

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 440**

51 Int. Cl.:

C09B 35/03 (2006.01)

C09B 35/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2009 PCT/EP2009/059128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10010032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2009 E 09780688 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2307508**

54 Título: **Colorantes ácidos**

30 Prioridad:

23.07.2008 EP 08160945

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

03.12.2018

73 Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%)

Neuhofstrasse 11

4153 Reinach, CH

72 Inventor/es:

GEIGER, ULRICH;

HASEMANN, LUDWIG y

NUSSER, RAINER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 692 440 T3

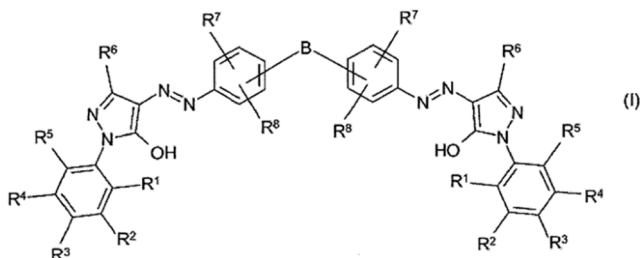
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La invención se refiere a nuevos colorantes ácidos, un procedimiento para su preparación y su uso para teñir sustratos orgánicos. El documento US 4.143.034 describe azocolorantes de fenilpirazolona que pertenecen al mismo grupo de colorantes básicos. El documento US3124566 se refiere a disazocolorantes, procedimientos para la producción y un procedimiento para teñir fibras que contienen poliamida natural o sintética. Los colorantes ácidos son conocidos y también se conocen colorantes con miembros puente. Sin embargo, todavía hay una necesidad de colorantes ácidos con propiedades mejoradas.

Según la invención se proporcionan compuestos de la fórmula (I):



10

en la que:

- R^1 significa H, un grupo sulfo o halógeno,
- R^2 significa H o un grupo sulfo,
- R^3 significa H, un grupo sulfo o halógeno,
- 15 R^4 significa H, un grupo sulfo o halógeno,
- R^5 significa H, un grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido o un grupo alquilo de C_1 a C_4 no sustituido o halógeno, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH,
- R^6 significa un grupo alquilo de C_1 a C_4 , un grupo carboxi o un grupo carboalcoxi de C_1 a C_4 ,
- 20 R^7 significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido o un grupo alquilo de C_1 a C_4 no sustituido, un grupo alcoxi de C_1 a C_4 sustituido o un grupo alcoxi de C_1 a C_4 no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C_1 a C_4 sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH,
- 25 R^8 significa H, un grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido o un grupo alquilo de C_1 a C_4 no sustituido, un grupo alcoxi de C_1 a C_4 sustituido o un grupo alcoxi de C_1 a C_4 no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C_1 a C_4 sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C_1 a C_4 sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH,
- B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH- o CR⁹R¹⁰-, donde:
- 30 R^9 significa H o un grupo alquilo de C_1 a C_9 no sustituido o un grupo alquilo de C_1 a C_9 sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C_1 a C_9 sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H y -COOH,
- R^{10} significa un grupo alquilo de C_1 a C_9 no sustituido o un grupo alquilo de C_1 a C_9 sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C_1 a C_9 sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C_1 a C_4), -SO₃H, -COOH, o un grupo arilo sustituido o R^{10} significa un grupo arilo no sustituido
- 35 con la condición de que R^7 no signifique H.

Preferentemente, la suma de los átomos de carbono de R^9 y R^{10} juntos es al menos 4 átomos de carbono, más preferido R^9 y R^{10} tiene juntos al menos 5 átomos de carbono. Incluso más preferido, la suma de los átomos de carbono de R^9 y R^{10} juntos es 5 ó 6 ó 7 u 8 ó 9 átomos de carbono.

40 Los compuestos preferidos de la fórmula (I) tienen al menos un sustituyente aniónico, preferiblemente 1 ó 2 ó 3 sustituyentes aniónicos, de los cuales 2 sustituyentes aniónicos son muy particularmente preferidos. Preferiblemente, el al menos un sustituyente aniónico es parte de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 o el al menos un sustituyente aniónico se elige entre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 . Esto significa que preferiblemente R^6 , R^7 , R^8 , R^9 o R^{10} no significan -SO₃H

ni R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ o R¹⁰ tienen ningún grupo -SO₃H. En los compuestos muy preferidos según la fórmula (I), R⁶ significa un grupo metilo.

El al menos un sustituyente aniónico en los compuestos de la fórmula (I) se localiza preferentemente en uno de los sustituyentes R¹ y/o R³, más preferido, el al menos un sustituyente aniónico se localiza en uno de los sustituyentes R².

- 5 Los sustituyentes aniónicos preferidos son grupos carboxílicos y/o sulfo, y los grupos sulfo son particularmente preferidos.

Los sustituyentes preferidos de los grupos alquilo de C₁ a C₄ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes: -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH. Los sustituyentes más preferidos de los grupos alquilo de C₁ a C₄ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes: -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH. Los grupos alquilo son ramificados o lineales. Los grupos alquilo más preferidos son metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo (2-metilpropilo), pentilo, iso-pentilo (3-metilbutilo), hexilo, heptilo, octilo o nonilo.

10

Los sustituyentes preferidos de los grupos alcoxi de C₁ a C₄ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes: -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(alquilo de C₁ a C₄). Los grupos alcoxi son ramificados o lineales.

Los sustituyentes preferidos de los grupos arilo sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes: -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, grupos alquilo de C₁ a C₄ sustituidos, grupos alquilo no sustituidos, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido y un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido. Los grupos arilo preferidos son los grupos fenilo. Preferiblemente, los grupos arilo no están sustituidos adicionalmente o están sustituidos con un grupo metilo.

