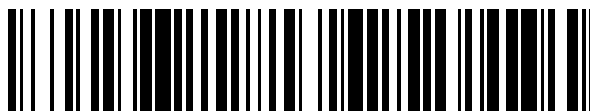


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 684**

51 Int. Cl.:

<b>C09B 29/30</b>	(2006.01)
<b>C09D 11/328</b>	(2014.01)
<b>C09B 62/51</b>	(2006.01)
<b>D06P 5/30</b>	(2006.01)
<b>C09B 62/475</b>	(2006.01)
<b>C09B 62/513</b>	(2006.01)
<b>C09B 62/44</b>	(2006.01)
<b>D06P 3/66</b>	(2006.01)
<b>C07C 317/44</b>	(2006.01)
<b>D06P 1/384</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2012 PCT/EP2012/053724**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136428**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2012 E 12706857 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2694473**

54 Título: **Tintes reactivos con fibras, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

**07.04.2011 EP 11161503**

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

**29.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROENTGEN, GEORG;  
FEKETE, LASZLO y  
NICOLLET, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 714 684 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**

Tintes reactivos con fibras, su preparación y su uso

5 La presente invención se refiere a tintes reactivos con fibras, a un procedimiento para su preparación y a su uso en el teñido o estampado de materiales de fibra textil.

10 La práctica de teñir usando tintes reactivos recientemente ha dado lugar a que se realicen mayores demandas sobre la calidad de los teñidos y la eficiencia económica del procedimiento de teñido. Como resultado, sigue existiendo la necesidad de novedosos tintes reactivos que tengan propiedades mejoradas, especialmente con respecto a su aplicación.

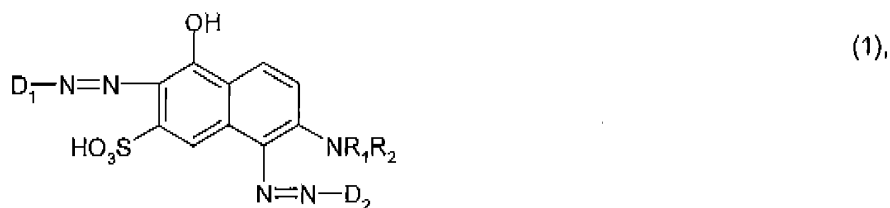
15 Hoy en día, el teñido requiere tintes reactivos que tengan una sustantividad suficiente y al mismo tiempo tengan una buena facilidad de eliminación por lavado del tinte no fijado. También deben tener un buen rendimiento de color y una alta reactividad, siendo el objetivo proporcionar especialmente teñidos que tengan altos grados de fijación. Los tintes conocidos no satisfacen estos requisitos en todas las propiedades.

20 Los tintes conocidos del documento JP-A-08-60017 y el documento US-A-6,537,332 todavía tienen determinadas desventajas con respecto a las propiedades mencionadas anteriormente.

25 En consecuencia, el problema subyacente a la presente invención es encontrar, para el teñido y el estampado de materiales de fibras, tintes reactivos novedosos mejorados que tengan las cualidades caracterizadas anteriormente en un alto grado. Los tintes novedosos se deben distinguir especialmente por sus buenas propiedades de acumulación, altos rendimientos de fijación y altas estabilidades de enlace de fibra-tinte, y además, debería ser posible que el tinte no fijado a la fibra se pueda eliminar fácilmente mediante lavado. Los tintes también deben producir teñidos que tengan buenas propiedades de resistencia global, por ejemplo, resistencia a la luz y resistencia al lavado.

30 Se ha encontrado que el problema planteado se resuelve en gran parte mediante los novedosos tintes definidos a continuación en el presente documento.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a tintes reactivos de la fórmula

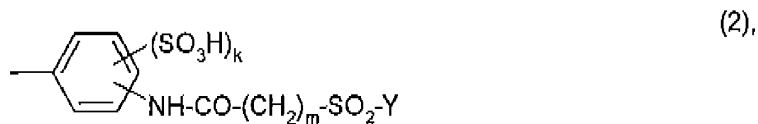


35 en la que

R<sub>1</sub> es hidrógeno,

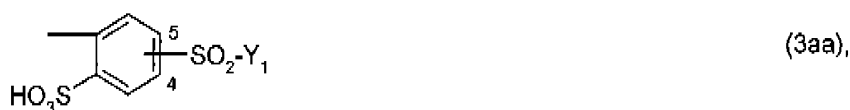
40 R<sub>2</sub> es hidrógeno, metilo o un radical de la fórmula -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,

D<sub>1</sub> corresponde a un radical de la fórmula



45 y

D<sub>2</sub> es un radical de fórmula



50 en la que

Y<sub>1</sub> es vinilo o β-sulfatoetilo.

Y es vinilo,  $\beta$ -cloroetilo o  $\beta$ -sulfatoetilo,

k es el número 1 o 2, y

5

m es el número 2 o 3, preferentemente 3.

Como alquilo  $C_1-C_4$  se tiene en cuenta para  $R_2$ , por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo y *terc*-butilo, especialmente metilo y etilo. Los radicales alquilo  $R_2$  pueden estar sin sustituir o pueden estar sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano, carboxi, alcoxi  $C_1-C_4$  o por fenilo, preferentemente por hidroxilo, sulfo, alcoxi  $C_1-C_4$  o por fenilo, y especialmente por sulfo.

10

En un modo de realización preferente  $R_2$  es hidrógeno.

15

m es especialmente preferentemente el número 3.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de tintes de la fórmula (1), que comprende

20

(i) la diazotización de aproximadamente un equivalente molar de una amina de la fórmula



de manera habitual y reacción de acoplamiento con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

25



(primera reacción de acoplamiento) para formar un compuesto de fórmula

30



y

35

(ii) diazotización de aproximadamente un equivalente molar de una amina de la fórmula



de manera habitual y reacción de acoplamiento con aproximadamente un equivalente molar del compuesto de la fórmula (8a) obtenido de acuerdo con (i) para formar un compuesto de la fórmula (1), (segunda reacción de acoplamiento), en la que  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen cada uno las definiciones y significados preferentes dados anteriormente en el presente documento.

40

La diazotización de las aminas de fórmulas (6) y (9) se lleva a cabo de una manera conocida *per se*, por ejemplo, usando un nitrito, por ejemplo un nitrito de metal alcalino tal como nitrito de sodio, en un medio ácido mineral, por ejemplo en un medio de ácido clorhídrico, a temperaturas de, por ejemplo, de  $-5^\circ C$  a  $40^\circ C$  y preferentemente de  $0^\circ C$  a  $20^\circ C$ .

45

El acoplamiento a los componentes de acoplamiento de fórmulas (7) y (8a) se lleva a cabo de una manera conocida *per se* a valores de pH ácidos o neutros a ligeramente alcalinos, por ejemplo, un valor de pH de 0 a 8, y a temperaturas de, por ejemplo, de  $-5^\circ C$  a  $40^\circ C$ , preferentemente de  $0^\circ C$  a  $30^\circ C$ .

50

La primera reacción de acoplamiento - (i) - tiene lugar en un medio ácido, por ejemplo a un pH de 0 a 4, y la segunda reacción de acoplamiento - (ii) - a valores de pH elevados, en un medio ligeramente ácido, neutro o ligeramente alcalino, por ejemplo, un valor de pH de 4 a 8.

