(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 765 659**

(51) Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)
D06P 1/20 (2006.01)
D06P 3/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016** **E 16204228 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019** **EP 3336147**

(54) Título: **Mezclas de colorantes básicos para fibras de aramida**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MURGATROYD, ADRIAN;
HOPPE, MANFRED;
GRUND, CLEMENS;
CONNOLLY, BRIAN y
STEPANSKI, THOMAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 765 659 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de colorantes básicos para fibras de aramida

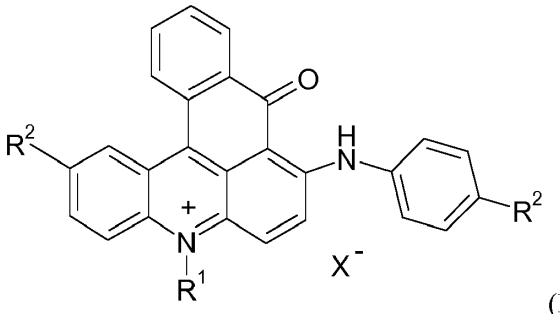
La presente invención se refiere al campo de los colorantes básicos, que se conocen ampliamente y se usan para teñir e imprimir material de fibra acrílica sintética (poliacrilonitrilo, PAN). Además, los colorantes básicos pueden usarse para la coloración de tipos de fibra de poliamida aromática (fibras de aramida). Las fibras de aramida se conocen con diversos nombres comerciales.

Debido a su extremadamente alta cristalinidad y compacidad, el proceso de tinción de fibras de aramida es difícil y se ha evaluado y publicado ampliamente, incluyendo la utilización de algunos colorantes catiónicos (documentos US 3.674.420, US 4.780.105 y US 2002/0144362).

Además de los problemas relacionados con los procesos de tinción de fibras de aramida, también existen deficiencias importantes en las propiedades de solidez resultantes del material textil teñido, especialmente en solidez a la luz.

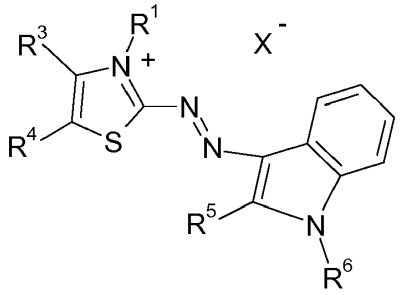
Es un objeto de la presente invención proporcionar mezclas mejoradas de colorantes básicos, que sean adecuadas para teñir material de fibra de m-aramida sintética y proporcionen propiedades de solidez mejoradas, especialmente en solidez a la luz, en la zona de tonos rojizos, violeta, azul marino, marrón, caqui, verde oliva, verde y negro.

La presente invención se refiere a mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante de fórmula (I)

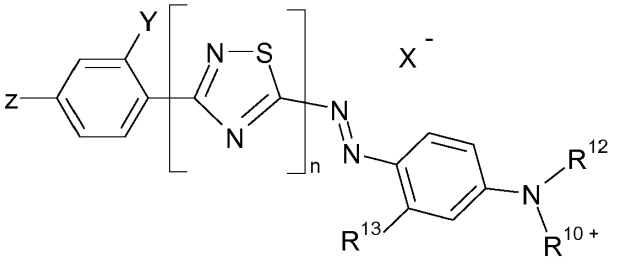


(I)

y al menos un colorante seleccionado de la lista que consiste en colorantes de fórmula (IIa), (IIb) y (IIc)

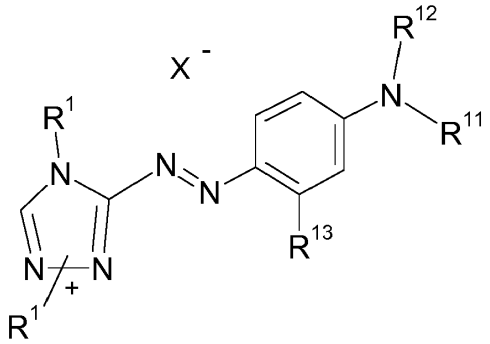


(IIa),



(IIb)

y



(IIc),

en las que independientemente entre sí

R^1 y R^6 es alquilo C_1-C_4,

R^3, R^4 y R^{13} es hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R^5 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o fenilo,

R^7 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

$R^{10\,+}$ es $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)_2$ o $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)-CH_2-CHCH_3-OH$,

donde p es de 2 a 4,

R^2, R^{11} y R^{12} es alquilo (C_1-C_4), alquilo (C_1-C_4) sustituido con halógeno, fenilo o bencilo sustituido con alquilo (C_1-C_8),

n es 0 o 1,

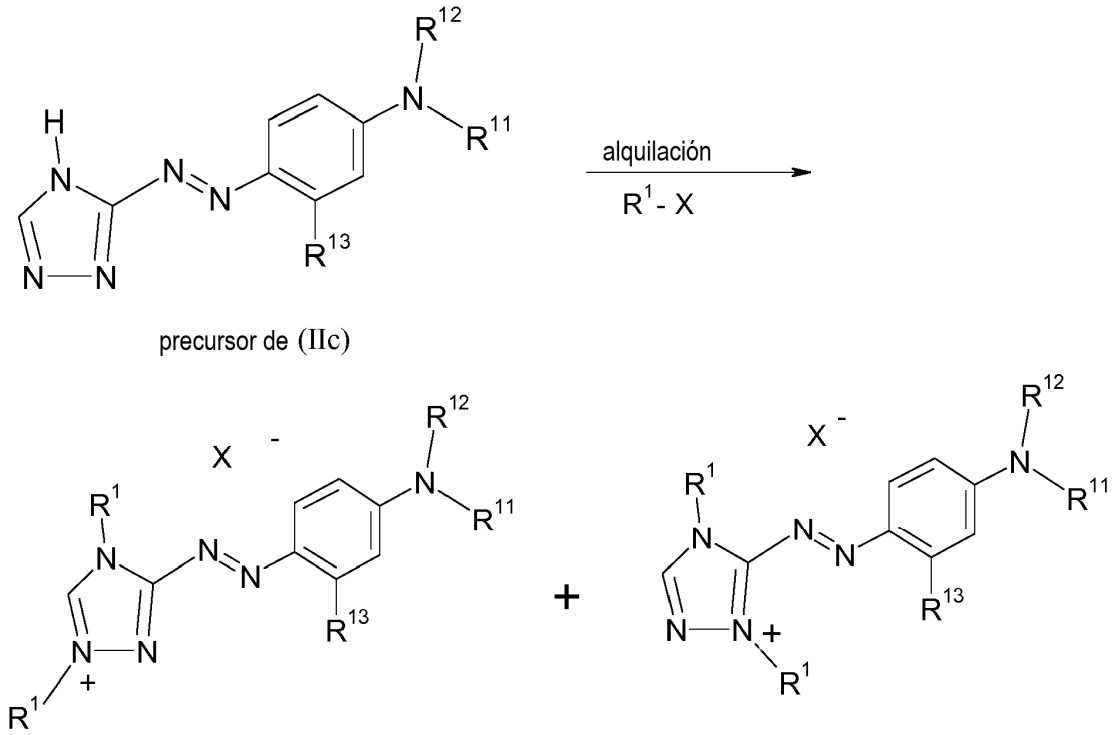
X^- es un anión,

Y es hidrógeno, ciano o halógeno y

z es hidrógeno, nitro, ciano o halógeno.