15

En los compuestos preferidos de la fórmula general (I):

- R¹ significa cloro,
- 20 R² significa H o un grupo sulfo, R³ significa H o un grupo sulfo,
- R⁴ significa un grupo sulfo o cloro,
- R⁵ significa H, metilo o cloro,
- R⁶ significa un grupo alquilo de C₁ a C₄, -COOCH₃ o -COOCH₂CH₃,
- 25 R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- 30 R⁸ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH-, CR⁹R¹⁰-, donde:
- R⁹ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, preferiblemente H o -CH₃,
- 35 R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H.

En compuestos incluso más preferidos de la fórmula general (I):

- 40 R¹ significa cloro,
- R² significa H o un grupo sulfo,
- R³ significa H o un grupo sulfo,
- R⁴ significa un grupo sulfo o cloro,
- R⁵ significa H,
- 45 R⁶ significa un grupo metilo o etilo, -COOCH₃ o -COOCH₂CH₃,
- R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

R⁸ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

B significa un grupo con las fórmulas -SO₂- o CR⁹R¹⁰-, donde:

R⁹ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, preferiblemente H o -CH₃,

5 R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H.

En los compuestos más preferidos de la fórmula general (I):

R¹ significa cloro,

10 R² significa H,

R³ significa H o un grupo sulfo,

R⁴ significa un grupo sulfo o cloro,

R⁵ significa H,

R⁶ significa un grupo metilo,

15 R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

R⁸ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

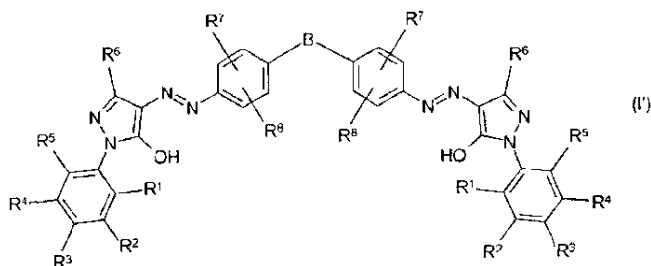
B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH- o -CR⁹R¹⁰-, cuyo resto -CR⁹C¹⁰ es el miembro puente preferido, donde:

R⁹ significa H,

20 R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H.

25 El grupo R¹⁰ preferido significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, preferiblemente -CH₃, -(CH₂CH(CH₃)₂), -(CH(CH₂CH₃)₂) o -C(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃)- o un grupo fenilo no sustituido o R¹⁰ significa fenilo sustituido preferiblemente un grupo para-tolilo. El grupo R⁹ preferido significa H.

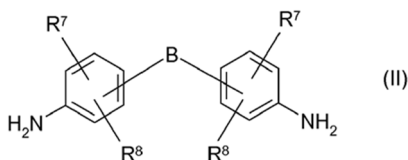
Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I) tienen la fórmula (I'):



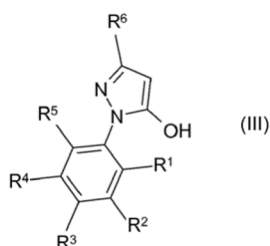
en la que los sustituyentes tienen el significado indicado anteriormente.

30 La invención también proporciona un procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) de la presente invención se pueden preparar en condiciones convencionales en procedimientos convencionales.

En estos procedimientos, ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II):



que son conocidos de la bibliografía se diazotan y se acoplan en totalmente dos equivalentes de un compuesto de la fórmula (III):



en la que cada uno de los sustituyentes son como se han definido anteriormente.

- 5 En estos procedimientos, la diamina particular se enfría a 0-10°C o preferiblemente a 0-5°C y se diazotan añadiendo ácido nitrosulfúrico o nitrato de sodio. Después, la diamina bis-diazotada se hace reaccionar con el compuesto (III), preferiblemente en disolución acuosa.

10 Los colorantes de la fórmula (I) pueden aislarse del medio de reacción por procedimientos convencionales, por ejemplo por precipitación con una sal de metal alcalino, filtrado y secado, si es apropiado a presión reducida y a temperatura elevada.

15 Dependiendo de las condiciones de reacción y/o de aislamiento, los colorantes de la fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal o como sal mixta que contiene por ejemplo uno o más cationes elegidos entre los iones de metales alcalinos, por ejemplo el ion sodio, o un ion amonio o catión alquilamonio, por ejemplo los cationes mono-, di- o trimetil- o -etilamonio. El colorante se puede convertir por técnicas convencionales del ácido libre en una sal o en una sal mixta o viceversa, o de una forma de sal en otra. Si se desea, los colorantes pueden además purificarse por diafiltración, en cuyo caso las sales no deseadas y subproductos de síntesis se separan del colorante aniónico crudo.

20 La eliminación de sales no deseadas y subproductos de síntesis y la eliminación parcial del agua de la disolución de colorante crudo se realiza mediante una membrana semipermeable aplicando una presión con lo que el colorante se obtiene sin las sales no deseadas ni los subproductos de síntesis como una disolución y si es necesario como un cuerpo sólido en una forma convencional.

25 Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son particularmente adecuados para teñir o imprimir material fibroso que consiste en poliamidas naturales o sintéticas en tonos amarillos a amarillo verdosos. Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son adecuados para producir tintas de impresión por chorro de tinta y para usar estas tintas de impresión por chorro de tinta para imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (por ejemplo, papel).

La invención proporciona consecuentemente según otro aspecto el uso de colorantes de la fórmula (I), sus sales y mezclas para teñir y/o imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional de la producción de tintas de impresión por chorro de tinta y su uso para imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas.

