

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 396**

51 Int. Cl.:

C09B 29/033 (2006.01)

C09B 29/44 (2006.01)

C09B 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2007 PCT/EP2007/061002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08049758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2007 E 07821369 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2113011**

54 Título: **Colorantes en dispersión, su producción y su empleo**

30 Prioridad:

27.10.2006 DE 102006050642

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

30.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JORDAN, HARTWIG y
NEUBAUER, STEFAN**

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 2 670 396 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).

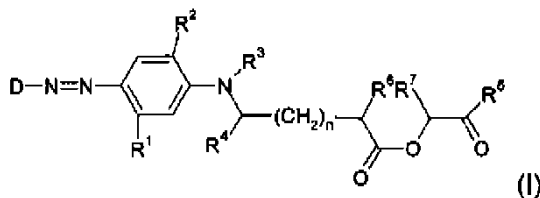
DESCRIPCIÓN

Colorantes en dispersión, su producción y su empleo

5 Son objeto de la presente invención colorantes azoicos en dispersión, en los que un 2-oxoalquiléster está enlazado al cromóforo. Los colorantes que presentan este elemento estructural son ya conocidos y se describen, a modo de ejemplo, en los documentos GB 909843, WO95/20014 y WO05/056690. Además, se describen ésteres cíclicos en el componente diazoico en el documento EP 1 411 089, y ésteres sustituidos en el componente de copulación en el documento DE 26 12 742.

10 Ahora se descubrió que los colorantes azoicos en dispersión, en los que el citado elemento estructural está enlazado a otros elementos estructurales seleccionados de manera determinada, presentan excelentes propiedades, y las coloraciones producidas con los mismos se distinguen por extraordinarias solideces al lavado y muy buenas solideces a la sublimación.

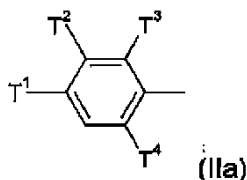
La presente invención se refiere a colorantes de la fórmula general (I)



15

donde

D representa un grupo de la fórmula (IIa),



20

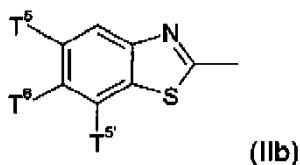
donde

T¹ y T², independientemente entre sí, significan hidrogeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, -SO₂(C₁-C₆)-alquilo, -SO₂-arilo, ciano, halógeno o nitro; y

25

T⁴ y T³, independientemente entre sí, significan hidrógeno, halógeno, trifluorometilo, ciano, -SCN, -SO₂CH₃ o nitro; no significando hidrógeno al menos uno de los restos T¹, T², T³ y T⁴;

o un grupo de la fórmula (IIb)



30

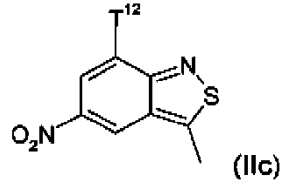
donde

T⁵ y T^{5'}, independientemente entre sí, significan hidrógeno o halógeno; y

T⁶ significa hidrógeno, -SO₂CH₃, -SCN, (C₁-C₄)-alcoxi, halógeno o nitro; no significando hidrógeno al menos uno de los restos T⁵, T^{5'} y T⁶;

o un grupo de la fórmula (IIc)

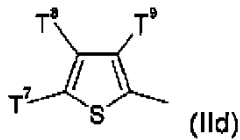
5



donde

T¹² significa hidrógeno o halógeno;

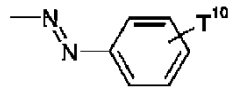
10 o un grupo de la fórmula (II d)



donde

T⁷ significa nitro, -CHO, ciano, -COCH₃ o un grupo de la fórmula

15

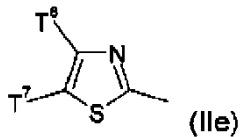


donde T¹⁰ significa hidrógeno, halógeno, nitro o ciano;

T⁸ significa hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo o halógeno, y

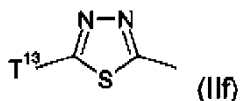
T⁹ significa nitro, ciano, -COCH₃ o -COOT¹¹; donde T¹¹ es (C₁-C₄)-alquilo;

20 o un grupo de la fórmula (II e)



donde T⁷ y T⁸ se definen como se indica anteriormente;

25 o un grupo de la fórmula (II f)



donde T¹³ significa fenilo o S-(C₁-C₄)-alquilo,

5 R¹ representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, metoxi, hidroxilo, etoxi, acetilamino, propionilamino, benzoilamino, metilsulfonilamino, etilsulfonilamino o fenilsulfonilamino;

R² representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, metoxi, etoxi o fenoxi;

R³ representa hidrógeno, bencilo, feniletilo, fenoxietilo, metoxietilo, cianoetilo, -C₂H₄OCOCH₃, -C₂H₄OCOC₂H₅,

-C₂H₄COOCH₃, -C₂H₄COOC₂H₅ o alilo;

10 R⁴ y R⁷ representan hidrógeno, metilo o fenilo;

R⁵ representa metilo o etilo;

R⁶ representa hidrógeno o metilo; y

n representa 0 o 1.

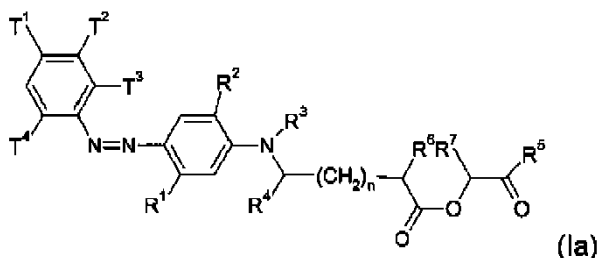
15 Los grupos (C₁-C₆)-alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificados y significan, a modo de ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo. Se considera una analogía para grupos alcoxi, que significan, a modo de ejemplo, metoxi o etoxi. Los grupos (C₃-C₄)-alqueno son especialmente alilo.

Los grupos (C₁-C₆)-alquilo y (C₃-C₄)-alqueno sustituidos están sustituidos en especial por 1 a 3 sustituyentes de la serie halógeno, ciano, hidroxilo, (C₁-C₆)-alcoxi, -COO(C₁-C₆)-alquilo, -COOarilo, -OCOO(C₁-C₆)-alquilo, -OCOOarilo, -OCO(C₁-C₆)-alquilo, fenilo, -OCOfenilo y fenoxi.

