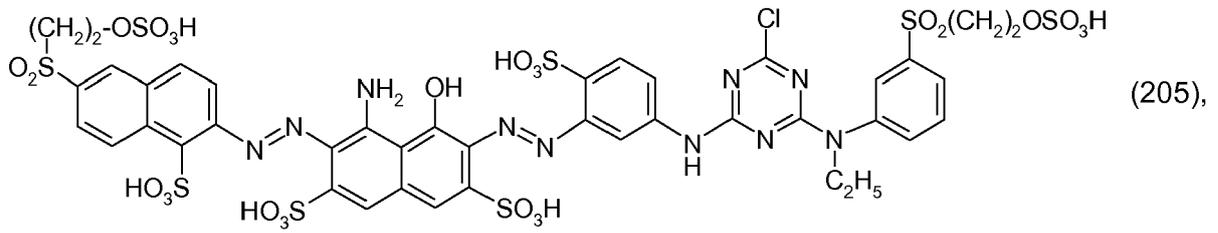
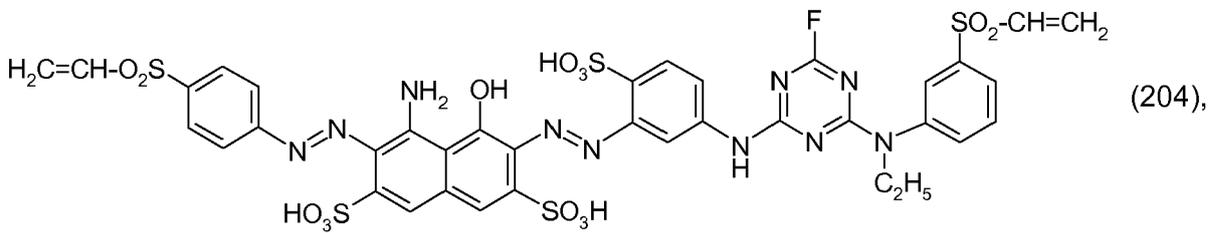
20

El tinte de fórmula (2) es, por ejemplo, un tinte de fórmula



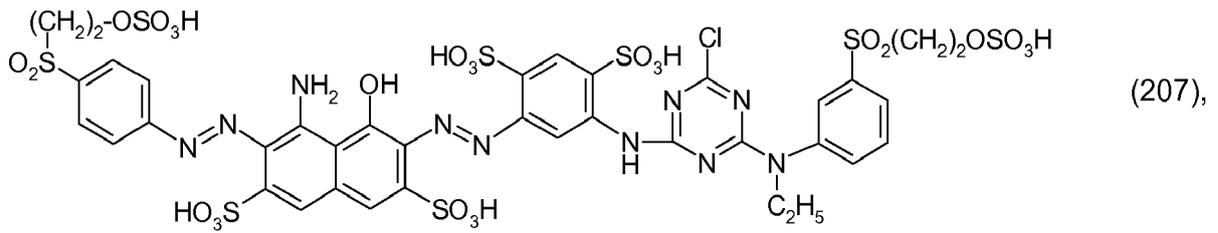


5



10

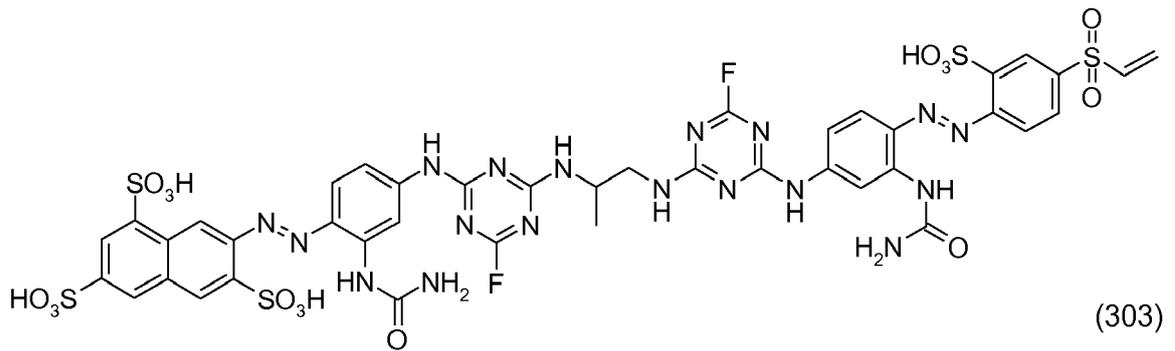
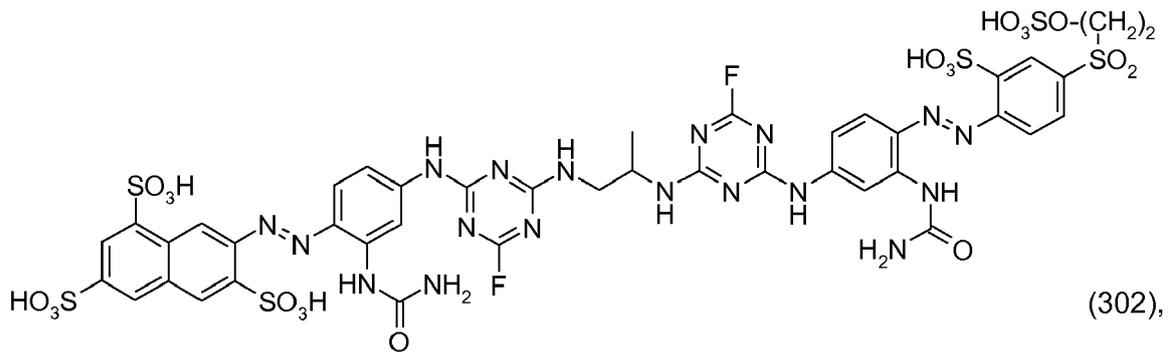
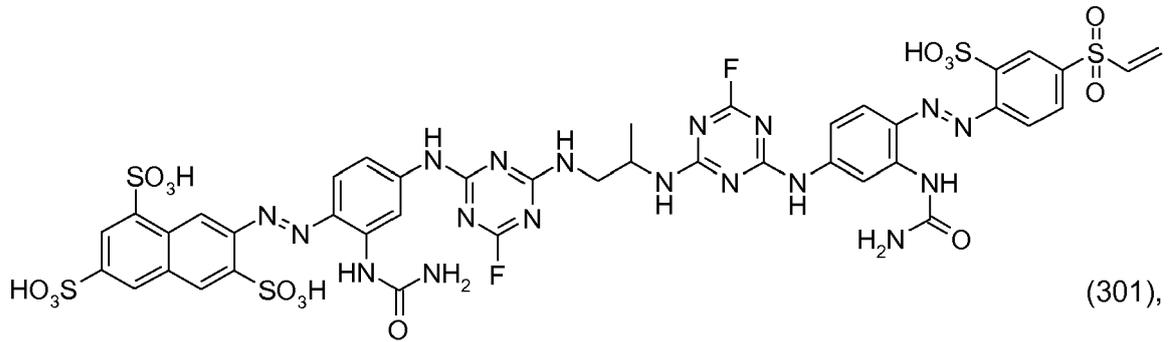
o



15

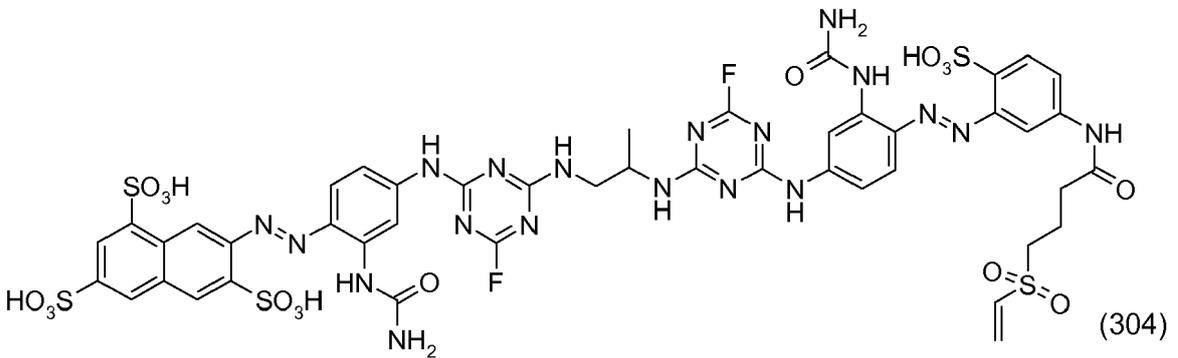
preferiblemente, un tinte de fórmula (201) o (202).

