

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 631**

51 Int. Cl.:

C09B 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2012 PCT/EP2012/004372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13056838**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012 E 12774935 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2768907**

54 Título: **Colorantes ácidos trisazoicos**

30 Prioridad:

22.10.2011 DE 102011116716

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

13.10.2017

73 Titular/es:

**ARCHROMA IP GMBH (100.0%)
Neuhofstrasse 11
4153 Reinach, CH**

72 Inventor/es:

NUSSER, RAINER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 637 631 T3

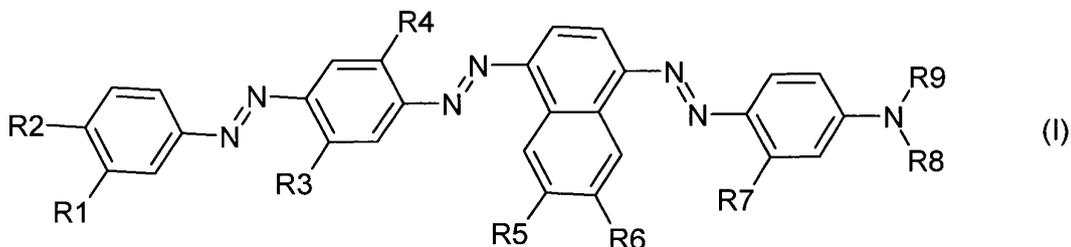
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 ácidos trisazoicos

La invención se refiere a colorantes ácidos novedosos, a un procedimiento para su preparación y a su uso para teñir sustratos orgánicos.

5 El objeto de la invención son compuestos de Fórmula general (I)



y sus mezclas, en la que

- 10 R¹ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alquilo C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ sustituido y ramificado, o SO₂Y,
 R² significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alquilo C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ sustituido y ramificado, sulfo, SO₂Y o -NHCH₂CH₂OH,
 Y significa un grupo hidroxilo o hidroxietilo,
 15 R³ y R⁴ independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alquilo C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ sustituido y ramificado, alcoxi C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alcoxi C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alcoxi C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alcoxi C₃-C₆ sustituido y ramificado,
 R⁵ significa hidrógeno o sulfo,
 R⁶ significa hidrógeno o sulfo,
 20 R⁷ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alquilo C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ sustituido y ramificado,
 R⁸ y R⁹ independientemente entre sí, significan alquilo C₁-C₆ no sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ no sustituido y ramificado, o alquilo C₁-C₆ sustituido y no ramificado o alquilo C₃-C₆ sustituido y ramificado, o arilo, o arilo-(CH₂)_n con n = 1, 2, 3 o 4, pudiendo estar sustituidos los restos arilo;

25 conteniendo el compuesto de Fórmula (I) al menos un grupo aniónico.

En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R¹ significa preferentemente hidrógeno o SO₂Y.

En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R² significa preferentemente hidrógeno, sulfo o -NHCH₂CH₂OH.

30 En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R³ significa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, especialmente metilo, o alcoxi C₁-C₄, especialmente metoxi.

En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R⁴ significa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, especialmente metilo, o alcoxi C₁-C₄, especialmente metoxi.

35 En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R⁷ significa preferentemente alquilo C₁-C₄, especialmente metilo.

En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R⁸ significa preferentemente fenilo-(CH₂)_n sustituido o no sustituido o naftilo-(CH₂)_n sustituido o no sustituido con n = 1, 2, 3 o 4, especialmente un grupo fenilo-(CH₂)₁₋₂ o un grupo fenilo-(CH₂)₁₋₂ en el que el resto fenilo está sustituido con un grupo sulfo o un grupo nitro. De manera incluso más preferentemente, R⁸ significa bencilo o fenilensulfo-CH₂.

40 En los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención, R⁹ significa preferentemente alquilo C₁-C₄, especialmente metilo o etilo.

Los compuestos de Fórmula (I) portan al menos un sustituyente aniónico, preferentemente son 1 o 2 o 3 sustituyentes aniónicos, siendo especialmente preferentes 2 sustituyentes aniónicos. Los grupos sulfo son los sustituyentes aniónicos preferentes.

Los compuestos preferentes de Fórmula (I) tienen 1, 2 o 3, de manera incluso más preferente 2 grupos sulfo.

Arilo significa preferentemente fenilo o naftilo.

Los sustituyentes de los grupos alquilo C₃-C₆ ramificados o grupos alquilo C₁-C₆ no ramificados y de los grupos alcoxi C₁-C₆ no ramificados o grupos alcoxi C₃-C₆ ramificados son preferentemente grupos hidroxilo o grupos ciano.

- 5 En los compuestos preferentes de Fórmula (I), los grupos alquilo preferentes o los grupos alcoxi preferentes son grupos metilo, etilo, propilo, metoxi, etoxi. Son incluso más preferentes grupos metilo, etilo, y metoxi.

