

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 613**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2014 PCT/EP2014/050067**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14108357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2014 E 14700218 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2943538**

54 Título: **Mezclas de tinte dispersos con alta resistencia a la humedad**

30 Prioridad:

14.01.2013 EP 13151174

14.01.2013 EP 13000169

14.01.2013 EP 13151183

15.01.2013 EP 13000205

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2018

73 Titular/es:

DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH

(100.0%)

Am Prime Parc 10-12

65479 Raunheim, DE

72 Inventor/es:

VERMANDEL, FANNY;

MURGATROYD, ADRIAN;

GRUND, CLEMENS;

HOPPE, MANFRED y

WEINGARTEN, ULRICH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 669 613 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de tinte dispersos con alta resistencia a la humedad

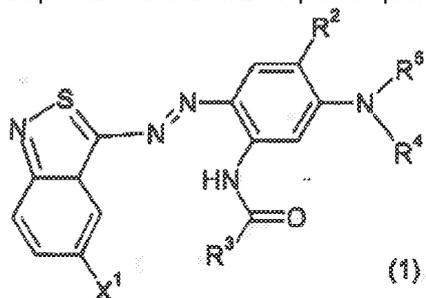
5 Esta invención se refiere a mezclas de tinte azoicos dispersos, que tienen color azul marino o negro.

Los tintes dispersos exentos de AOX presentan un interés creciente por razones ecológicas. Tintes dispersos Exentos de AOX y su uso para teñir poliésteres y sus mezclas con otras fibras tales como por ejemplo celulosa, elastano/Spandex, nailon y lana por técnicas normales de tinción de agotamiento, tinción continua y estampación directa se conocen ya, por ejemplo, por DE 30 04 655, EP 0 827 988 o DE 26 23 251.

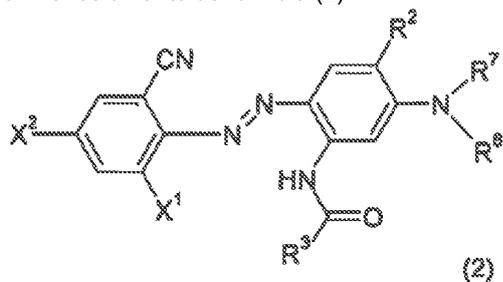
Dichos tintes presentan, sin embargo, ciertos defectos de aplicación, tales como por ejemplo una acumulación insuficiente de color sobre poliésteres (la acumulación satisfactoria de color es resultado de la capacidad de un tinte para proporcionar una tinción proporcionalmente más intensa cuando se utiliza en concentraciones más altas en el baño de tinte), o propiedades de solidez insatisfactorias.

Así pues, existe necesidad de tintes dispersos que proporcionen tinciones con intensidad de color mejorada y propiedades de solidez satisfactorias del poliéster teñido o sus mezclas con otras fibras tales como celulosa, nailon y lana que están exentas de sustituyentes halógeno por razones ecológicas.

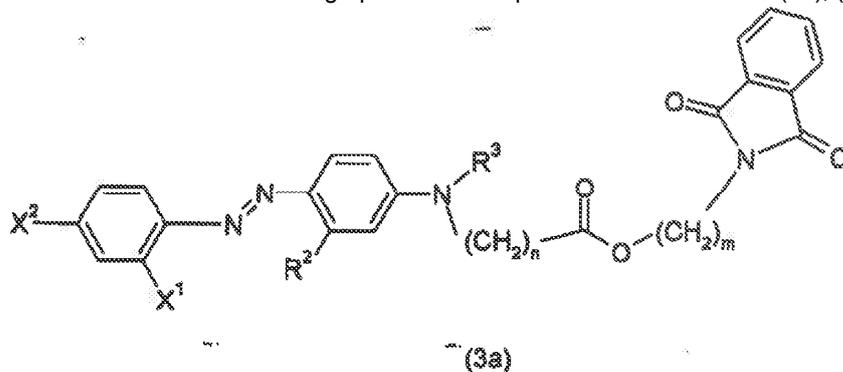
20 Sorprendentemente, los problemas pueden resolverse por ciertas mezclas de tinte y la presente invención está dirigida por tanto a una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (1)



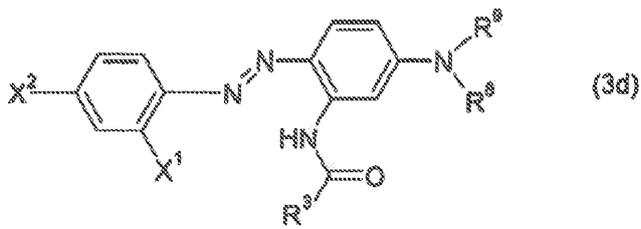
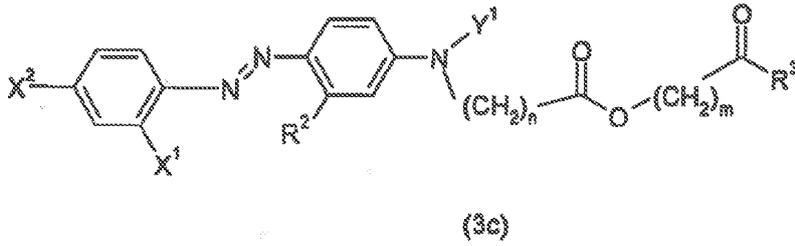
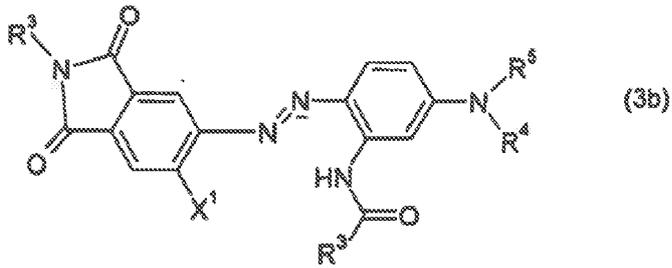
25 y al menos un tinte de fórmula (2)



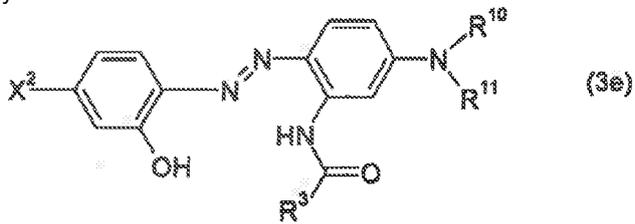
y al menos un tinte seleccionado del grupo constituido por los tintes de fórmula (3a), (3b), (3c), (3d) y (3e)