El tinte de fórmula (3) es, por ejemplo, un tinte de fórmula



5

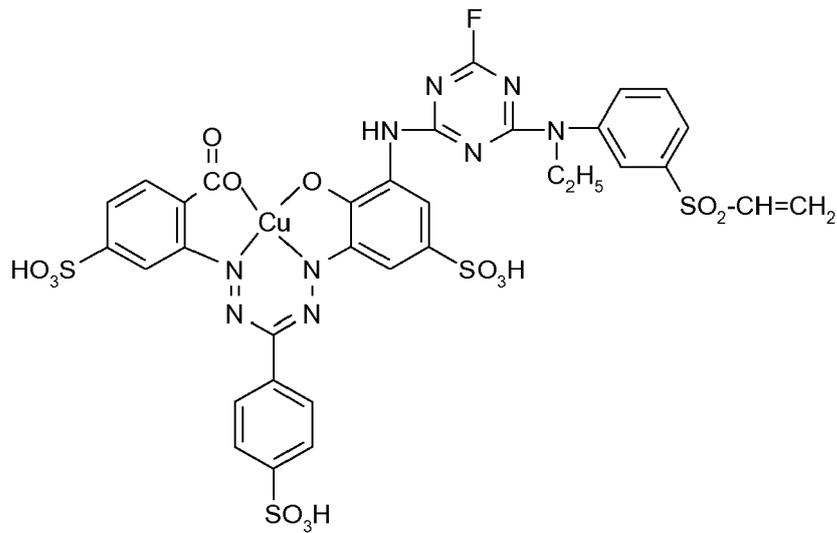
o



10

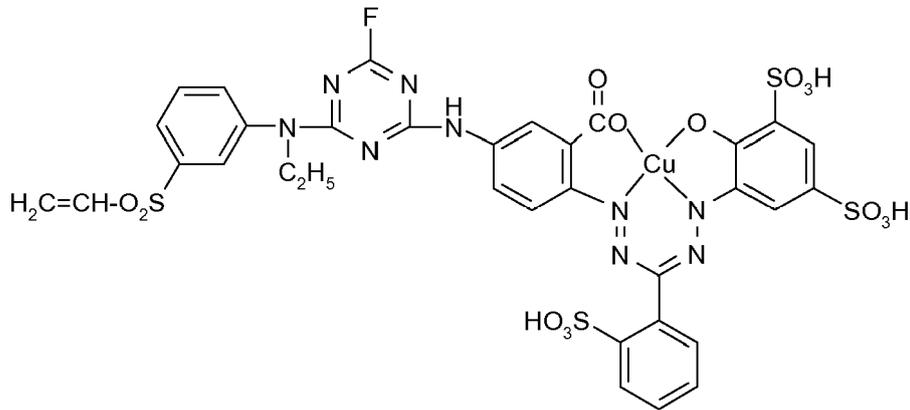
preferiblemente, un tinte de fórmula (301) o (302).

El tinte de fórmula (4) es, por ejemplo, un tinte de fórmula



(401)

o



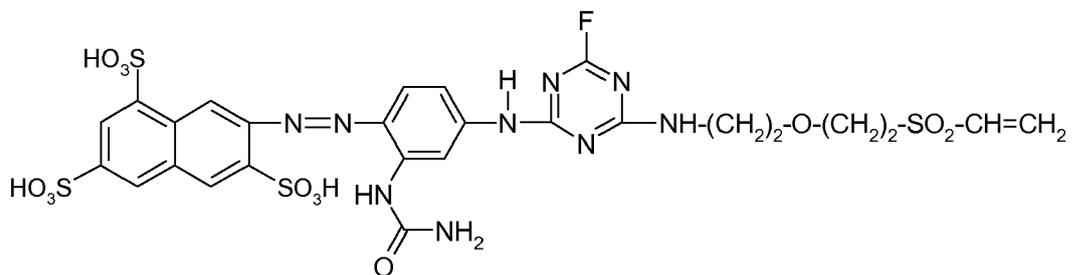
(402)

5

preferiblemente, un tinte de fórmula (401).

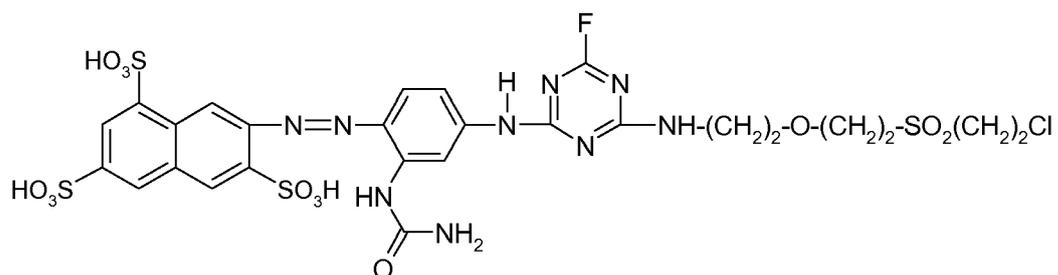
El tinte de fórmula (5) es, por ejemplo, un tinte de fórmula

10



(501)

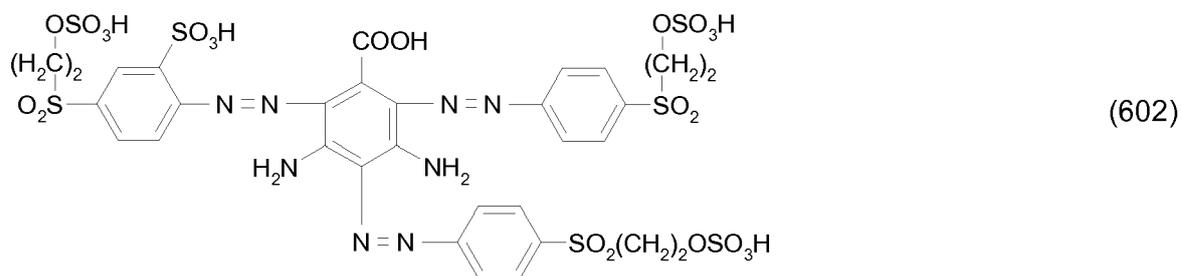
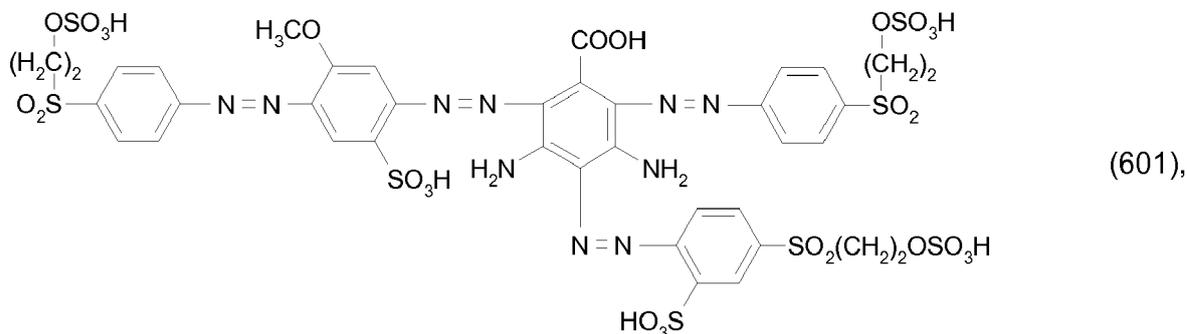
o



(502).

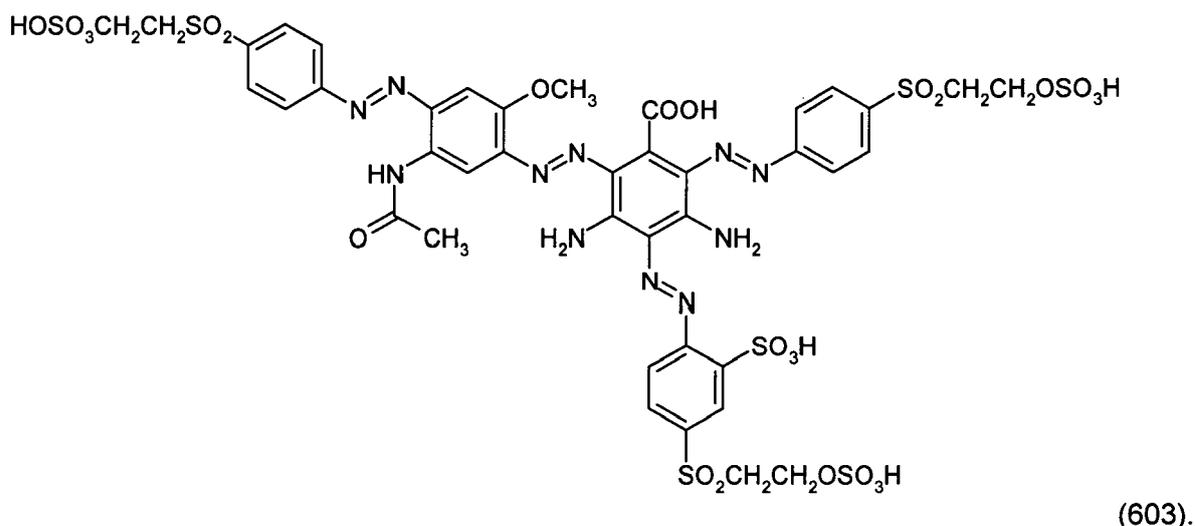
15

El tinte de fórmula (6) es, por ejemplo, un tinte de fórmula



5

o



10

Los tintes de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) se conocen en algunos casos o pueden prepararse según procedimientos conocidos *per se*. Se dan a conocer tintes de fórmula (1), por ejemplo, en el documento EP 0 094 055. Se dan a conocer tintes de fórmula (2), por ejemplo, en los documentos US 4.622.390 y US 6.458.936. Se dan a conocer tintes de fórmula (3), por ejemplo, en los documentos US 5.623.061, US 20080194817 y WO 2011/018274. Se dan a conocer tintes de fórmula (4), por ejemplo, en el documento US 4.935.500. Se dan a conocer tintes de fórmula (5), por ejemplo, en el documento US 4.754.023. Se dan a conocer tintes de fórmula (6), por ejemplo, en el documento US 6.160.101. Se conocen mezclas que comprenden tintes relacionados de los documentos JP 8 259866 A, EP 0 525 805 A2 o CN 101 463 191 A. Las mezclas de tintes según la invención pueden prepararse, por ejemplo, mezclando los tintes individuales juntos. El procedimiento de mezclado se realiza, por ejemplo, en molinos adecuados, por ejemplo molinos de bolas o molinos de púas, así como en amasadoras o mezcladoras. Las mezclas de tintes según la invención también pueden prepararse, por ejemplo, disolviendo los tintes reactivos directamente en el baño de tintes o el medio de impresión. La cantidad de los tintes reactivos individuales está determinada por el tono que va a obtenerse. El tinte de fórmula (1) y la cantidad total de los tintes de fórmulas (2), (3), (4), (5) y (6) están presentes en las mezclas de tintes según la invención en una razón en peso de, por ejemplo, desde 1:99 hasta 99:1, preferiblemente desde 5:95 hasta 95:5 y especialmente desde 10:90 hasta 90:10.