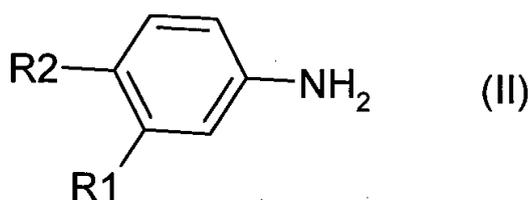
En compuestos especialmente preferentes de Fórmula general (I)

- 10 R¹ significa hidrógeno o SO₂Y,
 Y significa un grupo hidroxilo o hidroxietilo,
 R² significa hidrógeno, SO₂Y o -NHCH₂CH₂OH,
 R³ y R⁴ independientemente entre sí, significan hidrógeno, metilo o metoxi;
 R⁵ significa hidrógeno o sulfo,
 R⁶ significa hidrógeno o sulfo,

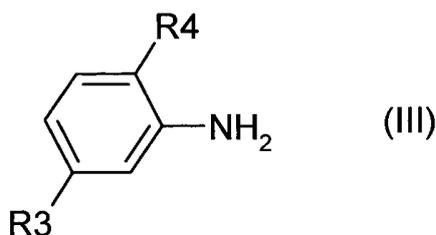
no significando R⁵ y R⁶ simultáneamente sulfo;

- 15 R⁷ significa hidrógeno o metilo;
 R⁸ significa alquilenfenilo-C₁-C₂ o alquilenfenilensulfo-C₁-C₂;
 R⁹ significa metilo o etilo.

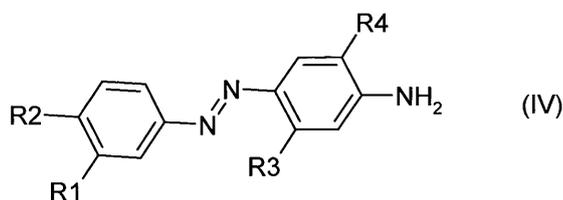
La invención también se refiere a un procedimiento para preparar compuestos de Fórmula (I), diazotizándose un compuesto de Fórmula (II)



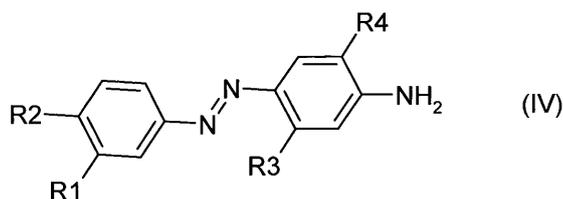
y acoplándose a un equivalente de un compuesto de Fórmula (III)



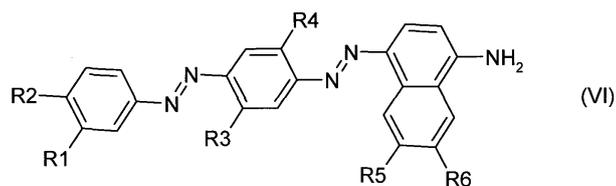
que diazotiza la amina resultante de Fórmula (IV)



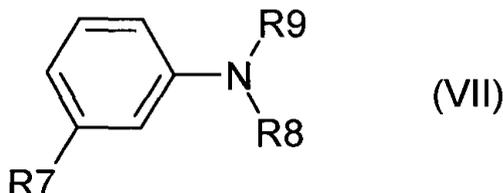
- 25 y se acopla a un equivalente de un compuesto de Fórmula (V),



y diazotizándose la amina resultante de Fórmula (VI)



y acoplándose a un equivalente de un compuesto de Fórmula (VII).



5 Las condiciones de diazotización y de acoplamiento pueden seleccionarse de manera análoga a las reacciones de diazotización y de acoplamiento habituales.

Para la diazotización, por ejemplo, se refrigera la respectiva amina de 0 a 10 °C, preferentemente de 0 a 5 °C, y se diazotiza por la adición de ácido nitrosilsulfúrico o nitrito de sodio. Después, la amina diazotizada se puede hacer reaccionar con el correspondiente componente de acoplamiento, preferentemente en solución acuosa.

10 Los colorantes de Fórmula (I) pueden aislarse del medio de reacción de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, por precipitación salina con una sal de metal alcalino, filtración y secado, dado el caso, al vacío a temperatura elevada.

15 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o de aislamiento, los colorantes de Fórmula (I) pueden obtenerse como ácido libre, como sal o como sal mezclada, que contiene, por ejemplo, uno o varios cationes seleccionados de iones de metal alcalino, por ejemplo, el ion sodio, o un ion amonio o catión alquilamonio, por ejemplo, cationes mono-, di- o trimetil- o -etilamonio. El colorante puede transformarse por técnicas convencionales a partir del ácido libre en una sal o en una sal mezclada o viceversa o de una forma de sal en otra. Si se desea, los colorantes pueden seguir purificándose por diafiltración, separándose del colorante crudo aniónico sales y subproductos de síntesis indeseados.

20 La separación de sales y subproductos de síntesis indeseados y la separación parcial de agua de la solución de colorante crudo puede llevarse a cabo mediante una membrana semipermeable aplicando una presión, mediante lo cual se obtiene el colorante sin las sales y subproductos de síntesis indeseados como solución y puede obtenerse, en caso de necesidad, como cuerpo sólido del modo habitual.