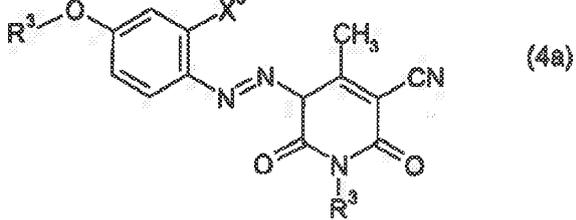
30



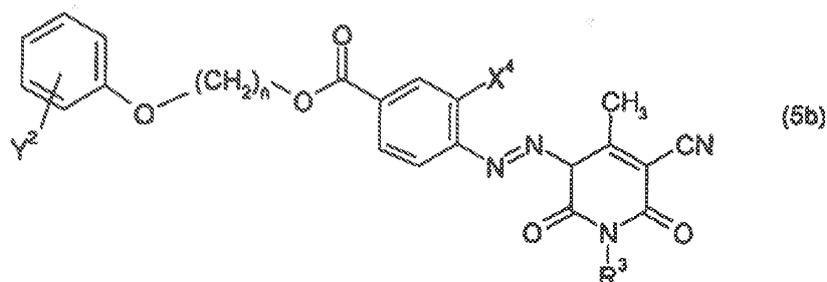
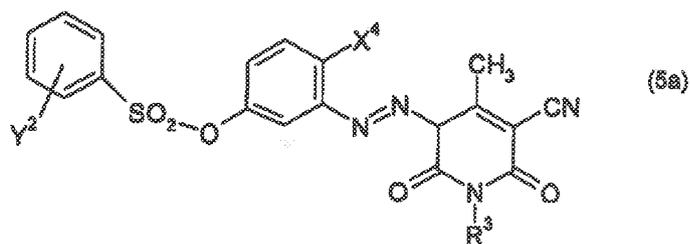
5 y



10 y un tinte de fórmula (4a)



y opcionalmente al menos un tinte seleccionado del grupo constituido por los tintes de fórmula (5a) y (5b)



en donde, independientemente unos de otros,

- 5 R^2 y R^3 es hidrógeno, (C₁-C₄)-alcoxi o (C₁-C₄)-alquilo,
 R^4 a R^{11} es (C₁-C₄)-alquilo, $-(CH_2)_n-O-(C_1-C_4)$ -alquilo, $-(CH_2)_n-O-CO-(C_1-C_4)$ -alquilo o $-(CH_2)_n-COO-(C_1-C_4)$ -alquilo,
 X^1 y X^2 es nitro, ciano, carboxi o $CO-NR^2R^3$,
 X^3 y X^4 es hidrógeno, ciano o nitro,
 Y^1 es $-(CH_2)_m$ -fenilo sustituido con Y^2 , en donde
10 Y^2 es hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, (C₁-C₄)-alquilo o (C₁-C₄)-alquiloxi,
n es 1, 2, 3 o 4 y
m es 1, 2, 3 o 4.

Existen también tintes preferidos para tales mezclas y por consiguiente también mezclas preferidas y una mezcla de tintes como se ha descrito arriba, en donde, con independencia unos de otros, preferiblemente

- 15 R^2 es hidrógeno, metoxi o metilo,
 R^3 , R^6 y R^7 es (C₁-C₄)-alquilo,
 R^4 y R^5 es $-(CH_2)_n-O-(C_1-C_4)$ -alquilo,
 R^8 a R^{11} es $-(CH_2)_n-O-CO-(C_1-C_4)$ -alquilo o $-(CH_2)_n-COO-(C_1-C_4)$ -alquilo,
20 X^1 , X^2 y X^3 es ciano o nitro,
 X^4 es hidrógeno,
 Y^1 es $-(CH_2)_m$ -fenilo sustituido con Y^2 , en donde
 Y^2 es hidrógeno, carboxi, (C₁-C₄)-alquilo o (C₁-C₄)-alquiloxi
n es 1 ó 2 y
25 m es 1 ó 2.

Aún más preferida es una mezcla de tintes como se ha descrito arriba, en donde independientemente unos de otros

- 30 R^2 es hidrógeno o metoxi,
 R^3 es metilo o etilo,
 R^4 y R^5 es $-(CH_2)_n-O-(C_1-C_2)$ -alquilo,
 R^6 y R^7 es (C₁-C₄)-alquilo,
 R^8 y R^9 es $-(CH_2)_n-COO-(C_1-C_2)$ -alquilo,
 R^{10} y R^{11} es $-(CH_2)_n-O-CO-(C_1-C_2)$ -alquilo,
35 X^1 , X^2 y X^3 es ciano o nitro,
 X^4 es hidrógeno,
 Y^1 es $-(CH_2)_m$ -fenilo,
n es 1 ó 2 y
m es 1 ó 2.

40 Es muy preferida una mezcla de tintes como se ha descrito arriba, en donde independientemente unos de otros

- R^2 es hidrógeno,
 R^3 es metilo o etilo,
 R^4 y R^5 es $-(CH_2)_2-O-CH_3$,
 R^6 y R^7 es etilo, R^8 y R^9 es $-(CH_2)_n-COO-CH_3$,
45 R^{10} y R^{11} es $-(CH_2)_n-O-CO-(C_1-C_2)$ -alquilo,
 X^1 , X^2 y X^3 es ciano o nitro,
 X^4 es hidrógeno,
 Y^1 es $-(CH_2)_m$ -fenilo,

n es 1 ó 2 y
m es 1 ó 2.

5 Los tintes de las mezclas de tinte de la presente invención son conocidos y se pueden preparar conforme a procedimientos conocidos, por ejemplo, por los documentos: EP 0 167 913, DE 21 15 34, DE 26 10 675, WO 00/040656, US 3,980,634, EP 0 051 563, EP 0 667 376, EP 2032 524, DE 29 36 489, EP 0 161 665, EP 0 440 072, WO 02/068539, WO 02/074864 y WO 04/044058. Mezclas cuaternarias de tintes dispersos muy similares se describen en CN 101 338 081 A. Tintes dispersos exentos de AOX se dan a conocer en EP 1 668 079 A1; sin embargo, este documento no se refiere a mezclas de tintes. Intervalos preferidos de porcentaje en peso de los componentes de las mezclas de tinte de la invención son

1:	1-45
2:	15-80
3a-3e:	7,5-35
4:	7,5-35
5a y/o 5b:	0-15.

15 En cada mezcla de tintes, los componentes 1 a 5b suman 100% en el caso de que la mezcla de tintes esté constituida por los tintes arriba mencionados, o menos de 100% en el caso de que se añadan tintes adicionales, v.g. como componentes de matizado. En tal caso, la cantidad de componentes de matizado es preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5 y muy preferiblemente menor que 2% en peso basado en el peso de todos los tintes de la mezcla de tintes.

Por mezcladura de los tintes individuales se puede(n) obtener la o las mezclas conforme a la presente invención.

20 Así pues, un proceso para la producción de una mezcla de tintes como se ha descrito arriba que comprende

- a) mezclar los componentes de la mezcla de tintes,
- b) homogeneizar la mezcla obtenida en el paso a),

constituye un aspecto de la presente invención.

25 En general, existen tres posibilidades preferidas:

1)

- a) mezclar los componentes requeridos de las fórmulas (1) a (5) con agente dispersante,
- b) homogeneizar y moler la mezcla obtenida en el paso a),
- c) secar por pulverización la mezcla obtenida en el paso b).

30 2) Alternativamente, todos los componentes individuales (1) a (5) pueden tratarse como se ha descrito arriba en 1) a) a c) y los componentes formulados de las fórmulas (1) a (5) de los pasos respectivos c) pueden mezclarse luego como componentes secos.

35 3) Como otra alternativa, es posible una combinación de ambos procesos en donde los componentes principales de las fórmulas (1) a (5) se tratan conforme al proceso 1) a) y b), y los componentes menores de las fórmulas (1) a (5) pueden añadirse como polvo seco tratado conforme al proceso 2) a) b) y c) a la papilla de los componentes principales y la mixtura total resultante se seca por pulverización.