- 30 El teñido se realiza como en los procedimientos conocidos, véanse por ejemplo los procedimientos de teñido descritos en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª Edición, 1982, Volumen 22, páginas 658-673 o en el libro de M. Peter y H. K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13ª Edición, 1989, páginas 535-556 y 566-574. Se da preferencia al teñido en el procedimiento de agotamiento a una temperatura de 30 a 140°C, más preferiblemente 80 a 120°C y lo más preferiblemente a una temperatura de 80 a 100°C, y con una relación del licor en el intervalo de 3:1 a 40:1.

El sustrato que debe teñirse puede estar presente en forma de hilado, tejido, artículo de punto en forma de mallas o alfombra, por ejemplo. Teñidos totalmente adaptados son posibles incluso permanentemente sobre sustratos delicados, siendo ejemplos la lana de cordero, cachemira, alpaca y angora. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para teñir fibras de bajo denier (microfibras).

- 40 Los colorantes según la presente invención y sus sales son muy compatibles con colorantes ácidos conocidos. Consecuentemente, los colorantes de la fórmula (I), sus sales o mezclas se pueden usar solos en un procedimiento de teñido o impresión o alternativamente como un componente en una composición de teñido o de impresión de tonalidades combinadas junto con otros colorantes ácidos del mismo tipo, es decir con colorantes ácidos que presentan propiedades de teñido comparables, tales como por ejemplo propiedades de solidez y tasas de agotamiento del baño de colorante sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención se pueden usar en particular junto con algunos otros colorantes que tienen cromóforos adecuados. La relación en la que los colorantes están presentes en una composición de teñido o de impresión de tonalidades combinadas viene dada por la tonalidad que debe obtenerse.

Los nuevos colorantes de la fórmula (I), como se ha indicado anteriormente, son muy útiles para el teñido de poliamidas naturales y sintéticas, es decir de lana, seda y todos los tipos de nailon, sobre cada uno de los cuales se obtienen teñidos con un nivel de solidez elevado, especialmente buena solidez frente a la luz y buena solidez frente a la humedad (lavado, transpiración alcalina). Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales tienen una tasa de agotamiento elevada. La capacidad de acumulación de los colorantes de la fórmula (I) y sus sales es igualmente muy buena. Los teñidos en tono de los sustratos identificados son de una calidad sobresaliente. Además, todos los teñidos tienen una tonalidad constante bajo la luz artificial. Así mismo, la solidez frente al deslustrado y la ebullición es buena.

Una ventaja decisiva de los nuevos colorantes es que están libres de metales y proporcionan teñidos muy nivelados.

Los compuestos según la invención se pueden usar como un colorante individual o alternativamente, debido a su buena compatibilidad, como un elemento de combinación con otros colorantes del mismo tipo que tengan propiedades de teñido comparables, por ejemplo con respecto a sus solideces, su valor de agotamiento, etc. Los teñidos de tono combinado obtenidos tienen solideces similares a los teñidos con el colorante individual.

Los colorantes de la invención de la fórmula (I) también se pueden usar como componentes amarillos en teñido o impresión tricromática. El teñido o impresión tricromática pueden usar cualquier procedimiento de teñido e impresión habitual y conocido tal como, por ejemplo, el procedimiento continuo, procedimiento de agotamiento, procedimiento de teñido en espuma y procedimiento de chorro de tinta.

La composición de los componentes colorantes individuales en la mezcla colorante tricromática usada en el procedimiento de la invención depende de la tonalidad deseada. Una tonalidad marrón, por ejemplo, usa preferiblemente 20-40% en peso del componente amarillo de la invención, 40-60% en peso de un componente naranja o rojo y 10-20% en peso de un componente azul.

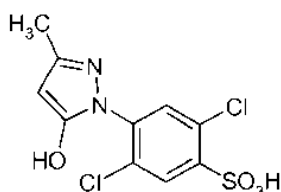
El componente amarillo, como se ha descrito anteriormente, puede consistir en un componente único o en una mezcla de diferentes componentes individuales naranjas según la fórmula (I). Se prefieren las combinaciones dobles y triples.

Componentes rojos y/o azules particularmente preferidos se describen en los documentos WO2002/46318 o WO99/51681 respectivamente.

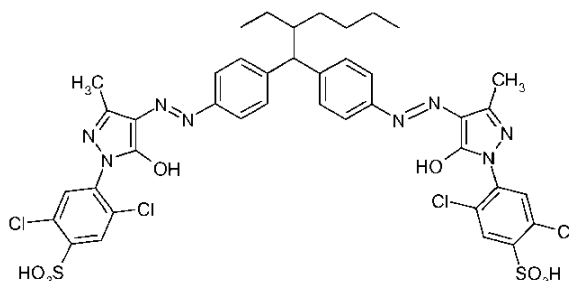
En los ejemplos siguientes, las partes y porcentajes son en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.

Ejemplo 1

Se tetrazotan según métodos conocidos 29,6 partes (0,1 mol) de 1,1-bis-(4-aminofenil)-2-etil-hexano con 13,8 partes (0,2 mol) de nitrito de sodio a 0-5°C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (ca. 30%). Se añaden durante 30 minutos 64,6 partes (0,2 mol) de un compuesto de la fórmula:



disueltos en 350 partes de agua a la disolución tetrazotada enfriada en hielo. Por adición de una disolución de NaOH al 30%, se lleva el pH a 5-5,5 dando un colorante de la fórmula:



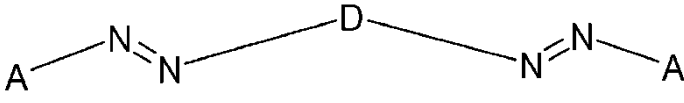
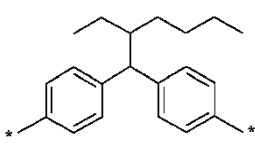
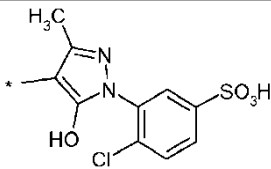
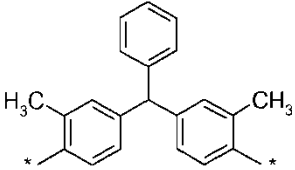
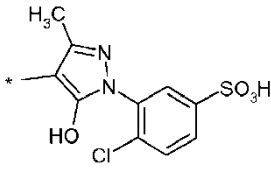
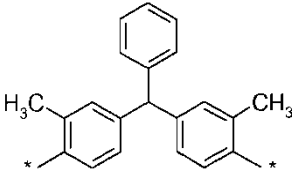
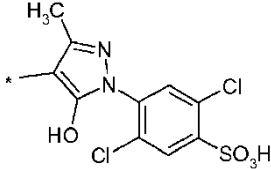
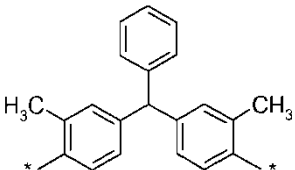
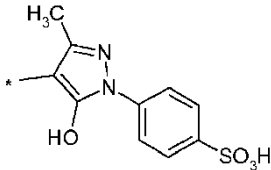
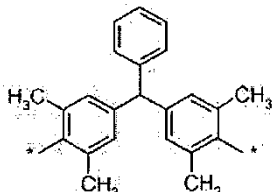
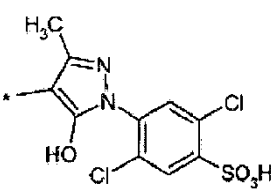
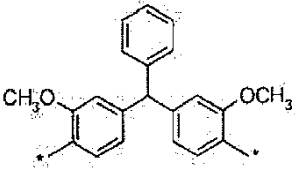
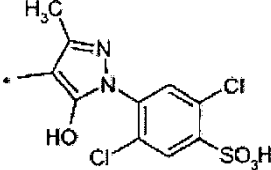
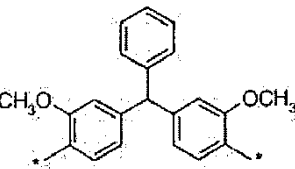
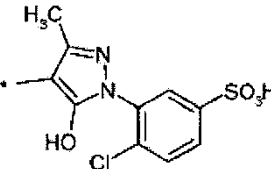
El colorante puede aislarse por precipitación salina con cloruro de sodio, filtrado y secado a 50°C a presión reducida. Tiñe en tono amarillo la lana y en particular las fibras de poliamida, que muestran muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y a la humedad (λ_{max}) = 460 nm).

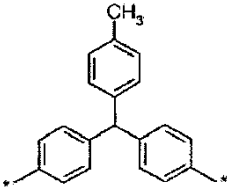
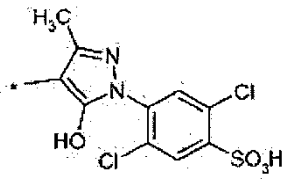
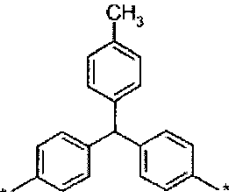
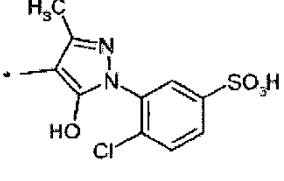
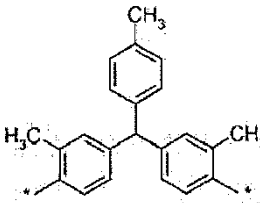
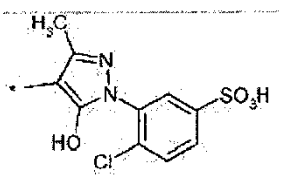
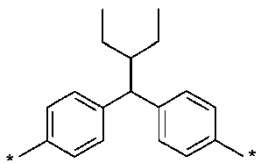
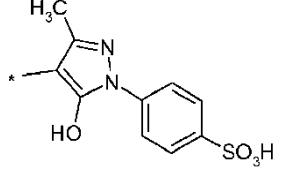
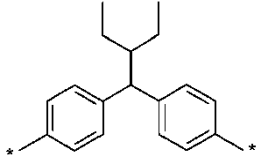
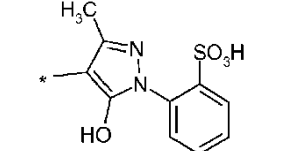
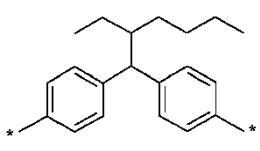
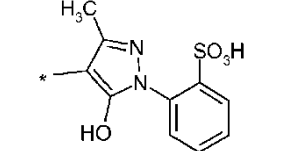
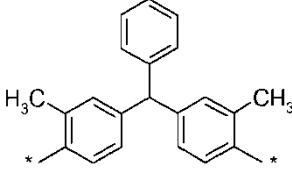
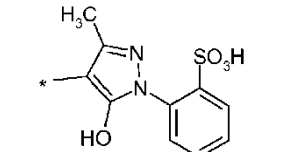
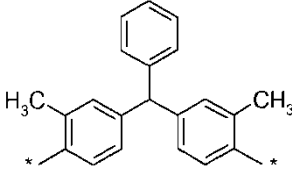
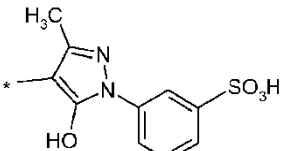
Ejemplos 2-46