Colorantes de estructura general (I) pueden sintetizarse, por ejemplo, tal como se describe más adelante en la sección de ejemplos. Los colorantes de estructura general (II) pueden sintetizarse según “Industrial Dyes” (Editor: Klaus Hunger) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003; capítulo 3.7, página 227 y ss.; ISBN: 3-527-30426-6. En particular, la síntesis de estructuras de fórmula general (IIa) se dan a conocer en el documento JP 2011184493, la síntesis para aquellas de estructura general (IIb) se dan a conocer en el documento DE-OS 2915323 y aquellas de estructura (IIc) en el documento GB 1282281.

El colorante (IIc) se produce a partir de la síntesis como dos isómeros diferentes (IIc-a) y (IIc-b) representados ambos mediante (IIc)



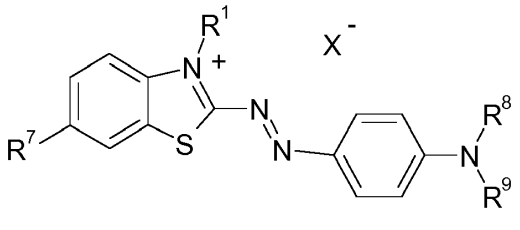
(IIc-a) (IIc-b).

Se prefieren mezclas de colorantes, que comprenden un colorante según la fórmula (I) y un colorante según la fórmula (II). Mezclas de colorantes que comprenden un colorante de fórmula (I) y dos o más colorantes de fórmula (II) forman otro aspecto preferido de la presente invención. Como tales, las mezclas de colorantes que tienen una composición que comprende

- un colorante según la fórmula (I) y un colorante según una cualquiera de (IIa), (IIb) y (IIc),
- un colorante de fórmula (I), un colorante de fórmula (IIa) y un colorante de fórmula (IIb),
- un colorante de fórmula (I), un colorante de fórmula (IIa) y un colorante de fórmula (IIc),
- un colorante de fórmula (I), un colorante de fórmula (IIb) y un colorante de fórmula (IIc) y
- un colorante de fórmula (I), un colorante de fórmula (IIa), un colorante de fórmula (IIb) y un colorante de fórmula (IIc)

forman todas realizaciones preferidas de la presente invención.

Se prefiere más una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende al menos un colorante de fórmula (III)



(III),

en la que independientemente entre sí

R^1 es alquilo C_1-C_4,

R^7 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

R^8 es hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R^9 es alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o -$(CH_2)_m$-OH,

donde m es de 2 a 4, y

X^- es un anión.

Los colorantes de estructura general (III) también pueden sintetizarse según “Industrial Dyes” (Editor: Klaus Hunger) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003; capítulo 3.7, página 227 y ss.; ISBN: 3-527-30426-6 o según, por ejemplo, el documento CH 745871 o el documento DE-OS 2314406.

Incluso se prefiere más una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que independientemente entre sí

R^1, R^2, R^6, R^8 y R^{12} es alquilo (C_1-C_2),

R^3, R^4 y R^{13} es hidrógeno o alquilo (C_1-C_2),

R^5 es alquilo (C_1-C_2) o fenilo,

R^7 es alquilo (C_1-C_2) o alcoxi (C_1-C_2),

R^9 es alquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2) o -$(CH_2)_m$-OH,

donde m es de 2 a 4,

$R^{10\,+}$ es -$(CH_2)_p$-$N^+R^1(CH_3)_2$ o -$(CH_2)_p$-$N^+R^1(CH_3)$-CH_2-$CHCH_3$-OH,

donde p es 2 o 3,

R^{11} es alquilo (C_1-C_4) o bencilo,

n es 0 o 1,

según lo cual

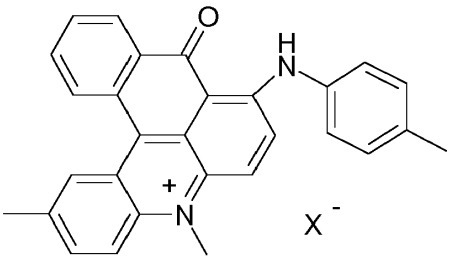
Y es ciano o halógeno y z es nitro, ciano o halógeno cuando n es 0 o

Y y z son ambos hidrógeno cuando n es 1 y

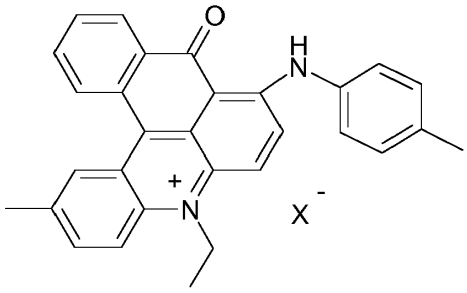
X^- es un anión.

Dentro de estos grupos de mezclas de colorantes existen mezclas de colorantes preferidas basadas en selecciones preferidas de colorantes individuales:

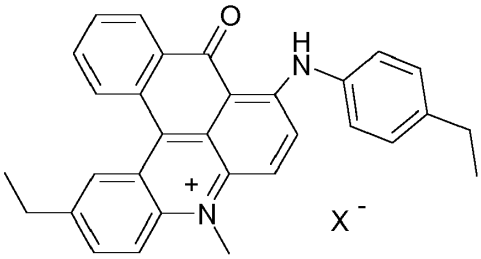
Por consiguiente, se prefiere particularmente una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que al menos un colorante de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:



(I-1),

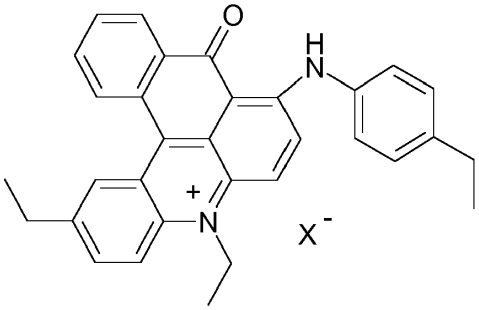


(I-2),



(I-3)

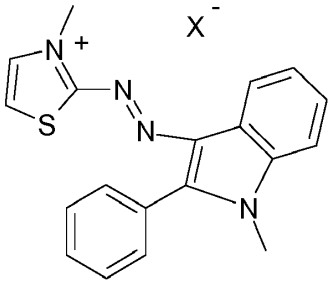
y



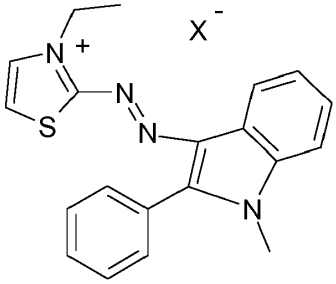
(I-4),

en las que X^- es un anión.