40 Un proceso para tinción o estampación de material que contiene carboxamido y/o hidroxilo, que comprende poner en contacto el material que contiene carboxamido y/o hidroxilo con una mezcla de tintes como se ha descrito arriba y/o una solución acuosa como se ha descrito arriba forma todavía otro aspecto de la presente invención.

45 Cuando la mezcla de tintes de la presente invención se utiliza en tinción, la mezcla de tintes se dispersa en un medio acuoso por medio de un agente dispersante y agente humectante de la manera usual para preparar un baño de tinte para tinción o una pasta de estampación para estampación textil.

50 Ejemplos típicos de un agente dispersante son: lignin-sulfonatos, condensados ácido naftaleno-sulfónico/formaldehído y condensados fenol/cresol/ácido sulfanílico/formaldehído, y ejemplos típicos de agentes humectantes son: alquil-aril-etoxilatos que pueden estar sulfonados o fosfatados, y ejemplos típicos de otros ingredientes que pueden estar presentes son: sales inorgánicas, agentes eliminadores de polvo tales como aceite mineral o nonanol, líquidos orgánicos y tampones. Pueden estar presentes agentes dispersantes en cantidades de 30 a 500 % basadas en el peso de la mezcla de tintes. Los agentes eliminadores de polvo pueden utilizarse en cantidades de 0 a 5 % basadas en el peso de la mezcla de tintes.

55 En el caso de la tinción v.g. de fibras poliéster y productos de mezclas de fibras tales como telas de hilos mezclados de productos de telas mixtas que comprenden fibras poliéster, dichas fibras y/o productos de la mezcla de fibras pueden teñirse con solidez de color satisfactoria de tinción normales, tales como el método de tinción a alta

temperatura, el método de tinción con portador y el método de tinción Thermosol. En algunos casos, la adición de una sustancia ácida al baño de tinte puede conducir a una tinción más exitosa.

Condiciones de proceso adecuadas pueden seleccionarse ventajosamente de las siguientes:

- 5 (i) tinción de agotamiento a un pH de 4 a 8,5, a una temperatura de 125 a 140°C durante 10 a 120 minutos y a una presión de 1 a 2 bar, añadiéndose opcionalmente un secuestrante;
- 10 (ii) tinción continua a un pH de 4 a 8,5, a una temperatura de 190 a 225°C durante 15 segundos a 5 minutos, añadiéndose opcionalmente un inhibidor de migración;
- (iii) estampación directa a un pH de 4 a 6,5, a una temperatura de 160 a 185°C durante 4 a 15 minutos para alcanzar el tratamiento con vapor a alta temperatura, o a una temperatura de 190 a 225°C durante 15 segundos a 5 minutos para fijación en estufa con calor seco o a una temperatura de 120 a 140°C y 1 a 2 bar durante 10 a 45 minutos para tratamiento con vapor a presión, añadiéndose opcionalmente agentes humectantes y espesantes (tales como alginatos) desde 5 a 100% en peso basado en el peso de la mezcla de tintes;
- 15 (iv) estampación de descarga (por fulardeo de la mezcla de tintes sobre el material textil, secado y sobre-estampación) a un pH de 4 a 6,5, añadiéndose opcionalmente inhibidores de migración y espesantes;
- (v) tinción con portador a un pH de 4 a 7,5, a una temperatura de 95 a 100°C, utilizando un portador tal como metilnaftaleno, difenilamina o 2-fenilfenol, añadiéndose opcionalmente secuestrantes; y
- 20 (vi) tinción atmosférica de acetato, triacetato y nailon a un pH de 4 a 7,5, a una temperatura de aproximadamente 85°C para acetato o a una temperatura de aproximadamente 90°C para triacetato y nailon durante 15 a 90 minutos, añadiéndose opcionalmente secuestrantes.

25 En todos los procesos anteriores, la mezcla de tintes se aplica como una dispersión que comprende desde 0,001 a 20%, preferiblemente desde 0,005 a 16%, de la mezcla de tintes en un medio acuoso.

Una solución acuosa para tinción que comprende una mezcla de tintes como se ha descrito arriba forma otro aspecto de la presente invención.

30 Además de los procesos de aplicación arriba mencionados, la mezcla de tintes puede aplicarse a materiales textiles sintéticos y mezclas de fibras por estampación con chorro de tinta, habiéndose pretratado opcionalmente los sustratos para favorecer la estampación. Para aplicaciones de chorro de tinta, el medio de aplicación puede comprender agua y un disolvente orgánico soluble en agua, preferiblemente en una ratio en peso de 1:99 a 99:1, más preferiblemente desde 1:95 a 2:1 y especialmente en el intervalo de 1:90 a 1:1. El disolvente orgánico soluble en agua comprende preferiblemente un alcohol C₁-C₄, especialmente metanol o etanol, una cetona, especialmente acetona o metil-etil-cetona, 2-pirrolidona o N-metilpirrolidona, un glicol, especialmente etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, butano-2,3-diol, tiodiglicol o dietilenglicol, un glicol-éter, especialmente etilenglicol-monometiléter, propilenglicol-monometiléter o dietilenglicol-monometiléter, urea, una sulfona, especialmente bis-(2-hidroxi-etil)-sulfona o mezclas de los mismos.

Así pues, una tinta para estampación digital textil, que comprende una mezcla de tintes como se ha descrito arriba forma otro aspecto de la presente invención.

45 La mezcla de tintes de inventiva puede aplicarse también a materiales textiles utilizando dióxido de carbono supercrítico, en cuyo caso los agentes de formulación del tinte pueden omitirse opcionalmente.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de una mezcla de tintes como se ha descrito arriba y/o una solución acuosa como se ha descrito arriba para tinción de fibras, así como mezclas de tales fibras seleccionadas del grupo constituido por: fibras sintéticas: nailon, nailon-6, nailon-6.6 y fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, kapok, bonete de cáscara de coco; fibras blandas, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, ratán; fibras de hojas, sisal, henequén, banana; fibras de tallo, bambú; fibras de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemira, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, así como materiales de piel y cuero; fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas; fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón-viscosa, fibras de acetato y triacetato y fibras Lyocell.

De acuerdo con ello, fibras y mezclas que contienen tales fibras seleccionadas del grupo constituido por: materiales de fibra sintética, materiales de nailon, nailon-6, nailon-6.6 y fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, kapok, bonete de cáscara de coco; fibras blandas, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, ratán; fibras de hojas, sisal, henequén, banana; fibras de tallo, bambú; fibras de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemira, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, así como materiales de piel y cuero; fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas; fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón-viscosa, fibras de acetato y triacetato y fibras Lyocell que comprenden una mezcla de tintes como se ha descrito arriba en forma unida química y/o físicamente constituyen otro aspecto de la presente invención.