55

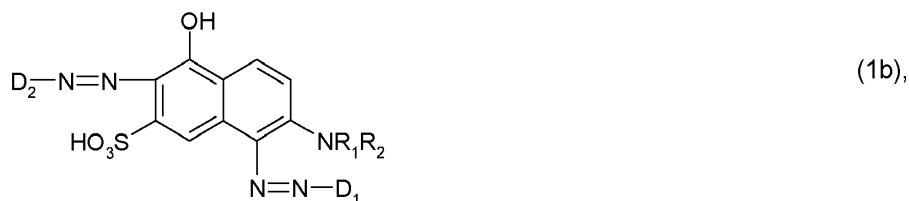
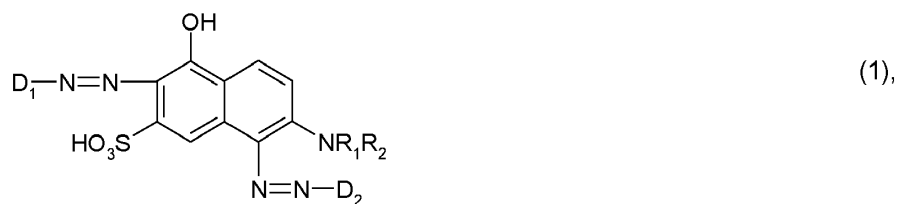
Al proceder como se describe anteriormente en el presente documento, pero en lugar de usar aproximadamente un equivalente molar de cada una de las aminas de fórmulas (6) y (9) en las etapas del procedimiento (i) y (ii), usar en cada caso aproximadamente un equivalente molar de una mezcla de al menos dos, preferentemente dos aminas no idénticas, por ejemplo una mezcla molar 1:1 de los compuestos de fórmulas (6) y (9), se obtiene en primer lugar, de acuerdo con (i), una mezcla de compuestos de fórmulas



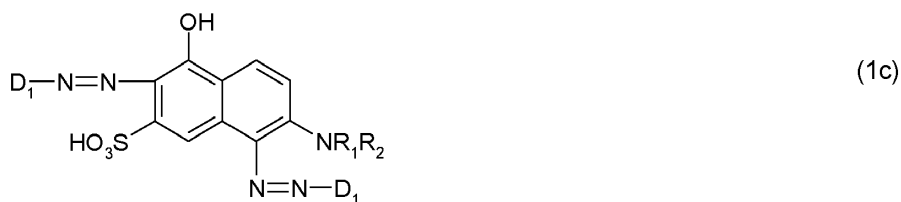
10 y



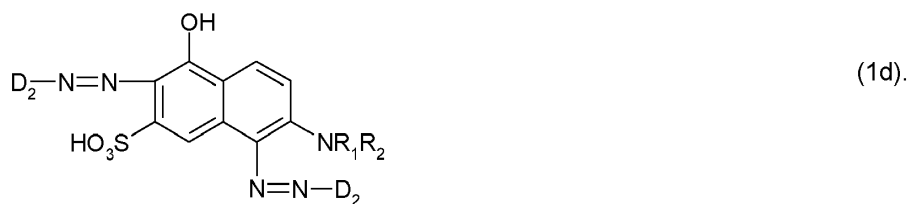
15 y, sobre la otra reacción de la mezcla de compuestos de fórmulas (8a) y (8b) de acuerdo con (ii), una mezcla de tintes de fórmulas (1), (1b), (1c) y (1d)



20



y



25

En consecuencia, la presente invención se refiere también a mezclas de tintes que comprenden al menos un tinte de fórmulas (1) y (1b) junto con al menos un tinte de fórmulas (1c) y (1d), especialmente un tinte de cada una de las

fórmulas (1), (1b), (1c) y (1d), en las que  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen cada uno las definiciones y los significados preferentes dados anteriormente en el presente documento.

5 La proporción de los tintes de fórmulas (1), (1b), (1c) y (1d) en la mezcla puede variar dentro de amplios límites y depende de la proporción de las aminas particulares  $D_1$ -NH<sub>2</sub> y  $D_2$ -NH<sub>2</sub> usadas de acuerdo con (i) y (ii).

10 Las mezclas de tintes anteriores contienen, por ejemplo, de un 5 a un 95 % en peso, especialmente de un 10 a un 90 % en peso y preferentemente de un 20 a un 80 % en peso, de un tinte de fórmula (1) y/o (1b), basado en la cantidad total de los tintes de fórmulas (1), (1b), (1c) y (1d) en la mezcla.

10 Los compuestos de fórmulas (6), (7) y (9) son conocidos o se pueden obtener de una manera conocida *per se*.

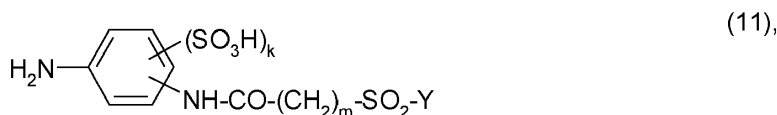
15 Por ejemplo, el compuesto de fórmula (6) en la que  $D_2$  es un radical de la fórmula anterior (3a) con  $Z_1$  en el significado de un radical de fórmula (4e) se puede preparar por condensación de aproximadamente un equivalente molar de 2,4,6-tricloro-s-triazina o 2,4,6-trifluoro-s-triazina primero con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de fórmula



20 a un valor de pH en el intervalo neutro y a baja temperatura, por ejemplo de 0 °C a 5 °C.

Dichas reacciones de condensación son conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 260 227 y US-A-4 841 049.

25 Algunos de los compuestos de la fórmula (9) son nuevos. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a compuestos de la fórmula



30 en la que

Y es vinilo o un radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  y U es un grupo que se puede eliminar en condiciones alcalinas,

35 k es el número 2, y

m es el número 3,

en la que Y tiene las definiciones y significados preferentes dados anteriormente en el presente documento.

40 La preparación de los compuestos de la fórmula (11) se describe en la parte experimental.

45 Los tintes reactivos de la fórmula (1), las mezclas de tintes que comprenden al menos un tinte de fórmulas (1) y (1b) junto con al menos un tinte de fórmulas (1c) y (1d), y los compuestos de fórmula (11) de acuerdo con la presente invención están bien en forma de sus ácidos libres o, preferentemente, en forma de sales de los mismos. Las sales que se consideran son, por ejemplo, sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio, y sales de una amina orgánica. Las sales de sodio, litio, potasio y amonio y la sal de la mono, di o trietanolamina se pueden mencionar como ejemplos.

50 Si es apropiado, el producto final también puede ser sometido a una reacción de conversión. Dicha reacción de conversión es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo vinilable contenido en  $Z_1$  o Y en su forma de vinilo por tratamiento con una solución diluida de hidróxido de sodio, por ejemplo la conversión del grupo  $\beta$ -sulfatoetilsulfonilo o  $\beta$ -cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del grupo  $\alpha,\beta$ -dihalopropionilamino en el radical  $\alpha$ -haloacriloilamino. Dichas reacciones son conocidas *per se*. La reacción de conversión se lleva a cabo generalmente en medio neutro a alcalino a una temperatura de, por ejemplo, de 20 °C a 70 °C, a un valor de pH de, por ejemplo, de 6 a 14.

60 Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la presente invención son reactivos con fibras. Los tintes reactivos con fibras deben entenderse como aquellos que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de celulosa, con los grupos amino, carboxi, hidroxilo o tiol en lana y seda, o con los grupos amino y posiblemente carboxi de las poliamidas sintéticas para formar enlaces químicos covalentes.

Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención son adecuados para teñir y estampar una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen

- 5 nitrógeno. Son ejemplos la seda, el cuero, la lana, las fibras de poliamida y los poliuretanos, y también los materiales de fibra celulósica de todo tipo. Dichos materiales de fibra celulósica son, por ejemplo, las fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada. Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención también son adecuados para teñir o estampar fibras que contienen grupos hidroxilo presentes en tejidos de mezcla, por ejemplo, mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida. Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para teñir o estampar materiales de fibras celulósicas, especialmente que contienen algodón. También se pueden usar para teñir o estampar materiales de fibra de poliamida sintética o natural.
- 10 Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención se pueden aplicar al material de fibra y fijar a la fibra de diversas maneras, especialmente en forma de soluciones de tintes acuosas y pastas de estampado de tintes. Son adecuados tanto para el procedimiento de agotamiento como para el teñido de acuerdo con el procedimiento de teñido por foulardado, de acuerdo con el cual los productos se impregnan con soluciones de tintes acuosas, opcionalmente que contienen sal, y los tintes se fijan, después del tratamiento con un álcali o en presencia de un álcali, opcionalmente
- 15 bajo la acción de calor o como resultado de mantenerse a temperatura ambiente durante varias horas. Después de la fijación, los teñidos o estampados se enjuagan a fondo con agua fría y caliente, opcionalmente con la adición de un agente que tiene una acción dispersante y promueve la difusión de tinte no fijado.
- 20 Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención se distinguen por su alta reactividad, buena capacidad de fijación y muy buena capacidad de acumulación. Por lo tanto, se pueden usar en el procedimiento de teñido por agotamiento a bajas temperaturas de teñido y requieren únicamente tiempos cortos de vaporización en el procedimiento de foulardado-vaporizado. Los grados de fijación son altos y el tinte sin fijar se puede eliminar fácilmente mediante lavado, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación notablemente pequeña, es decir, la pérdida por enjabonado es muy pequeña. Los tintes y las mezclas de tintes de acuerdo con la invención
- 25 también son especialmente adecuados para el estampado, más especialmente en algodón, y también para estampar fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o tejidos de mezcla que contienen lana o seda.
- 30 Los teñidos y las impresiones producidas utilizando los tintes de acuerdo con la invención tienen una alta resistencia tintórea y una alta estabilidad de unión de fibra-tinte en el intervalo tanto ácido como alcalino, así como una buena resistencia a la luz y muy buenas propiedades de resistencia a la humedad, tales como resistencia al lavado, al agua, al agua de mar, al teñido cruzado y a la transpiración, y también buena resistencia al plisado, al prensado en caliente y al roce.
- 35 Los tintes reactivos de la fórmula (1) y las mezclas de tintes que comprenden al menos un tinte de fórmulas (1) y (1b) junto con al menos un tinte de fórmulas (1c) y (1d) de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar de forma ventajosa en combinación con otros tintes reactivos, por ejemplo, tinturas de teñido azul marino, azul oscuro o negro, tal como C.I. Negro reactivo 5, o los tintes descritos en los documentos US-A-4.622.390, US-A-6.458.936 y WO 2004/088031 (tintes de fórmulas (102), (104), (105), (106) y (107)) documentos que se incorporan en el presente documento como referencia.
- 40 La presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden un tinte reactivo de la fórmula (1), aplicándose las definiciones respectivas y los significados preferentes dados anteriormente para D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>.
- 45 Los tintes usados en las tintas deben tener preferentemente un bajo contenido de sal, es decir, deben tener un contenido total de sales de menos de un 0,5 % en peso, basado en el peso de los tintes. Los tintes que tienen un contenido relativamente alto de sal como resultado de su preparación y/o como resultado de la posterior adición de diluyentes se pueden desalar, por ejemplo, mediante procedimientos de separación con membrana, tales como ultrafiltración, ósmosis inversa o diálisis.
- 50 Las tintas tienen preferentemente un contenido total de tintes de un 1 a un 35 % en peso, especialmente de un 1 a un 30 % en peso y preferentemente de un 1 a un 20 % en peso, basado en el peso total de la tinta. Como límite inferior, se prefiere un límite de un 1,5 % en peso, preferentemente un 2 % en peso y especialmente un 3 % en peso.
- 55 Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol e isobutanol; amidas, por ejemplo, dimetilformamida y dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetonas, por ejemplo, alcohol de acetona y diacetona; éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano y dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo, *N*-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidona; polialquilenglicoles, por ejemplo, polietilenglicol y polipropilenglicol; C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alquileo glicoles y tioglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tioglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; polioles adicionales, por ejemplo, glicerol y 1,2,6-hexanotriol; y C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil éteres de alcoholes polihídricos, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etanol y 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; preferentemente *N*-metil-2-pirrolidona, dietilenglicol, glicerol o especialmente 1,2-propilenglicol, en general en una cantidad de un 2 a un 30 % en peso, especialmente de un 5 a un 30 % en peso y preferentemente de un 10 a un 25 % en peso, basado en el peso total de la tinta.
- 65 Las tintas también pueden comprender solubilizantes, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama.

Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético, entre otros, para el propósito de ajustar la viscosidad.

5 Los ejemplos de espesantes que se pueden mencionar incluyen espesantes de alginato, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo disponibles comercialmente, especialmente alginato de sodio solo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, especialmente con preferentemente de un 20 a un 25 % en peso de carboximetilcelulosa. Los espesantes sintéticos que se pueden mencionar son, por ejemplo, aquellos basados en  
10 ácidos poli(met)acrílicos o poli(met)acrilamidas.

Las tintas comprenden dichos espesantes, por ejemplo, en una cantidad de un 0,01 a un 2 % en peso, especialmente de un 0,01 a un 1 % en peso y preferentemente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, basado en el peso total de la tinta.

15 Las tintas también pueden comprender sustancias tampón, por ejemplo, bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y citrato de sodio. Se usan especialmente en cantidades de un 0,1 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 1% en peso, basado en el peso total de la tinta, para establecer un valor de pH de, por ejemplo, de 4 a 9, especialmente de 5 a  
20 8,5.

Como otros aditivos, las tintas pueden comprender tensioactivos o humectantes.

25 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos o no iónicos disponibles comercialmente. Como humectantes en las tintas de acuerdo con la invención, se consideran, por ejemplo, la urea o una mezcla de lactato de sodio (de forma ventajosa en forma de una solución acuosa de al 50 % al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades preferentemente de un 0,1 a un 30 % en peso, especialmente de un 2 a un 30 % en peso.

30 Se prefieren las tintas que tengan una viscosidad de 1 a 40 mPa·s, especialmente de 1 a 20 mPa·s y preferentemente de 1 a 10 mPa·s.

35 Las tintas también pueden comprender aditivos habituales, tales como agentes antiespumantes o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Dichos aditivos se usan generalmente en cantidades de un 0,01 a un 1 % en peso, basado en el peso total de la tinta.

Las tintas se pueden preparar de manera habitual mezclando los componentes individuales en la cantidad deseada de agua.

40 Las tintas de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para su uso en sistemas de grabado de un tipo en el que una tinta se expresa desde una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato sobre el que se produce una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, papel, materiales de fibra textil o películas de plástico. Los sistemas de grabado adecuados son, por ejemplo, impresoras de inyección de tinta disponibles comercialmente para uso en estampado de papel o textil, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos y especialmente impresoras de inyección de tinta.  
45

Dependiendo de la naturaleza de su uso, puede ser necesario, por ejemplo, que la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente aquellas propiedades que afectan a la afinidad por el sustrato en cuestión, se modifiquen según corresponda.

50 Como ejemplos de papel que se puede imprimir con las tintas de acuerdo con la invención, se pueden mencionar papel para inyección de tinta, papel fotográfico, papel satinado, papel recubierto de plástico, disponibles comercialmente, por ejemplo papel de inyección de tinta Epson, papel fotográfico Epson, papel satinado Epson, película satinada Epson, papel de inyección de tinta especial HP, papel satinado fotográfico Encad y papel fotográfico Ilford. Las películas de plástico que se pueden imprimir con las tintas de acuerdo con la invención son, por ejemplo,  
55 transparentes/opacas. Las películas de plástico adecuadas son, por ejemplo, películas de transparencia 3M.

60 Como materiales de fibra textil se consideran, por ejemplo, materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo, materiales de fibra textil de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas, preferentemente celulosa.