Además, se prefiere particularmente una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que al menos un colorante de fórmula (IIa) está presente y se selecciona del grupo que consiste en:

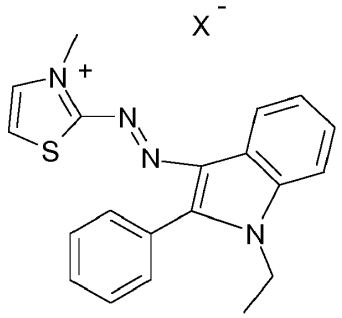


(IIa-1),



(IIa-2)

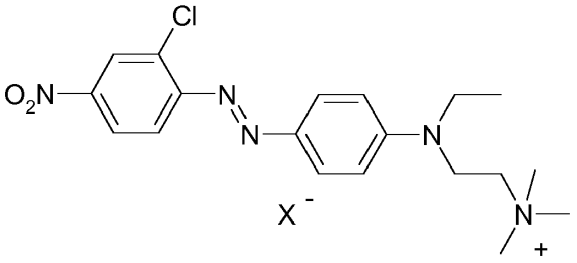
y



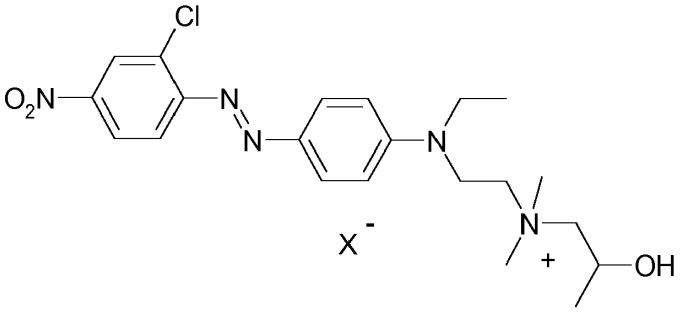
(IIa-3)

en las que X^- es un anión.

Además, se prefiere particularmente una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que al menos un colorante de fórmula (IIb) está presente y se selecciona del grupo que consiste en:

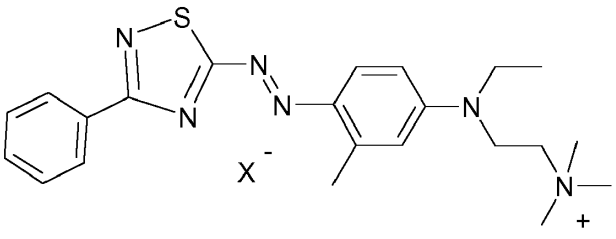


(IIb-1),



(IIb-2)

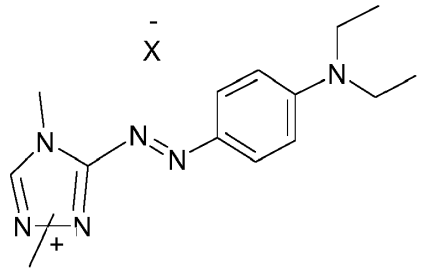
y



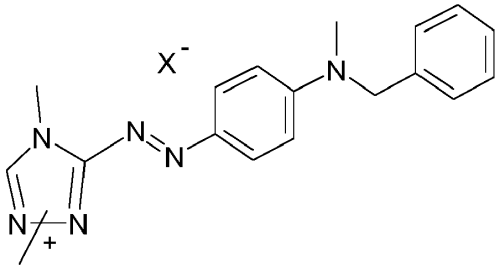
(IIb-3),

en las que X^- es un anión.

Una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que al menos un colorante de fórmula (IIc) está presente y se selecciona de la lista que consiste en:

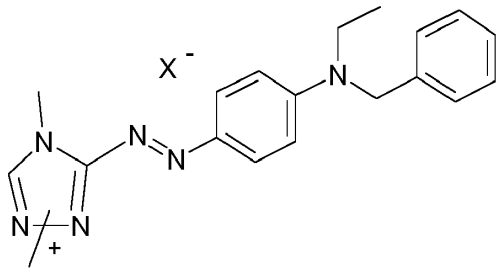


(IIc-1),



(IIc-2)

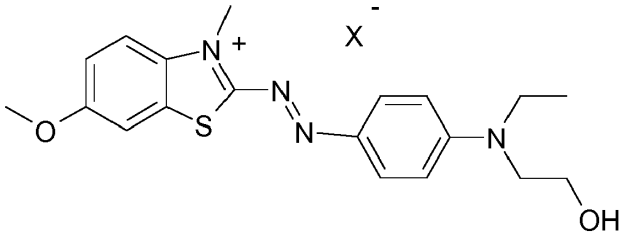
y



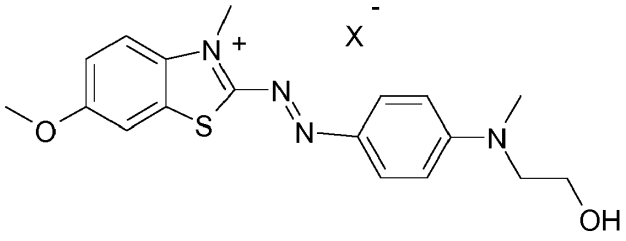
(IIc-3),

en las que X^- es un anión, forma otra realización particularmente preferida de la presente invención.

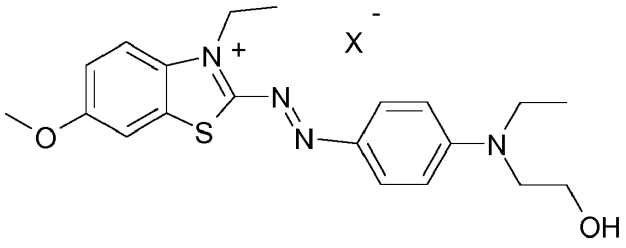
Se prefiere incluso más una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que al menos un colorante de fórmula (III) está presente y se selecciona de la lista que consiste en:



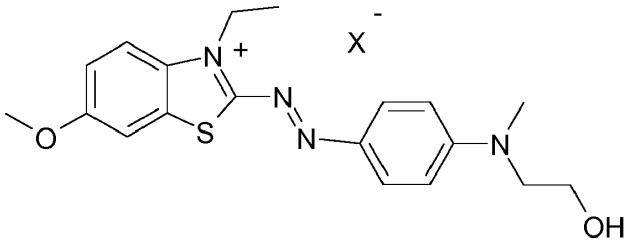
(III-1),



(III-2),

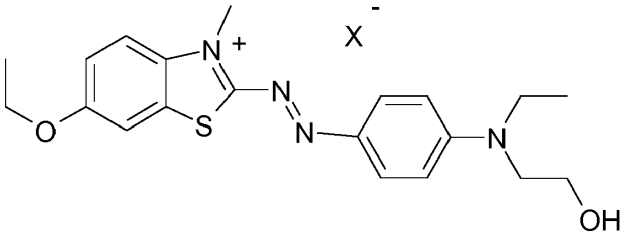


(III-3),



(III-4)

y



(III-5),

en las que X^- es un anión.