65

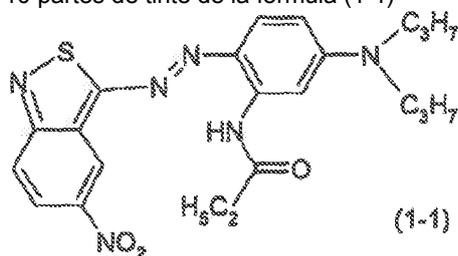
Un material textil especialmente preferido para ser teñido con la mezcla de tintes de la presente invención es un poliéster aromático o una mezcla de fibras de los mismos con fibras de cualquiera de los materiales de fibras o mezclas mencionados anteriormente. Mezclas de fibras especialmente preferidas incluyen las de poliéster-celulosa, tales como poliéster-algodón, y poliéster-lana. Los materiales textiles o mezclas de los mismos pueden encontrarse en forma de filamentos, fibras sueltas, hilos o telas tejidas o géneros de punto. Particularmente, entre las fibras poliéster, deben mencionarse como fibras no sólo fibras poliéster ordinarias (fibras de denier regular) sino también microfibras (fibras de denier fino, que tienen un denier inferior a 0,6), que pueden teñirse exitosamente con la mezcla de tintes de la presente invención.

Los ejemplos siguientes ilustrarán adicionalmente la invención, sin limitar el alcance de la misma. Partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa. La relación de partes en peso a partes en volumen es la del kilogramo al litro.

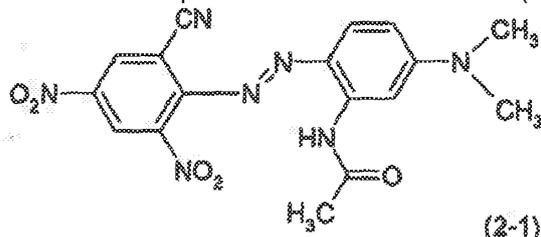
Ejemplos:

Ejemplo 1

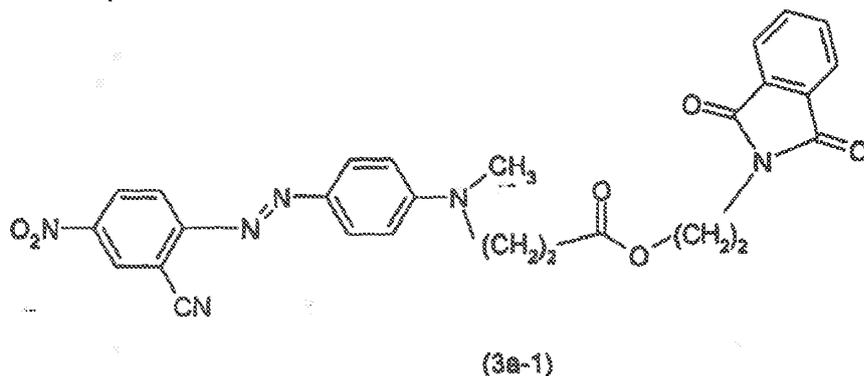
10 partes de tinte de la fórmula (1-1)



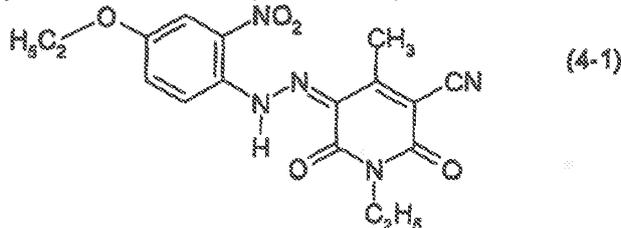
se mezclaron con 45 partes de un tinte de la fórmula (2-1)



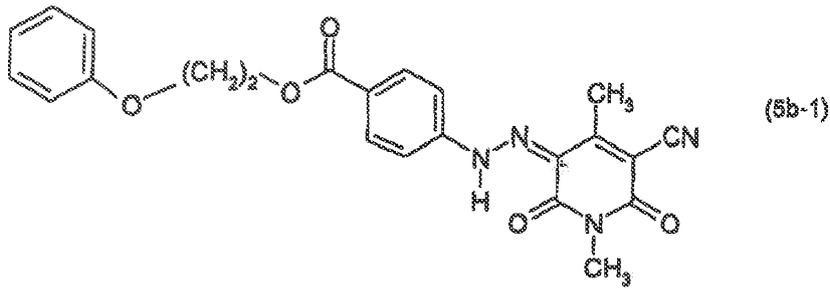
y se mezclaron con 20 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3a-1)



y se mezclaron con 15 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4-1)



y se mezclaron con 10 partes de un polvo de tinte de la fórmula (5b-1)

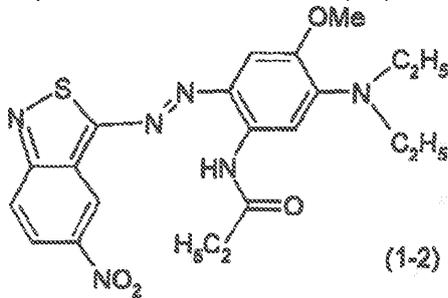


La mezcla de tintes resultante se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes y estampados de color negro muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

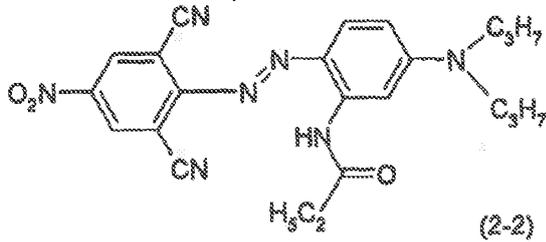
5

Ejemplo 2

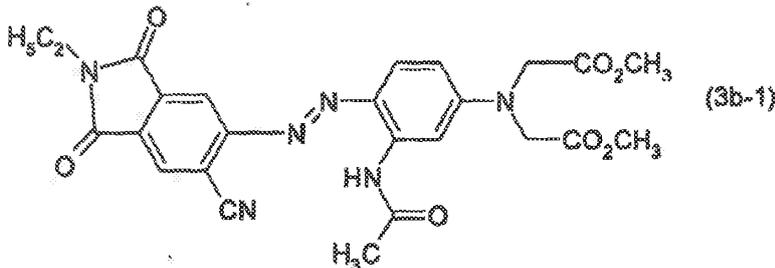
13 partes de tinte de la fórmula (1-2)



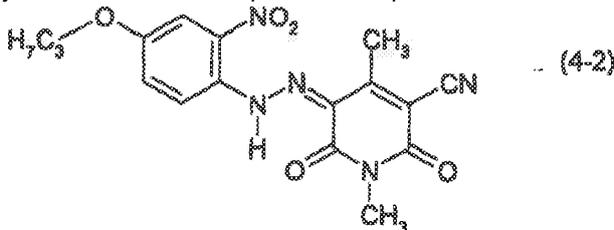
10 se mezclaron con 46 partes de un tinte de la fórmula (2-2)



y se mezclaron con 20 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3b-1)



y se mezclaron con 22 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4-2)

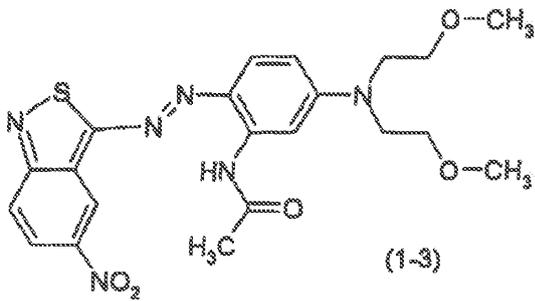


15

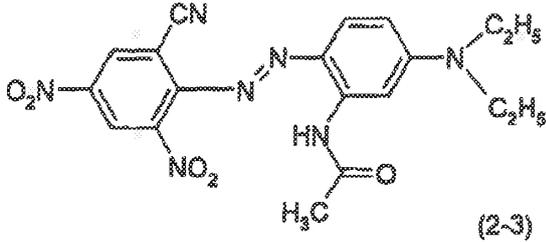
La mezcla de tintes resultante se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes y estampados de color negro muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