25 Los colorantes de Fórmula (I) y sus sales son especialmente adecuados para teñir o para imprimir material fibroso, que contiene o consta de poliamida natural o sintética, en tonos de violeta a negro. Los colorantes de Fórmula (I) y sus sales son adecuados para preparar tintas de impresión de inyección y para imprimir con estas tintas de impresión de inyección material fibroso, que contiene o consta de poliamida o celulosa natural o sintética (por ejemplo, papel).

30 Por este motivo, la invención se refiere, en otro aspecto, al uso de los colorantes de Fórmula (I), sus sales y mezclas para teñir y/o imprimir materiales fibrosos, que contienen o constan de poliamidas naturales o sintéticas. Otro aspecto es la producción de tintas de impresión de inyección y su uso para imprimir materiales fibrosos, que contienen o constan de poliamidas naturales o sintéticas.

La tinción puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos. Preferentemente, en el procedimiento de extracción, se tiñe a una temperatura de 30 a 140 °C, más preferentemente de 80 a 120 °C, de manera incluso más preferentemente a una temperatura de 80 a 100 °C, y a una proporción de baño de 1:3 a 1:40.

35 El sustrato que va a teñirse puede estar presente, por ejemplo, en forma de hilo, tejido, tejido de punto por trama o alfombra. Las coloraciones de punto menguado también son perfectamente posibles sobre sustratos delicados, por ejemplo, lana de cordero, cachemira, alpaca y mohair. Los colorantes de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para teñir fibras de denier fino (microfibras).

40 Los colorantes de acuerdo con la presente invención y sus sales muestran una buena compatibilidad con colorantes ácidos conocidos. Correspondientemente, los colorantes de Fórmula (I), sus sales o mezclas pueden usarse solos en un procedimiento de tinción o de impresión o incluso como componente en una composición de tinción o de impresión de combinación junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, es decir, con colorantes ácidos que poseen propiedades colorantes comparables como, por ejemplo, propiedades de solidez y velocidades de extracción del baño de tinción sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención pueden usarse especialmente junto
45 con ciertos otros colorantes con cromóforos adecuados. La relación en la que están presentes los colorantes en una

composición de tinción o de impresión de combinación se dicta por el tono de color que se obtendrá.

Los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención son extraordinariamente apropiados para teñir poliamidas naturales y sintéticas, es decir, lana, seda y todos los tipos de nailon sobre los que se obtienen coloraciones con alto nivel de solidez, especialmente buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de Fórmula (I) y sus sales muestran una alta velocidad de extracción. La capacidad de conformación de los colorantes de Fórmula (I) y sus sales es asimismo muy buena. Las coloraciones tono sobre tono sobre los sustratos mencionados muestran una calidad excelente. Todas las coloraciones también muestran un matiz constante con luz artificial. Aparte de eso, cabe mencionar la buena resistencia al decatizado y a la cocción.

Una ventaja decisiva de los colorantes novedosos es que están exentos de metales y ofrecen coloraciones muy uniformes.

Los publicaciones EP0490195 A1, EP0524372 A2, EP1832628 A1, WO2011/024890 A1 así como EP0098522 A2 revelan colorantes trisazoicos que presentan una estructura básica muy similar a los compuestos de acuerdo con la solicitud y, en parte, dan como resultado buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado. Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse como colorante individual o, debido a su buena combinabilidad, también como elemento de combinación con otros colorantes de la misma clase que poseen propiedades colorantes comparables, por ejemplo, solidez, valor de extracción generales en cuestión, etc. Las coloraciones de combinación obtenidas muestran solideces igualmente buenas que las coloraciones con el colorante individual.

Los colorantes de Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden usarse incluso como componentes azules en el procedimiento de tinción tricromática o procedimiento de impresión tricromática. Para la tinción tricromática o impresión tricromática puede recurrirse a todos los procedimientos de tinción y de impresión conocidos y habituales como, por ejemplo, el procedimiento continuo, procedimiento de extracción, procedimiento de tinción de espuma y procedimiento de inyección de tinta.

La composición de los componentes de colorante individuales en la mezcla de colorante tricromático que se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención depende del tono de color deseado. Por ejemplo, para un tono marrón se usan preferentemente del 20 al 40 % en peso de un componente amarillo, del 40 al 60 % en peso de un componente naranja o rojo y del 10 al 20 % en peso del componente azul de acuerdo con la invención.

El componente azul, como se ha descrito anteriormente, consta de un componente individual o de una mezcla de distintos componentes individuales azules, puede corresponder a la Fórmula (I). Preferentemente, son combinaciones de dos y tres.