20 Arilo es especialmente fenilo o naftilo, -NHSO₂arilo es especialmente fenilsulfonilamino. Halógeno representa preferentemente cloro o bromo.

De modo especialmente preferente, R⁴ y R⁷ representan hidrógeno. De modo especialmente preferente, n representa 0.

Colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Ia)

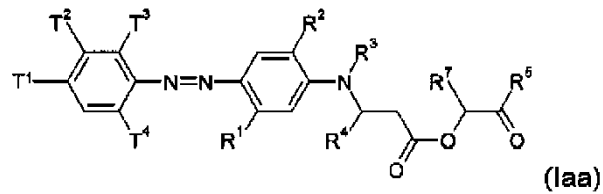


25 donde T¹ a T⁴, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica anteriormente.

en colorantes de la fórmula general (Ia) especialmente preferentes
 30 R¹ significa acetilamino, propionilamino, benzoilamino o metilsulfonilamino;
 R² significa hidrógeno, cloro, metoxi o etoxi;

R³ significa hidrógeno, alilo o bencilo;
 R⁴ significa hidrógeno o metilo;
 R⁵ significa metilo o etilo;
 R⁶ significa hidrógeno o metilo, y
 R⁷ significa hidrógeno, metilo o fenilo.

5 Colorantes de la fórmula general (Ia) especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Iaa)



10 donde

T¹ representa hidrógeno, nitro o metilo;

T² representa hidrógeno, nitro o cloro;

T³ representa hidrógeno, ciano, cloro o bromo;

T⁴ representa hidrógeno, ciano, nitro, cloro, bromo o trifluorometilo;

15 R¹ representa hidrógeno, hidroxilo, cloro, metilo, acetilamino, propionilamino, benzoilamino o metilsulfonilamino;

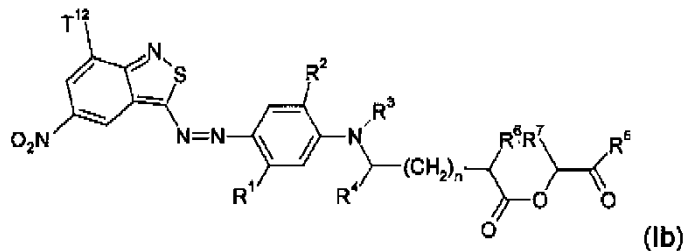
R² representa hidrógeno, cloro, metilo, fenoxi, metoxi o etoxi;

R³ representa hidrógeno, bencilo, feniletilo, fenoxietilo o alilo;

R⁵ representa metilo o etilo; y

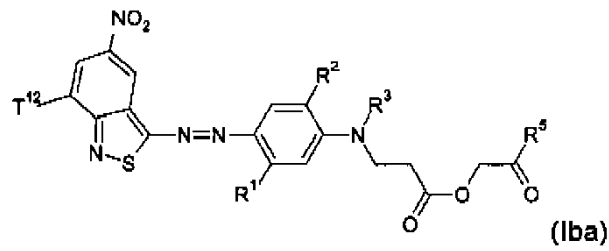
20 R⁴ y R⁷ representa hidrógeno, metilo o fenilo.

Otros colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Ib)



donde T¹², R¹ a R⁷ y n se definen como se indica anteriormente.

25 Colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Iba)



donde

5 T^{12} representa hidrógeno, cloro o bromo;

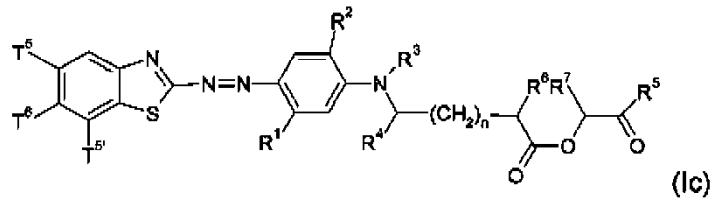
R^1 representa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R^2 representa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R^3 representa hidrógeno, bencilo o alilo; y

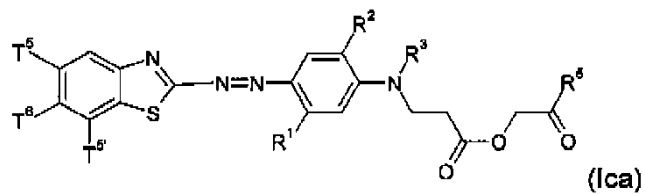
R^5 representa metilo o etilo.

10 Otros colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Ic)



donde T^5 , $T^{5'}$, T^6 , R^1 a R^7 y n se definen como se indica anteriormente.

Colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Ica)



15

donde

T^5 y $T^{5'}$, independientemente entre sí, representan hidrógeno o halógeno;

T^6 representa halógeno o nitro;

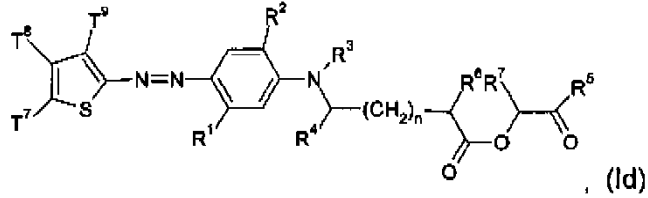
20 R^1 representa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R^2 representa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R^3 representa hidrógeno, bencilo o alilo; y

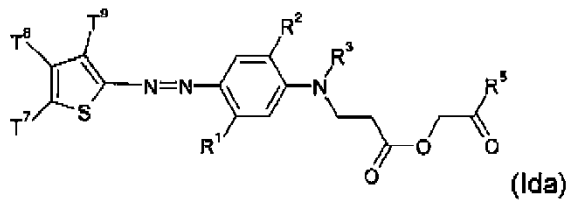
R⁵ representa metilo o etilo.

Otros colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Id)



5 donde T⁷ a T⁹, R¹ a R⁷ y n se definen como anteriormente.

Colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Ida)



donde

10 T⁷ significa nitro, -CHO o ciano;

T⁸ significa hidrógeno, metilo o cloro;

T⁹ significa nitro, ciano o -COCH₃;

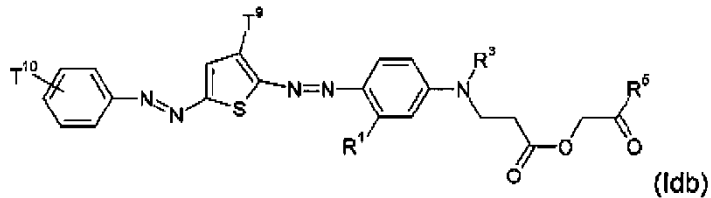
R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

15 R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

R⁵ metilo o etilo.