Ejemplo 3

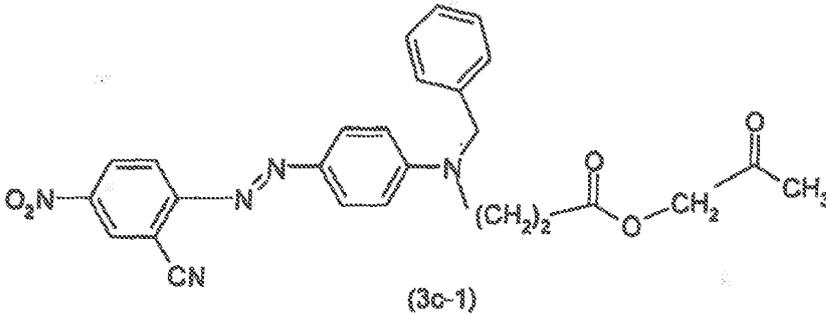
9 partes de tinte de la fórmula (1-3)



se mezclaron con 36 partes de un tinte de la fórmula (2-3)

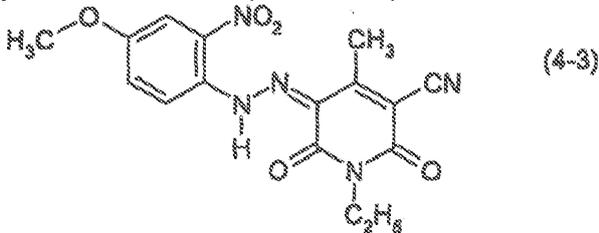


y se mezclaron con 20 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3c-1)

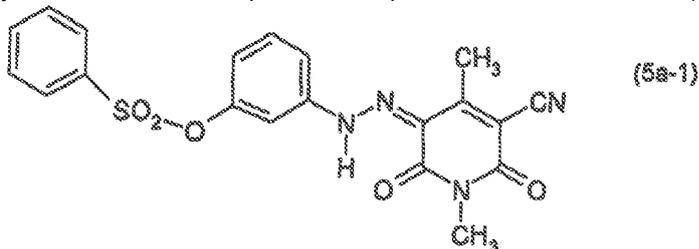


5

y se mezclaron con 25 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4)



y se mezclaron con 10 partes de un polvo de tinte de la fórmula (5a)

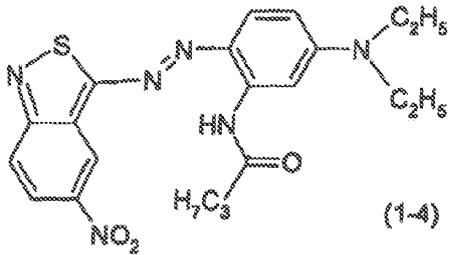


10 La mezcla de tintes resultante se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes o estampados de color negro muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

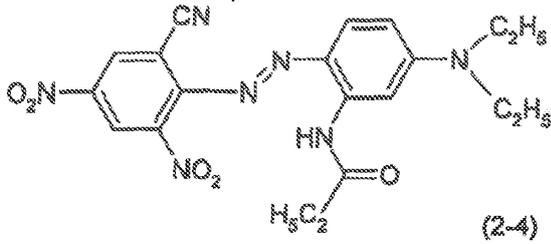
Ejemplo 4

15

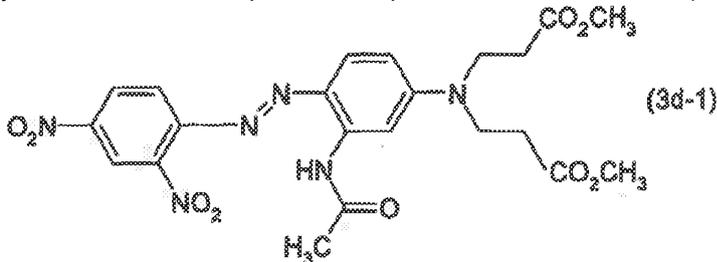
12 partes de tinte de la fórmula (1-2)



se mezclaron con 36 partes de un tinte de la fórmula (2-1)

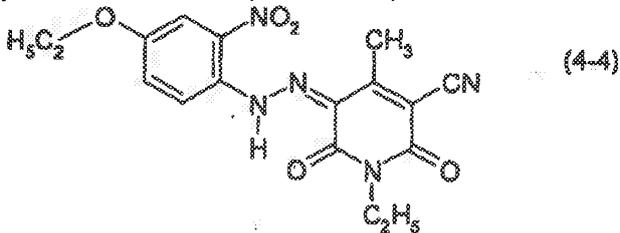


y se mezclaron con 20 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3d-1)



5

y se mezclaron con 32 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4-4)

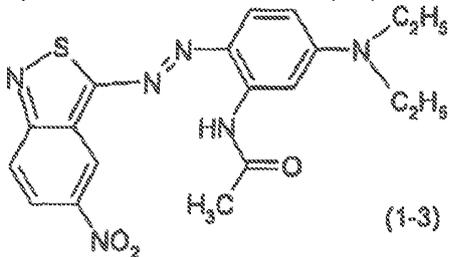


La mezcla de tintes resultante se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes y estampados de color negro muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

10

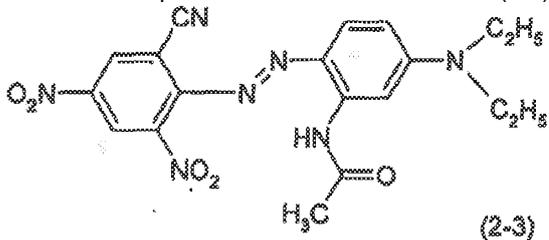
Ejemplo 5

5 partes de tinte de la fórmula (1-3)

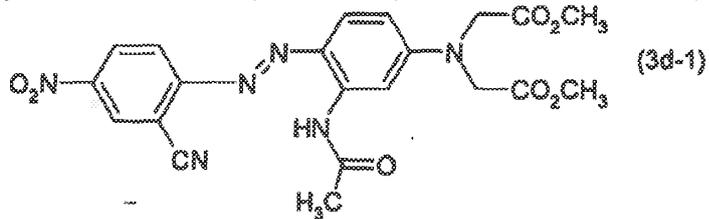


15

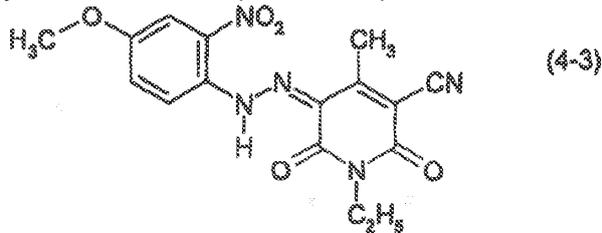
se mezclaron con 78 partes de un tinte de la fórmula (2-3)