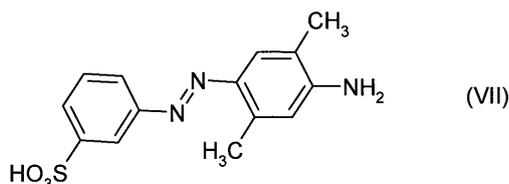
En los siguientes ejemplos, las partes significan partes en peso, los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

Ejemplo 1

Se introdujeron 34,6 partes de ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico en una mezcla de 100 partes de hielo y 25 partes en volumen de ácido clorhídrico acuoso aproximadamente al 30 % y se agitaron durante aproximadamente 30 minutos. De 0 a 5 °C se añadió gota a gota ahora 35 partes en volumen de una solución de nitrito de sodio al 40 % en el transcurso de 30 minutos. A este respecto, la temperatura se mantuvo por adición de hielo de 0 a 5 °C. Tras finalizar la diazotización, se destruyó el nitrito de sodio excedente con ácido aminosulfónico.

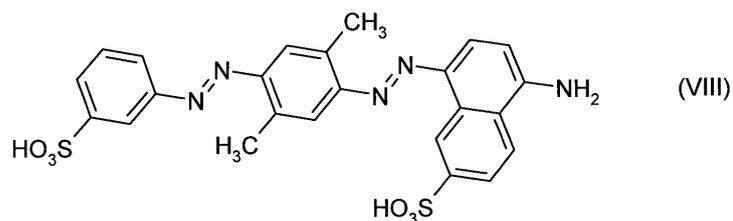
Se suspendieron 24,6 partes de p-xilidina en 300 partes de agua. La suspensión se ajustó a un valor de pH de 9 a 9,5 con carbonato de sodio. Se añadió ahora la diazosuspensión con agitación fuerte en un plazo de 30 minutos. A este respecto, el pH se mantuvo a aproximadamente 9 por la dosificación de solución de carbonato sódico.

Después de finalizar la reacción de acoplamiento, se añadieron 50 partes en volumen de ácido clorhídrico acuoso aproximadamente al 30 % y se agitó durante aproximadamente 30 minutos. El compuesto obtenido de Fórmula

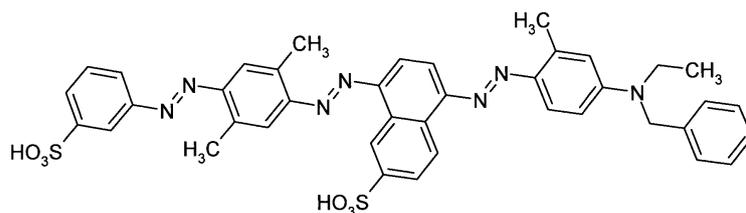


se salificó con cloruro de sodio, se separó por filtración y se secó al vacío a 50 °C.

Se dispuso una suspensión de 44,7 partes de ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico en 250 partes de agua con una solución de sal de diazonio, que se preparó de modo habitual a partir de 44,7 partes del compuesto aminoazoico (VII) y 56,5 partes en volumen de una solución de nitrito de sodio al 40 % de 0 a 5 °C. Después de finalizar el acoplamiento, el colorante amino obtenido de Fórmula



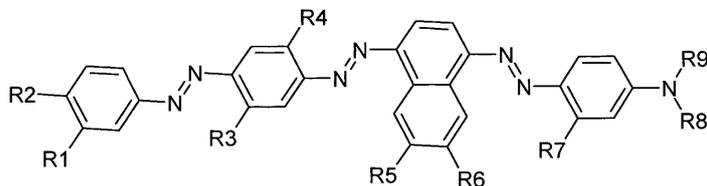
5 se dejó en suspensión y se diazotizó de nuevo como se ha descrito anteriormente. La solución de sal de diazonio así obtenida se proporcionó con agitación en el plazo de 30 minutos para dar una solución de 49,6 partes de 3-N-etil-bencilamino-1-metilbenceno en 150 partes en volumen de agua. A este respecto, el valor de pH se mantuvo entre 4 y 4,5 por la dosificación de solución de carbonato sódico. Después de finalizar la reacción de acoplamiento, el valor de pH se ajusta a aproximadamente 7,5 y del colorante obtenido de Fórmula



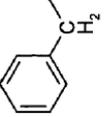
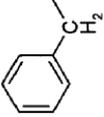
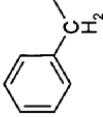
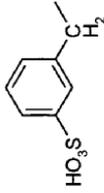
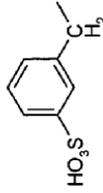
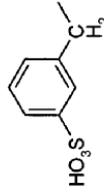
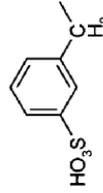
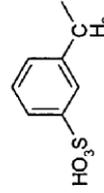
10 se salificó con cloruro de sodio, se separó por filtración y se secó al vacío a 50 °C. Sobre lana y especialmente sobre fibras de poliamida, produce coloraciones azules con buenas propiedades de solidez a la luz y de tinturas en mojado (λ_{max}) (λ_{max}) = 593 nm).

