

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 531**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

D06P 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2016 PCT/EP2016/075777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17076713**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2016 E 16785525 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3400262**

54 Título: **Mezclas de tintes reactivos con fibras de color azul y azul marino libres de metales pesados**

30 Prioridad:

02.11.2015 EP 15192482

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

20.01.2021

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:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 802 531 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 tintes reactivos con fibras de color azul y azul marino libres de metales pesados

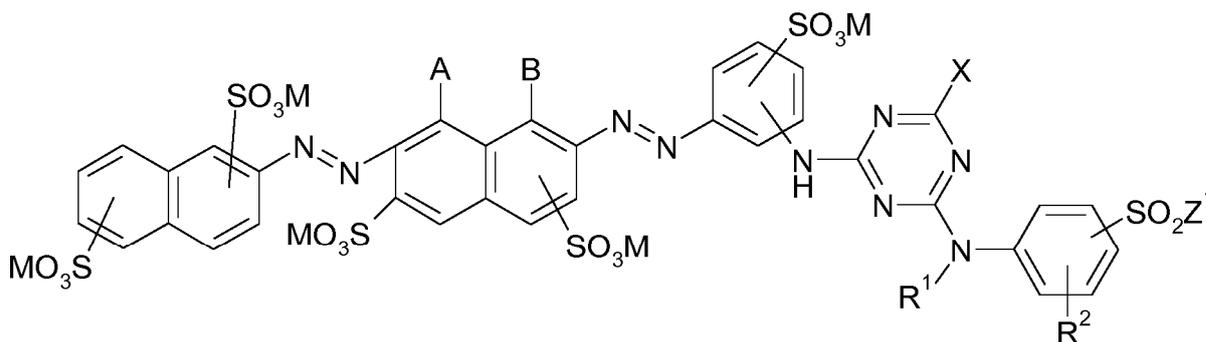
La invención se refiere a mezclas de tintes de trifendioxazina reactivos con fibra con otros tintes azoicos reactivos con fibra y su uso para la tintura de material que contiene hidroxilo y especialmente carboxamida en tonos azul y azul marino.

Los tintes de trifendioxazina reactivos con fibra son de interés debido a su alta intensidad de color molar para producir tinturas de color azul de alto brillo y buenos niveles de solidez. Los cromóforos de trifendioxazina se han utilizado en mezclas (documentos EP 0 224 224 A2, WO 2009/053238, JP 2000/044830) también, sin embargo, debido a la estructura cromofórica, los tintes especialmente puros de vinilsulfona/sulfatoetilsulfonyl-trifendioxazina a menudo muestran "efectos bloqueantes" y, por lo tanto, no son comunes en las mezclas de tintes.

Los requisitos de alta solidez a menudo solo se alcanzan con tintes que contienen metales pesados, especialmente en lana, en los que los tintes de mordiente (después de los tintes cromados) dan los niveles de solidez más altos. Pero su usabilidad ha disminuido durante los últimos años, ya que las restricciones sobre el uso de metales pesados, especialmente del cromo, han aumentado dramáticamente.

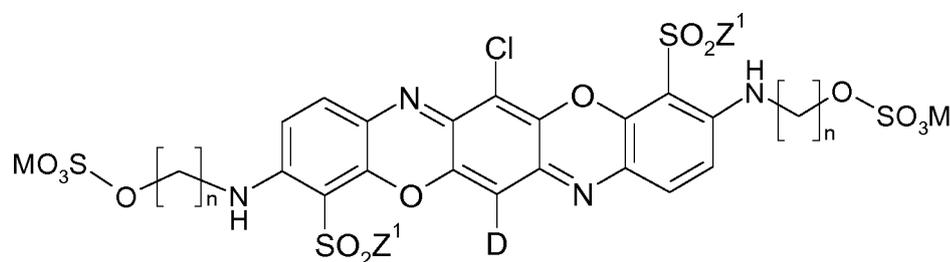
Debido a estas restricciones, existe la necesidad de nuevos tintes con buena acumulación, alta resistencia a la luz y a la humedad, que cumplen con los estándares ecológicos. El uso de tintes reactivos estándar como sustitutos de los tintes de mordiente, sin embargo, encuentra su límite cuando se trata de estabilidad contra agentes oxidantes. La invención incluye mezclas de tintes, que poseen estas propiedades técnicas en un alto grado, además son estables al tratamiento con agentes oxidantes y al mismo tiempo hacen que el uso de metales pesados sea superfluo.