Se prefieren combinaciones de colorantes según la invención, en las que los colorantes individuales son miembros preferidos de la mezcla tal como se expuso anteriormente. Se prefiere incluso más una mezcla de colorantes, que comprende dos o más colorantes preferidos según las selecciones anteriores. Una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende colorantes de fórmula

(I-1) y/o (1-2),

(IIa-1) y/o (IIa-2) y

(III-1) y/o (III-3)

se prefiere particularmente y

una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende colorantes de fórmula

(I-1) y (IIa-1) y (III-3)

es la más preferida.

Además, en cuanto a la selección del contraión de los colorantes catiónicos usados en las mezclas de colorantes de la presente invención existen algunos preferidos. Por consiguiente, se prefiere una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que el anión se selecciona del grupo que consiste en halógeno, sulfato, hidrogenosulfato, aminosulfato, nitrato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, polifosfato, hidrogenocarbonato, carbonato, metosulfato, etosulfato, cianato, tri-clorocincato, tetraclorocincato, alquil (C_1-C_4)-sulfonato, bencenosulfonato, naftalenosulfonatos, borato, tetraborofluorato, alquil (C_1-C_4)-carboxilato, hidroxialquil (C_1-C_4)-carboxilato, benceno-carboxilato y naftalenocarboxilato. Se prefiere más una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, en la que el anión se selecciona del grupo que consiste en formiato, acetato, propionato, lactato, benzoato, cloruro, triclorocincato, tetraclorocincato, metosulfato y etosulfato.

Las proporciones de los colorantes individuales en las mezclas de colorantes de la presente invención pueden variar en un amplio intervalo y se prefiere una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 1 al 99 y
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 99 al 1

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes. La cantidad total de colorantes representa el 100% en peso en la mezcla de colorantes.

Se prefiere más una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 50 al 90,
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 45 al 5,
(III):	del 30 al 5

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes.

Y lo más preferida es una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 50 al 80,
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 30 al 10,
(III):	del 25 al 10,

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes.

Una disolución para teñir que comprende una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente forma otra realización preferida de la presente invención.

Además, un proceso para la producción de una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente, que comprende

a) mezclar los componentes de la mezcla de colorantes,

b) homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa a)

forma un aspecto de la presente invención.

Un proceso para teñir o imprimir material, que comprende poner en contacto el material con una mezcla de colorantes tal como se describió anteriormente y/o una disolución tal como se describió anteriormente forma aún otro aspecto de la presente invención.

Ejemplos:

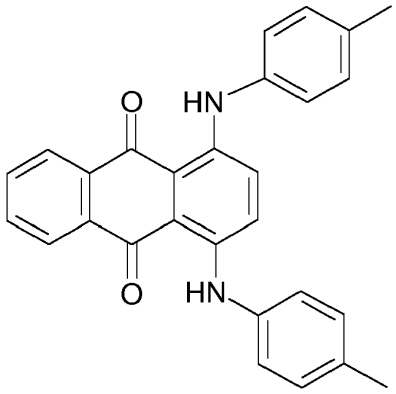
Ejemplo A - Síntesis:

A 370 partes de n-butanol y 41 partes de agua se le añadieron 109,8 partes (0,517 mol) de quinizarina (CAS 81-64-1) y 14,4 partes de leucoquinizarina (CAS 17648-03-2) con agitación. A esta mezcla se le añadieron 9,6 partes de ácido bórico (CAS 10043-35-3) y 122 partes (1,14 mol) de p-toluidina (CAS 106-49-0).

Se calentó la mezcla de reacción con agitación a reflujo (96ºC) y se mantuvo durante 20 horas con agitación.

Entonces se enfrió la mezcla de reacción hasta de 50 a 60ºC y se filtró el producto y se lavó con metanol y agua desmineralizada.

Tras secar en condiciones de vacío, se obtuvieron 130 partes del producto intermedio A.



producto intermedio A

Ejemplo B - Síntesis:

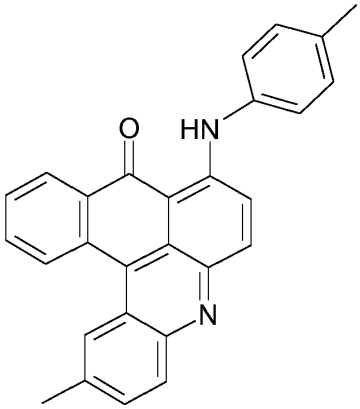
Se añadieron 10 partes de precursor A a 265 partes de ácido sulfúrico al 55% a de 0 a 5ºC con agitación.

Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 125ºC con agitación y se mantuvo a esta temperatura durante 11 horas.

Se enfrió la mezcla hasta 25ºC con agitación, se observó una suspensión negra. Se filtró la mezcla y se lavó con agua.

Se resuspendió el sólido filtrado en 200 ml de agua desmineralizada y se ajustó el pH a pH 11 con disolución de NH_4OH y se agitó durante 3 horas.

Se filtró de nuevo de producto sólido marrón rojizo y se lavó con agua desmineralizada y se secó en condiciones de vacío para proporcionar: 9,2 g del producto intermedio B



producto intermedio B

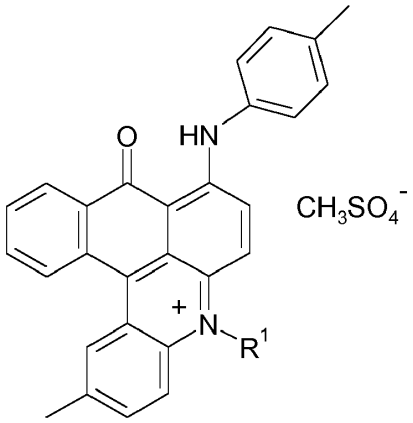
Ejemplo C - Síntesis:

Se añadieron 20 partes de producto intermedio B seco (contenido de agua < 0,5%) y 2 partes de MgO a 200 partes de clorobenceno seco.