65 En consecuencia, la presente invención se refiere también a un procedimiento para imprimir materiales de fibra textil, papel o películas de plástico, preferentemente materiales de fibra textil o papel y especialmente materiales de fibra textil, mediante el procedimiento de estampado por inyección de tinta, en el que se usa una tinta acuosa que comprende un tinte reactivo de la fórmula (1), aplicándose las definiciones respectivas y los significados preferentes dados anteriormente para D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>.

En el procedimiento de estampado por inyección de tinta, las gotitas individuales de la tinta se pulverizan sobre un sustrato de forma controlada desde una boquilla. Para este propósito, predominantemente se usan el procedimiento de inyección de tinta continua y el procedimiento de gota a demanda. En el procedimiento de inyección de tinta continua, las gotitas se producen continuamente y cualquier gotita no requerida para el estampado se transporta a un recipiente colector y se recicla, mientras que en el procedimiento de gota a demanda las gotitas se producen y estampan según sea necesario; es decir, las gotitas se producen solo cuando se requieren para el estampado. La producción de las gotitas puede efectuarse, por ejemplo, mediante un cabezal de inyección de tinta piezoeléctrico o mediante energía térmica (chorro de burbujas). Se da preferencia al estampado por medio de un cabezal de inyección de tinta piezoeléctrico para el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, se da preferencia al estampado de acuerdo con el procedimiento de inyección de tinta continua para el procedimiento de acuerdo con la invención.

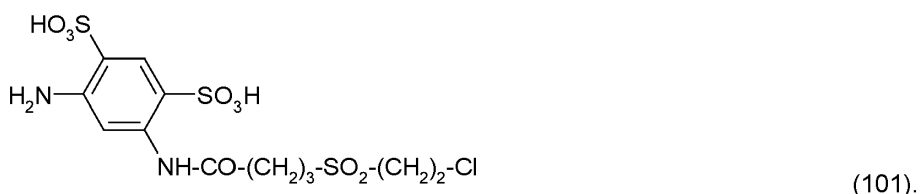
Los grabados, por ejemplo, los estampados, que se producen se distinguen especialmente por un alto grado de intensidad de color y de brillo de color, y también por buenas propiedades de resistencia a la luz y la humedad.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique de otro modo, las temperaturas se indican en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al % en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una proporción de kilogramos a litros.

**Ejemplo 1:**

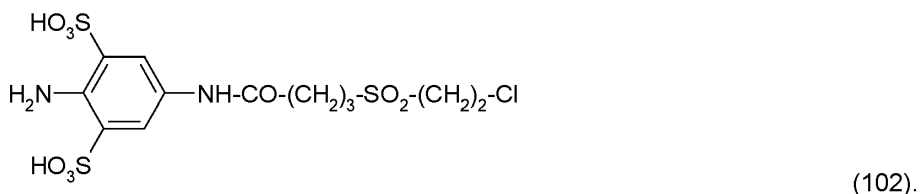
Se disuelven 80,5 g de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico en 300 ml de agua a pH 6 a 7 por medio de 60 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (30 %). Posteriormente, se le añade agua para ajustar el volumen de la mezcla a 500 ml. Se introducen 250 g de hielo picado y se le añaden lentamente 189 g de cloruro de 4-(2-cloroetilsulfonil)-butirilo mientras se agita vigorosamente la mezcla. Durante la adición, la temperatura y el pH de la mezcla de reacción se mantienen de 0 °C a 3 °C y pH 5 por medio de hielo picado y sosa acuosa (solución al 20 %).

Una vez completada la reacción, las partes insolubles se eliminan por filtración. La solución obtenida se ajusta a pH 1,5 mediante ácido clorhídrico (32 %). Se le añade cloruro de sodio con agitación para precipitar el producto. El precipitado se separa y se suspende en agua. Se le añade sosa acuosa (20%) para disolver el precipitado a pH 4. La solución obtenida se ajusta a pH 1,5 mediante ácido clorhídrico (32 %). Se le añade cloruro de sodio con agitación para precipitar el producto. El precipitado se separa y se suspende en agua. Se le añade sosa acuosa (20 %) para disolver el precipitado a pH 6,5. La solución contiene como producto principal un compuesto que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



**Ejemplo 2:**

Se disuelven 80,5 g de ácido 1,4-fenilendiamina-2,6-disulfónico en 300 ml de agua a aproximadamente pH 7 por medio de 30 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (30 %). El volumen de la mezcla se ajusta a 400 ml añadiendo agua. Se introducen 300 g de hielo picado y se le añaden 82 g de cloruro de 4-(2-cloroetilsulfonil)-butirilo mientras se agita vigorosamente la mezcla y se mantiene el pH a 7,0 con sosa acuosa (solución al 20 %). Durante la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a de 0 °C a 5 °C mediante hielo picado. Una vez completada la reacción, se le añade agua para aumentar el volumen de la mezcla a 900 ml. Las partes insolubles se separan por filtración. La solución contiene como producto principal un compuesto que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



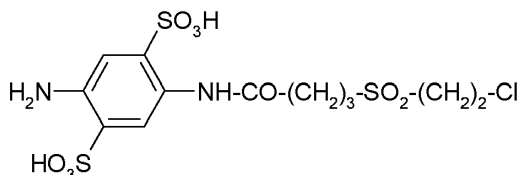
**Ejemplo 3:**

Se disuelven 161 g de ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico en 800 ml de agua a pH 7 por medio de 120 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (30 %). Posteriormente, se le añaden 1000 g de hielo picado y la mezcla se ajusta a pH 4,8 mediante la adición de 20 ml de ácido clorhídrico (32 %). A continuación, se le añaden lentamente



245 g de cloruro de 4-(2-cloroetilsulfonil)-butirilo, mientras se agita vigorosamente la mezcla. Durante la adición, la temperatura y el pH de la mezcla de reacción se mantienen de 0 °C a 10°C y pH 5 por medio de hielo picado y sosa acuosa (solución al 20 %).

- 5 Una vez completada la reacción, las partes insolubles se separan por filtración sobre Dicalite a aproximadamente 10 °C. La solución contiene como producto principal un compuesto que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



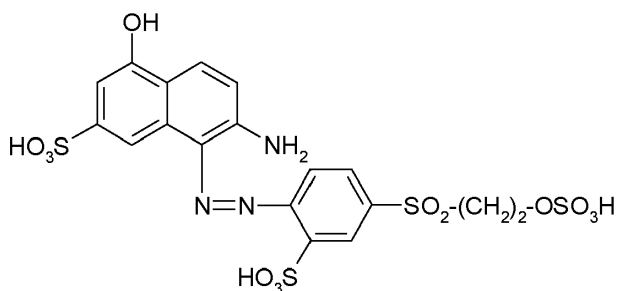
(103).

- 10 El producto se puede aislar por diálisis de la solución para eliminar la sal y posterior concentración por evaporación a vacío.

**Ejemplo 4:**

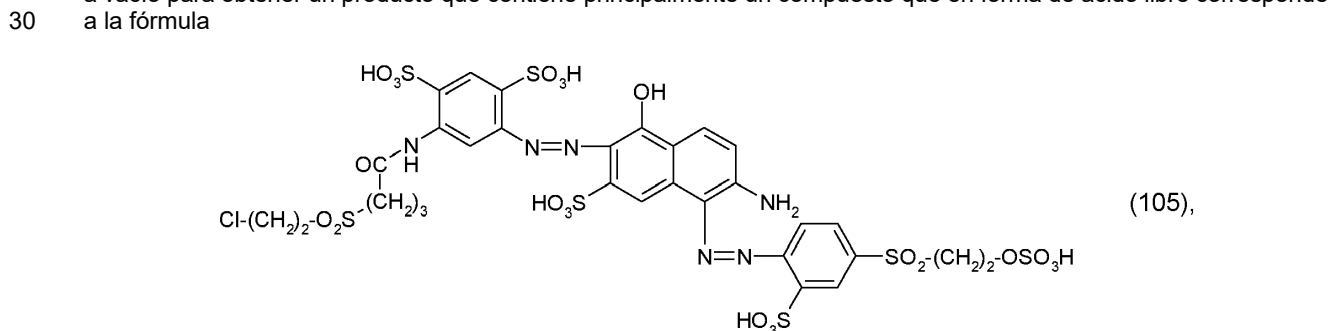
- 15 (a) Diazotización: Se enfrían 704 g de la solución obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 a 10 °C y se acidifican con 15 ml de ácido clorhídrico (32 %). A 10 °C, se le añaden a la solución resultante 12,5 ml de una solución de nitrito de sodio 4 N. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y el exceso de nitrito se destruye mediante la adición de ácido sulfámico. Se obtiene una suspensión amarilla.