La presente invención en este campo de tintes reactivos con fibra se dirige a una mezcla de tintes que comprende al menos un tinte de fórmula (I)



(I)

y al menos un tinte de fórmula (II)



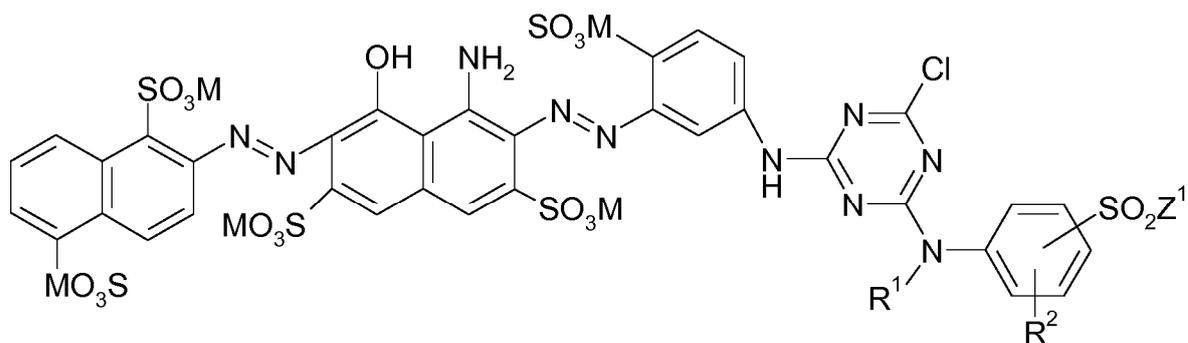
(II),

en la que independientemente una de la otra

- A es OH y B es NH₂ o A es NH₂ y B es OH,
- D es alquilo (C₁-C₄) o Cl,
- R¹ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),
- R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o sulfo,

- 5 Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
 en la que
 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali;
 X es Cl o F,
 n es 2 o 3 y
 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

Es preferida una mezcla de tintes como se describió anteriormente, que comprende al menos un tinte de fórmula (Ia)

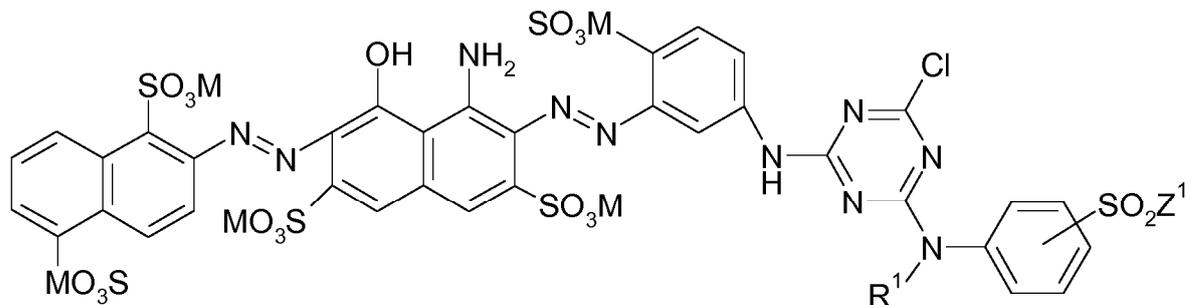


(Ia)

en la que

- 10 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo,
 R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂) o sulfo,
 Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
 en la que
 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali,
 15 y
 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

Se prefiere una mezcla de tintes como se describió anteriormente que comprende al menos un tinte de fórmula (Ib)

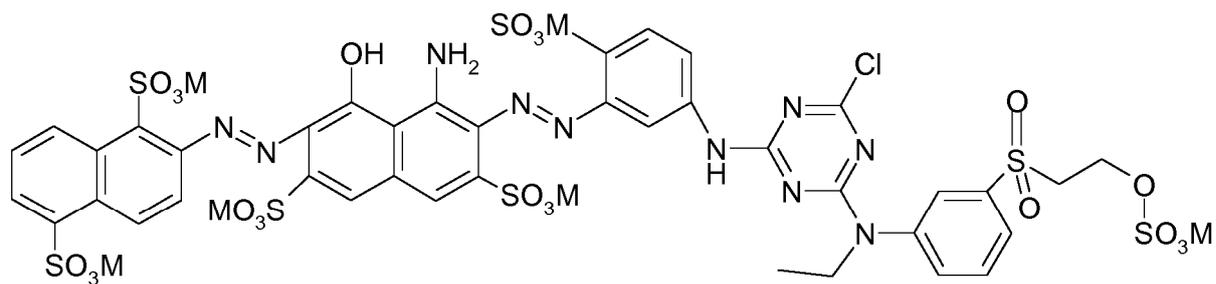


(Ib)