Otros colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Idb)



20

donde

T¹⁰ significa nitro;

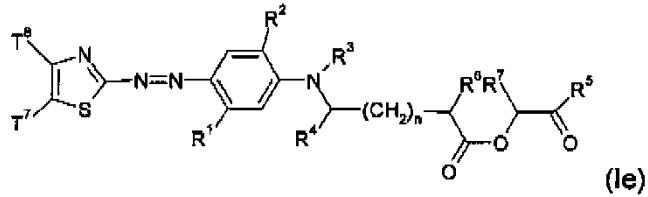
T⁹ significa ciano o -COCH₃;

R¹ significa hidrógeno, metilo o acetilamino;

R³ significa alilo; y

R⁵ significa metilo o etilo.

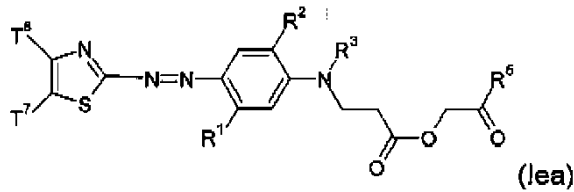
5 Otros colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula (Ie)



donde

10 T⁷, T⁸, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica anteriormente, y significando T⁷ en especial nitro, -CHO, COCH₃ o ciano;

colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (Iea)



donde

15 T⁷ significa nitro, -CHO o ciano;

T⁸ significa hidrógeno o cloro;

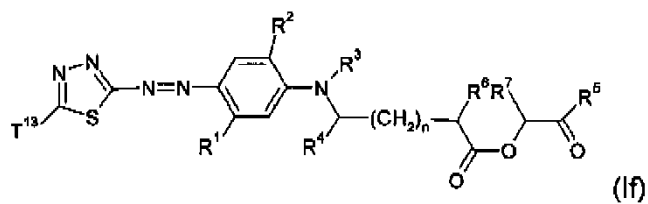
R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

20 R⁵ significa metilo o etilo.

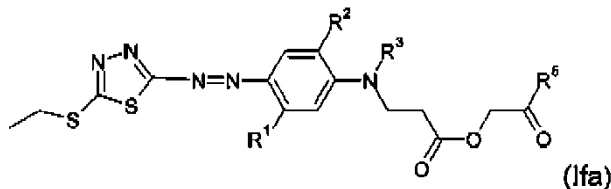
Otros colorantes preferentes según la invención corresponden a la fórmula (If)



donde

T¹³, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica anteriormente.

colorantes de este tipo especialmente preferentes según la invención corresponden a la fórmula general (I_{fa})



5

donde

R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

10

R⁵ significa metilo o etilo.

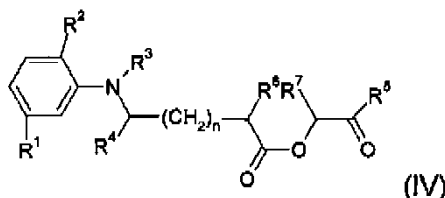
Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención se pueden producir por medio de métodos que son conocidos por el especialista.

A modo de ejemplo, se diazota un compuesto de la fórmula general (III)



15

donde D se define como se indica anteriormente, y se copula para dar un compuesto de la fórmula general (IV)



donde R¹ a R⁷ y n se definen como se indica anteriormente.

20 La diazotación de los compuestos de la fórmula general (III) se efectúa generalmente de modo conocido, por ejemplo con nitrito sódico en medio ácido, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o con ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico diluido, ácido fosfórico, o en una mezcla de ácido acético y ácido propiónico. El intervalo de temperaturas preferente se sitúa entre 0°C y 15°C.

25 Por regla general, la copulación de compuestos diazotados para dar los compuestos de la fórmula general (IV) se efectúa igualmente de modo conocido, a modo de ejemplo en medio ácido, acuoso, acuoso-orgánico u orgánico, de modo especialmente ventajoso a temperaturas por debajo de 10°C. Como ácidos se emplea en especial ácido sulfúrico, ácido acético o ácido propiónico.

Los compuestos de las fórmulas generales (III) y (IV) son conocidos y se pueden producir según métodos conocidos.

30 Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención son extraordinariamente apropiados para el teñido y estampado de materiales hidrófobos, distinguiéndose las coloraciones y los estampados obtenidos por tonos de color uniformes y solidez al uso elevadas. Se deben poner de relieve las extraordinarias solidez al lavado y las muy convenientes solidez a la sublimación.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también al empleo de colorantes de la fórmula general I para el teñido y el estampado de materiales hidrófobos, o bien a procedimientos para el teñido o el estampado de tales materiales en procedimientos habituales en sí y de por sí, en los que se emplean como agentes de teñido uno o varios colorantes de la fórmula general (I) según la invención.

5 Los citados materiales hidrófobos pueden ser de origen sintético o semisintético. A modo de ejemplo, entran en consideración 2½-acetato de celulosa, triacetato de celulosa, poliamidas, y en especial poliésteres de peso molecular elevado. Los materiales de poliéster de peso molecular elevado son especialmente aquellos a base de tereftalatos de polietilenglicol. Los materiales hidrófobos sintéticos se pueden presentar en forma de productos en forma de tejidos o de filamentos, y ser elaborados, a modo de ejemplo, para dar hilos, materiales textiles tejidos,
10 géneros de punto o de géneros de punto por trama. Son preferentes materiales textiles en forma de fibras, que se pueden presentar también, a modo de ejemplo, en forma de microfibras.

El teñido según empleo conforme a la invención se puede efectuar de modo conocido en sí, preferentemente a partir de dispersión acuosa, en caso dado en presencia de soportes, entre 80 a aproximadamente 110°C según el procedimiento de absorción o según el procedimiento HT en autoclave de teñido a 110 hasta 140°C, así como según el denominado procedimiento de termofijación, fulardándose el género con el baño de teñido y fijándose a
15 continuación a aproximadamente 180 hasta 230°C.

El estampado de los citados materiales se puede llevar a cabo de modo conocido en sí incorporándose los colorantes de la fórmula general (I) según la invención a una pasta de impresión, y tratándose el género estampado de este modo con vapor HT, vapor a presión o calor seco para la fijación del colorante, en caso dado en presencia de
20 un soporte, a temperaturas entre 180 y 230°C.