25

Los tintes reactivos de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) y por consiguiente también las mezclas de tintes según la

invención pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo, cloruro de sodio o dextrina.

Si se desea, los tintes reactivos de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) y por consiguiente también las mezclas de tintes según la invención pueden comprender auxiliares adicionales que, por ejemplo, mejoran la manipulación o aumentan la estabilidad en almacenamiento, tales como tampones, dispersantes o productos contra el polvo. El experto en la técnica conoce tales auxiliares.

Las mezclas de tintes según la invención son adecuadas para la tinción e impresión de una variedad extremadamente amplia de materiales, especialmente materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno. Ejemplos de los mismos son papel, seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos así como, especialmente, materiales de fibras celulósicas de todo tipo. Tales materiales de fibras son, por ejemplo, fibras de celulosa natural, tales como algodón, lino y cáñamo, así como celulosa y celulosa regenerada. Las mezclas de tintes según la invención y los tintes reactivos según la invención también son adecuados para la tinción o impresión de fibras que contienen grupos hidroxilo que están contenidas en materiales textiles de combinación, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

Dicho material de fibras textil puede estar en una variedad extremadamente amplia de formas de procesamiento, tales como, por ejemplo, en forma de fibras, hilo, material textil tejido o material textil tricotado.

La presente invención se refiere también a un método para la tinción o impresión dicromática o tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, especialmente materiales de fibras celulósicas, método que comprende usar al menos un tinte de tinción rojo, por ejemplo uno, dos o tres tintes, preferiblemente un tinte, de la fórmula anteriormente mencionada (1), junto con al menos tinte de tinción azul, azul marino, amarillo, naranja o marrón, por ejemplo uno, dos o tres tintes, del grupo de las fórmulas anteriormente mencionadas (2), (3), (4), (5) y (6), en las que B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub>, Y<sub>7</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, i, j, k, l, m, n, p, u, q, r, s y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

Se da preferencia a métodos correspondientes para la tinción o impresión tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, en los que se usa al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (1) junto con al menos un tinte del grupo de fórmulas (2) y (4) y al menos un tinte del grupo de fórmulas (3), (5) y (6), en las que B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub>, Y<sub>7</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, i, j, k, l, m, n, p, u, q, r, s y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

En una realización del método para la tinción o impresión tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (1) se usa junto con al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (2) y junto con al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (3), en las que B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, j, k, l, m, n y p tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

En otra realización del método para la tinción o impresión tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (1) se usa junto con al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (3) y junto con al menos un tinte de la fórmula anteriormente mencionada (4), en las que B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>3</sub>, j, k, n, p, r, s y t tienen cada uno los significados y significados preferidos definidos anteriormente.

El método según la invención para la tinción e impresión dicromática o tricromática puede llevarse a cabo según métodos de tinción e impresión tradicionales, por ejemplo, según el denominado procedimiento de foulardado con difusión y fijado en frío, en el que se aplica el tinte, junto con el álcali, sobre el foulard y luego se fija mediante almacenamiento durante varias horas a aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo, de desde 25 hasta 35°C. Preferiblemente, el método según la invención para la tinción e impresión dicromática o tricromática se lleva a cabo según el método de tinción por agotamiento, en el que los géneros se impregnan con disoluciones acuosas de tinte que opcionalmente contienen sales, y los tintes se fijan después de un tratamiento con álcali o en presencia de álcali, opcionalmente bajo la acción del calor.

Los baños de tinte o las pastas de impresión, además de contener agua y los tintes, también pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo tintes de tono conocidos *per se*, sales, sustancias tampón, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación o agentes que influyen en las propiedades del material textil, por ejemplo, suavizantes, aditivos para acabados ignífugos o repelentes de la suciedad, el agua o el aceite, así como ablandadores del agua y espesantes naturales o sintéticos, por ejemplo alginatos o éteres de celulosa.

Las cantidades en las que se usan los tintes individuales en los baños de tinte o pastas de impresión pueden variar dentro de amplios límites dependiendo de la intensidad deseada del tono; en general, han demostrado ser ventajosas cantidades de desde el 0,01 hasta el 15% en peso, especialmente desde el 0,1 hasta el 10% en peso, basándose en los géneros que están tiñéndose o en la pasta de impresión.

Los tintes de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6) usados en el método según la invención se distinguen en la tinción o impresión dicromática o tricromática por una acumulación de color uniforme, buen comportamiento de agotamiento y fijación, buena constancia del tono incluso en concentraciones diferentes, una baja sensibilidad a diversos parámetros de tinción y, en particular, muy buena combinabilidad. Los tiempos de tinción pueden reducirse. Además, tienen suficiente sustentividad y al mismo tiempo tienen buena facilidad de eliminación por lavado de tinte sin fijar y pueden aplicarse ventajosamente a proporciones del baño cortas, por ejemplo, a proporciones del baño de desde 1:4 hasta 1:6, preferiblemente, 1:6. Las tinciones e impresiones producidas según el método de la invención presentan muy buenas propiedades de solidez, tales como solidez al lavado y al agua y solidez a la transpiración, y buena reproducibilidad.

Se prefieren métodos de tinción dicromática o tricromática.

Ventajosamente, las fibras teñidas obtenidas según el método dicromático o tricromático de la invención se someten a un tratamiento de lavado con un baño acuoso que contiene una composición que comprende

(a) un homo o copolímero que puede obtenerse mediante polimerización de al menos un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno etilénicamente insaturado y

(b) una polietilenimina.

Preferiblemente, el tratamiento de lavado se lleva a cabo mediante un procedimiento de agotamiento. La proporción del baño puede elegirse dentro de un intervalo amplio y normalmente es de desde 1:4 hasta 1:40 y, preferiblemente, desde 1:5 hasta 1:20.

No se requieren dispositivos especiales. Es posible usar, por ejemplo, el aparato de tinción tradicional, por ejemplo baños abiertos, cubas y tinas, cribas de vaivén, o surtidor de paletas o aparato de circulación. El procesamiento se lleva a cabo convenientemente en el intervalo de temperatura de desde por ejemplo 40 hasta 80°C y, preferiblemente, desde 50 hasta 70°C, por ejemplo, a 60°C. El tiempo de tratamiento puede ser normalmente de desde 20 hasta 100 minutos y, preferiblemente, desde 30 hasta 60 minutos. El pH del baño está habitualmente en el intervalo de desde 8 hasta 13 y, preferiblemente, desde 9 hasta 11.

Los homopolímeros adecuados como componente (a) de las composiciones pueden prepararse normalmente polimerizando un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno etilénicamente insaturado de manera adecuada.

Los heterociclos que contienen nitrógeno etilénicamente insaturado adecuados para la preparación de los homo o copolímero según el componente (a) son, por ejemplo, pirrol, pirrolidina, piridina, quinolina, isoquinolina, purina, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indolizina, piridazina, pirimidina, pirazina, indol, isoindol, oxazol, oxazolidona, oxazolidina, morfolina, piperazina, piperidina, isoxazol, tiazol, isotiazol, indoxil, isatina, dioxindol e hidantoínas así como derivados de los mismos.

Los copolímeros adecuados como componente (a) de la composición descrita anteriormente pueden prepararse polimerizando un heterociclo que contiene nitrógeno insaturado en presencia de al menos un monómero copolimerizable adicional.

Un monómero copolimerizable adicional puede ser otro heterociclo que contiene nitrógeno u otro compuesto insaturado como, por ejemplo, vinilamina, alilamina, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida y metacrilamida.

La preparación de los polímeros puede llevarse a cabo de manera conocida *per se*, por ejemplo mediante polimerización iniciada iónicamente o, preferiblemente, por radicales de los monómeros correspondientes, por ejemplo, en emulsión o suspensión de disolución. Preferiblemente, esta polimerización se lleva a cabo en disolución con un peróxido, persulfato o un compuesto azo, como  $K_2S_2O_8$  o azo-(bis)-isobutironitrilo, como iniciador de cadena radical, que puede estar presente por ejemplo en una cantidad del 0,005 al 10% en peso, basándose en los monómeros usados.

Preferiblemente, la composición descrita anteriormente contiene como componente (a) un polímero que puede obtenerse mediante homopolimerización de N-vinilpirrolidona o copolimerización de N-vinilimidazol y N-vinilpirrolidona.

Especialmente preferidos como componente (a) son polímeros, en particular copolímeros que pueden obtenerse polimerizando del 60 al 100% en moles, preferiblemente del 70 al 90% en moles, de N-vinilpirrolidona y del 0 al 40% en moles, preferiblemente del 10 al 30% en moles, de N-vinilimidazol.

Independientemente de la proporción del baño, los homopolímeros o copolímero según el componente (a) se usa normalmente en una cantidad del 0,01 al 4,0% en peso, preferiblemente del 0,02 al 2,0% en peso y, de manera

particularmente preferible, del 0,8 al 2,5% en peso de contenido activo, basándose en el peso del material textil.

Las polietileniminas adecuadas como componente (b) pueden prepararse asimismo según métodos conocidos.