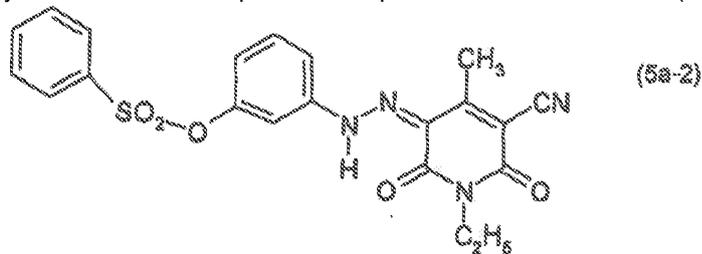
y se mezclaron con 10 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3d-1)



y se mezclaron con 5 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4)



5 y se mezclaron con 2 partes de un polvo de tinte de la fórmula (5a)

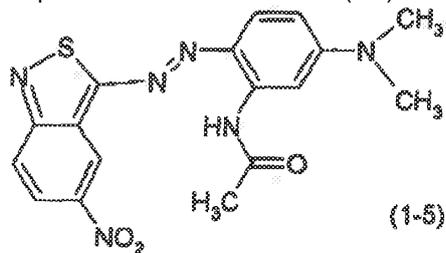


La mezcla de tintes resultante de la invención se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes o estampados de color azul marino muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

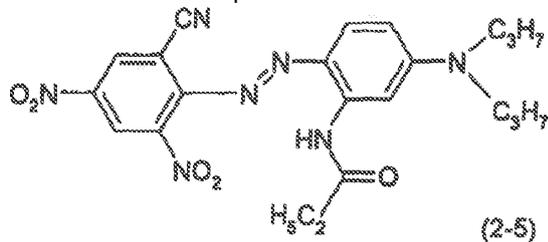
10

Ejemplo 6

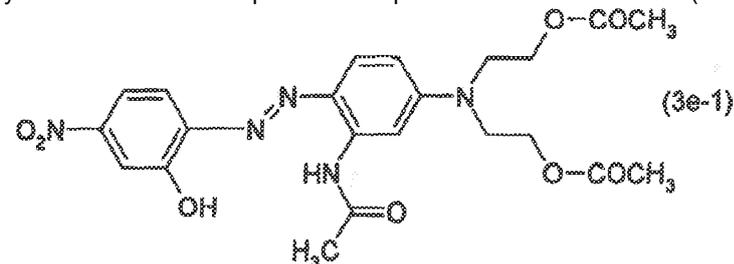
10 partes de tinte de la fórmula (1-2)



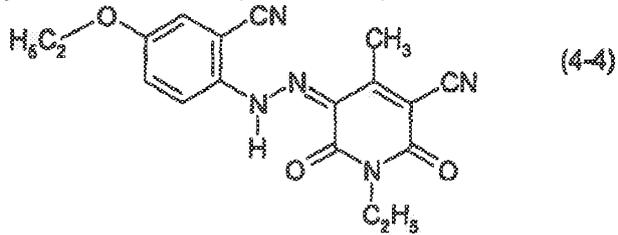
15 se mezclaron con 70 partes de un tinte de la fórmula (2-1)



y se mezclaron con 15 partes de un polvo de tinte de la fórmula (3e-1)



y se mezclaron con 5 partes de un polvo de tinte de la fórmula (4-4)



5 La mezcla de tintes resultante se formuló utilizando agente dispersante y se secó mediante secado por pulverización, dando tintes y estampados de color azul marino muy intenso, sobre poliéster o mezclas de poliéster, por ejemplo, en las condiciones de tinción típicas para tintes dispersos.

Todos los ejemplos de la tabla siguiente se preparan como formulaciones como las explicadas anteriormente, utilizando agentes dispersantes y eliminadores de polvo.

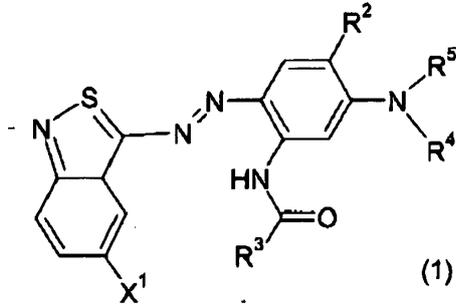
Ejemplo	Tinte de fórmula (1)	Tinte de fórmula (2)	Tinte de fórmula (3)	Tinte de fórmula (4)	Tinte de fórmula (5)	Ratio (1):(2):(3):(4):(5)	Tono sobre Poliéster
7	X ¹ =CN R ² =H R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =H R ⁴ =CH ₃ R ⁵ , R ⁶ =C ₂ H ₅	(3b) X ¹ =CN R ² =C ₂ H ₅ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ² =NO ₂ R ³ =C ₂ H ₅ R ⁴ =C ₂ H ₅	(5a) X ⁴ =H R ³ =CH ₃ Y ² =H	11:33:24:22:10	Negro Intenso
8	X ¹ =CN R ² =H R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =H R ⁴ =CH ₃ R ⁵ , R ⁶ =C ₂ H ₅	(3b) X ¹ =CN X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =CH ₂ COOCH ₃	X ² =NO ₂ R ³ =C ₂ H ₅ R ⁴ =C ₂ H ₅	(5b) X ⁴ =H R ³ =CH ₃ Y ² =H n=2	19:44:18:15:5	Negro Intenso
9	X ¹ =CN R ² =OCH ₃ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =H R ⁴ =OC ₂ H ₅ R ⁵ =CH ₃ R ⁶ , R ⁷ =C ₂ H ₅	(3c) X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ = CH ₂ COOCH ₃	X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ =C ₂ H ₅	(5a) X ⁴ =H R ³ =CH ₃ Y ² =H	12:40:22:18:7	Negro Intenso
10	X ¹ =CN R ² =H R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =H R ⁴ =CH ₃ R ⁵ , R ⁶ =C ₂ H ₅	(3d) X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ = C ₂ H ₅ COOCH ₃	X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ =C ₂ H ₅	(5a) X ⁴ =H R ³ =CH ₃ Y ² =H	8:38:16:29:10	Negro Intenso
11	X ¹ =CN R ² =OCH ₃ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =(CH ₂) ₂ OCH ₃	X ¹ =NO ₂ X ² =NO ₂ R ³ =H R ⁴ =CH ₃	(3d) X ¹ =CN X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ , R ⁵ =	X ² =NO ₂ R ³ =CH ₃ R ⁴ =C ₂ H ₅	(5b) X ⁴ =H R ³ =CH ₃ Y ² =H n=2	15:40:25:15:5	Negro Intenso