Los colorantes de la fórmula general (I) según la invención se deben presentar en distribución lo más fina posible en su aplicación en baños de teñido, baños de fulardado o pastas de impresión. La distribución fina de los colorantes se efectúa de modo conocido en sí suspendiéndose en un medio líquido, preferentemente agua, el colorante que se produce en la fabricación junto con agentes dispersantes, y exponiéndose la mezcla a la acción de fuerzas de
25 cizallamiento, desmenuzándose por medios mecánicos las partículas de colorante presentes originalmente hasta que se obtiene una superficie específica óptima y la sedimentación de colorante es lo más reducida posible. Esto se efectúa en molinos apropiados, como molinos de bolas o arena. El tamaño de partícula de los colorantes se sitúa en general entre 0,5 y 5 µm, de modo preferente en aproximadamente 1 µm. Los agentes dispersantes empleados concomitantemente en el proceso de molturación pueden ser no ionógenos o activos como aniones. Los agentes
30 dispersantes no ionógenos son, a modo de ejemplo, productos de reacción de óxidos de alquileo, como por ejemplo óxido de etileno o propileno con compuestos alquileables, como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles y amidas de ácido carboxílico. Los agentes dispersantes activos como aniones son, a modo de ejemplo, sulfonatos de lignina, sulfonatos de alquilo o alquilarilo, o alquil-aril-polglicoletersulfatos.

35 Los preparados colorantes obtenidos de este modo deben ser colables para la mayor parte de aplicaciones. Por lo tanto, el contenido en colorantes y dispersantes en estos casos está limitado. Las dispersiones se ajustan en general a un contenido en colorante de hasta un 50 por ciento en peso y un contenido en agente dispersantes de hasta aproximadamente un 25 por ciento en peso. Por motivos económicos, en la mayor parte de los casos no se emplean contenidos en colorante menores que un 15 por ciento en peso. Las dispersiones pueden contener también otros
40 agentes auxiliares, a modo de ejemplo aquellos que actúan como agentes de oxidación, como por ejemplo m-nitrobencenosulfonato sódico o agentes fungicidas, como por ejemplo o-fenilfenolato sódico y pentaclorofenolato sódico, y en especial los denominados "donadores de ácido", como por ejemplo butirolactona, monocloroacetamida, cloroacetato sódico, dicloroacetato sódico, la sal de Na de ácido 3-cloropropiónico, semiésteres de ácido sulfúrico, como por ejemplo sulfato de laurilo, así como sulfatos de alcoholes oxoetilados y oxipropilados, como por ejemplo
45 sulfato de butilglicol.

Las dispersiones de colorante obtenidas de este modo se pueden emplear muy ventajosamente para la carga de baños de teñido y pastas de impresión.

Para ciertos sectores de aplicación son preferentes ajustes pulverulentos. Estos polvos contienen el colorante, dispersante y otros agentes auxiliares, como por ejemplo agentes humectantes, oxidantes, conservantes y de
50 desempolvado y los "donadores de ácido" citados anteriormente. Un procedimiento preferente para preparados colorantes pulverulentos consiste en extraer el líquido de las dispersiones de colorante líquidas descritas anteriormente, por ejemplo mediante secado en vacío, liofilización, mediante secado en secadores de cilindros, pero preferentemente mediante secado por pulverización.

Para la producción de baños de lavado, las cantidades necesarias de ajustes de colorante descritos anteriormente se diluyen con el medio de teñido, preferentemente con agua, hasta que resulte una proporción de baño de 1 : 5 a 1 : 50 para el teñido. En general se añaden a los baños adicionalmente otros agentes auxiliares de teñido, como agentes dispersantes, humectantes y fijadores auxiliares. Mediante adición de ácidos orgánicos e inorgánicos, como ácido acético, ácido succínico, ácido bórico o ácido fosfórico, se ajusta un valor de pH de 4 a 5, preferentemente 4,5. Es ventajoso tamponar el valor de pH ajustado y añadir una cantidad suficiente de un sistema tampón. Un sistema tampón ventajoso es, por ejemplo, el sistema ácido acético/acetato sódico.

Si el colorante o la mezcla de colorantes se debe emplear en la impresión textil, las cantidades necesarias de ajustes de colorante descritas anteriormente se amasan de modo conocido en sí con agentes espesantes, como por ejemplo alginatos alcalinos o similares, y en caso dado otros aditivos, como por ejemplo aceleradores de fijación, agentes humectantes y agentes oxidantes, para dar pastas de impresión.

La presente invención se refiere también a tintas para la impresión textil digital según el procedimiento de inyección de tinta, que están caracterizadas por que contienen un colorante de la fórmula general (I) según la invención.

Las tintas según la invención son preferentemente acuosas y contienen uno o varios de los colorantes de la fórmula general (I) según la invención, a modo de ejemplo en cantidades de un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente en cantidades de un 1 a un 30 % en peso, y de modo especialmente preferente en cantidades de un 1 a un 15 % en peso, referido al peso total de la tinta. Además, éstos contienen especial un 0,1 a un 20 % en peso de un agente dispersante. Los agentes dispersantes apropiados son conocidos por el especialista, se encuentran disponibles en el comercio, e incluyen, a modo de ejemplo, ligninas sulfonadas o sulfometiladas, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de fenol, en caso dado sustituido, y formaldehído, poliacrilatos y copolímeros correspondientes, poliuretanos modificados y productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos alquilables, como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, amidas de ácido carboxílico y fenoles, en caso dado sustituidos.

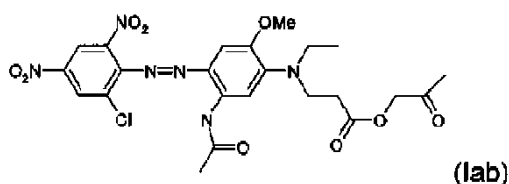
Además, las tintas según la invención pueden contener los aditivos habituales, como por ejemplo moderadores de la viscosidad, para ajustar viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperaturas de 20 a 50°C. Las tintas preferentes tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas, y las tintas especialmente preferentes tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas. Como moderadores de viscosidad son apropiados aditivos reológicos, como por ejemplo polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona, así como sus copolímeros, polieterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, alginatos sódicos, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano y éteres de celulosa no ionógenos.