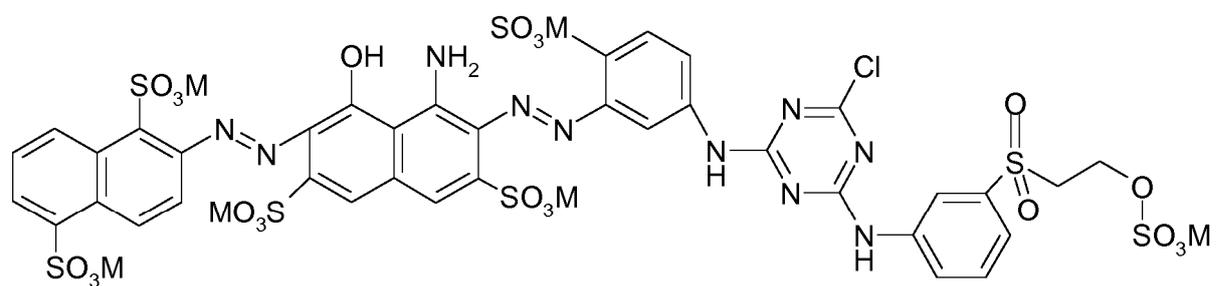
en la que

- 20 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo,
 Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
 en la que
 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali y
 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

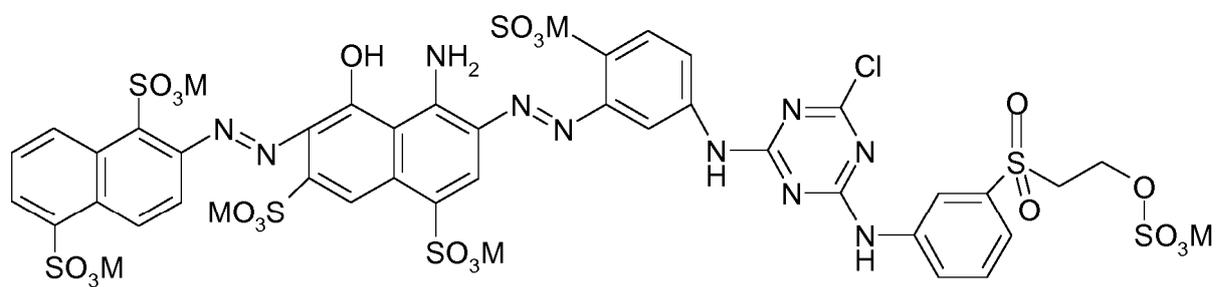
- 25 Es aún más preferida una mezcla de tintes como se describió anteriormente, que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en:



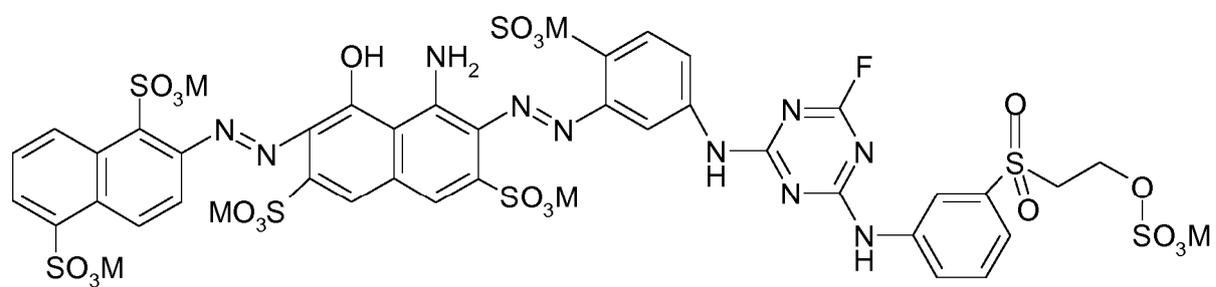
(I-1),



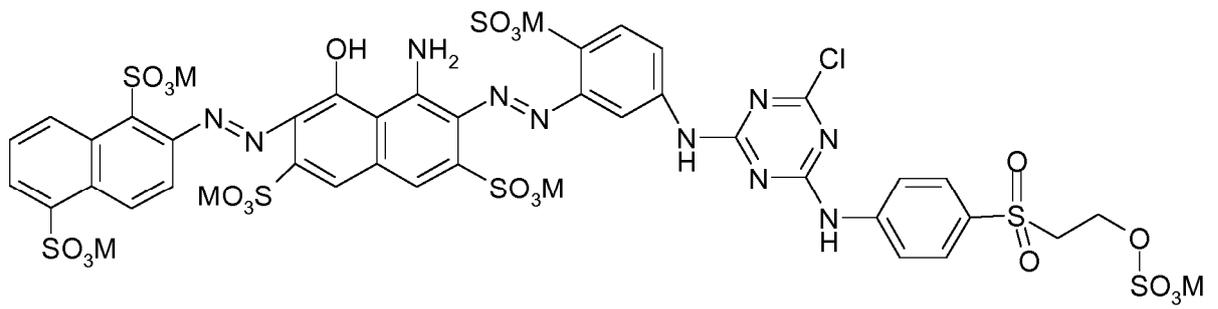
(I-2),



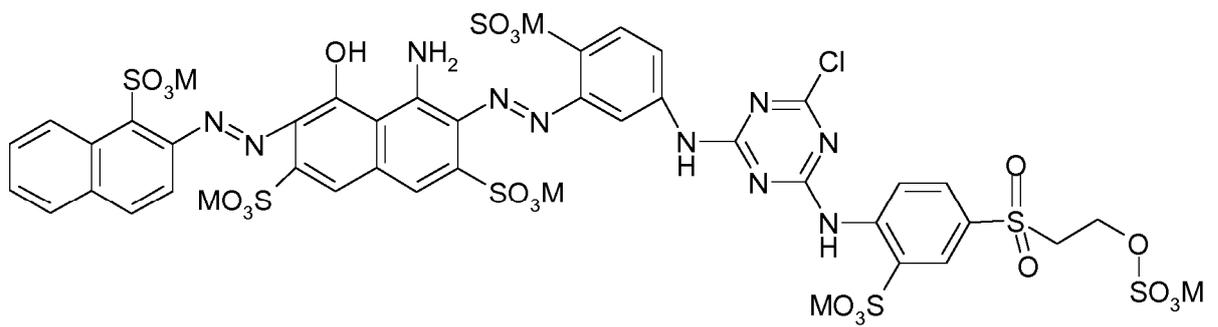
(I-3),



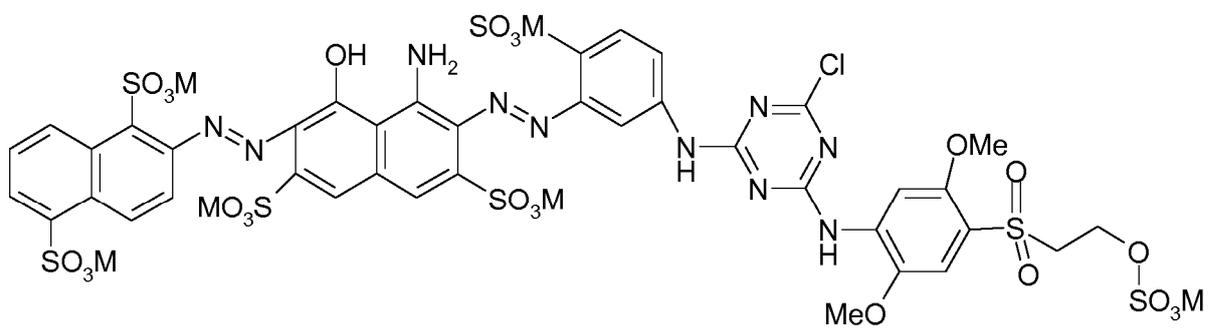
(I-4),



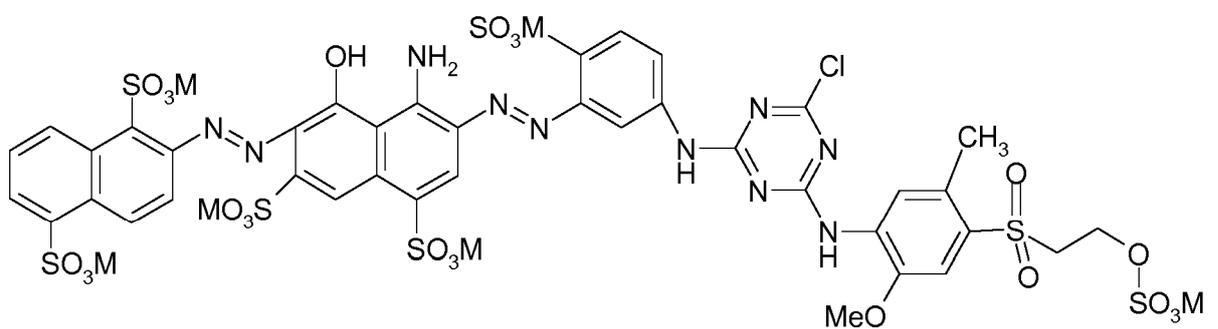
(I-5),



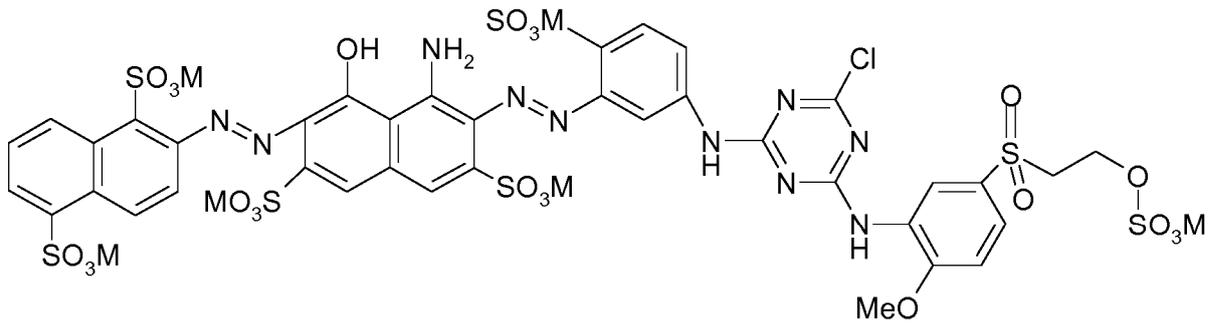
(I-6),