Ejemplos 2 a 60

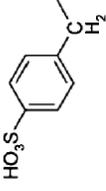
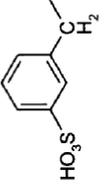
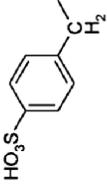
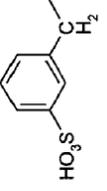
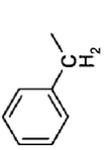
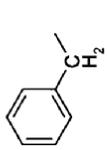
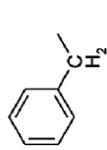
La siguiente tabla incluye colorantes que se prepararon análogamente a los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 usando los materiales de partida correspondientes. Estos colorantes ofrecen coloraciones azules con buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado sobre lana y fibras de poliamida.



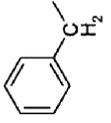
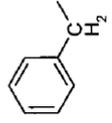
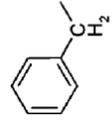
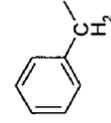
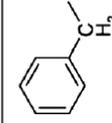
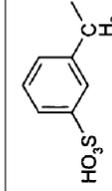
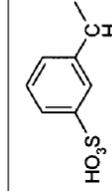
15

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
2	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	592
3	H	-SO ₃ H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	585
4	H	-SO ₃ H	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	596
5	H	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	594
6	H	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	594
7	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	596
8	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	595
9	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	H	Me		Et	594

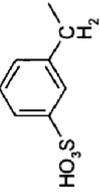
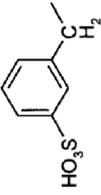
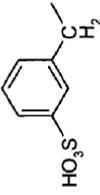
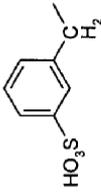
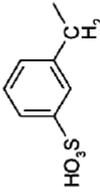
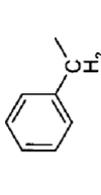
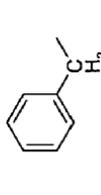
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
10	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	H	Me		Et	590
11	H	-SO ₃ H	Me	Me	H	H	Me		Et	588
12	H	-SO ₃ H	Me	Me	H	H	Me		Et	597
13	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	H	H		Et	593
14	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Me	592
15	-SO ₃ H	H	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Me	597
16	H	-SO ₃ H	H	H	H	-SO ₃ H	Me		Et	596

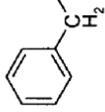
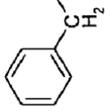
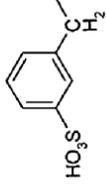
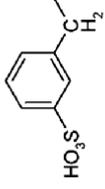
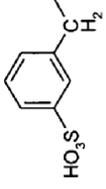
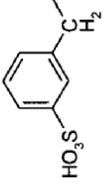
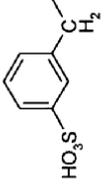
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
17	H	-SO ₃ H	H	H	-SO ₃ H	H	Me		Et	589
18	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	592
19	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	H		Et	590
20	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	595
21	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	H		Et	596
22	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	587
23	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	H		Et	589

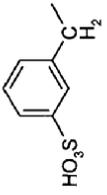
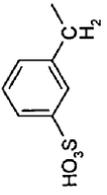
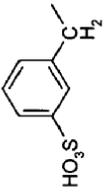
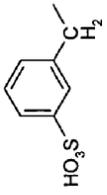
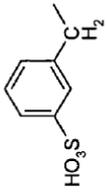
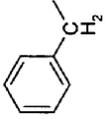
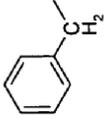
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
24	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	588
25	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	H		Et	588
26	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Me	591
27	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	-SO ₃ H	H	H		Me	592
28	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Me	592
29	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	599
30	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	H		Et	598

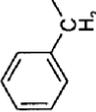
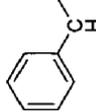
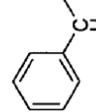
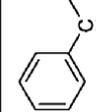
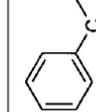
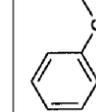
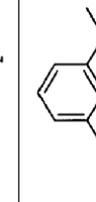
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
31	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	601
32	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	H		Et	602
33	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	594
34	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	H		Et	592
35	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	589
36	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	H		Et	592
37	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	591

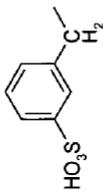
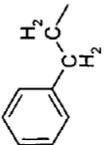
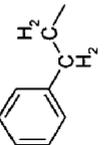
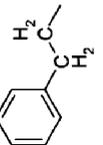
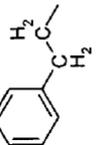
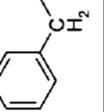
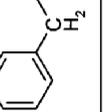
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
38	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	-SO ₃ H	H	H		Et	588
39	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	587
40	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	H	-SO ₃ H	H		Et	588
41	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Me	596
42	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-OMe	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Me	594
43	-SO ₃ H	H	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	588
44	-SO ₃ H	H	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	590

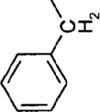
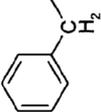
(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
45	H	-SO ₃ H	Me	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	589
46	H	-SO ₃ H	Me	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	588
47	-SO ₃ H	H	-OMe	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	593
48	-SO ₃ H	H	-OMe	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	591
49	H	-SO ₃ H	-OMe	-OMe	H	-SO ₃ H	Me		Et	592
50	H	-SO ₃ H	-OMe	-OMe	-SO ₃ H	H	Me		Et	596
51	H	-SO ₃ H	Me	-OMe	H	H	Me		Et	589