- 20 (b) Segundo acoplamiento: Se introducen 2,5 g de hidrogenofosfato de disodio en 385 g de una solución acuosa que contiene aproximadamente 30,6 g del compuesto de la fórmula



(104).

- 25 La temperatura de la solución se ajusta a 5 °C, y la suspensión amarilla obtenida de acuerdo con la etapa (a) anterior se añade lentamente, mientras se mantiene la mezcla a pH 5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). Cuando se completa el acoplamiento, la solución de tinte se libera de sal por diálisis y se concentra por evaporación a vacío para obtener un producto que contiene principalmente un compuesto que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



(105),

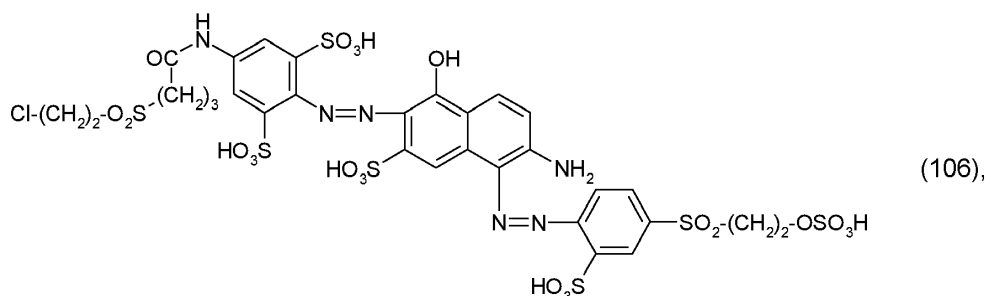
- 35 ( $\lambda_{\text{máx}}$ : 502 nm) y tiñe la celulosa con un tono rojizo con buenas propiedades globales.

- El compuesto de fórmula (104) se puede obtener de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 21 del documento US-A-7,572,301 o el ejemplo 26 del documento US-A-6,537,332 (primera reacción de acoplamiento). Los compuestos monoazoicos dentro del alcance de la presente invención que son similares al compuesto de fórmula (104) se pueden obtener en analogía con el procedimiento descrito en los documentos US-A-7,572,301 y US-A-6,537,332 (primera reacción de acoplamiento).

**Ejemplo 5:**

(a) Diazotización: Se enfrían 382,6 g de la solución obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 a 10 °C y se acidifican con 28 ml de ácido clorhídrico (32 %). A 10 °C, se le añaden a la solución resultante 25 ml de una solución de nitrito de sodio 4 N. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y el exceso de nitrito se destruye mediante la adición de ácido sulfámico. Se obtiene una suspensión amarilla.

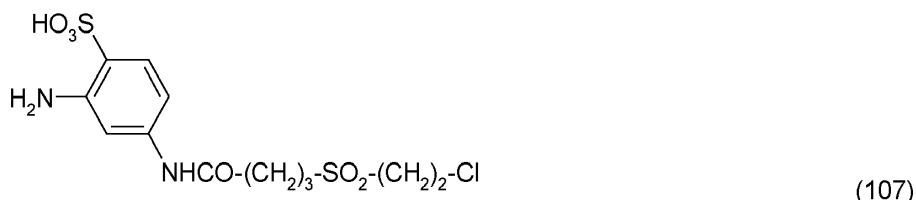
(b) Segundo acoplamiento: Se le añaden 20 g de una solución acuosa de hidrogenofosfato de disodio (25 %) a la suspensión amarilla obtenida de acuerdo con la etapa (a) a una temperatura de 5 °C. A esta suspensión agitada y enfriada, se introducen lentamente 769,3 g de una solución acuosa que contiene aproximadamente 61,2 g del compuesto de fórmula (104), mientras se mantiene la mezcla de reacción a pH 5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). El acoplamiento se completa con agitación continua y aumentando sucesivamente el pH de la mezcla de reacción hasta pH 7,5 mediante la adición adicional de sosa acuosa (solución al 20 %). Posteriormente, la solución de tintura obtenida se ajusta a pH 6, se libera de sal por diálisis y se concentra por evaporación a vacío para obtener un producto que contiene principalmente un compuesto que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



( $\lambda_{\text{máx}}$ : 490 nm) y tiñe la celulosa con un tono marrón rojizo con buenas propiedades globales.

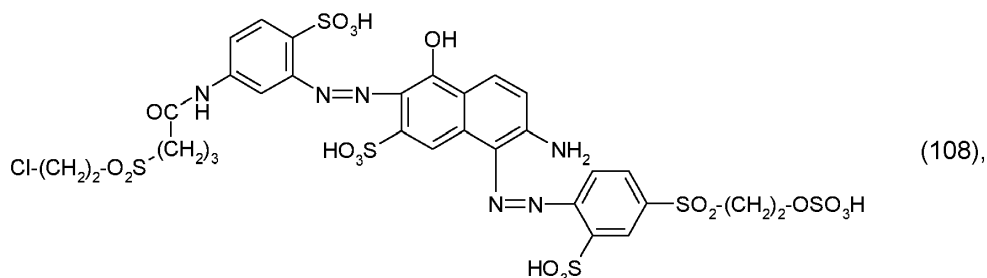
**Ejemplo 6:**

(a) Diazotización: Se suspenden 218,2 g de la amina de la fórmula



en 500 ml de agua y el volumen de la suspensión se ajusta a 2800 ml mediante la adición adicional de agua. Se le añaden 196 g de cloruro de sodio y la mezcla se acidifica con 121 ml de ácido clorhídrico (32 %). A temperatura ambiente, se le añade a la solución resultante en el transcurso de 45 minutos 136 ml de una solución de nitrito de sodio 4 N. La suspensión obtenida se agita hasta que se completa la reacción y se destruye el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico.

(b) Segundo acoplamiento: Se ajustan 3645 g de una solución acuosa que contiene aproximadamente 318 g del compuesto de fórmula (104) a pH 6,5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). Se le añaden lentamente 3192 g de la suspensión obtenida de acuerdo con la etapa (a) anterior, mientras se mantiene la mezcla a pH 6,5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). El acoplamiento se completa durante la noche. Se ajusta la mezcla de reacción a pH 5,5 mediante ácido clorhídrico (32 %). Posteriormente, la solución de tinte se libera de sal por diálisis y se concentra por evaporación a vacío para obtener un producto que contiene principalmente un compuesto que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula

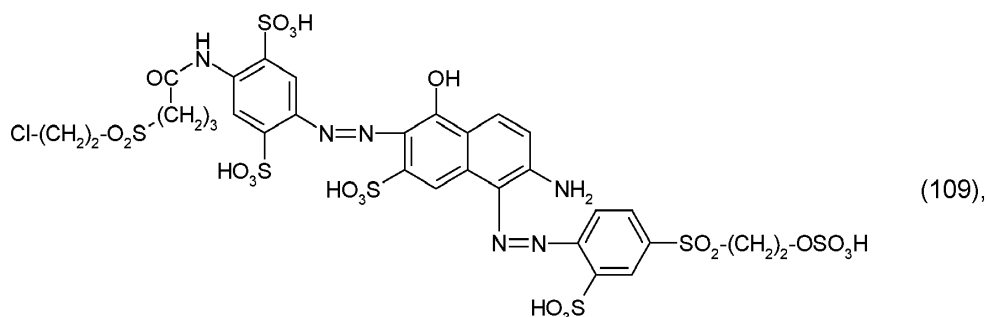


( $\lambda_{\text{máx}}$ : 506 nm) y tiñe la celulosa con un tono rojo con buenas propiedades globales.