5 Se genera polietilenimina pura (PEI) que tiene un peso molecular  $P_m$  (promedio en peso) de desde aproximadamente 200 g/mol hasta aproximadamente 5.000.000 g/mol mediante poliadición de apertura de anillo catalizada por ácido de la aziridina altamente reactiva. El polímero ramificado obtenido mediante este método tiene grupos amino primarios, secundarios y terciarios y puede modificarse, por ejemplo mediante reacción con ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílico como cloruros, ésteres, anhídridos o amidas, tras lo cual se forman PEI  
10 parcialmente amidadas. Pueden prepararse polietileniminas modificadas adicionales mediante reacción de PEI con óxidos de alquileo, como óxido de etileno u óxido de propileno, generando así polietilenimina parcialmente etoxilada o propoxilada. Tales PEI puras o modificadas están disponibles comercialmente, por ejemplo con la denominación Lupasol® (proporcionado por BASF) o Epomin® (proporcionado por Nippon Shokubai).

15 Preferiblemente, las composiciones contienen una polietilenimina modificada como componente (b), en particular una polietilenimina parcialmente amidada o parcialmente alcoxilada.

En una realización adicional preferida, las composiciones contienen como componente (b) una polietilenimina parcialmente amidada que puede obtenerse mediante reacción de una polietilenimina con un ácido carboxílico,  
20 anhídrido, éster, cloruro o amida.

En una realización adicional preferida, la composición descrita anteriormente contiene como componente (b) una polietilenimina parcialmente etoxilada que puede obtenerse mediante reacción de una polietilenimina con óxido de etileno.  
25

Independientemente de la proporción del baño, la PEI según el componente (b) se usa normalmente en una cantidad del 0,01 al 4,0% en peso, preferiblemente del 0,05 al 2,0% en peso y, de manera particularmente preferible, del 0,1 al 0,25% en peso de contenido activo, basándose en el peso del material textil.

30 La razón de las cantidades de los componentes (a) y (b) puede variar dentro de límites amplios. Preferiblemente, la cantidad de componente (a) es del 20 al 80% en peso, más preferiblemente del 30 al 70% en peso, particularmente preferido del 40 al 60% en peso, basándose en el peso total de los componentes (a) + (b). En consecuencia, la cantidad de componente (b) es del 20 al 80% en peso, más preferiblemente del 30 al 70% en peso, particularmente preferido del 40 al 60% en peso, basándose en el peso total de los componentes (a) + (b).

35 Por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para lavar un material textil impreso o teñido, preferiblemente material textil de fibras celulósicas, obtenido según el método dicromático o tricromático de la invención, procedimiento que comprende tratar dicho material textil impreso o teñido con un baño acuoso que contiene una composición tal como se describió anteriormente.

40 El proceso de lavado se lleva a cabo preferiblemente tiñendo o imprimiendo en primer lugar el material textil de fibras celulósicas y tratándolo después con un baño acuoso nuevo que contiene la composición que comprende los componentes (a) y (b) en la cantidad indicada anteriormente. En una realización particular, el material de fibras textil teñido o impreso se aclara una vez en un baño que contiene agua dulce inmediatamente después del proceso de tinción o impresión y antes del tratamiento con el baño acuoso que contiene la composición descrita anteriormente.  
45 En otra realización particular, el material de fibras textil teñido o impreso se aclara adicionalmente una vez o dos veces, preferiblemente una vez, en un baño que contiene agua dulce inmediatamente después del tratamiento con el baño acuoso que contiene la composición descrita anteriormente. El aclarado en el baño que contiene agua dulce se lleva a cabo convenientemente en el intervalo de temperatura de desde por ejemplo 40 hasta 80°C y, preferiblemente, desde 50 hasta 70°C, por ejemplo, a 60°C. El material de fibras teñido o impreso puede entonces deshidratarse y secarse de manera tradicional.

50 El proceso de lavado con un baño acuoso que contiene la composición que comprende los componentes (a) y (b) se describe en la solicitud de patente europea n.º 09167829.2, cuyo contenido se incorpora por el presente documento como referencia.  
55

El método de tinción o impresión dicromática o tricromática según la invención permite ahorros considerables de recursos, tales como agua y energía. El tiempo requerido para la tinción o impresión se reduce considerablemente.

60 Las mezclas de tintes según la invención también son adecuadas como colorantes para su uso en sistemas de grabado. Tales sistemas de grabado son por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles comercialmente para la impresión de papel o textil, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos, y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para ese fin, la mezcla de tintes según la invención o los tintes según la invención se convierten en primer lugar en una forma adecuada para su uso en sistemas de grabado. Una forma adecuada es, por ejemplo, una tinta acuosa que comprende al menos un tinte de la mezcla según la invención o los tintes según la invención como colorante. Las tintas pueden prepararse de manera tradicional mezclando entre sí los  
65

constituyentes individuales tradicionales en impresoras de chorro de tinta en la cantidad deseada de agua. De manera conveniente, las tintas individuales, que comprenden al menos un tinte de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6), se usan en una impresora de chorro de tinta de múltiples colores y se realiza el mezclado en el sustrato mediante impresión digital. Por ejemplo, una tinta comprende un tinte de fórmula (1). Otra tinta comprende un tinte de fórmula (2) y aún otra tinta comprende un tinte de fórmula (3).

Los ejemplos de sustratos que se tienen en cuenta para la impresión de chorro de tinta, además de papel o películas de plástico, incluyen los materiales de fibras mencionados anteriormente que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, especialmente materiales de fibras celulósicas. Los sustratos son preferiblemente materiales de fibras textiles.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se proporcionan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al porcentaje en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una razón de kilogramos con respecto a litros.

#### Ejemplo de síntesis 1:

##### a) Primer acoplamiento

Se introducen 126,6 g (0,45 mol) de 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina en 700 ml de agua y se agita la mezcla concienzudamente. Se añaden en primer lugar 56 ml de un ácido clorhídrico al 32% y después 100 ml de una disolución de nitrito de sodio 4 N en el plazo de 10 min a la suspensión a 10°C. Después de calentar hasta temperatura ambiente (TA) se añaden 15 ml adicionales de una disolución de nitrito de sodio 4 N. Se agita la mezcla durante 30 min y se destruye el nitrito en exceso mediante la adición de 2,0 ml de ácido sulfámico al 10%.

Se introducen 91,4 g (0,45 mol) de 2-sulfo-5-metoxianilina en 700 ml de agua con agitación vigorosa. Se añaden 4,0 g de hidrogenocarbonato de sodio, 44,2 ml de NaOH al 30% y 350 g de hielo. Posteriormente, se añade la dispersión de la sal de diazonio en el plazo de 30 min a 0 - 5°C, mientras se mantiene pH 5 mediante la adición de NaOH. Después de calentar hasta temperatura ambiente, se agita la mezcla 2 h, luego se reduce el pH a 1,0 - 1,5 mediante la adición de 70 ml de ácido clorhídrico al 32%. Se agita la suspensión resultante a TA durante 30 min. Posteriormente, se añaden 300 g de hielo y se aumenta el pH a 5,0 mediante la adición de 74,4 ml de NaOH al 30%.

##### b) Segundo acoplamiento

Se enfría la suspensión del compuesto diazo obtenido en la etapa a) hasta 5 - 10°C mediante la adición de 300 g de hielo. En el plazo de 40 min, se añaden 120 ml de ácido clorhídrico al 32% y 112 ml de una disolución de nitrito de sodio 4 N. Se agita la mezcla durante 30 min y se destruye el nitrito en exceso mediante la adición de 2,0 ml de ácido sulfámico al 10%. Se enfría la suspensión de la sal de diazonio hasta 5°C mediante la adición de 600 g de hielo. Se disuelve una disolución de 60,9 g (0,40 mol) de ácido 3,5-diaminobenzoico en 500 ml de agua y se añaden 44 ml de ácido clorhídrico al 32% en el plazo de 10 min. Posteriormente, se añaden 322 ml de una disolución de carbonato de sodio al 20% en el plazo de 4 h, pH = 3,9.

##### c) Tercer acoplamiento

Se introducen 171 g (0,47 mol) de 2-sulfo-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina en 800 ml de agua y se agita la mezcla concienzudamente. Se añaden en primer lugar 85 ml de un ácido clorhídrico al 32% y después 100 ml de una disolución de nitrito de sodio 4 N en el plazo de 10 min a la suspensión a 10°C. Después de calentar hasta temperatura ambiente (TA) se añaden 19 ml adicionales de una disolución de nitrito de sodio 4 N. Se agita la mezcla durante 30 min y se destruye el nitrito en exceso mediante la adición de 2,0 ml de ácido sulfámico al 10%.

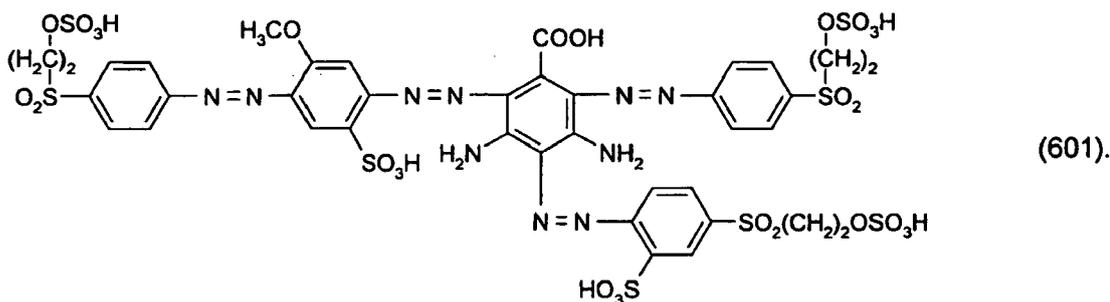
Se enfría la suspensión preparada en la etapa b) hasta 10°C mediante la adición de 400 g de hielo y se añade la suspensión de la sal de diazonio en el plazo de 35 min. Posteriormente, se añaden 318 ml de una disolución de carbonato de sodio al 20% en el plazo de 4 h, pH = 7,0.