(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
52	H	-SO ₃ H	-OMe	-OMe	H	H	Me		Et	587
53	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	586
54	H	-SO ₃ H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	589
55	H	-SO ₃ H	Me	Me	-SO ₃ H	H	Me		Et	592
56	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	Me		Et	595
57	-SO ₃ H	H	Me	Me	H	-SO ₃ H	H		Et	594
58	H	-SO ₃ H	Me	Me	H	-SO ₃ H	H		Et	590

(continuación)

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{max}
59	H	-SO ₃ H	Me	Me	-SO ₃ H	H	H		Et	592
60	-SO ₃ H	H	Me	Me	-SO ₃ H	H	H		Et	593

Ejemplo de aplicación A

5 A un baño de tinción de 40 °C, que consta de 2000 partes de agua, 1 parte de un igualador afín al colorante débilmente activo por cationes a base de una amida de ácido graso de aminopropilo etoxilado, 0,25 partes del colorante del Ejemplo 1, que se ajustó al pH 5 con 1 a 2 partes de ácido acético acuoso al 40 %, se añadieron a 100 partes de tejido de poliamida 6. Tras 10 minutos a 40 °C, el baño de tinción se calienta a 98 °C con un aumento de temperatura de 1 °C por minuto y después se deja a temperatura de ebullición de 45 a 60 minutos. A continuación, se refrigera a 70 °C en el plazo de 15 minutos. La coloración se extrae del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. Resulta una coloración de poliamida azul que muestra buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado.

10 **Ejemplo de aplicación B**

15 A un baño de tinción de 40 °C, que consta de 2000 partes de agua, 1 parte de un igualador afín al colorante débilmente activo por cationes a base de una amida de ácido graso de aminopropilo etoxilado, 0,3 partes del colorante del Ejemplo 1, que se ajustó al pH 5,5 con 1 a 2 partes de ácido acético al 40 %, se añadieron a 100 partes de tejido de poliamida 6,6. Tras 10 minutos a 40 °C, el baño de tinción se calienta a 120 °C con un aumento de temperatura de 1,5 °C por minuto y después se deja a esta temperatura de 15 a 25 minutos. A continuación, se refrigera a 70 °C en el plazo de 25 minutos. La coloración se extrae del baño de tinción, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. Resulta una coloración de poliamida azul de buena igualación que presenta buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado.

Ejemplo de aplicación C

20 A un baño de tinción de 40 °C, que consta de 4000 partes de agua, 1 parte de un igualador débilmente afín al colorante con carácter anfotérico a base de una amida de ácido graso etoxilado y sulfatado, 0,4 partes del colorante del Ejemplo 1, que se ajustó al pH 5 con 1 a 2 partes de ácido acético al 40 %, se añaden 100 partes de tejido de lana. Tras 10 minutos a 40 °C, el baño de tinción se calienta a temperatura de ebullición con un aumento de temperatura de 1 °C por minuto y después se deja a temperatura de ebullición de 40 a 60 minutos. A continuación, se refrigera a 70 °C en el plazo de 20 minutos. La coloración se extrae del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. Resulta una coloración de lana azul con buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado.

Ejemplo de aplicación D

100 partes de una tela de poliamida 6 se fularizan con un baño de 50 °C que consta de

30 40 partes del colorante del Ejemplo 1,
100 partes de urea,
20 partes de un solubilizante no ionógeno a base de butilidiglicol,
15 - 20 partes de ácido acético (para ajustar el valor de pH a 4),
10 partes de un igualador afín al colorante débilmente activo por cationes a base de una amida de ácido

35 graso de aminopropilo etoxilado y
810 - 815 partes de agua (para completar 1000 partes de baño de foulard).

40 El género textil así impregnado se enrolla y se deja en una cámara de vaporizado en condiciones de vapor saturado de 85 a 98 °C durante 3 a 6 horas para la fijación. A continuación, la coloración se enjuaga con agua caliente y fría y se seca. Se obtiene una coloración de poliamida azul con buena igualación superficial así como buena solidez a la luz y en mojado.

Ejemplo de aplicación E

Una superficie de terciopelo textil de poliamida 6 con un tejido base sintético se fulariza con un baño que contiene en 1000 partes

45 1 parte del colorante del Ejemplo 1
4 partes de un espesante de uso comercial a base de éter de harina de algarroba
2 partes de un aducto de óxido de etileno no iogénico de un alquifenol superior
1 parte de ácido acético al 60 %.

A continuación, se imprime con una pasta que, en 1000 partes, contiene los siguientes componentes:

50 20 partes de alquilamina grasa alcoxilada de uso comercial
20 partes de un espesante de uso comercial a base de éter de harina de algarroba.

La impresión se fija durante 6 minutos en vapor saturado a 100 °C, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tela de funda teñida de manera uniforme con dibujos azules y blancos.