Se agitó la mezcla y se calentó hasta 135ºC y se agitó durante de 30 a 45 min hasta que se obtuvo una disolución. Se añadieron 20 partes de sulfato de dimetilo y se agitó la mezcla durante 4 h a de 120 a 125ºC. Se enfrió la mezcla de reacción hasta de 70 a 75ºC y se añadieron 20 partes de agua y 10 partes de ácido clorhídrico diluido y se agitó la mezcla durante 1 h.

Se destruyó el exceso de sulfato de dimetilo enfriando la mezcla hasta de 50 a 55ºC y añadiendo 10 partes de ácido clorhídrico diluido y agitando 2 h a de 50 a 55ºC. Entonces se filtró la mezcla, se lavó con clorobenceno, metanol y agua.

Tras secar en condiciones de vacío, se obtuvieron 12 g del colorante final (I-1) siendo $X^- = CH_3SO_4^-$.



Ejemplo C = (I-1) siendo X^- = $CH_3SO_4^-$

Ejemplo D - Formulación en polvo:

Se mezclaron homogéneamente 36 partes de colorante (1-2), siendo X^- = $CH_3SO_4^-$, y 14 partes de colorante (IIc-1), siendo X^- = $ZnCl_3^-$, y 4 partes de aceite blanco 90 como agente de eliminación de polvo y 1 parte de Avolan® IW como agente humectante y 45 partes de dextrina como agente de corte y se molieron con un tipo de molino Bauermeister usando un tamiz de 2 mm de tamaño. Esto proporcionó 97 partes de un polvo negro que tiñe las fibras de m-aramida en tonos negros intensos.

Pueden usarse otros agentes de eliminación de polvo, agentes humectantes y también agentes de corte, como sulfato de sodio, cloruro de sodio, almidón de arroz, almidón de maíz, ácido amidosulfónico para formular productos en polvo.

Las formulaciones líquidas tienen ventajas en algunas aplicaciones de los colorantes reivindicados. Aquellas formulaciones líquidas pueden prepararse mediante procedimientos de síntesis especiales proporcionando directamente una formulación líquida o disolviendo el producto final aislado en disolventes orgánicos solubles en agua o mezclas de aquellos disolventes con agua.

Ejemplo E - Formulación líquida:

Se añadieron 8,25 partes de colorante (I-1), siendo X^- = $CH_3SO_4^-$, y 4,8 partes de colorante (IIa-1), siendo X^-= Cl^-, y 2,2 partes de colorante (III-1), siendo X^- = Cl^-, con agitación a 85 partes de etilenglicol a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 horas hasta obtener una disolución transparente. Se filtró la disolución para eliminar posibles partes insolubles y entonces proporcionó tinciones negras intensas sobre fibras de m-aramida.

Las muestras de colorante se sintetizaron tal como se expuso anteriormente. Las mezclas de colorantes se prepararon entonces como en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 - Mezcla de colorantes:

Se prepararon 72 partes del colorante básico verde de fórmula (1-2) (siendo X^- = $ZnCl_3^-$) y 28 partes del colorante básico rojo de fórmula (IIc-1) (siendo X^- = $ZnCl_3^-$) según el ejemplo D. La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona tinciones e impresiones grises y negras, sobre meta-aramida, en las condiciones de tinción descritas previamente.

Ejemplo 2 - Mezcla de colorantes:

Se prepararon 76 partes del colorante básico verde de fórmula (1-2) (siendo X^- = $CH_3CH_2SO_4^-$), 14 partes del colorante básico rojo de fórmula (IIa-1) (siendo X^- = Cl^-) y 10 partes del colorante básico azul de fórmula (III-1) (siendo X^- = $ZnCl_3^-$) según el ejemplo D.

La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona tinciones e impresiones grises y negras, sobre meta-aramida, en las condiciones de tinción descritas previamente.

Ejemplo 3 - Mezcla de colorantes:

Se prepararon 85 partes del colorante básico verde de fórmula (I-1) (siendo X^- = Cl^-), 9 partes del colorante básico rojo de fórmula (IIc-1) (siendo X^- = $ZnCl_3^-$) y 6 partes del colorante básico azul de fórmula (III-1) (siendo X^- = Cl^-) según el ejemplo D.

La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona tinciones e impresiones verde oliva, sobre meta-aramida, en las condiciones de tinción descritas previamente.

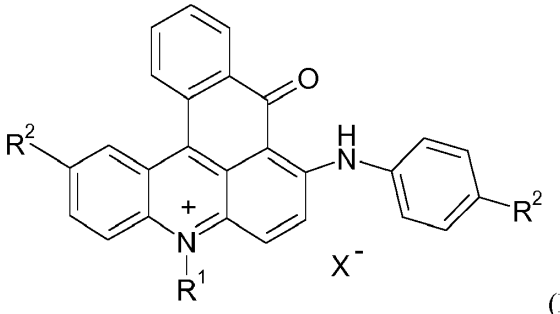
Las mezclas adicionales enumeradas en la tabla a continuación proporcionan tinciones con tonos verde olía, marrón, gris y negro.