### Ejemplo 7:

(a) Diazotización: Se suspenden 26,3 g del producto aislado obtenido de acuerdo con el ejemplo 3 en 200 ml de agua. La mezcla se acidifica con 10 ml de ácido clorhídrico (32 %). A una temperatura de 15 °C-25 °C, se le añade a la solución resultante en el transcurso de 40 minutos 8,2 ml de una solución de nitrito de sodio 4 N. La suspensión obtenida se agita hasta que se completa la reacción y se destruye el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico.

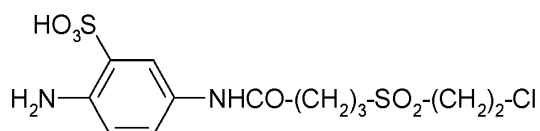
(b) Segundo acoplamiento: Se ajustan 298 g de una solución acuosa que contiene aproximadamente 20,1 g de un compuesto de la fórmula (104) a pH 6,5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). Se le añade lentamente la suspensión obtenida de acuerdo con la etapa (a) anterior, mientras se mantiene la mezcla a un pH de 6,5 a 7,5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). Se ajusta la mezcla de reacción a pH 5,5 mediante ácido clorhídrico (32 %) y el acoplamiento se completa durante la noche. Posteriormente, la solución de tinte se libera de sal por diálisis y se concentra por evaporación a vacío para obtener 50,2 g de un producto que contiene principalmente un compuesto que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



( $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) y tiñe la celulosa con un tono rojo con buenas propiedades globales.

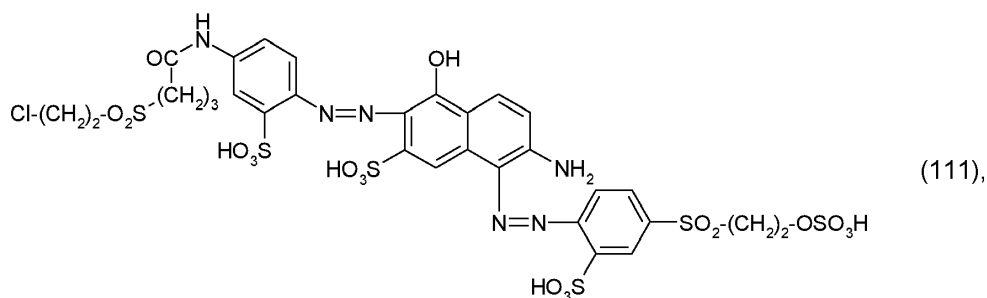
### Ejemplo 8:

(a) Diazotización: Se suspenden 9,6 g de la amina de la fórmula



en 100 ml de agua y el volumen de la suspensión se ajusta a 125 ml mediante la adición adicional de agua. Se le añaden 8,8 g de cloruro de sodio y la mezcla se acidifica con 5,4 ml de ácido clorhídrico (32 %). A temperatura ambiente, se le añade a la solución resultante en el transcurso de 45 minutos 6,2 ml de una solución de nitrito de sodio 4 N. La suspensión obtenida se agita hasta que se completa la reacción y se destruye el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico.

(b) Segundo acoplamiento: Se le añaden 183 g de la suspensión obtenida de acuerdo con la etapa (a) anterior a 193 g de una solución acuosa que contiene aproximadamente 12,2 g del compuesto de fórmula (104), y la mezcla se ajusta a pH 7,5 mediante la adición de sosa acuosa (solución al 20 %). Una vez completada la reacción de acoplamiento, la mezcla de reacción se ajusta a pH 5,5 mediante ácido clorhídrico (32 %). Posteriormente, la solución de tinte se libera de sal por diálisis y se concentra por evaporación a vacío para obtener 23,7 g de un producto que contiene principalmente un compuesto que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



( $\lambda_{\text{máx}}$ : 522 nm) y tiñe la celulosa con un tono rojo con buenas propiedades globales.

- 5 **Ejemplo 9 a 35:** Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en uno de los ejemplos 4 a 8, pero usando para la primera reacción de acoplamiento una cantidad equimolar de la amina de fórmula  $D_{2xy}\text{-NH}_2$ , y para la segunda reacción de acoplamiento una cantidad equimolar de otra amina de fórmula  $D_{1xy}\text{-NH}_2$  y, según el caso, ácido 2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico o ácido 2-sulfometilamino-5-naftol-7-sulfónico en lugar de ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, se obtiene un compuesto que en forma del ácido libre corresponde a la fórmula genérica (112), en la que  $D_{1xy}$ ,  $D_{2xy}$  y  $R_2$
- 10 tienen los significados indicados en las tablas 1, 2 y 3.

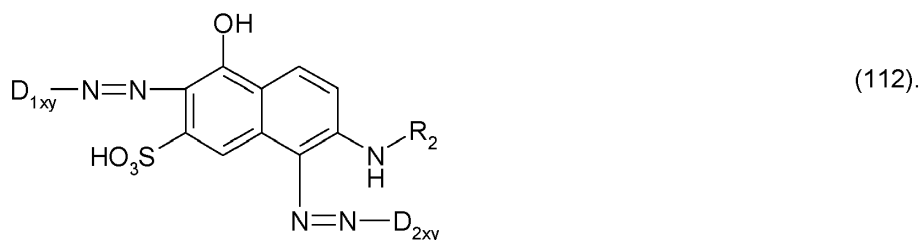


Tabla 1:

15

Amina $D_{2xy}\text{-NH}_2$	$D_{2xy}$
$D_{211}\text{-NH}_2$	$D_{211} =$
$D_{212}\text{-NH}_2$	$D_{212} =$
$D_{213}\text{-NH}_2$	$D_{213} =$
$D_{214}\text{-NH}_2$	$D_{214} =$
$D_{215}\text{-NH}_2$	$D_{215} =$
$D_{216}\text{-NH}_2$	$D_{216} =$