##### d) Cuarto acoplamiento

Se enfría la suspensión preparada en la etapa c) hasta 10°C mediante la adición de hielo y se añade una suspensión que contiene 0,4 mol de la sal de diazonio preparada a partir de 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina tal como se describe en la etapa a) en el plazo de 20 min. Posteriormente, se añaden 147 ml de una disolución de carbonato de sodio al 20% en el plazo de 90 min, pH = 6,7.

Se filtra y se seca mediante pulverización la disolución en bruto.

El polvo resultante consiste en el tinte de fórmula



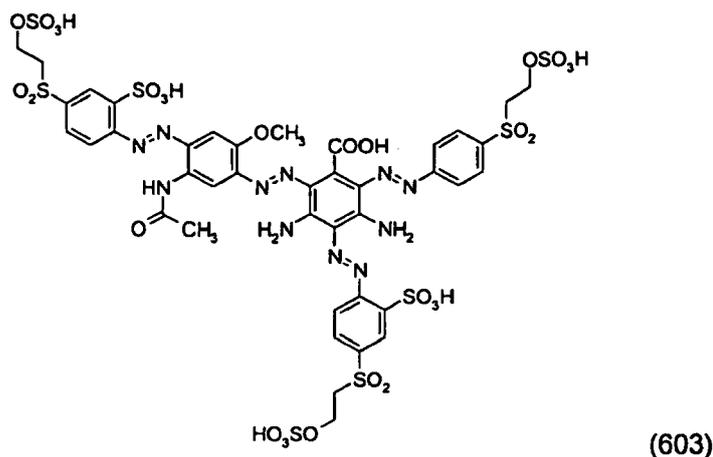
$$\lambda_{\text{máx1}} = 438 \text{ n}$$

5  $\lambda_{\text{máx2}} = 536 \text{ nm}$

( $\lambda_{\text{máx}}$  = longitud de onda del máximo de absorción)

10 Ejemplo de síntesis 2:

Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se prepara el tinte de fórmula (603) a partir de 2-sulfo-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina, 3-amino-4-metoxiacetanilida, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2-sulfo-4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina y 4-(2-sulfatoetilsulfonil)-anilina:



15  $\lambda_{\text{máx1}} = 438 \text{ n}$

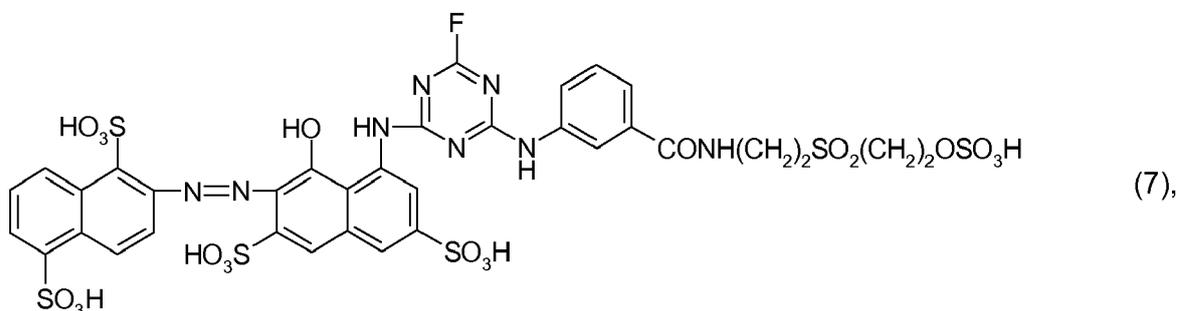
20  $\lambda_{\text{máx2}} = 536 \text{ nm}$

Ejemplo de aplicación 1:

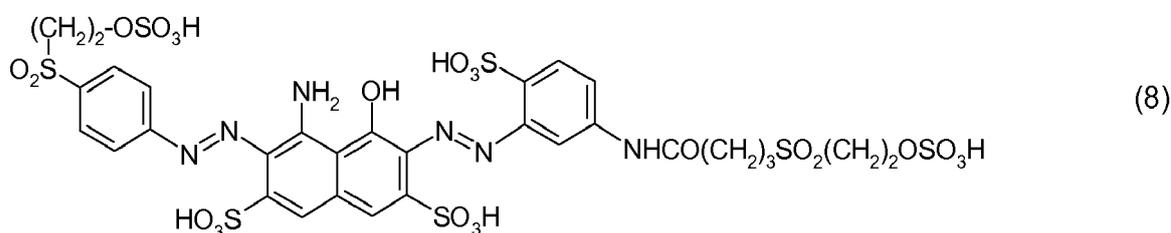
Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 0,58% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 0,33% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 0,54% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza aclarando en primer lugar el material textil en un baño de agua durante 10 minutos a 60°C. Después de eso, se trata el material textil durante 10 minutos a 60°C con una composición tras la limpieza que comprende 2 g/l de una disolución acuosa que contiene el 10% en peso de un copolímero de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, preparado a partir del 20% en moles de N-vinilimidazol y el 80% en moles de N-vinilpirrolidona, y 0,5 g/l de una disolución acuosa que contiene el 50% en peso de una PEI ramificada modificada que tiene un peso molecular (promedio en peso)  $P_m = 750.000 \text{ g/mol}$ ,  $\text{pH} = 11$ . Posteriormente, el material textil se aclara una o dos veces en un baño de agua, cada vez durante 10 minutos a 60°C. Se obtiene un material textil de tono marrón con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

Ejemplo de aplicación comparativo 1:

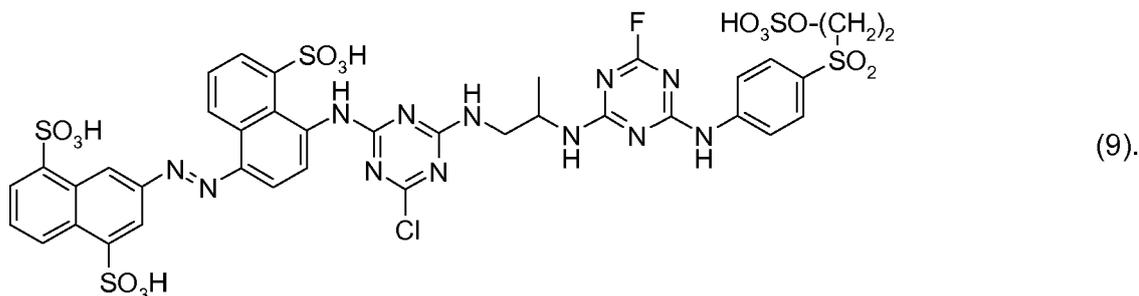
Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 0,66% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula



5 el 0,27% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula



10 y el 1,28% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula



15 Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material textil de tono marrón con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo de aplicación 1.

20 Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo de aplicación 1 y el ejemplo de aplicación comparativo 1 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

25 Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

30 Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 1 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo de aplicación 1 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 1.

35 Tabla 1: Solidez

Solidez	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
	Lavado <sup>5)</sup>							
	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x

Ej. de apl. 1	4,5	4,5	4	4,5	3,5	4	3,5	4,5
Ej. comp. 1	4	4,5	3	4	2,5	4	2,5	3,5
1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de fibra múltiple) 2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07 3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04 4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04 5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C								

Se determinan los grados de agotamiento de la manera habitual midiendo fotoespectrométricamente la concentración de material de tinte residual de cada tinte en el baño de tintes después de la tinción. Se obtiene la tasa de fijación, es decir la cantidad de material de tinte que está unida covalentemente al material textil, a partir de la diferencia de la captación de material de tinte total (agotamiento sobre la fibra) y la cantidad de material de tinte que se extrae el material textil teñido en los baños de lavado recogidos. Las tasas de agotamiento y fijación que mejoraron en el caso de los tintes usados según el procedimiento de la invención se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2: Agotamiento y fijación

Tinte de fórmula	(104) Rojo	(7) Rojo	(202) Azul marino	(8) Azul marino	(302) Amarillo	(9) Amarillo
Agotamiento [%]	91	84	85	83	87	80
Fijación [%]	86	72	80	77	86	72

Ejemplo de aplicación 2:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 60 g/l de cloruro de sodio, el 1,15% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 0,67% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 1,10% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 3,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material textil de tono marrón con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

Ejemplo de aplicación comparativo 2:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 60 g/l de cloruro de sodio, el 1,32% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (7), el 0,54% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (8) y el 2,70% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (9). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 3,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material textil de tono marrón con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo de aplicación 2.

Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo 2 y el ejemplo de aplicación comparativo 2 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 3 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo de aplicación 2 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 2.

Tabla 3: Propiedades de solidez

	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
Lavado <sup>5)</sup>	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x
Ej. de apl. 2	4	4,5	3	4	3	3,5	3	3,5
Ej. comp. 2	3,5	4	2,5	3,5	2	3	2	3

- 1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)
- 2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07
- 3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04
- 4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04
- 5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C

Ejemplo de aplicación 3:

5 Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 1,15% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 0,33% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 0,27% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material  
10 textil de tono burdeos con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

Ejemplo de aplicación comparativo 3:

15 Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 1,32% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (7), el 0,27% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (8) y el 0,64% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (9). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de  
20 tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material textil de tono burdeos con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo de aplicación 3.