Como aditivos ulteriores, las tintas según la invención pueden contener sustancias tensioactivas para el ajuste de tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan, en caso dado, en función del procedimiento empleado (tecnología térmica o piezoeléctrica). Como sustancias tensioactivas son apropiados, a modo de ejemplo, agentes tensioactivos de todo tipo, preferentemente agentes tensioactivos no ionógenos, butildiglicol y 1,2-hexanodiol. Las tintas pueden contener además aditivos habituales, como por ejemplo sustancias para la inhibición del crecimiento fúngico y bacteriano, en cantidades de un 0,01 a un 1 % en peso, referido al peso total de la tinta.

Las tintas según la invención se pueden obtener de modo habitual mediante mezclado de los componentes en agua.

Ejemplo 1 [no según la invención]:

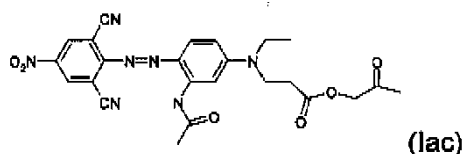
Se introducen 4,6 g de 6-cloro-2,4-dinitroanilina a 30 hasta 35°C en una mezcla constituida por 9,8 ml de ácido sulfúrico (al 96 %), 0,5 ml de agua y 3,5 ml de ácido nitrosulfúrico (al 40 %). Se agita adicionalmente 3 horas a 30-35°C y a continuación se destruye el exceso de nitrito con ácido amidosulfónico. La disolución de sal de diazonio obtenida de este modo se añade gota a gota rápidamente a una mezcla constituida por 7,0 g de 3-[(5-acetilamino-2-metoxifenil)-etilamino]-propionato de 2-oxopropilo, 50 ml de metanol y 200 g de hielo. Se agita adicionalmente una hora, se filtra por succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen 7,3 g de colorante de la fórmula (Ia)



(λ_{\max} [DMF] = 606 nm), que proporciona tonos de color azules con buenas solideces al lavado y a la sublimación en poliéster.

Ejemplo 2 [no según la invención]:

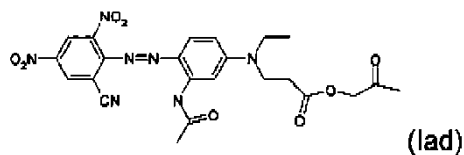
- 5 Se agitan 7,5 g de 3-[[3-acetilamino-4-(2,6-dibromo-4-nitrofenilazo)-fenil]-etilamino]-propionato de 2-oxopropilo y 2,15 g de cianuro de cobre (I) en 30 ml de N-metilpirrolidona durante 4 horas a 80°C. Se deja enfriar y se gotean 200 ml de metanol y 30 ml de agua a la carga. El precipitado se separa mediante filtración por succión, se lava con ácido clorhídrico al 5 % y agua. Tras secado en vacío se obtienen 4,8 g de colorante de la fórmula (Iac)



- 10 (λ_{\max} [DMF] = 612 nm), que tiñe poliéster de tonos azules brillantes y presenta extraordinarias solicedes al lavado y a la sublimación.

Ejemplo 3 [no según la invención]:

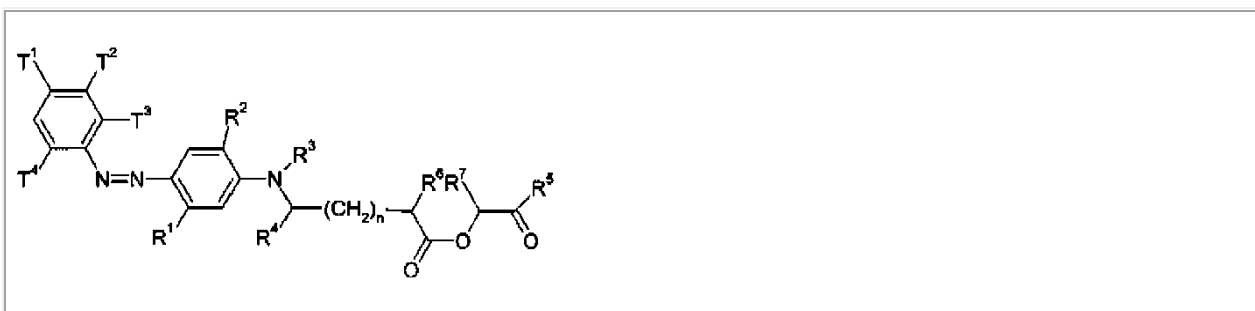
- 15 Se procede como en el ejemplo 2, con la excepción de que se parte ácido 3-[[3-acetilamino-4-(6-bromo-2,4-dinitrofenilazo)-fenil]-etilamino]-propionato de 2-oxopropilo, y se emplea solo un equivalente de cianuro de cobre (I). El colorante obtenido de este modo, de la fórmula (Iad)



(λ_{\max} [DMF] = 602 nm) tiñe poliéster en tonos azules brillantes y proporciona extraordinarias solicedes al lavado y a la sublimación.

- 20 Análogamente se prepararon los ejemplos 4 a 85 según la invención.

Tabla 1



Ejemplo	T ¹	T ²	T ³	T ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁴	R ⁶	R ⁷	n	λ _{max} (nm) DMF
4	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H	0	598
5	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H	0	598
6	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H	0	574
7	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	590
8	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	590
9	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	570
10	NO ₂	H	CN	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	634
11	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	592
12	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₆	H	CH ₃	H	H	H	0	594
13	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	594
14	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₆	H	H	H	0	594
15	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	0	600
16	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	0	574
17	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	NOCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	574
18	NO ₂	H	H	CF ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	542
19	NO ₂	H	Br	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	624
20	NO ₂	H	Br	CF ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	562

ES 2 670 396 T3

21	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	596
22	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOC ₂ H ₆	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	569
23	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	576
24	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOC ₆ H ₅	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	586
25	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOC ₆ H ₅	OCH ₃	H	CH ₂	H	H	H	0	586
26	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOC ₆ H ₅	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	572.
27	NO ₂	Cl	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	576
28	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	554
29	NO ₂	H	H	CN	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	546
30	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	552
31	NO ₂	H	Cl	H	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₄ H ₆	CH ₃	H	H	H	0	524
32	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	540
33	NO ₂	H	H	H	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	506
34	H	Cl	H	Cl	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	476
35	NO ₂	H	Br	CN	NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	574
36	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H	0	556
37	NO ₂	H	H	CN	NHCOCH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H	0	548
38	NO ₂	H	H	Cl	NHSO ₂ CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	534
39	NO ₂	H	H	H	NHSO ₂ CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	494
40	NO ₂	H	Cl	Cl	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	432
41	NO ₂	H	Br	Cl	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	434
42	NO ₂	H	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	500
43	NO ₂	H	H	CN	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	526