Amina D<sub>2xy</sub>-NH<sub>2</sub>      D<sub>2xy</sub>

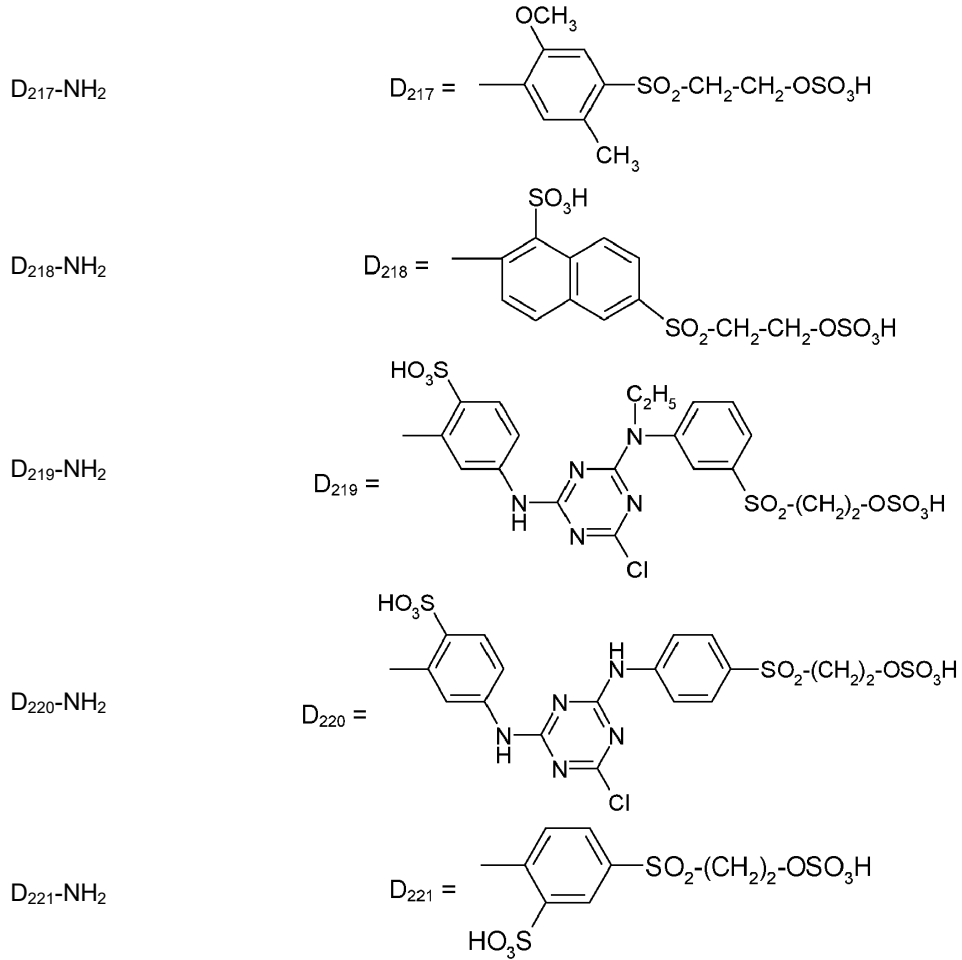
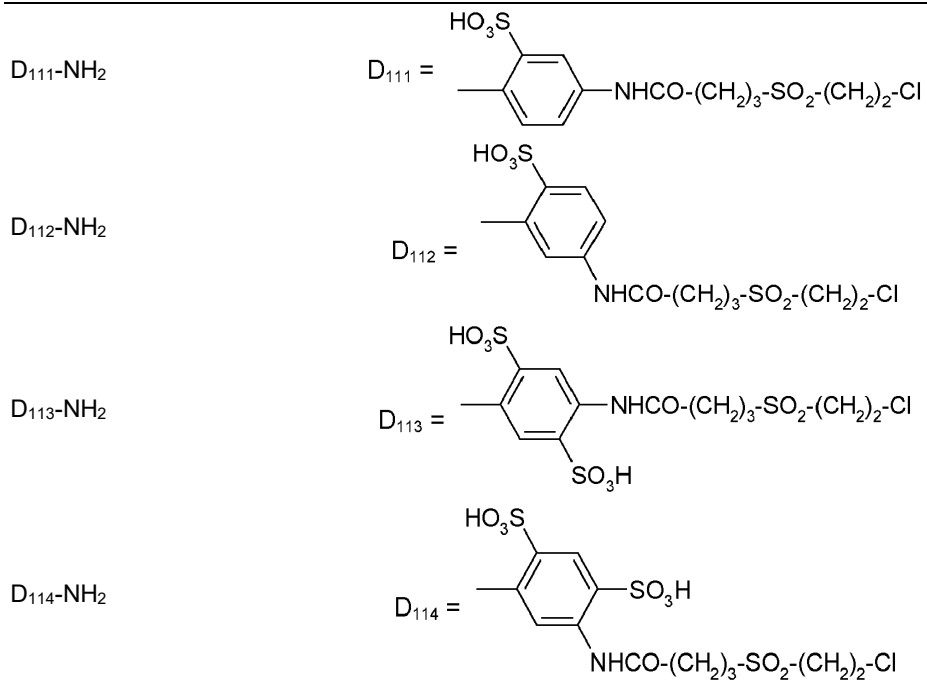


Tabla 2:

Amina D<sub>1xy</sub>-NH<sub>2</sub>      D<sub>1xy</sub>



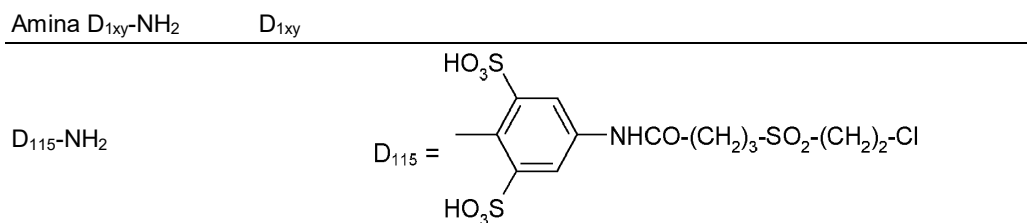
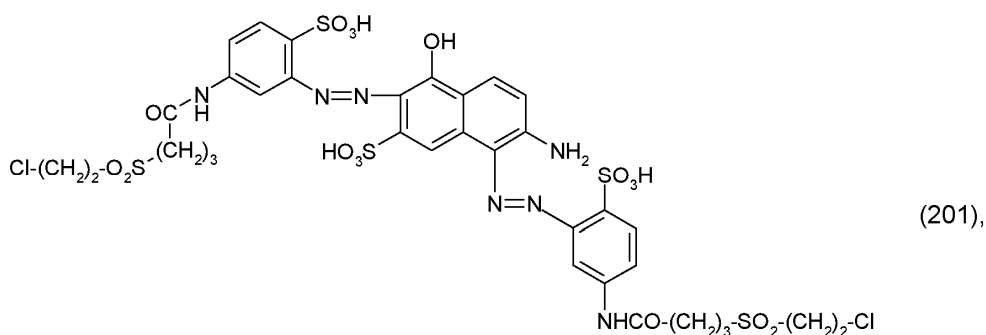


Tabla 3:

Ej	$D_{2xy}$	$D_{1xy}$	$R_2$	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ en nm
9	$D_{211}$	$D_{113}$	H	500
10	$D_{211}$	$D_{114}$	H	488
11	$D_{211}$	$D_{115}$	H	476
12	$D_{212}$	$D_{113}$	H	504
13	$D_{212}$	$D_{115}$	H	480
14	$D_{213}$	$D_{111}$	H	516
15	$D_{213}$	$D_{112}$	H	500
16	$D_{213}$	$D_{115}$	H	485
17	$D_{214}$	$D_{113}$	H	502
18	$D_{214}$	$D_{115}$	H	479
19	$D_{215}$	$D_{113}$	H	501
20	$D_{215}$	$D_{115}$	H	478
21	$D_{216}$	$D_{113}$	H	510
22	$D_{216}$	$D_{114}$	H	499
23	$D_{217}$	$D_{113}$	H	514
24	$D_{217}$	$D_{114}$	H	502
25	$D_{217}$	$D_{112}$	H	507
26	$D_{218}$	$D_{112}$	H	491
27	$D_{218}$	$D_{113}$	H	499
28	$D_{219}$	$D_{112}$	H	497
29	$D_{219}$	$D_{113}$	H	505
30	$D_{219}$	$D_{111}$	H	513
31	$D_{220}$	$D_{112}$	H	497
32	$D_{220}$	$D_{113}$	H	505
33	$D_{220}$	$D_{113}$	$-\text{CH}_3$	523
34	$D_{221}$	$D_{112}$	$-\text{CH}_3$	524
35	$D_{221}$	$D_{112}$	$-\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	507

- 5 Teñido por agotamiento: Se introduce un tejido de punto de algodón a 60 °C en un baño de tinte acuoso con una relación de licor de 1:10 que contiene la cantidad bien de la tintura de fórmula (108) preparada de acuerdo con el ejemplo 6, o de la tintura de referencia de fórmula



y cloruro de sodio como se indica en la tabla 4.