25 Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo de aplicación 3 y el ejemplo de aplicación comparativo 3 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

30 Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

35 Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 4 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo 3 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 3.

40 Tabla 4: Propiedades de solidez

	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x
Ej. de apl. 3	4,5	4,5	4	4,5	3	4	3	4
Ej. comp. 3	4	4,5	2,5	3,5	2	3,5	2	3

1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)  
 2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07  
 3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04  
 4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04  
 5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C

Ejemplo de aplicación 4:

45 Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 60 g/l de cloruro de sodio, el 2,40% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 0,67% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 0,54% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 3,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material  
50 textil de tono burdeos con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

Ejemplo de aplicación comparativo 4:

5 Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 70 g/l de cloruro de sodio, el 2,60% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (7), el 0,54% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (8) y el 1,26% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (9). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y 3,5% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material  
10 textil de tono burdeos con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo de aplicación 4.

Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo 4 y el ejemplo de aplicación comparativo 4 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

15 Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

20 Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 5 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo de aplicación 4 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 4.

Tabla 5: Propiedades de solidez

	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
Lavado <sup>5)</sup>	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x
Ej. de apl. 4	3,5	4	2,5	4	2,5	3,5	2,5	3,5
Ej. comp. 4	3	4	2	3	1,5	2,5	1,5	2,5

1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)  
 2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07  
 3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04  
 4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04  
 5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C

30 Ejemplo de aplicación 5:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 0,58% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 0,67% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 0,27% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material  
35 textil de tono azul marino con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

Ejemplo de aplicación comparativo 5:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 40 g/l de cloruro de sodio, el 0,66% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (7), el 0,54% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (8) y 0,64% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (9). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 2,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material  
50 textil de tono azul marino con una intensidad de color de 1/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo de aplicación 5.

Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo de aplicación 5 y el ejemplo de aplicación comparativo 5 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

55 Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

5 Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 6 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo de aplicación 5 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 5.

Tabla 6: Propiedades de solidez

Lavado <sup>5)</sup>	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x
Ej. de apl. 5	4	4,5	4	4,5	3	4	3,5	4,5
Ej. comp. 5	4	4,5	3	4	2,5	4	2,5	3,5

1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04

4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04

5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C

15 Ejemplo de aplicación 6:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 60 g/l de cloruro de sodio, el 1,20% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (104), el 1,40% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (202) y el 0,54% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (302). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 3,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo 1. Se obtiene un material textil de tono azul marino con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)).

25 Ejemplo de aplicación comparativo 6:

Se introduce un material textil de punto de algodón a 60°C en un baño de tintes acuoso con una proporción del baño de 1:6 que contiene 60 g/l de cloruro de sodio, el 1,30% del tinte reactivo de tinción rojo de fórmula (7), el 1,10% del tinte reactivo de tinción azul marino de fórmula (8) y el 1,28% del tinte reactivo de tinción amarillo de fórmula (9). Después de 30 minutos a 60°C se añaden 5,0 g/l de carbonato de sodio calcinado y el 3,0% de hidróxido de sodio 36°Bé al baño de tintes. Se continúa la tinción durante 30 minutos. Se retira el material textil teñido del baño de tinción y se somete a un tratamiento tras la limpieza tal como se proporciona en el ejemplo de aplicación 1. Se obtiene un material textil de tono azul marino con una intensidad de color de 2/1 SD (intensidad convencional según la norma ISO 105-A-1984 (E)) como en el ejemplo 6.

Los materiales textiles obtenidos según el ejemplo de aplicación 6 y el ejemplo de aplicación comparativo 6 se someten a las siguientes pruebas de solidez del color:

40 Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras)

Escasez de agua según la norma ISO 105-E07

45 Transpiración ácida y alcalina según la norma ISO 105-E04

Se determinan cambios en el color según la escala de grises. Puntuaciones mayores indican propiedades de solidez superiores. Los resultados en la tabla 7 demuestran que los materiales textiles teñidos obtenidos según el procedimiento de la invención del ejemplo de aplicación 6 presentan propiedades de solidez mejoradas, en comparación con los materiales textiles teñidos obtenidos según el sistema tricromático del estado de la técnica del ejemplo de aplicación comparativo 6.

Tabla 7: Propiedades de solidez

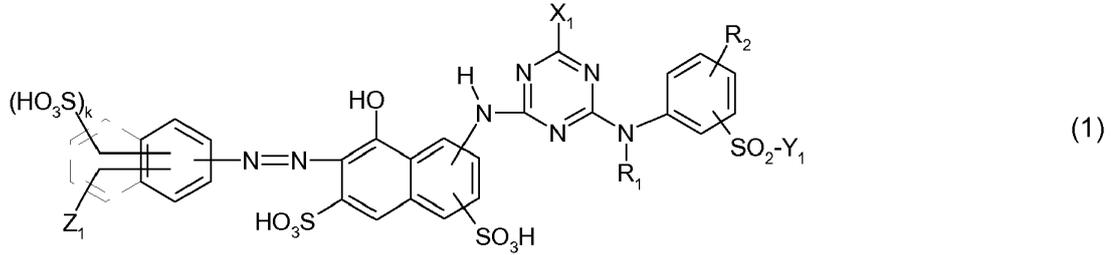
Lavado <sup>5)</sup>	Lavado 60°C <sup>1)</sup>		Escasez de agua <sup>2)</sup>		Transpiración alc. <sup>3)</sup>		Transpiración ácid. <sup>4)</sup>	
	3x	4x	3x	4x	3x	4x	3x	4x
Ej. de apl. 5	4	4,5	3	4	2,5	4	2,5	3,5

## ES 2 634 543 T3

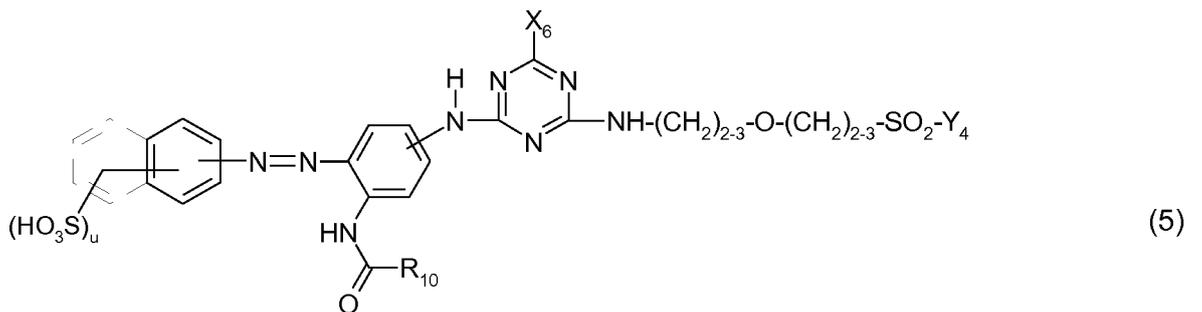
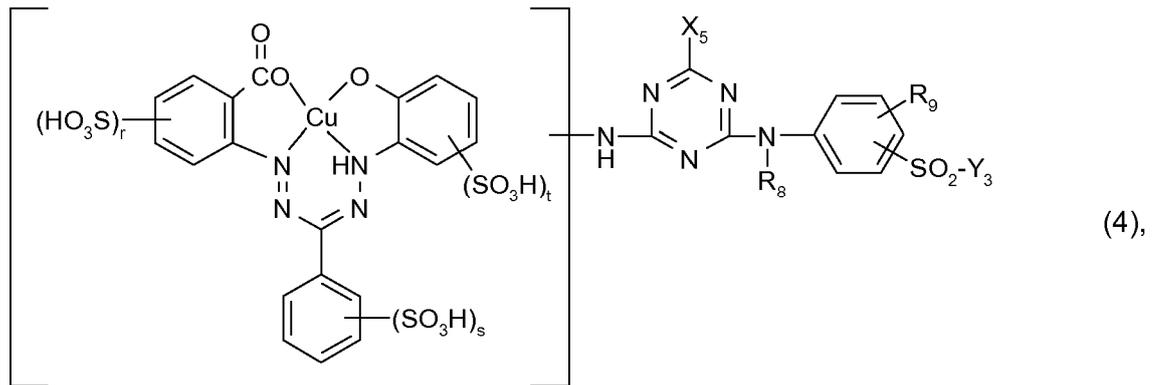
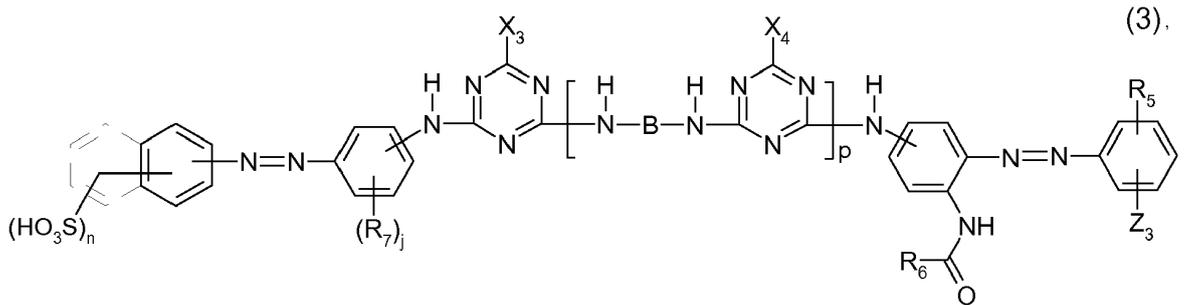
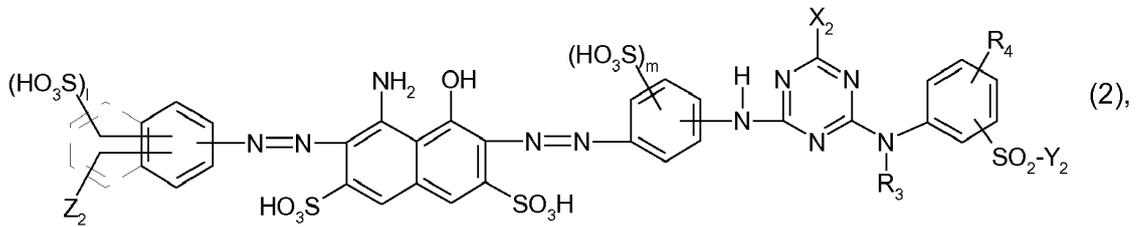
Ej. comp. 5	3,5	4	2,5	3,5	2	2,5	2	3
1) Lavado a 60°C según la norma ISO 105-C60, C1S (tira de múltiples fibras) 2) Escasez de agua según la norma ISO 105-E07 3) Transpiración alcalina según la norma ISO 105-E04 4) Transpiración ácida según la norma ISO 105-E04 5) Tratamiento tras la limpieza (3x o 4x): 1x agua, 1x composición tras la limpieza y 1x o 2x agua; todo a 60°C								