12	$X^1=CN$ $R^2=H$ $R^3=CH_3$ $R^4, R^5=(CH_2)_nOCH_3$	$R^6, R^7=C_6H_5$ $X^1=NO_2$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4, R^5=C_6H_5$	$C_6H_4COOCH_3$ (3b) $X^1=NO_2$ $R^2=CH_3$ R^3, R^4, R^5 $C_6H_4COOCH_3$	$X^2=NO_2$ $R^3=CH_3$ $R^4=C_6H_5$	(5b) $X^4=H$ $R^5=CH_3$ $Y^6=H$ $n=2$	20.35.20.15.10	Negro intenso
13	$X^1=CN$ $R^2=H$ $R^3=CH_3$ $R^4, R^5=(CH_2)_nOCH_3$	$X^1=NO_2$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $R^5, R^6=C_6H_5$	(3c) $X^1=CN$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $Y^5=CH_2$ -fenilo $n=2, m=1$	$X^2=NO_2$ $R^3=CH_3$ $R^4=C_6H_5$	(5a) $X^4=H$ $R^5=CH_3$ $Y^6=H$	5.60.10.3.2	Azul marino
14	$X^1=CN$ $R^2=H$ $R^3=CH_3$ $R^4, R^5=(CH_2)_nOCH_3$	$X^1=NO_2$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $R^5, R^6=C_6H_5$	(3e) $X^1=CN$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $Y^5=CH_2$ -fenilo $n=2, m=1$	$X^2=NO_2$ $R^3=CH_3$ $R^4=C_6H_5$	(5c) $X^4=H$ $R^5=CH_3$ $Y^6=H$ $n=2$	10.70.15.3.2	Azul marino
15	$X^1=CN$ $R^2=OCH_3$ $R^3=CH_3$ $R^4, R^5=(CH_2)_nOCH_3$	$X^1=NO_2$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $R^5, R^6=C_6H_5$	(3e) $X^1=CN$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$ $R^4=CH_3$ $Y^5=CH_2$ -fenilo $n=2, m=1$	$X^1=NO_2$ $R^2=CH_3$ $R^3=C_6H_5$	--	8.72.15.5.0	Azul marino
16	$X^1=CN$ $R^2=H$ $R^3=CH_3$	$X^1=NO_2$ $X^2=NO_2$ $R^3=OCH_3$	(5a) $X^1=CN$ $X^2=NO_2$ $R^3=H$	$X^1=NO_2$ $R^2=CH_3$ $R^3=C_6H_5$	(5a) $X^4=H$ $R^5=CH_3$ $Y^6=H$	8.78.10.3.2	Azul marino

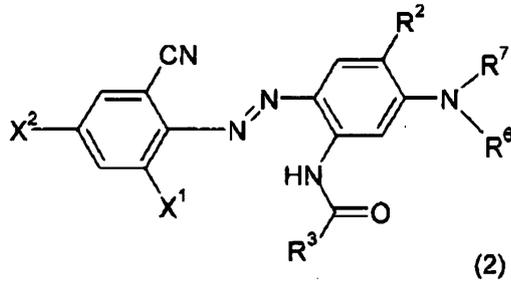
17	$R^1, R^2 = (CH_2)_m OCH_3$ $X = CN$ $R^3 = H$ $R^4 = CH_3$ $R^5, R^6 = (CH_2)_n OCH_3$	$R^7 = CH_3$ $R^8, R^9 = C_6H_5$	$R^{10} = CH_3$ $n = 2, m = 2$ (3b) $X = CN$ $R^1 = C_6H_5$ $R^2 = CH_3$ $R^3 = CH_3$ $R^4, R^5 = (CH_2)_n OCH_3$	$X = NO_2$ $R^1 = CH_3$ $R^2 = C_6H_5$	-	11:09-14:30	Azul marino
18	$X = CN$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3, R^4 = (CH_2)_n OCH_3$	$X = NO_2$ $X = NO_2$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3, R^4 = C_6H_5$	$X = CN$ $X = NO_2$ $X = NO_2$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3, R^4 = C_6H_5$	$X = NO_2$ $R^1 = CH_3$ $R^2 = C_6H_5$	(5a) $X = H$ $R^1 = CH_3$ $Y = H$	45:10:20:15:10	Negro intenso
19	$X = CN$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3, R^4 = (CH_2)_n OCH_3$	$X = NO_2$ $X = NO_2$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3, R^4 = C_6H_5$	$X = CN$ $X = NO_2$ $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $Y = CH_3$ (enlace) $n = 2, m = 1$ (3c)	$X = NO_2$ $R^1 = CH_3$ $R^2 = C_6H_5$	(5a) $X = H$ $R^1 = CH_3$ $Y = H$	00:15:20:32	Azul marino

REIVINDICACIONES

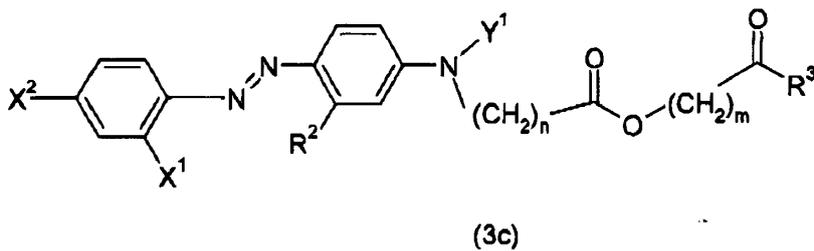
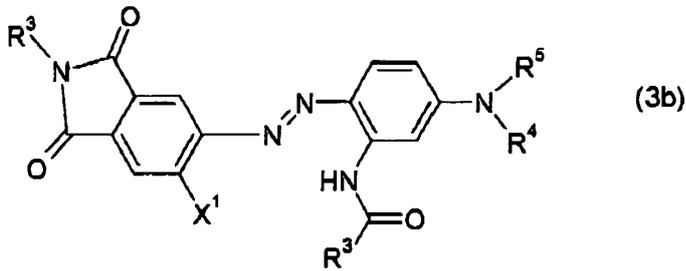
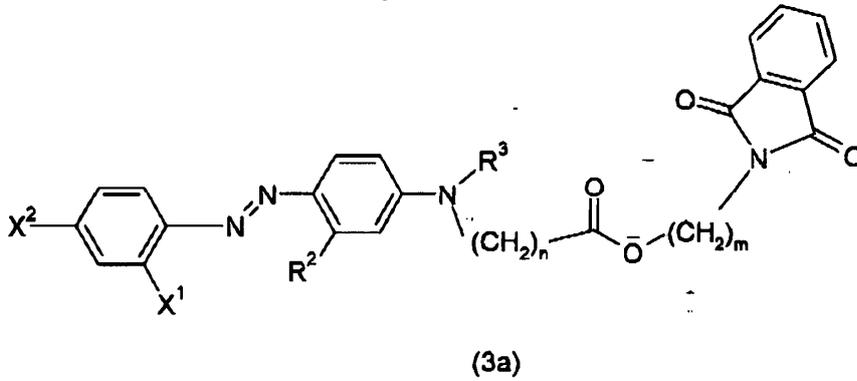
1. Mezcla de tintes que comprende al menos un tinte de fórmula (1)

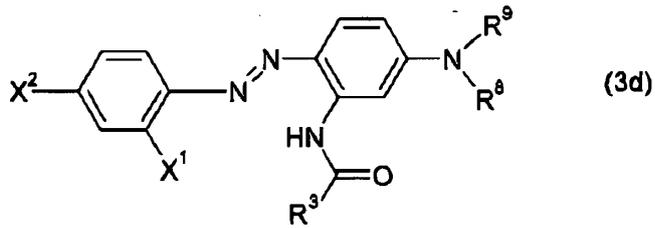


y al menos un tinte de fórmula (2)

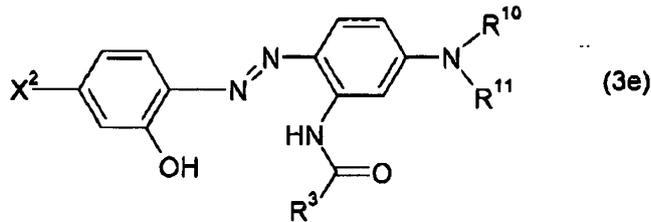


10 y al menos un tinte seleccionado del grupo constituido por los tintes de fórmula (3a), (3b), (3c), (3d) y (3e)