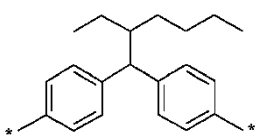
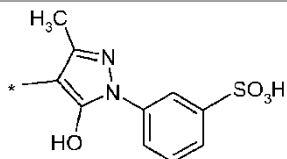
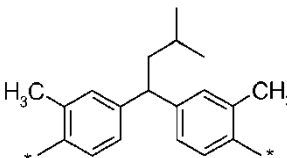
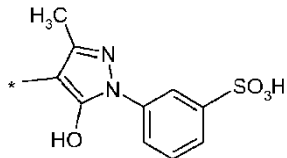
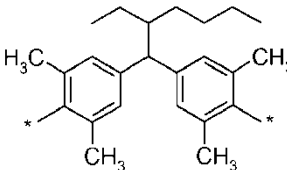
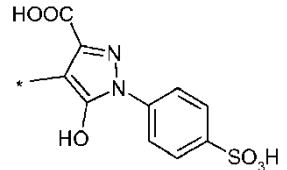
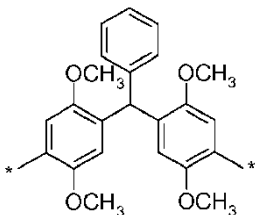
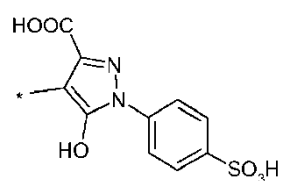
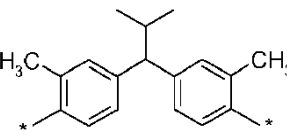
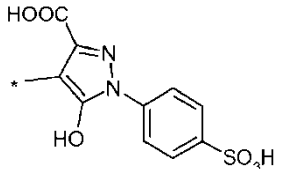
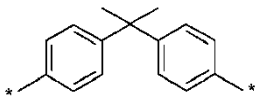
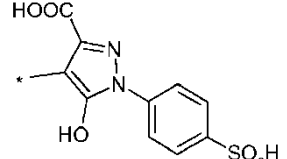
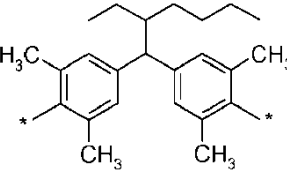
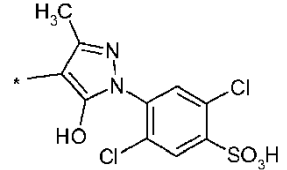
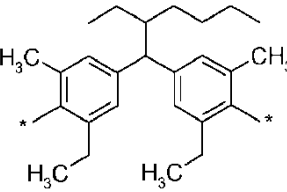
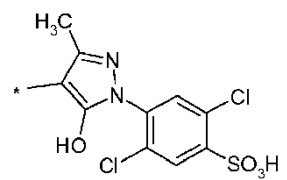
La tabla 1 siguiente contiene colorantes que se pueden preparar de forma similar al método descrito en el ejemplo 1 usando los materiales iniciales correspondientes. Estos colorantes proporcionan teñidos en amarillo que tienen muy

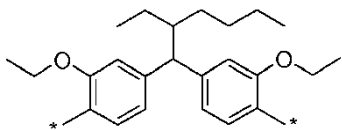
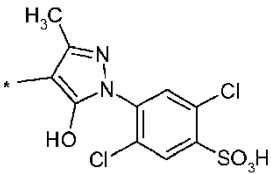
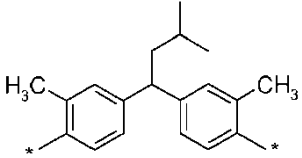
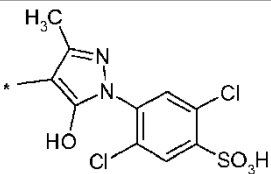
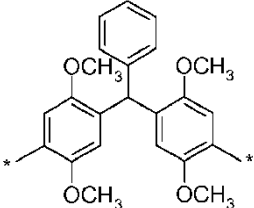
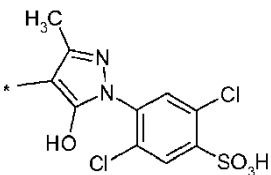
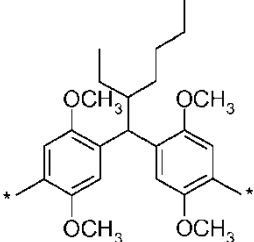
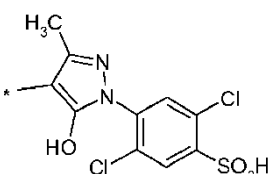
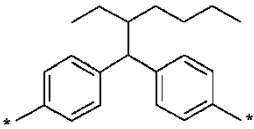
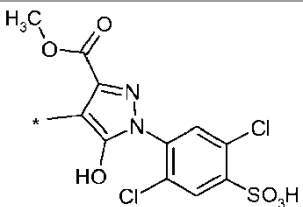
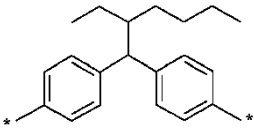
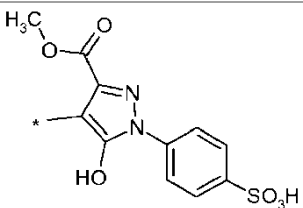
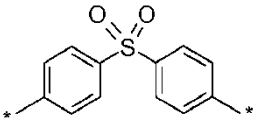
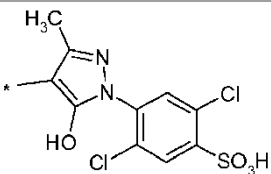
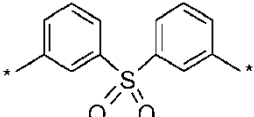
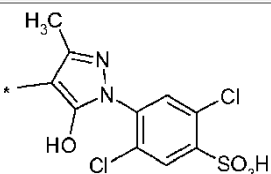
buenas solideces frente a la luz y frente a la humedad en fibras de poliamida y en lana. La λ_{\max} (lambda max) se indica en nm (nanómetros; medido en una disolución de ácido acético al 1%).