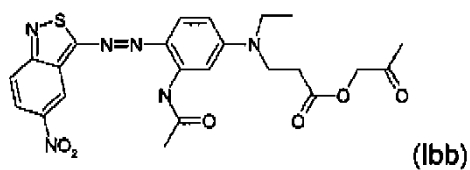
ES 2 670 396 T3

44	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	506
45	NO ₂	H	Br	Br	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	432
46	NO ₂	H	H	Br	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	498
47	NO ₂	H	Cl	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	440
48	NO ₂	H	Br	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	442
49	NO ₂	H	Cl	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	436
50	NO ₂	H	Br	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	432
51	NO ₂	H	H	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	502
52	NO ₂	H	H	CN	H	H	CH ₂ CH ₂ OC ₅ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	526
53	NO ₂	H	Cl	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃	H	H	H	0	424
54	NO ₂	H	Br	Br	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃	H	H	H	0	422
55	NO ₂	Cl	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	0	500
56	NO ₂	H	H	H	Cl	OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	0	478
57	NO ₂	H	H	CN	Cl	OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	0	524
58	NO ₂	H	H	Cl	Cl	OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	0	498
59	NO ₂	H	Cl	Cl	Cl	OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	0	444
60	NO ₂	H	H	H	H	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	450
61	NO ₂	H	H	Cl	H	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	472
62	NO ₂	H	H	H	H	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	H	0	450
63	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	520
64	NO ₂	H	H	H	NHCOCH ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	486
65	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	536
66	NO ₂	H	Cl	H	NHCOCH ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	508

67	NO ₂	H	H	CN	NHCOCH ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	H	0	530
68	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	0	596
69	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	0	596
70	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	0	592
71	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	1	601
72	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	1	600
73	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	1	582
74	NO ₂	H	Br	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	1	630
75	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	0	594
76	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	0	594
77	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	0	576
78	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	0	594
79	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	0	594
80	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	0	576
81	NO ₂	H	Br	NO ₂	NHCOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	558
82	NO ₂	H	Cl	NO ₂	NHCOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	558
83	NO ₂	H	Cl	H	NHCOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	532
84	NO ₂	H	Br	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	584
85	NO ₂	H	H	NO ₂	NHCOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0	538

Ejemplo 86 [no según la invención]:

5 Se introducen 4,3 g de 3-amino-5-nitrobenzotiazol en una mezcla constituida por 11 ml de ácido sulfúrico (al 96 %) y 4 ml de ácido fosfórico (al 85 %). Después se añaden gota a gota a 10 hasta 15°C 4,6 ml de ácido nitrosilsulfúrico (al 40 %). Se agita adicionalmente 4 horas a 10 hasta 15°C. La disolución de sal de diazonio obtenida de este modo se añade gota a gota rápidamente a una mezcla constituida por 6,6 g de 3-[(5-acetilaminofenil)-etilamino]-propionato de 2-oxopropilo, 100 ml de metanol, 1,1 g de urea y 100 g de hielo. Se agita adicionalmente durante la noche a temperatura ambiente, se filtra por succión y se lava ulteriormente con metanol/agua 1 : 1. Tras secado se obtienen 7,9 g de colorante de la fórmula (Ibb)



5 λ_{\max} [DMF] = 622 nm), que tiñe poliéster en tonos azules verdosos y presenta muy buenas solideces al lavado y a la sublimación.

Análogamente se prepararon los ejemplos 87 a 91 de la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	D	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	λ_{\max} [DMF]
87		NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	648
88		H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	594
89		H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	540
90		NHCOCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	608
91		NHCOCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	520

Ejemplo 92 [no según la invención]:

ES 2 670 396 T3

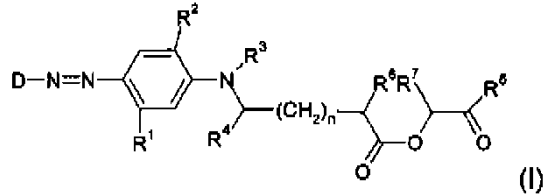
Un producto textil, constituido por poliéster, se fularda con un baño constituido por 50 g/l de una disolución de alginato sódico al 8 %, 100 g/l de una disolución de éter de varios núcleos al 8-12 % y 5 g/l de fosfato monosódico en agua, y después se seca. La absorción del baño asciende a un 70 %. Sobre el material textil tratado previamente de este modo se imprime una tinta acuosa obtenida según el procedimiento anterior, que contiene

- 5 un 3,5 % de colorante según el ejemplo 1,
- un 2,5 % de agente dispersante Disperbyk 190,
- un 30 % de 1,5-pentanodiol,
- un 5 % de monometiléter de dietilenglicol,
- un 0,01 % de biocida K9N y
- 10 un 58,99 % de agua

con un cabezal de impresión de inyección de tinta de gota variable (piezoeléctrica). Se seca completamente la impresión. La fijación se efectúa por medio de vapor sobrecalentado a 175°C durante 7 minutos. A continuación se somete la presión a un tratamiento reductivo por vía alcalina adicional, se lava en caliente y después se seca.

REIVINDICACIONES

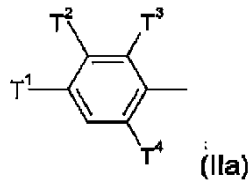
1.- Colorante de la fórmula general (I)



5

donde

D representa un grupo de la fórmula (IIa),



10

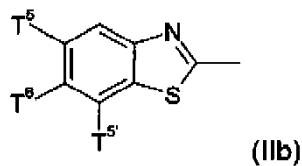
donde

T¹ y T², independientemente entre sí, significan hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, -SO₂(C₁-C₆)-alquilo, -SO₂-arilo, ciano, halógeno o nitro; y

15

T⁴ y T³, independientemente entre sí, significan hidrógeno, halógeno, trifluorometilo, ciano, -SCN, -SO₂CH₃ o nitro; no significando hidrógeno al menos uno de los restos T¹, T², T³ y T⁴;

o un grupo de la fórmula (IIb)