Ejemplo de aplicación F

A un baño de tinción de 40 °C, que consta de 2000 partes de agua, 1 parte de un igualador afín al colorante débilmente activo por cationes a base de una amida de ácido graso de aminopropilo etoxilado, 0,2 partes del colorante rojo del Ejemplo 8 del documento WO-2002/46318, 1,5 partes de un preparado de uso comercial de C. I. Acid Yellow 236 (amarillo Nylosan FL) y 0,5 partes del colorante azul del Ejemplo 1 que se ajustó al pH 5 con 1 - 2 partes de ácido acético al 40 %, se añadieron a 100 partes de tejido de poliamida 6.6. Tras 10 minutos a 40 °C, el baño de tinción se calienta a 98 °C con un aumento de temperatura de 1 °C por minuto y después se deja a temperatura de ebullición de 45 a 60 minutos. A continuación, se refrigera a 70 °C en el plazo de 15 minutos. La coloración se extrae del baño, se enjuaga con agua caliente y luego con agua fría y se seca. Resulta una coloración de poliamida gris uniforme que muestra buena solidez a la luz y buena solidez de tinturas en mojado.

Los ejemplos de aplicación A a F se llevaron a cabo con resultados igualmente buenos también con los colorantes 2 a 60.

Ejemplo de aplicación G

Se disuelven 3 partes del colorante del Ejemplo 3 en 82 partes de agua desionizada y 15 partes de dietilenglicol a 60 °C. Tras la refrigeración a temperatura ambiente se obtiene una tinta de impresión azul que es muy apropiada para la impresión de inyección de tinta sobre papel o productos textiles de poliamida y de lana.

El ejemplo de aplicación G se llevó a cabo con resultados igualmente buenos también con los colorantes 1, 2 y 4 a 60.

Ejemplo de aplicación H

Un baño de tinción que consta de 1000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de ácido nitrobenzeno-3-sulfónico de sodio y 1 parte del colorante del Ejemplo 1 se calienta a 80 °C en el plazo de 10 minutos. Después, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. Se tiñe durante 5 minutos a 80 °C y después se calienta a 95 °C en el plazo de 15 minutos. Tras 10 minutos a 95 °C, se añaden 3 partes de carbonato sódico, tras 20 minutos se añaden otras 7 partes de carbonato sódico y tras 30 minutos a 95 °C se añaden otra vez 10 partes de carbonato sódico. A continuación, se sigue tiñendo durante 60 minutos a 95 °C. Después, el material teñido se elimina del baño de tinción y se enjuaga en agua corriente desionizada durante 3 minutos. Ahora se lava dos veces durante 10 minutos en respectivamente 5000 partes de agua hirviendo desionizada, a continuación se enjuaga durante 3 minutos en agua corriente desionizada a 60 °C y un minuto con agua del grifo fría. Tras el secado, se obtiene una coloración de algodón azul brillante con buenas solidez.

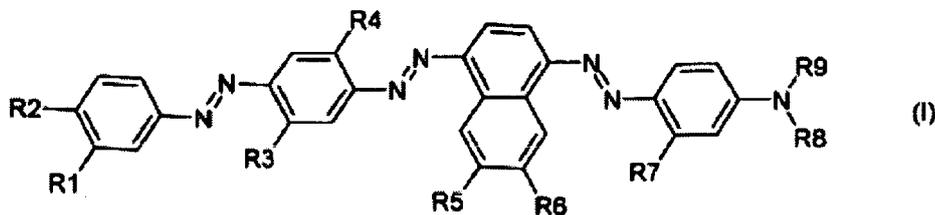
Ejemplo de aplicación J

Se disuelven 0,2 partes del colorante del Ejemplo 1 en 100 partes de agua caliente y la solución se refrigera a temperatura ambiente. Esta solución se agrega a 100 partes de celulosa de sulfito químicamente blanqueada que se molió en 2000 partes de agua en una pila holandesa. Tras 15 minutos de entremezclado, se encola del modo habitual con cola de resina y sulfato de aluminio. El papel que se prepara de esta sustancia posee un matiz azul con buenas solidez de tinturas en mojado.

Los ejemplos de aplicación H y J se llevaron a cabo con resultados igualmente buenos también con los colorantes 2 a 60.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de Fórmula general (I)



y sus mezclas
en la que

- 5
- 10
- 15
- 20
- R^1 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alquilo C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 sustituido y ramificado, o SO_2Y ,
 R^2 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alquilo C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 sustituido y ramificado, sulfuro, SO_2Y o $-NHCH_2CH_2OH$,
 Y significa un grupo hidroxilo o hidroxietilo,
 R^3 y R^4 , independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alquilo C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 sustituido y ramificado, alcoxi C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alcoxi C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alcoxi C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alcoxi C_3-C_6 sustituido y ramificado,
 R^5 significa hidrógeno o sulfuro,
 R^6 significa hidrógeno o sulfuro,
 R^7 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alquilo C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 sustituido y ramificado,
 R^8 y R^9 , independientemente entre sí, significan alquilo C_1-C_6 no sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 no sustituido y ramificado, o alquilo C_1-C_6 sustituido y no ramificado o alquilo C_3-C_6 sustituido y ramificado, o arilo, o arilo- $(CH_2)_n$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 , pudiendo estar sustituidos los restos arilo;

conteniendo el compuesto de Fórmula (I) al menos un grupo aniónico.

- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el al menos un grupo aniónico significa 1, 2 o 3, preferentemente 2, grupos sulfuro.
3. Compuesto según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** R^1 significa hidrógeno o SO_2Y .
4. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** R^2 significa hidrógeno, sulfuro o $-NHCH_2CH_2OH$.
5. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** R^3 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .
6. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** R^4 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .
7. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** R^7 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .
8. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** R^8 significa fenilo- $(CH_2)_n$ sustituido o no sustituido o naftilo- $(CH_2)_n$ sustituido o no sustituido con $n = 1, 2, 3$ o 4 .
9. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** R^9 significa alquilo C_1-C_4 .
10. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** R^8 significa un grupo fenilo- $(CH_2)_{1-2}$ o un grupo fenilo- $(CH_2)_{1-2}$ en el que el resto fenilo está sustituido con un grupo sulfuro o un grupo nitró.
11. Compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque**
 R^1 significa hidrógeno o SO_2Y ,
 Y significa un grupo hidroxilo o hidroxietilo,
 R^2 significa hidrógeno, SO_2Y o $-NHCH_2CH_2OH$,
 R^3 y R^4 , independientemente entre sí, significan hidrógeno, metilo o metoxi;
 R^5 significa hidrógeno o sulfuro,
 R^6 significa hidrógeno o sulfuro,

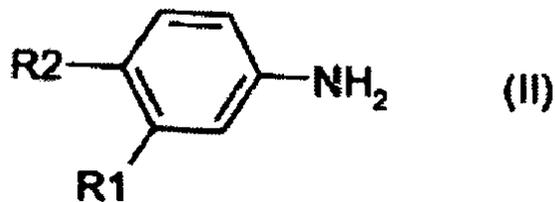
no significando R⁵ y R⁶ simultáneamente sulfo;

R⁷ significa hidrógeno o metilo;

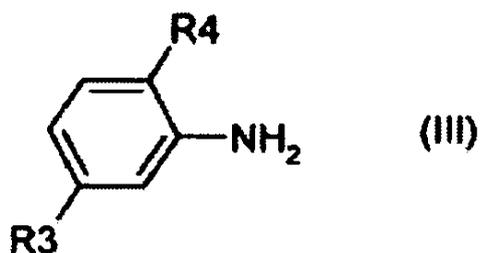
R⁸ significa alquilenfenilo-C₁-C₂ o alquilenfenilensulfo-C₁-C₂;

R⁹ significa metilo o etilo.

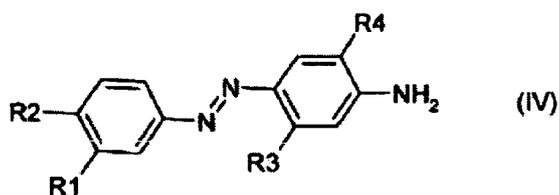
- 5 12. Procedimiento para preparar un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** se diazotiza un compuesto de Fórmula (II)



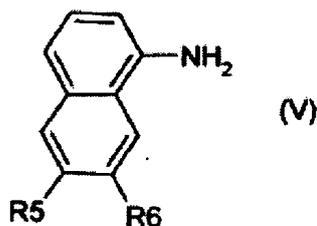
y se acopla a un equivalente de un compuesto de Fórmula (III)



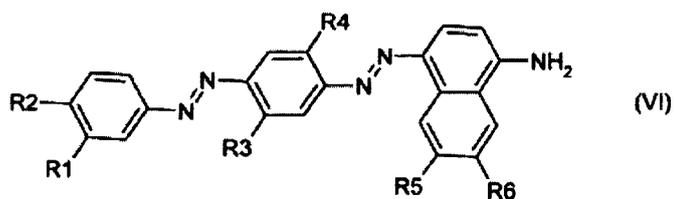
- 10 que diazotiza la amina resultante de Fórmula (IV)



y se acopla a un equivalente de un compuesto de Fórmula (V),

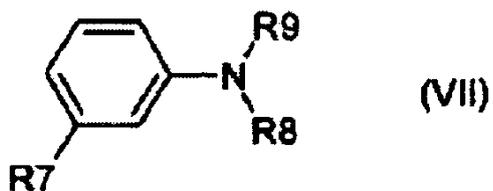


y que diazotiza la amina resultante de Fórmula (VI)



- 15

y se acopla a un equivalente de un compuesto de Fórmula (VII),



estando definidos los restos R¹ a R⁹ como en una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Uso de un compuesto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 para teñir o imprimir materiales fibrosos que contienen o constan de poliamidas naturales o sintéticas.

5 14. Uso según la reivindicación 13, **caracterizado porque** las poliamidas son lana, seda o nailon.

15. Uso según la reivindicación 13 o 14 como componente azul en un procedimiento de tinción tricromática o un procedimiento de impresión tricromática.