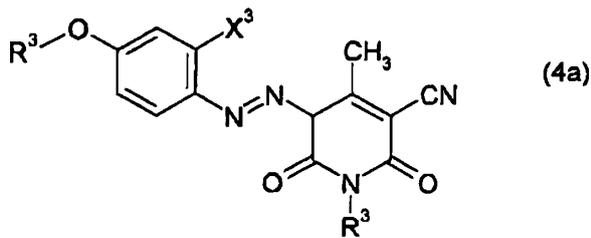


y



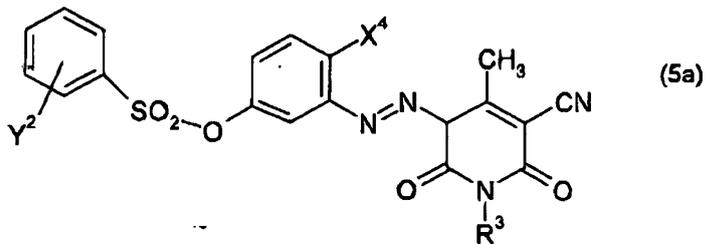
y

5 un tinte de fórmula (4a)

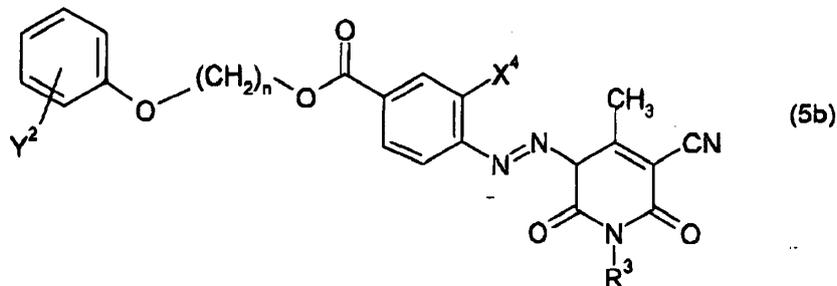


y opcionalmente

al menos un tinte seleccionado del grupo constituido por los tintes de fórmula (5a) y (5b)



10



en donde, independientemente unos de otros

R² y R³ es hidrógeno, (C₁-C₄)-alcoxi o (C₁-C₄)-alquilo,

R⁴ a R¹¹ es (C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_n-O-(C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_n-O-CO-(C₁-C₄)-alquilo o -(CH₂)_n-COO-(C₁-C₄)-alquilo,

X¹ y X² es nitro, ciano, carboxi o CO-NR²R³,

X³ y X⁴ es hidrógeno, ciano o nitro,

15

Y¹ es -(CH₂)_m-fenilo sustituido con Y², en donde Y² es hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, (C₁-C₄)-alquilo o (C₁-C₄)-alquiloxi,
n es 1, 2, 3 o 4 y
m es 1, 2, 3 o 4.

- 5
2. Mezcla de tintes conforme a la reivindicación 1, en donde independientemente unos de otros
R² es hidrógeno, metoxi o metilo,
R³, R⁶ y R⁷ es (C₁-C₄)-alquilo,
R⁴ y R⁵ es -(CH₂)_n-O-(C₁-C₄)-alquilo,
10 R⁸ a R¹¹ es -(CH₂)_n-O-CO-(C₁-C₄)-alquilo o -(CH₂)_n-COO-(C₁-C₄)-alquilo,
X¹, X² y X³ es ciano o nitro,
X⁴ es hidrógeno,
Y¹ es -(CH₂)_m-fenilo sustituido con Y², en donde
Y² es hidrógeno, carboxi, (C₁-C₄)-alquilo o (C₁-C₄)-alquiloxi
15 n es 1 ó 2 y
m es 1 ó 2.
3. Mezcla de tintes conforme a la reivindicación 1 ó 2, en donde independientemente unos de otros
R² es hidrógeno,
20 R³ es metilo o etilo,
R⁴ y R⁵ es -(CH₂)_n-O-(C₁-C₂)-alquilo,
R⁶ y R⁷ es (C₁-C₄)-alquilo,
R⁸ y R⁹ es -(CH₂)_n-COO-(C₁-C₂)-alquilo,
R¹⁰ y R¹¹ es -(CH₂)_n-O-CO-(C₁-C₂)-alquilo, X¹, X² y X³ es ciano o nitro,
25 X⁴ es hidrógeno,
Y¹ es -(CH₂)_m-fenilo,
n es 1 ó 2 y
m es 1 ó 2.
- 30 4. Mezcla de tintes, conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde independientemente unos de otros
R² es hidrógeno,
R³ es metilo o etilo,
R⁴ y R⁵ es -(CH₂)₂-O-CH₃,
35 R⁶ y R⁷ es etilo,
R⁸ y R⁹ es -(CH₂)_n-COO-CH₃,
R¹⁰ y R¹¹ es -(CH₂)_n-O-CO-(C₁-C₂)-alquilo,
X¹, X² y X³ es ciano o nitro,
X⁴ es hidrógeno,
40 Y¹ es -(CH₂)_m-fenilo,
n es 1 ó 2 y
m es 1 ó 2.
- 45 5. Solución acuosa para tinción que comprende una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Proceso para la producción de una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende
a) mezclar los componentes de la mezcla de tintes,
50 b) homogeneizar la mezcla obtenida en el paso a).
7. Proceso para tinción o estampación de material que contiene carboxamido y/o hidroxilo, que comprende poner en contacto el material que contiene carboxamido y/o hidroxilo con una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y/o una solución acuosa conforme a la reivindicación 5.
55
8. Tinta para estampación digital textil, que comprende una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
9. Uso de una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y/o una solución acuosa conforme a la reivindicación 6 para tinción de fibras, así como mezclas de tales fibras seleccionadas del grupo constituido por: fibras sintéticas: nailon, nailon-6, nailon-6.6 y fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, kapok, bonete de cáscara de coco; fibras blandas, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, ratán; fibras de hojas, sisal, henequén, banana; fibras de tallo, bambú; fibras de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemira, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, así como materiales de piel y cuero; fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas; fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón-viscosa, fibras de acetato y triacetato y fibras Lyocell.
60
65

- 5 10. Fibra y mezclas que contienen dicha fibra seleccionadas del grupo constituido por: materiales de fibra sintética, materiales de nailon, nailon-6, nailon-6.6 y fibras de aramida, fibras vegetales, fibras de semillas, algodón, algodón orgánico, kapok, bonete de cáscara de coco; fibras blandas, lino, cáñamo, yute, kenaf, ramio, ratán; fibras de hojas, sisal, henequén, banana; fibras de tallo, bambú; fibras de animales, lana, lana orgánica, seda, lana de cachemira, fibra de alpaca, mohair, fibra de Angora, así como materiales de piel y cuero; fibras manufacturadas, regeneradas y recicladas, fibras celulósicas; fibras de papel, fibras celulósicas regeneradas, fibras de rayón-viscosa, fibras de acetato y triacetato y fibras Lyocell, que comprenden una mezcla de tintes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en forma unida química y/o físicamente.