- 5 **Tabla 4:** Composición de los baños de tinte 1 a 6 que contienen bien la tintura del ejemplo 6 o la tintura de fórmula (201) como referencia

baño de tinte	1	2	3	4	5	6
% de tintura	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
cloruro de sodio [g/l]	40	50	60	90	100	100
carbonato de sodio [g/l]	10	12	14	18	18	18
* % de tintura es con respecto al peso del tejido de algodón						

- 10 Después de 45 minutos a 60 °C, se le añade carbonato de sodio calcinado en la cantidad indicada en la tabla 4. El teñido continúa durante 45 minutos. A continuación, los productos teñidos se enjuagan con agua, se enjabonan y enjuagan nuevamente y, a continuación, se secan.

- 15 Las resistencias tintóreas de los teñidos obtenidos con los licores de teñido 1 a 6 se miden mediante fotospectrometría. La tabla 5 muestra las propiedades de acumulación de la tintura preparada de acuerdo con el ejemplo 6 y la tintura de referencia de fórmula (201). La tintura de acuerdo con la presente invención muestra muy buenas propiedades de acumulación.

**Tabla 5:** Acumulación: dependencia de la profundidad de referencia (RD) de la concentración de tintura

% de tintura	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Tintura RD de Ej 6	0	0,65	1,22	2,25	3,80	4,30	4,70
Tintura de referencia RD	0	0,49	0,90	1,74	3,00	3,60	3,60

- 20 Tejidos de punto de algodón blanqueado teñidos de acuerdo con el procedimiento anterior, ya sea con un 0,8 % de la tintura de fórmula (108) (profundidad de referencia: 0,92) o con un 1,8 % de la tintura de referencia de fórmula (201) (profundidad de referencia: 0,96) se someten a prueba de resistencia del color (prueba de desvanecimiento por arco de xenón: 72 h de irradiación). Los cambios en el color se determinan de acuerdo con la escala de grises. El tejido teñido con la tintura de fórmula (108) de acuerdo con la presente invención tiene una calificación de 4-5, mientras que el tejido teñido con la tintura de referencia de fórmula (201) tiene una calificación de solo 3-4.

### **Procedimiento de teñido I**

- 30 Se introducen 100 partes de tejido de algodón a 60 °C en 1500 partes de un baño de tinte que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del tinte reactivo obtenido de acuerdo con el ejemplo 6. Después de 45 minutos a 60 °C, se le añaden 20 g/l de carbonato de sodio anhidro. El teñido continúa durante otros 45 minutos a esa temperatura. A continuación, los productos teñidos se enjuagan, se enjabonan a ebullición durante un cuarto de hora con un detergente no iónico, se enjuagan nuevamente y se secan.

- 35 Como alternativa al procedimiento anterior, el teñido se puede llevar a cabo a 80 °C en lugar de a 60 °C.

**Procedimiento de teñido II**

5 Se disuelven 0,1 partes del tinte de acuerdo con el ejemplo 6 en 200 partes de agua y 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un adyuvante de nivelación (basado en el producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno) y también se le añaden 0,5 partes de acetato de sodio. El pH se ajusta a un valor de 5,5 con ácido acético (80 %). El baño de tinte se calienta a 50 °C durante 10 minutos y, a continuación, se le añaden 10 partes de un tejido de lana. A continuación, se lleva a cabo un calentamiento a lo largo de aproximadamente 50 minutos, a una temperatura de 100 °C y se lleva a cabo el teñido a esa temperatura durante 60 minutos, después de lo cual el baño de tinte se deja enfriar a 90 °C y se extraen los productos teñidos. El tejido de lana se lava con agua caliente y fría, y, a continuación, se hila y se seca.

**Procedimiento de estampado I**

15 Se rocían 3 partes del tinte obtenido de acuerdo con el ejemplo 6, con agitación rápida, en 100 partes de un espesante madre que contiene 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5 %, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobenzenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. La pasta de estampado así obtenida se usa para estampar un tejido de algodón, y el material estampado resultante se seca y se vaporiza en vapor saturado durante 2 minutos a 102 °C. A continuación, el tejido estampado se enjuaga, si se desea, se enjabona a ebullición y se enjuaga nuevamente, y, a continuación, se seca.

**Procedimiento de estampado II**

25 (a) El algodón satinado mercerizado se impregna por foulardado con un licor que contiene 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (absorción de licor al 70 %) y se seca.

(b) El algodón satinado tratado previamente de acuerdo con la etapa (a) se estampa usando una tinta acuosa que contiene

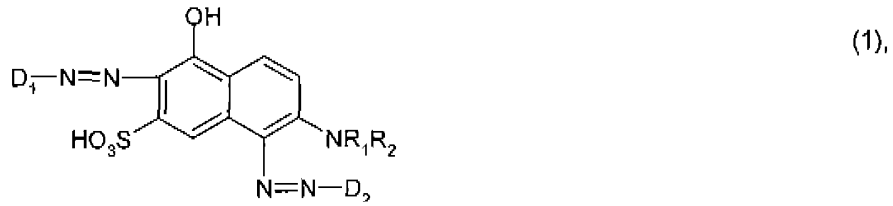
- 30 - un 15 % en peso del tinte reactivo de fórmula (108) de acuerdo con el ejemplo 6
- un 15 % en peso de 1,2-propilenglicol y
- un 70 % en peso de agua.

35 usando un cabezal de inyección de tinta a demanda (chorro de burbujas). El estampado se seca completamente y se fija en vapor saturado a 102 °C durante 8 minutos, se enjuaga en frío, se lava a ebullición, se enjuaga nuevamente y se seca.



REIVINDICACIONES

1. Un tinte reactivo de la fórmula

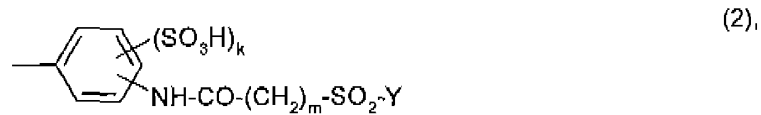


en la que

R<sub>1</sub> es hidrógeno,

R<sub>2</sub> es hidrógeno, metilo o un radical de la fórmula -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,

D<sub>1</sub> corresponde a un radical de la fórmula



y

D<sub>2</sub> es un radical de formula



en la que

Y<sub>1</sub> es vinilo o β-sulfatoetilo.

Y es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo,

k es el número 1 o 2, y

m es el numero 2 o 3,

2. Un procedimiento para la preparación de un tinte de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

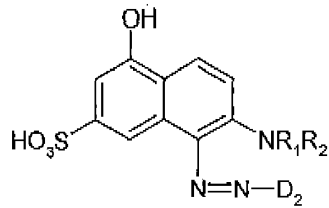
(i) diazotización de aproximadamente un equivalente molar de una amina de la fórmula



de manera habitual y reacción con aproximadamente un equivalente molar de un compuesto de la fórmula



para formar un compuesto de la fórmula



(8a);

y

5 (ii) diazotización de aproximadamente un equivalente molar de una amina de la fórmula



(9)

10 de manera habitual y reacción con aproximadamente un equivalente molar del compuesto de fórmula (8a) obtenido de acuerdo con (i) para formar un compuesto de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen cada uno las definiciones y los significados preferentes dados en la reivindicación 1.

15 3. El uso de un tinte reactivo de acuerdo con la reivindicación 1 o un tinte reactivo preparado de acuerdo con la reivindicación 2 en el teñido o estampado de material de fibras que contiene grupos hidroxí o que contiene nitrógeno.

20 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material de fibra celulósica, especialmente material de fibras que contiene algodón, está teñido o estampado.

5. Una tinta acuosa que comprende un tinte reactivo de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1.

25 6. Un procedimiento para estampar material de fibra textil, papel o película de plástico de acuerdo con el procedimiento de estampado de inyección de tinta, que comprende usar una tinta acuosa de acuerdo con la reivindicación 5.