	Componente I			Componente II			Componente III		
Ejemplo	Estructura	X-	%	Estructura	X-	%	Estructura	X-	%
4	I-1	$CH_3SO_4^-$	86	IIa-1	Cl^-	8	III-1	Cl^-	6
5	I-1	$CH_3SO_4^-$	71	IIa-1	Cl^-	17	III-1	Cl^-	12
6	I-1	$CH_3SO_4^-$	66	IIa-1	Cl^-	18	III-1	Cl^-	16
7	I-1	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-1	Cl^-	19	III-1	Cl^-	21
8	I-1	Cl^-	63	IIa-1	$ZnCl_3^-$	22	III-1	Cl^-	15
9	I-1	$CH_3SO_4^-$	50	IIa-1	Cl^-	42	III-1	Cl^-	8
10	I-1	$ZnCl_3^-$	82	IIa-2	Cl^-	13	III-1	$ZnCl_3^-$	5
11	I-1	$CH_3SO_4^-$	71	IIa-2	$CH_3SO_4^-$	16	III-1	Cl^-	13
12	I-1	$CH_3SO_4^-$	59	IIa-2	Cl^-	22	III-1	Cl^-	19
13	I-1	$CH_3SO_4^-$	48	IIa-2	$ZnCl_3^-$	40	III-1	Cl^-	12
14	I-1	$CH_3SO_4^-$	87	IIa-1	Cl^-	9	III-3	Cl^-	4
15	I-1	$CH_3SO_4^-$	75	IIa-1	Cl^-	15	III-3	$CH_3SO_4^-$	10
16	I-1	$CH_3SO_4^-$	63	IIa-1	Cl^-	22	III-3	Cl^-	15
17	I-1	$CH_3SO_4^-$	85	IIa-2	$CH_3SO_4^-$	9	III-3	Cl^-	6
18	I-1	$CH_3SO_4^-$	74	IIa-2	Cl^-	16	III-3	Cl^-	10
19	I-1	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-2	Cl^-	24	III-3	Cl^-	16
20	I-1	Cl^-	82	IIa-1	Cl^-	18	-	-	-
21	I-1	$CH_3SO_4^-$	73	IIa-1	Cl^-	27	-	-	-
22	I-1	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-1	$CH_3SO_4^-$	40	-	-	-
23	I-1	Cl^-	85	IIa-2	Cl^-	15	-	-	-
24	I-1	$CH_3SO_4^-$	76	IIa-2	Cl^-	24	-	-	-
25	I-1	$CH_3SO_4^-$	55	IIa-2	$ZnCl_3^-$	45	-	-	-
26	I-2	Cl^-	82	IIa-1	Cl^-	13	III-1	Cl^-	5
27	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	71	IIa-1	Cl^-	17	III-1	Cl^-	12
28	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	85	IIa-2	Cl^-	12	III-1	$CH_3SO_4^-$	3
29	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	75	IIa-2	Cl^-	15	III-1	Cl^-	10
30	I-3	CH_3SO_4-	80	IIa-2	Cl^-	12	III-1	Cl^-	8
31	I-4	$ZnCl_3$	75	IIa-2	Cl^-	15	III-1	$ZnCl_3^-$	10
32	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	82	IIa-1	Cl^-	13	III-3	Cl^-	5
33	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	71	IIa-1	Cl^-	17	III-3	Cl^-	12
34	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	85	IIa-2	Cl^-	12	III-3	Cl^-	3
35	I-3	$CH_3SO_4^-$	75	IIa-2	Cl^-	15	III-3	Cl^-	10
36	I-4	Cl^-	80	IIa-2	Cl^-	12	III-3	Cl^-	8
37	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	75	IIa-2	Cl^-	15	III-3	Cl^-	10
38	I-2	$ZnCl_3$	81	IIa-1	Cl^-	19	-	-	-
39	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	74	IIa-1	Cl^-	26	-	-	-

	Componente I			Componente II			Componente III		
Ejemplo	Estructura	X-	%	Estructura	X-	%	Estructura	X-	%
40	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	55	IIa-1	Cl^-	45	-	-	-
41	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	80	IIa-2	$ZnCl_3^-$	20	-	-	-
42	I-2	$CH_3CH_2SO_4^-$	65	IIa-2	Cl-	35	-	-	-
43	I-3	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-1	Cl^-	40	-	-	-
44	I-4	$CH_3CH_2SO_4^-$	57	IIa-1	Cl^-	43	-	-	-
45	I-1	$CH_3SO_4^-$	74	IIb-2	Cl^-	17	III-1	Cl^-	9
46	I-1	$CH_3SO_4^-$	55	IIb-2	Cl^-	25	III-1	Cl^-	20
47	I-1	CH_3SO_4-	85	IIb-3	$CH_3SO_4^-$	10	III-1	Cl^-	5
48	I-1	$CH_3SO_4^-$	70	IIb-3	$CH_3SO_4^-$	20	III-1	Cl^-	10
49	I-1	$ZnCl_3^-$	80	IIb-1	Cl^-	15	III-1	Cl^-	5
50	I-1	$CH_3SO_4^-$	72	IIb-1	Cl^-	18	III-1	Cl^-	10
51	I-1	$CH_3SO_4^-$	85	IIc-2	$ZnCl_3^-$	10	III-1	Cl^-	5
52	I-1	Cl^-	75	IIc-2	$ZnCl_3^-$	15	III-1	Cl^-	10
53	I-1	$CH_3SO_4^-$	79	IIa-3	Cl^-	13	III-1	Cl^-	8
54	I-1	$CH_3SO_4^-$	66	IIc-3	$ZnCl_3^-$	21	III-1	Cl^-	13
55	I-1	$CH_3SO_4^-$	86	IIa-1	Cl^-	8	III-2	Cl^-	6
56	I-1	$ZnCl_3^-$	73	IIa-1	Cl^-	17	III-4	Cl^-	10
57	I-1	$CH_3SO_4^-$	75	IIa-1	Cl^-	15	III-5	Cl^-	10
58	I-1	$CH_3SO_4^-$	76	IIa-1	CH_3COO^-	14	III-1	CH_3COO^-	10
59	I-1	$CH_3SO_4^-$	65	IIa-1	Cl^-	15	III-1	Cl^-	20
60	I-1	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-1	Cl^-	15	III-1	Cl^-	25
61	I-1	$CH_3SO_4^-$	60	IIa-1	Cl^-	10	III-1	Cl^-	30

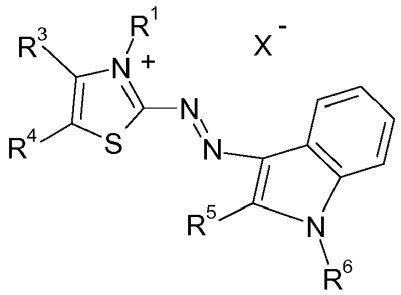
REIVINDICACIONES

1.- Mezclas de colorantes que comprenden al menos un colorante de fórmula (I)

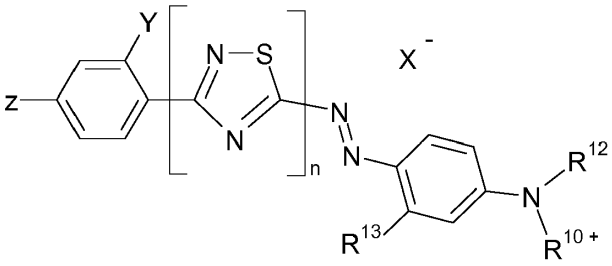


(I)

y al menos un colorante seleccionado de la lista que consiste en colorantes de fórmula (IIa), (IIb) y (IIc)

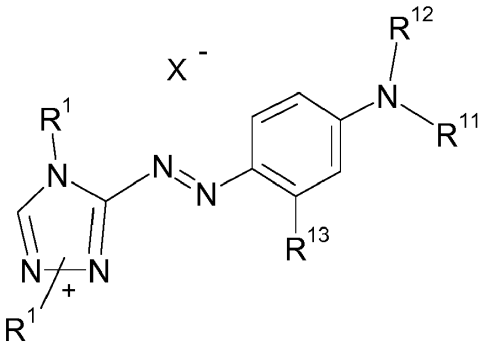


(IIa),



(IIb)

y



(IIc),

en las que independientemente entre sí

R^1 y R^6 es alquilo C_1-C_4,

R^3, R^4 y R^{13} es hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R^5 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o fenilo,

R^7 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

$R^{10\,+}$ es $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)_2$ o $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)-CH_2-CHCH_3-OH$,

donde p es de 2 a 4,

R^2, R^{11} y R^{12} es alquilo (C_1-C_4), alquilo (C_1-C_4) sustituido con halógeno, fenilo o bencilo sustituido con alquilo (C_1-C_8),

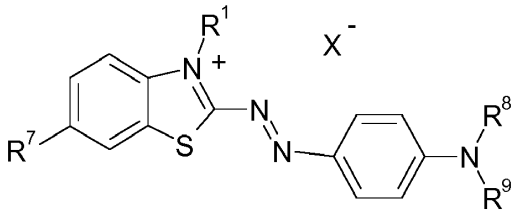
n es 0 o 1,

X^- es un anión,

Y es hidrógeno, ciano o halógeno y

z es hidrógeno, nitro, ciano o halógeno.