REIVINDICACIONES

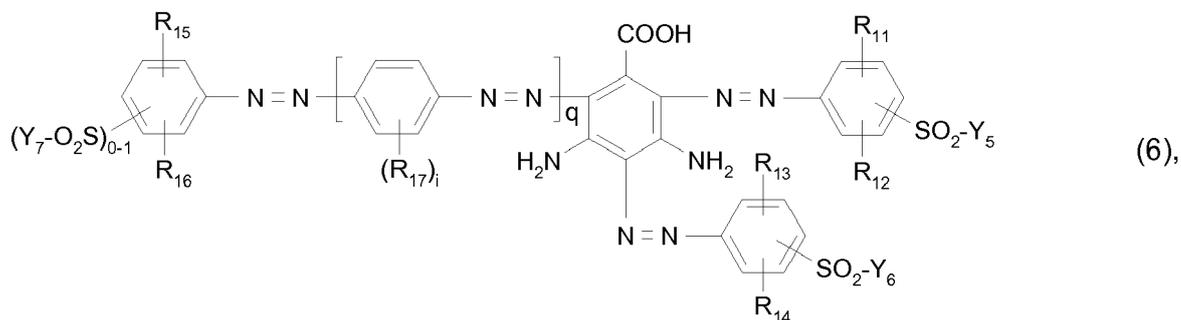
1. Mezcla de tintes, que comprende al menos un tinte de tinción rojo de fórmula



y al menos un tinte de tinción azul, amarillo, naranja o marrón del grupo de fórmulas



y



en las que

5

B es un miembro de puente alifático,

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o sulfuro,

10

R<sub>6</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente entre sí amino o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

(R<sub>7</sub>)<sub>j</sub> denota j sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ureido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

15

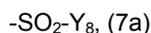
(R<sub>17</sub>)<sub>i</sub> denota i sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ureido, sulfuro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

20

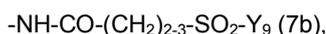
X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> son cada uno independientemente entre sí halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo,

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> son cada uno independientemente entre sí un grupo reactivo con fibras de fórmula

25



o



30

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub>, Y<sub>7</sub>, Y<sub>8</sub> e Y<sub>9</sub> son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

i, j, k y l son cada uno independientemente entre sí el número 0, 1 ó 2,

35

m es el número 1 ó 2,

n y u son cada uno independientemente entre sí el número 1, 2 ó 3,

40

p y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

r y s son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1, y

t es el número 0, 1 ó 2, y la suma de r, s y t es 2 ó 3.

45

2. Mezcla de tintes según la reivindicación 1, que comprende al menos un tinte de fórmula (1), al menos un tinte del grupo de fórmulas (2) y (4) y al menos un tinte del grupo de fórmulas (3), (5) y (6).

3. Mezcla de tintes según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, que comprende al menos un tinte de fórmula (1), al menos un tinte de fórmula (2) y al menos un tinte de fórmula (3).

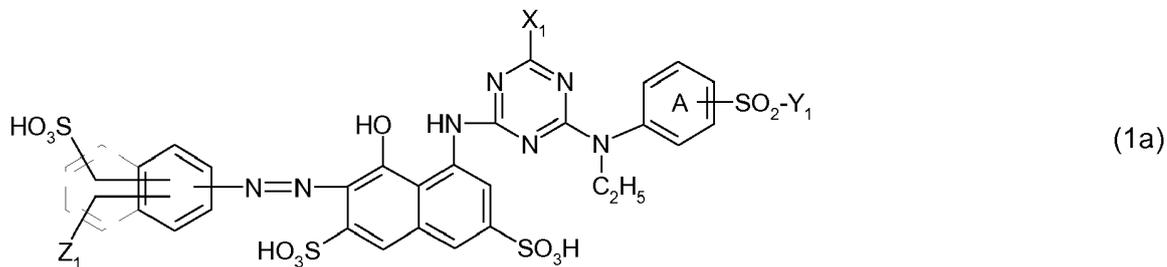
50

4. Mezcla de tintes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo, especialmente etilo.

5. Mezcla de tintes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el tinte de fórmula (1)

55

corresponde a un tinte de fórmula

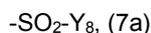


5 en la que

X<sub>1</sub> es flúor o cloro,

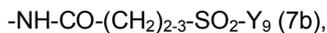
Z<sub>1</sub> es un grupo reactivo con fibras de fórmula

10



o

15

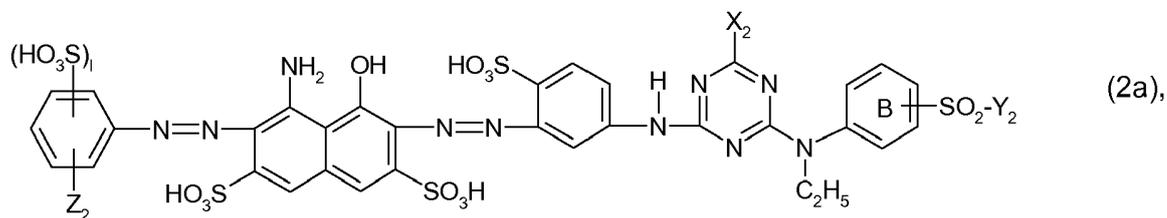


Y<sub>1</sub>, Y<sub>8</sub> e Y<sub>9</sub> son cada uno independientemente entre sí β-sulfatoetilo o vinilo, y

el radical -SO<sub>2</sub>-Y<sub>1</sub> está ubicado en la posición meta del anillo de fenilo A.

20

6. Mezcla de tintes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el tinte de fórmula (2) corresponde a un tinte de fórmula



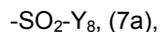
25

en la que

X<sub>2</sub> es flúor o cloro,

30

Z<sub>2</sub> es un grupo reactivo con fibras de fórmula



Y<sub>2</sub> e Y<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí β-sulfatoetilo o vinilo,

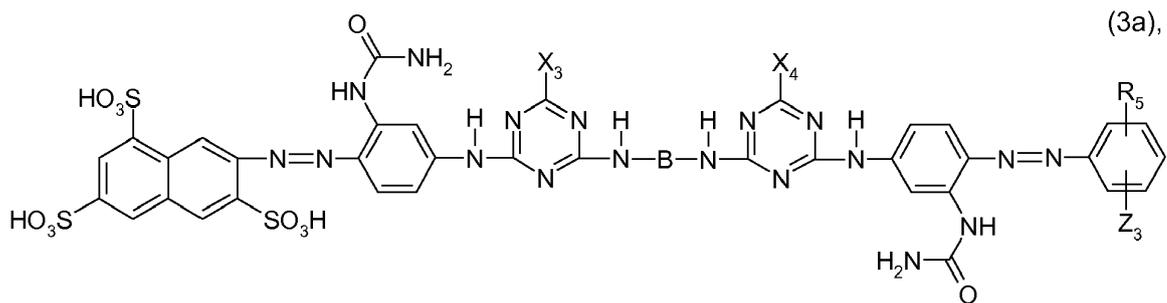
35

l es el número 0 ó 1, preferiblemente el número 1, y

el radical -SO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub> está ubicado en la posición meta del anillo de fenilo.