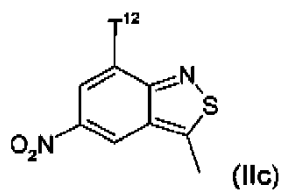


20 donde

T⁵ y T^{5'}, independientemente entre sí, significan hidrógeno o halógeno; y

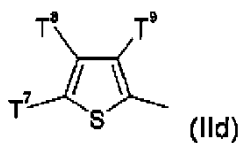
T⁶ significa hidrógeno, -SO₂CH₃, -SCN, (C₁-C₄)-alcoxi, halógeno o nitro; no significando hidrógeno al menos uno de los restos T⁵, T^{5'} y T⁶;

o un grupo de la fórmula (IIc)

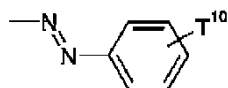


- 5 donde
 T¹² significa hidrógeno o halógeno;

o un grupo de la fórmula (IId)



- 10 donde
 T⁷ significa nitro, -CHO, ciano, -COCH₃ o un grupo de la fórmula

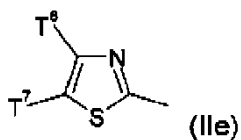


donde T¹⁰ significa hidrógeno, halógeno, nitro o ciano;

T⁸ significa hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo o halógeno, y

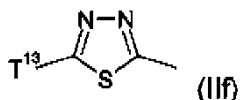
- 15 T⁹ significa nitro, ciano, -COCH₃ o -COOT¹¹; donde T¹¹ es (C₁-C₄)-alquilo;

o un grupo de la fórmula (IIe)



- 20 donde T⁷ y T⁸ se definen como se indica anteriormente;

o un grupo de la fórmula (IIf)



donde T¹³ significa fenilo o S-(C₁-C₄)-alquilo,

- 25 R¹ representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, metoxi, hidroxilo, etoxi, acetilamino, propionilamino, benzoilamino, metilsulfonilamino, etilsulfonilamino o fenilsulfonilamino;

R² representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, metoxi, etoxi o fenoxi;

R³ representa hidrógeno, bencilo, feniletilo, fenoxietilo, metoxietilo, cianoetilo, -C₂H₄OCOCH₃, -C₂H₄OCOC₂H₅,

-C₂H₄COOCH₃, -C₂H₄COOC₂H₅ o alilo;

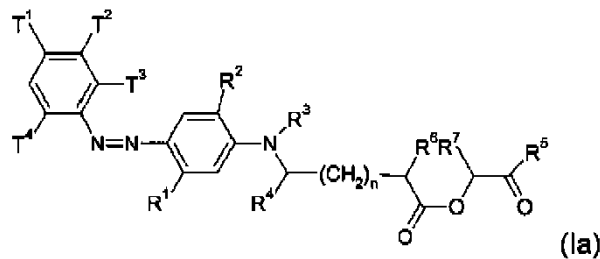
5 R⁴ y R⁷ representan hidrógeno, metilo o fenilo;

R⁵ representa metilo o etilo;

R⁶ representa hidrógeno o metilo; y

n representa 0 o 1.

2.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Ia)



10

donde T¹ a T⁴, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

3.- Colorante según la reivindicación 2, caracterizado por que

15 R¹ representa acetilamino, propionilamino, benzoilamino o metilsulfonilamino;

R² representa hidrógeno, cloro, metoxi o etoxi;

R³ representa hidrógeno, alilo o bencilo;

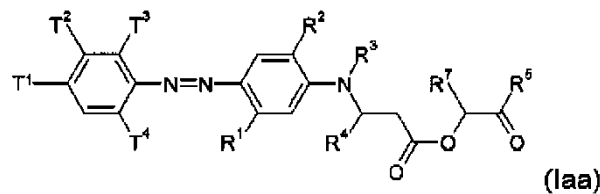
R⁴ representa hidrógeno o metilo;

R⁵ representa metilo o etilo;

20 R⁶ representa hidrógeno o metilo, y

R⁷ representa hidrógeno, metilo o fenilo.

4.- Colorante según la reivindicación 2, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Iaa)



donde

25 T¹ representa hidrógeno, nitro o metilo;

T² representa hidrógeno, nitro o cloro;

T³ representa hidrógeno, ciano, cloro o bromo;

T⁴ representa hidrógeno, ciano, nitro, cloro, bromo o trifluorometilo;

R¹ representa hidrógeno, hidroxilo, cloro, metilo, acetilamino, propionilamino, benzoilamino o metilsulfonilamino;

R² representa hidrógeno, cloro, metilo, fenoxi, metoxi o etoxi;

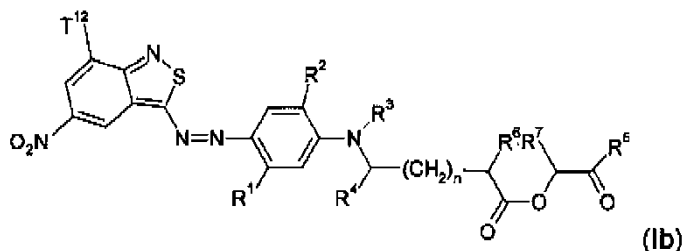
5 R³ representa hidrógeno, bencilo, feniletilo, fenoxietilo o alilo;

R⁵ representa metilo o etilo; y

R⁴ y R⁷ representa hidrógeno, metilo o fenilo.

5.- Colorante según la reivindicación 3 y/o 4, caracterizado por que T³ representa cloro o bromo y R¹ representa hidrógeno o metilo.

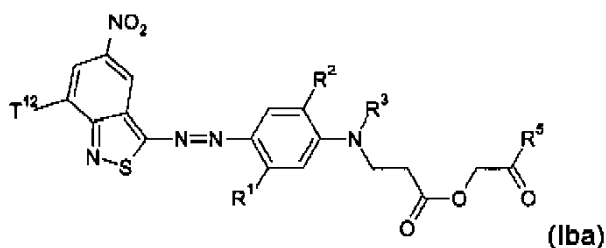
10 6.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Ib)



donde T¹², R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

7.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Iba)

15



donde

T¹² representa hidrógeno, cloro o bromo;

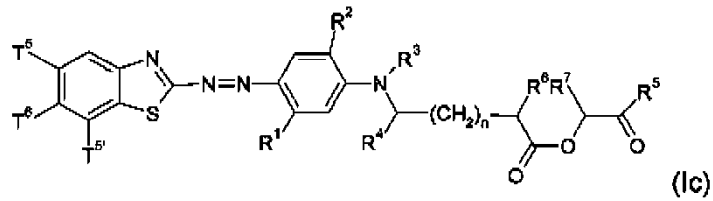
20 R¹ representa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² representa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ representa hidrógeno, bencilo o alilo; y

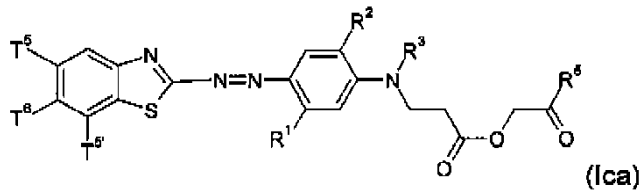
R⁵ representa metilo o etilo.