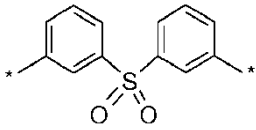
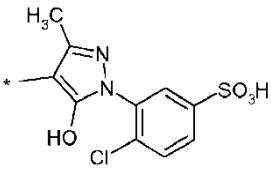
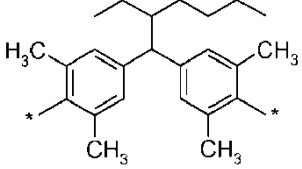
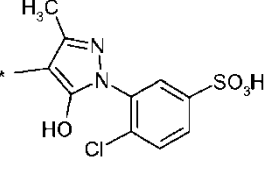
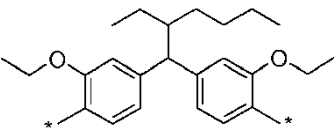
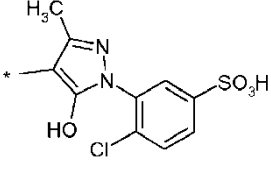
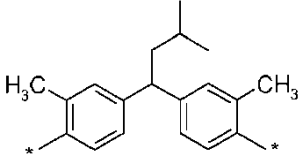
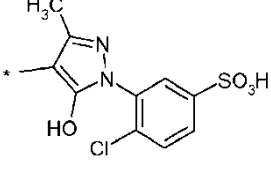
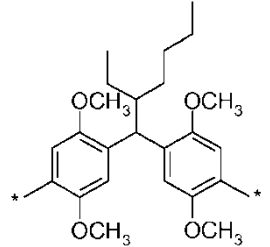
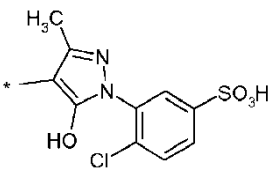
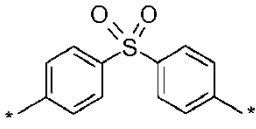
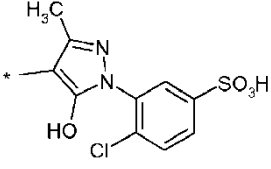
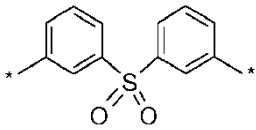
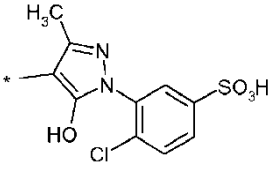
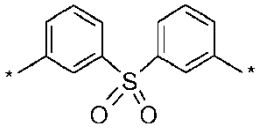
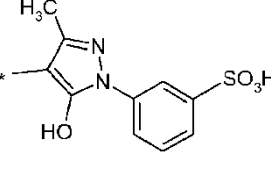
Tabla 1.

			
Ejemplo	D	A	λ_{\max} [nm]
2			463
3			468
4			466
5			467
6			470
7			476
8			475

9			472
10			472
11			473
13			461
14			461
15			463
16			472
17			471

18			465
19			468
20			469
21			477
22			463
23			459
24			473
25			473

26			478
27			471
28			479
29			476
30			467
31			465
32			470
33			465

34			466
35			460
36			471
37			458
38			473
39			471
40			464
41			465

42			464
43			465
44			457
46			

Ejemplo de uso A

5 Un baño de colorante a 40°C que consiste en 2.000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente catiónico que se basa en una aminopropilamida de ácido graso etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,25 partes del colorante del ejemplo de preparación 1 y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se carga con 100 partes de tejido de nailon-6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a 98°C con una velocidad de 1°C por minuto y a continuación se deja en ebullición durante 45-60 minutos. A continuación se enfría a 70°C a lo largo de 15 minutos. El material teñido se retira del baño, se lava con agua caliente y a continuación con agua fría. El resultado obtenido es un material teñido de poliamida amarillo que presenta buenas solideces frente a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso B

15 Un baño de colorante a 40°C que consiste en 2.000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente catiónico que se basa en una aminopropilamida de ácido graso etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,3 partes del colorante del ejemplo de preparación 1 y ajustado a pH 5,5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se carga con 100 partes de tejido de nailon 6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a 120°C con una velocidad de 1,5°C por minuto y a continuación se deja a esta temperatura durante 15-20 minutos. A continuación se enfría a 70°C a lo largo de 25 minutos. El material teñido se retira del baño de colorante, se lava con agua caliente y a continuación con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un material teñido de poliamida amarillo con buena nivelación y que presenta buenas solideces frente a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso C

20 Un baño de colorante a 40°C que consiste en 4.000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente anfotérico que se basa en una amida de ácido graso etoxilado sulfatado y que tiene afinidad por el colorante, 0,4 partes del colorante del ejemplo de preparación 1 y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se carga con 100 partes de tejido de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a ebullición con una velocidad de 1°C por minuto y a continuación se deja en ebullición durante 40-60 minutos. A continuación se enfría a 70°C a lo largo de 20 minutos. El material teñido se retira del baño, se lava con agua caliente y a continuación con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un material teñido de lana amarillo que presenta buenas solideces frente a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso D

30 100 partes de un material tejido de nailon 6 se impregnan con un licor a 50°C que consiste en:

- 40 partes del colorante del ejemplo de preparación 1,
 100 partes de urea,
 20 partes de un solubilizante no iónico con base de butildiglicol,
 15-20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),
 5 10 partes de un agente de nivelación débilmente catiónico que se basa en una aminopropilamida de ácido graso etoxilado y tiene afinidad por el colorante, y
 810-815 partes de agua (para completar hasta 1.000 partes de licor de impregnación).