2.- Mezcla de colorantes según la reivindicación 1, que comprende al menos un colorante de fórmula (III)



(III),

en la que independientemente entre sí

R^1 es alquilo C_1-C_4,

R^7 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

R^8 es hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R^9 es alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o $-(CH_2)_m-OH$,

donde m es de 2 a 4, y

X^- es un anión.

3.- Mezcla de colorantes según la reivindicación 1 o 2, en la que independientemente entre sí

R^1, R^2, R^6, R^8 y R^{12} es alquilo (C_1-C_2),

R^3, R^4 y R^{13} es hidrógeno o alquilo (C_1-C_2),

R^5 es alquilo (C_1-C_2) o fenilo,

R^7 es alquilo (C_1-C_2) o alcoxi (C_1-C_2),

R^9 es alquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2) o $-(CH_2)_m-OH$,

donde m es de 2 a 4,

$R^{10\,+}$es $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)_2$ o $-(CH_2)_p-N^+R^1(CH_3)-CH_2-CHCH_3-OH$,

donde p es 2 o 3,

R^{11} es alquilo (C_1-C_4) o bencilo,

n es 0 o 1,

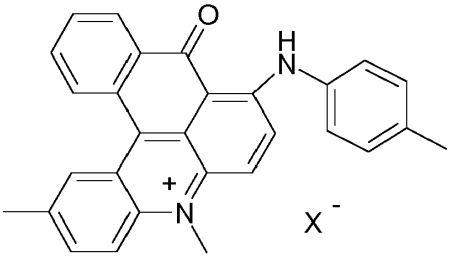
según lo cual

Y es ciano o halógeno y z es nitro, ciano o halógeno cuando n es 0 o

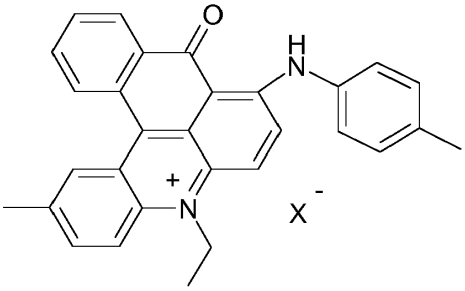
Y y z son ambos hidrógeno cuando n es 1 y

X^- es un anión.

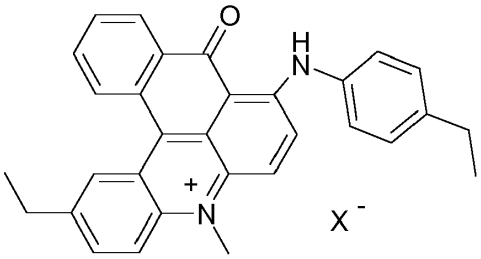
4.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que al menos un colorante de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:



(I-1),

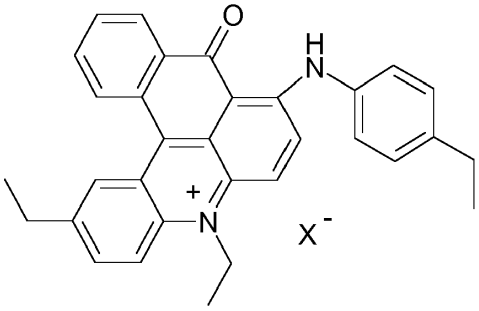


(I-2),



(I-3)

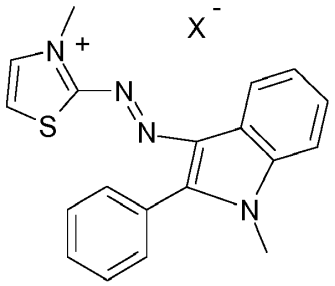
y



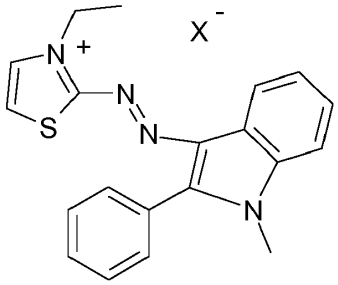
(I-4),

en las que X^- es un anión.

5.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos un colorante de fórmula (IIa) está presente y se selecciona del grupo que consiste en:

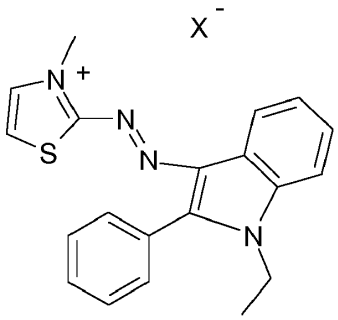


(IIa-1),



(IIa-2)

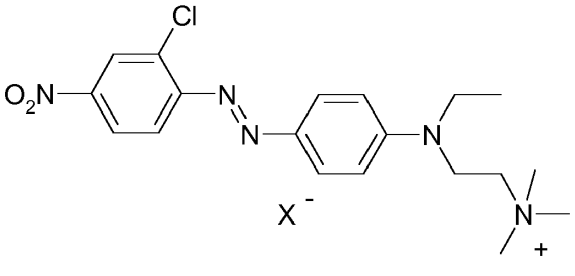
y



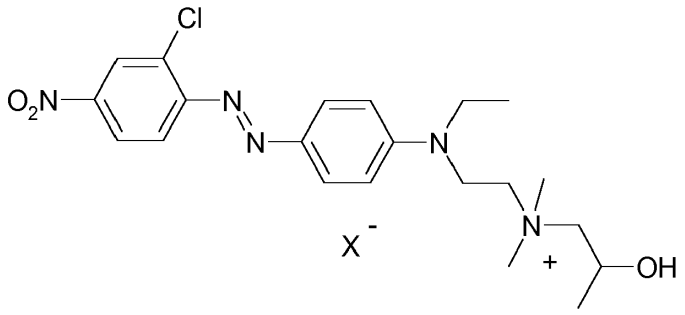
(IIa-3)

en las que X^- es un anión.