8.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Ic)



donde T⁵, T^{5'}, T⁶, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

9.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Ica)



5

donde

T⁵ y T^{5'}, independientemente entre sí, representan hidrógeno o halógeno;

T⁶ representa halógeno o nitro;

10

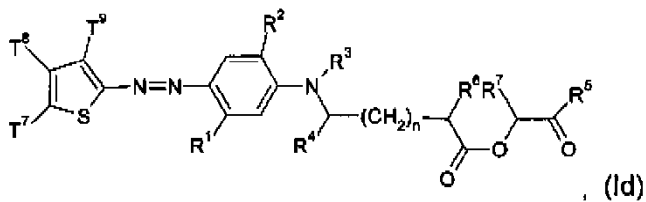
R¹ representa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² representa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ representa hidrógeno, bencilo o alilo; y

R⁵ representa metilo o etilo.

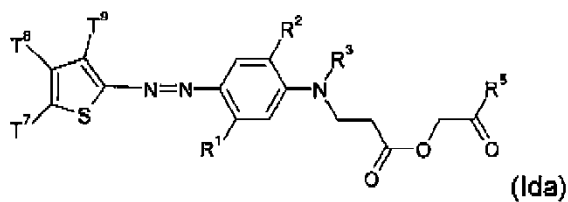
10.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Id)



15

donde T⁷ a T⁹, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

11.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Ica)



20

donde

T⁷ significa nitro, -CHO o ciano;

T⁸ significa hidrógeno, metilo o cloro;

T⁹ significa nitro, ciano o -COCH₃;

5 R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

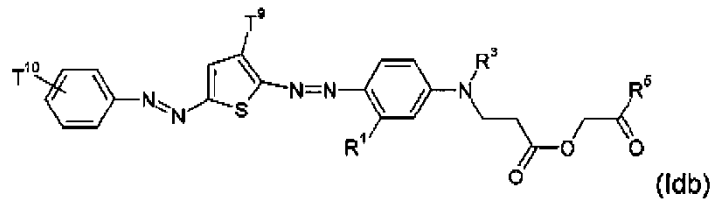
R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

R⁵ metilo o etilo.

12.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Idb)

10



donde

T¹⁰ significa nitro;

15 T⁹ significa ciano o -COCH₃;

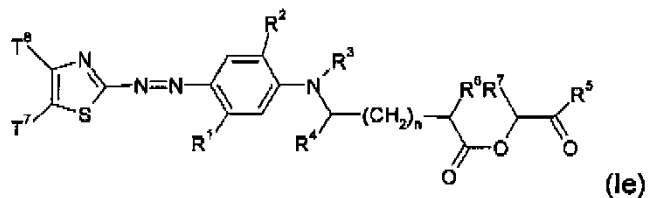
R¹ significa hidrógeno, metilo o acetilamino;

R³ significa alilo; y

R⁵ significa metilo o etilo.

13.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula (Ie)

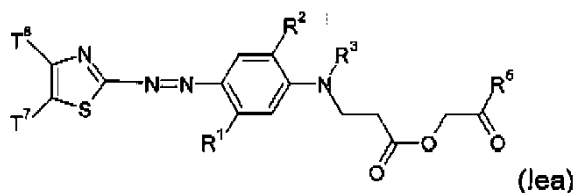
20



donde

T⁷, T⁸, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

14.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (Iea)



donde

T⁷ significa nitro, -CHO o ciano;

5 T⁸ significa hidrógeno o cloro;

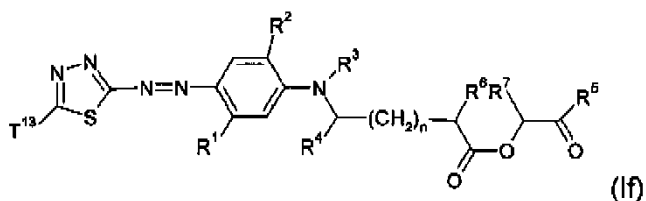
R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

R⁵ significa metilo o etilo.

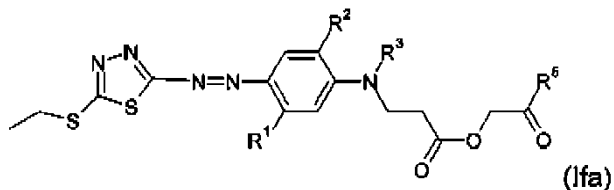
10 15.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (lf)



donde

15 T¹³, R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

16.- Colorante según la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula general (lfa)



donde

20 R¹ significa hidrógeno, hidroxilo, metilo, acetilamino o propionilamino;

R² significa hidrógeno, metilo, cloro o metoxi;

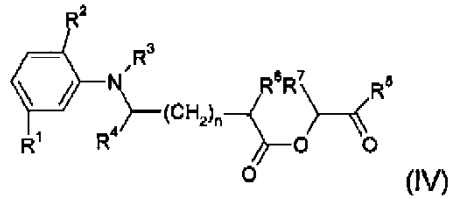
R³ significa hidrógeno, bencilo, fenoxietilo o alilo; y

R⁵ significa metilo o etilo.

17.- Procedimiento para la producción de un colorante de la fórmula general (I) según la reivindicación 1, caracterizado por que se copula un compuesto de la fórmula general (III)



5 donde D se define como se indica anteriormente, y se copula para dar un compuesto de la fórmula general (IV)



donde R¹ a R⁷ y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

10 18.- Empleo de un colorante de la fórmula general I según la reivindicación 1 para el teñido y el estampado de materiales hidrófobos.

19.- Tinta para la impresión textil digital según el procedimiento de inyección de tinta, caracterizada por que contiene un colorante de la fórmula general (I) según la reivindicación 1.