10 El material así impregnado se enrolla y se deja permanecer en una cámara de vapor con condiciones de vapor saturado a 85-98°C durante 3-6 horas para el fijado. El material teñido se lava a continuación con agua caliente y agua fría y se seca. El resultado obtenido es un material teñido de nailon amarillo que presenta buena nivelación en la pieza y buenas solidez frente a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso E

Una material textil laminar de pelo cortado compuesto por nailon-6 y que tiene un tejido de base sintético se impregna con un licor que contiene por cada 1.000 partes:

- 15 1 parte del colorante del ejemplo de preparación 1,
 4 partes de un espesante disponible comercialmente con base de éter de harina de algarroba,
 2 partes de un aducto no iónico de óxido de etileno de un alquilfenol superior,
 1 parte de ácido acético al 60%.

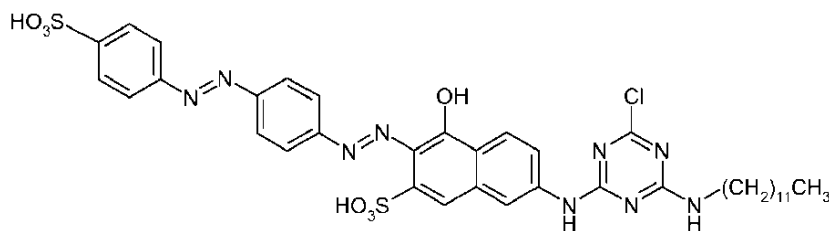
Esto es seguido por impresión con una pasta que contiene los siguientes componentes por cada 1.000 partes:

- 20 20 partes de una alquilamina grasa alcoxilada disponible comercialmente (producto de sustitución),
 20 partes de un espesante disponible comercialmente con base de éter de harina de algarroba.

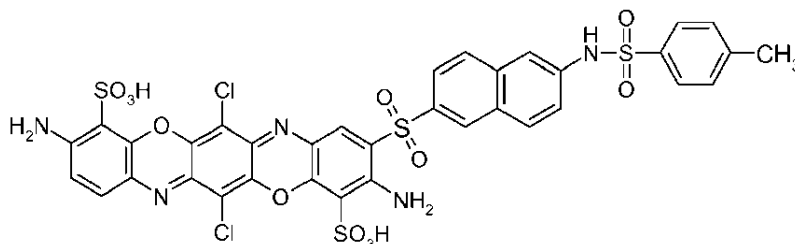
La impresión se fija durante 6 minutos en un vapor saturado a 100°C, se lava y se seca. El resultado obtenido es un material de recubrimiento con coloración nivelada que tiene un patrón blanco y amarillo.

Ejemplo de uso F

- 25 Un baño de colorante a 40°C que consiste en 2.000 partes de agua, 1 parte de un agente de nivelación débilmente catiónico que se basa en una aminopropilamida de ácido graso etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 1,5 partes del colorante del ejemplo 1, 0,2 partes del colorante rojo del ejemplo de preparación 8 de la solicitud de patente WO2002/46318:



- 30 y 0,5 partes del colorante azul del ejemplo de preparación 46 de la solicitud de patente WO99/51681 y EP1066340 B1:



5 que se ajusta a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se carga con 100 partes de tejido de nailon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño de colorante se calienta a 98°C con una velocidad de 1°C por minuto y a continuación se deja en ebullición durante 45 a 60 minutos. Esto es seguido por enfriamiento a 70°C a lo largo de 15 minutos. El material teñido se retira del baño, se lava con agua caliente y a continuación con agua fría y se seca. El resultado obtenido es un material teñido de poliamida gris nivelado que presenta buenas solidez frente a la luz y a la humedad.

Ejemplo de uso G

10 100 partes de un cuero flor rasurado en húmedo curtido al cromo y recurtido sintéticamente se tiñen durante 30 minutos en un baño de 300 partes de agua y 2 partes del colorante del ejemplo de preparación 1 a 55°C. Después de adición de 4 partes de una emulsión al 60% de un aceite de pescado sulfitado, el cuero se engrasa durante 45 minutos. A continuación se acidifica con ácido fórmico al 8,5% y se pule durante 10 minutos (pH final en el baño de 3,5-4,0). El cuero se lava a continuación, se deja escurrir y se termina como habitualmente. El resultado obtenido es un cuero teñido en tono naranja claro nivelado con buenas solidez.

Los ejemplos de uso A a G también se pueden realizar con los colorantes 2 a 46 con resultados similares.

Ejemplo de uso H

15 3 partes del colorante del ejemplo de preparación 3 se disuelven en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60°C. El enfriamiento a temperatura ambiente da una tinta de impresión naranja que es muy adecuada para impresión por chorro de tinta sobre papel o textiles de poliamida y lana.

El ejemplo de uso H también se puede realizar con los colorantes 1 ó 2 y 4 a 46 con resultados similares.

Ejemplo de uso I

20 Un baño de colorante que consiste en 1.000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato de sodio y 1 parte del colorante del ejemplo 1 se calienta a 80°C a lo largo de 10 minutos. A continuación, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. Esto es seguido por teñido a 80°C durante 5 minutos y a continuación calentamiento a 95°C a lo largo de 15 minutos. Después de 10 minutos a 95°C, se añaden 3 partes de carbonato de sodio, seguido por 7 partes adicionales de carbonato de sodio después de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato de sodio después de 30 minutos a 95°C. El teñido prosigue posteriormente a 95°C durante 60 minutos.