40

7. Mezcla de tintes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el tinte de fórmula (3) corresponde a un tinte de fórmula

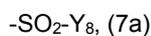


en la que

5 B es un radical de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{18})-$  o  $-(\text{R}_{18})\text{CH}-\text{CH}_2-$ , en la que  $\text{R}_{18}$  es metilo,

$\text{X}_3$  y  $\text{X}_4$  son idénticos y denotan flúor,

10  $\text{Z}_3$  es un grupo reactivo con fibras de fórmula



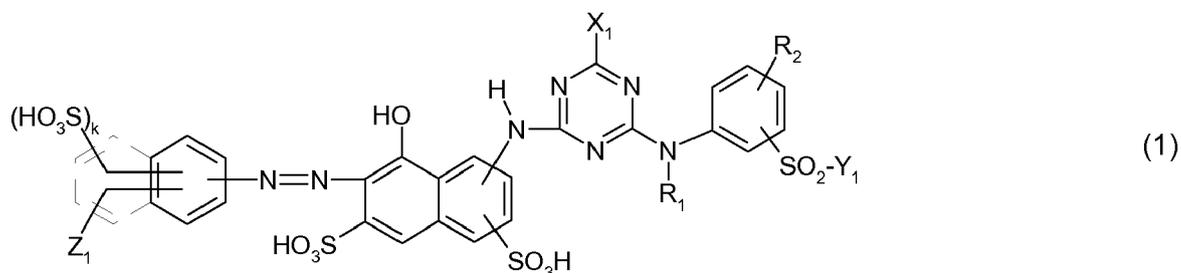
o

15  $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2-\text{Y}_9 (7b),$

$\text{Y}_8$  e  $\text{Y}_9$  son cada uno independientemente entre sí  $\beta$ -sulfatoetilo o vinilo, y

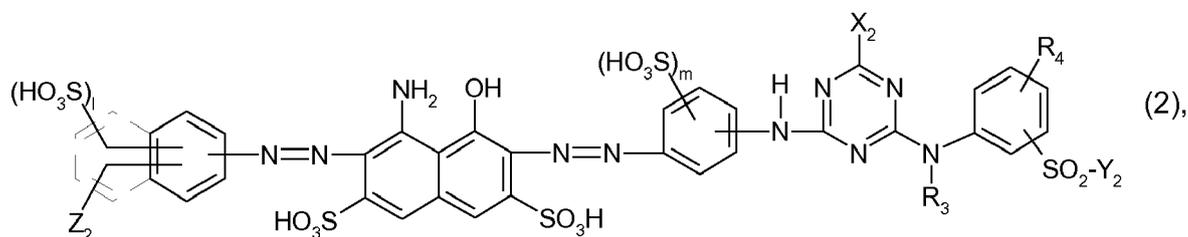
20  $\text{R}_5$  es sulfo.

8. Método para la tinción o impresión dicromática o tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno, método que comprende usar al menos un tinte de tinción rojo de fórmula

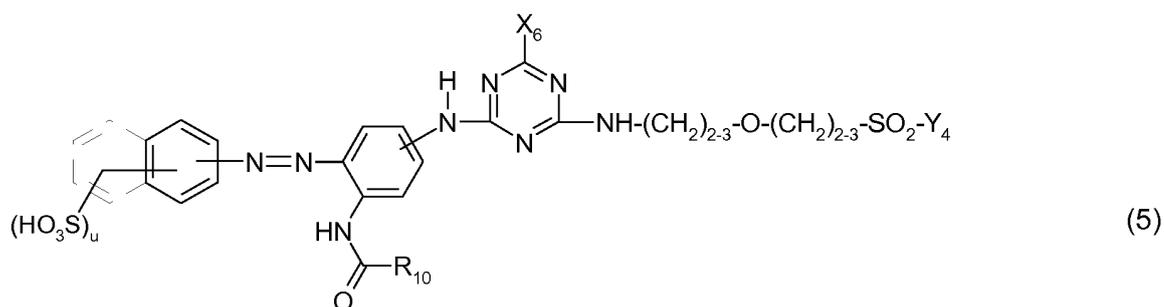
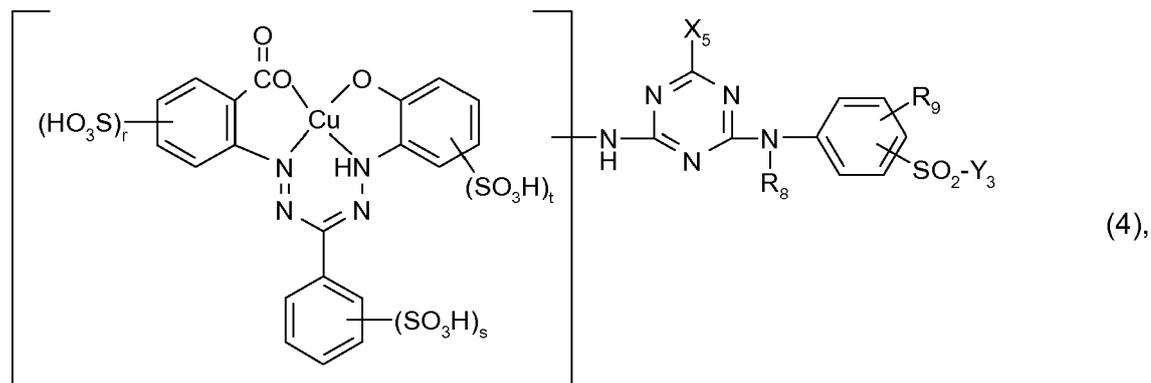
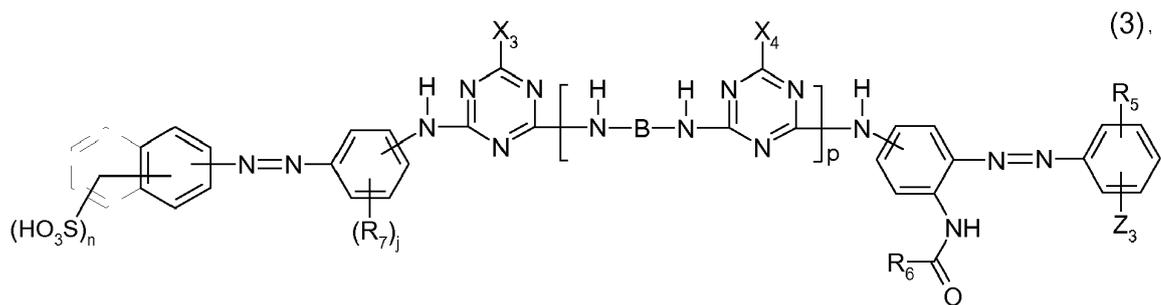


25

y al menos un tinte de tinción azul, amarillo, naranja o marrón del grupo de fórmulas

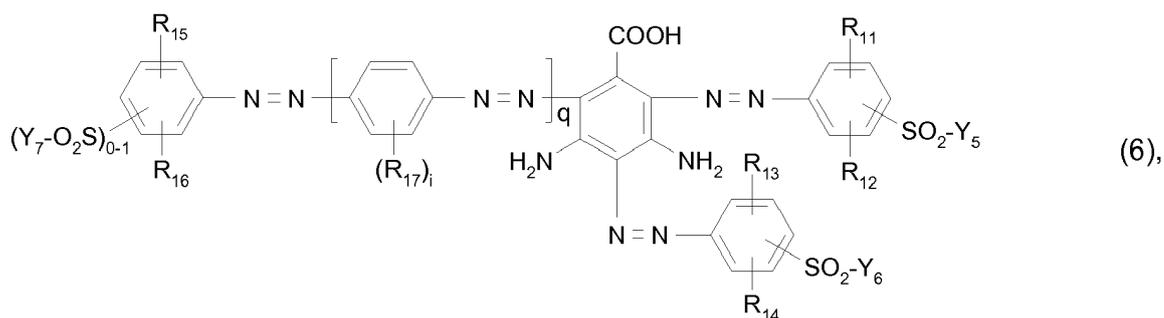


30



5

y



10

en las que

B es un miembro de puente alifático,

15

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o sulfo,

20

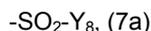
R<sub>6</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente entre sí amino o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

(R<sub>7</sub>)<sub>j</sub> denota j sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ureido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

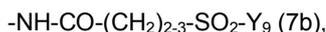
$(R_{17})_i$  denota  $i$  sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo alcanoilamino  $C_2-C_4$ , ureido, sulfó, alquilo  $C_1-C_4$  y alcoxilo  $C_1-C_4$ ,

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$  y  $X_6$  son cada uno independientemente entre sí halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo,

$Z_1, Z_2$  y  $Z_3$  son cada uno independientemente entre sí un grupo reactivo con fibras de fórmula



o



$Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8$  e  $Y_9$  son cada uno independientemente entre sí vinilo o un radical  $-CH_2-CH_2-U$  y  $U$  es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

$i, j, k$  y  $l$  son cada uno independientemente entre sí el número 0, 1 ó 2,

$m$  es el número 1 ó 2,

$n$  y  $u$  son cada uno independientemente entre sí el número 1, 2 ó 3,

$p$  y  $q$  son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

$r$  y  $s$  son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1, y

$t$  es el número 0, 1 ó 2, y la suma de  $r, s$  y  $t$  es 2 ó 3.

9. Método para la tinción o impresión tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno según la reivindicación 8, en el que al menos un tinte de fórmula (1) se usa junto con al menos un tinte de fórmula (2) y junto con al menos un tinte de fórmula (3), en las que  $B, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, X_1, X_2, X_3, X_4, Y_1, Y_2, Y_8, Y_9, Z_1, Z_2, Z_3, j, k, l, m, n$  y  $p$  tienen cada uno los significados definidos en la reivindicación 8.

10. Método para la tinción o impresión tricromática de materiales de fibras que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno según la reivindicación 8, en el que al menos un tinte de fórmula (1) se usa junto con al menos un tinte de fórmula (3) y junto con al menos un tinte de fórmula (4), en las que  $B, R_1, R_2, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, X_1, X_3, X_4, X_5, Y_1, Y_3, Y_8, Y_9, Z_1, Z_3, j, k, n, p, r, s$  y  $t$  tienen cada uno los significados definidos en la reivindicación 8.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se tiñe o se imprime material de fibras celulósicas, especialmente material de fibras que contiene algodón.

12. Procedimiento para lavar un material textil impreso o teñido obtenido según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, procedimiento que comprende tratar dicho material textil impreso o teñido con un baño acuoso que contiene una composición que comprende

(a) un homo o copolímero que puede obtenerse mediante polimerización de al menos un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno etilénicamente insaturado y

(b) una polietilenimina.