6.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que al menos un colorante de fórmula (IIb) está presente y se selecciona del grupo que consiste en:

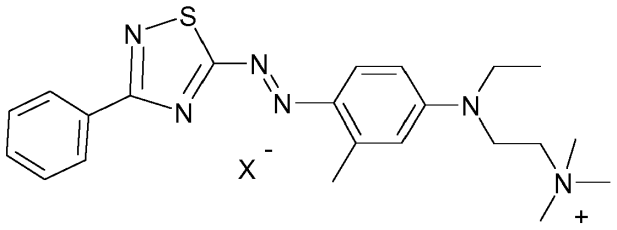


(IIb-1),



(IIb-2)

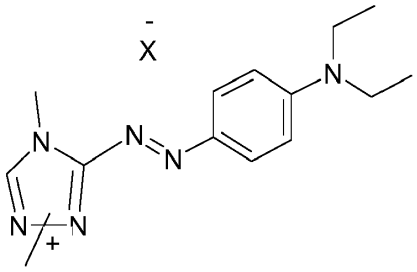
y



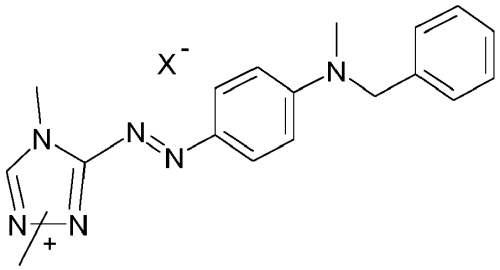
(IIb-3),

en las que X^- es un anión.

7.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos un colorante de fórmula (IIc) está presente y se selecciona de la lista que consiste en:

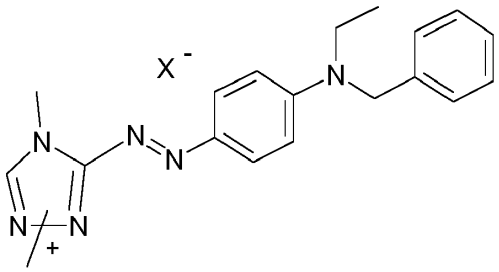


(IIc-1),



(IIc-2)

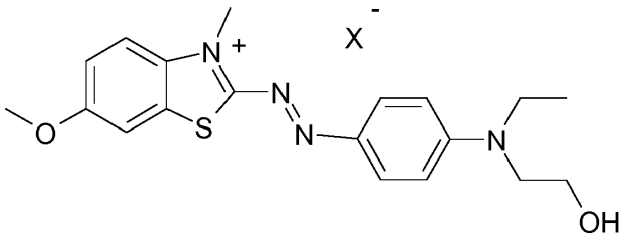
y

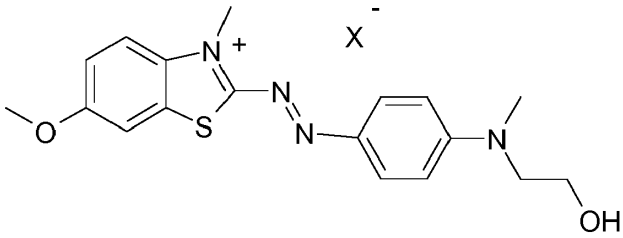


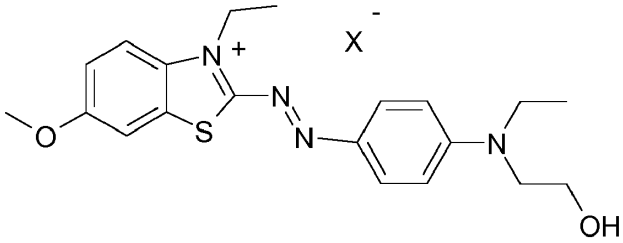
(IIc-3),

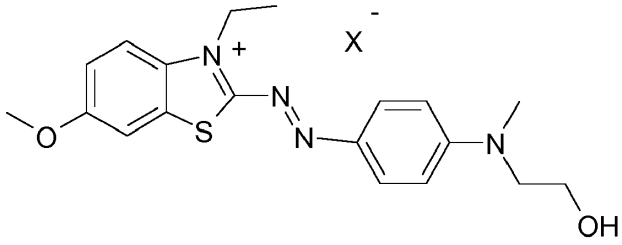
en las que X^- es un anión.

8.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que al menos un colorante de fórmula (III) está presente y se selecciona de la lista que consiste en:

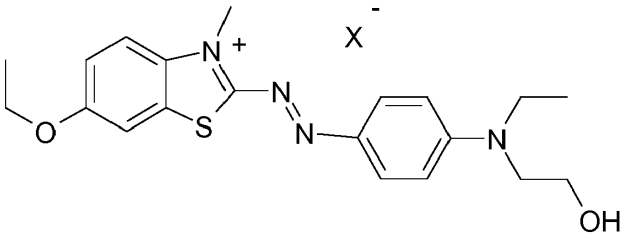

(III-1),


(III-2),


(III-3),


(III-4)

y


(III-5),

en las que X^- es un anión.

9.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende colorantes de fórmula

(I-1) y/o (1-2),

(IIa-1) y/o (IIa-2) y

(III-1) y/o (III-3).

10.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende colorantes de fórmula (I-1) y (IIa-1) y (III-3).

11.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el anión se selecciona del grupo que consiste en halógeno, sulfato, hidrogenosulfato, aminosulfato, nitrato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, polifosfato, hidrogenocarbonato, carbonato, metosulfato, etosulfato, cianato, tri-clorocincato, tetra-clorocincato, alquil (C_1-C_4)-sulfonato, bencenosulfonato, naftalenosulfonatos, borato, tetraborofluorato, alquil (C_1-C_4)-carboxilato, hidroxialquil (C_1-C_4)-carboxilato, benceno-carboxilato y naftalenocarboxilato.

12.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el anión se selecciona del grupo que consiste en formiato, acetato, propionato, lactato, benzoato, cloruro, triclorocincato, tetraclorocincato, metosulfato y etosulfato.

13.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 1 al 99 y
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 99 al 1

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes.

14.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 50 al 90,
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 45 al 5,
(III):	del 30 al 5,

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes.

15.- Mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende colorantes de fórmula

(I):	del 50 al 80,
(IIa)/(IIb)/(IIc):	del 30 al 10,
(III):	del 25 al 10,

% en peso de la cantidad total de colorantes en la mezcla de colorantes.

16.- Disolución para teñir que comprende una mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17.- Proceso para la producción de una mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende

a) mezclar los componentes de la mezcla de colorantes,

b) homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa a).

18.- Proceso para teñir o imprimir material, que comprende poner en contacto el material con una mezcla de colorantes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y/o una disolución según la reivindicación 16.