25 El material teñido se retira entonces del baño de colorante y se lava con agua desmineralizada corriente durante 3 minutos. Esto es seguido por dos lavados durante 10 minutos en 5.000 partes de agua desmineralizada en ebullición de una vez y lavado posterior con agua desmineralizada corriente a 60°C durante 3 minutos y con agua fría del grifo durante un minuto. El secado deja un material teñido de algodón amarillo brillante que tiene buenas solidez.

30 **Ejemplo de uso J**

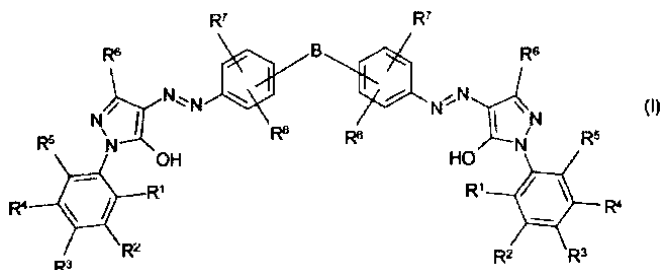
Se disuelven 0,2 partes del colorante del ejemplo de preparación 1 en 100 partes de agua caliente y la disolución se enfría a temperatura ambiente. Esta disolución se añade a 100 partes de pasta de sulfito blanqueada químicamente batida en 2.000 partes de agua en una holandesa. Después de 15 minutos de mezcla conjunta, la pasta de papel se apresta con apresto de resina y sulfato de aluminio de manera convencional. El papel producido a partir de esta pasta

35 de papel tiene un tono amarillo con buena solidez frente a la humedad.

Los ejemplos de uso I y J también se pueden realizar con los colorantes 2 a 46 con resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula general (I) como ácido libre, sal o sal mixta:



en la que:

- 5 R¹ significa H, un grupo sulfo o halógeno,
 R² significa H o un grupo sulfo,
 R³ significa H, un grupo sulfo o halógeno,
 R⁴ significa H, un grupo sulfo o halógeno,
- 10 R⁵ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido o halógeno, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- R⁶ significa un grupo alquilo de C₁ a C₄, un grupo carboxi o un grupo carboalcoxi de C₁ a C₄,
- 15 R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- 20 R⁸ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH- o CR⁹R¹⁰-, donde:
- 25 R⁹ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,
- 30 R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H,

caracterizados porque los compuestos de la fórmula (I) tienen al menos un sustituyente aniónico.

2. Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque:

- R¹ significa cloro,
- R² significa H o un grupo sulfo,
- 35 R³ significa H o un grupo sulfo,
- R⁴ significa un grupo sulfo o cloro,
- R⁵ significa H, metilo o cloro,
- R⁶ significa un grupo alquilo de C₁ a C₄, -COOCH₃ o -COOCH₂CH₃,

R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,

R⁸ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alquilo de C₁ a C₄ no sustituido, un grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₄ no sustituido, donde los sustituyentes del grupo alquilo de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH, y donde los sustituyentes del grupo alcoxi de C₁ a C₄ sustituido se eligen entre -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H y -COOH,

B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH- o CR⁹R¹⁰-, donde:

R⁹ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, preferiblemente H o -CH₃,

R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H.

3. Compuestos según la reivindicación 2, caracterizados porque:

R¹ significa cloro,

R² significa H o un grupo sulfo,

R³ significa H o un grupo sulfo,

R⁴ significa un grupo sulfo o cloro,

R⁵ significa H,

R⁶ significa un grupo metilo o etilo, -COOCH₃ o -COOCH₂CH₃,

R⁷ significa H, un grupo sulfo, un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

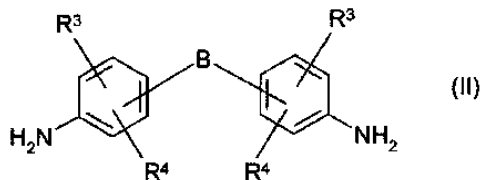
R⁸ significa H, un grupo alquilo de C₁ a C₂ no sustituido o un grupo alcoxi de C₁ a C₂ no sustituido,

B significa un grupo con las fórmulas -SO₂-, -NH-CO-NH- o CR⁹R¹⁰-, donde:

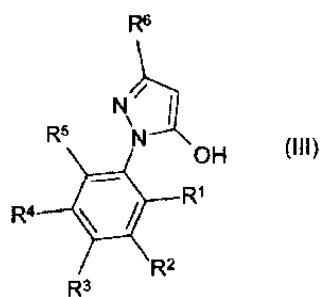
R⁹ significa H o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, preferiblemente H o -CH₃,

R¹⁰ significa un grupo alquilo de C₁ a C₉ sustituido, donde los sustituyentes de los grupos alquilo de C₁ a C₉ sustituidos se eligen entre los siguientes sustituyentes -OH, -O(alquilo de C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH o un grupo alquilo de C₁ a C₉ no sustituido, o un grupo arilo sustituido o R¹⁰ significa un grupo arilo no sustituido con la condición de que R⁷ no signifique H.

4. Procedimiento de preparación de compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación (I), caracterizado por que ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II):



se diazotan y se acoplan totalmente sobre dos equivalentes de un compuesto de la fórmula (III):



donde cada uno de los sustituyentes son como se han definido en la reivindicación 1.

5. Uso de los compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para teñir y/o imprimir sustratos orgánicos.

5 6. Uso de los compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para teñir y/o imprimir lana, seda y poliamidas sintéticas.

7. Uso de los compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para preparar tintas de impresión para el procedimiento de chorro de tinta.