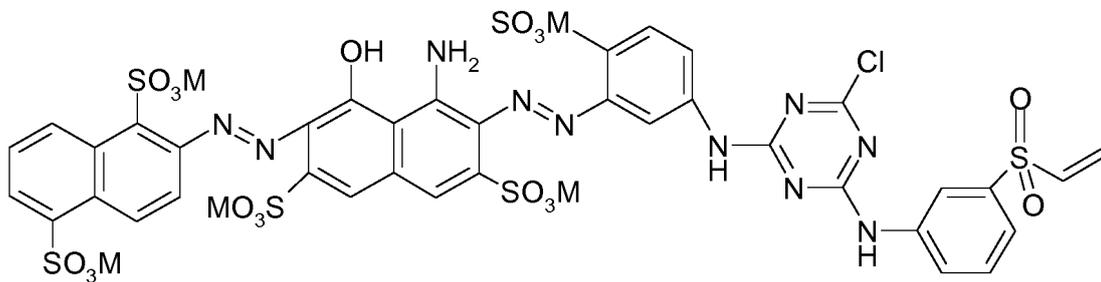
(I-7),



(I-8),

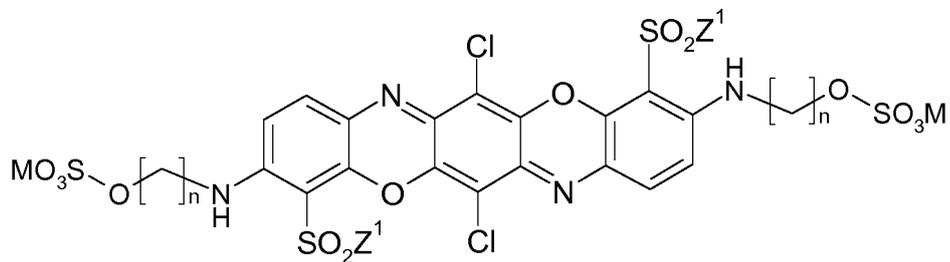


(I-9)



(I-10).

Otro aspecto preferido de la presente invención es una mezcla de tintes como se describió anteriormente que comprende al menos un tinte de fórmula (IIa)



(IIa)

5

en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,

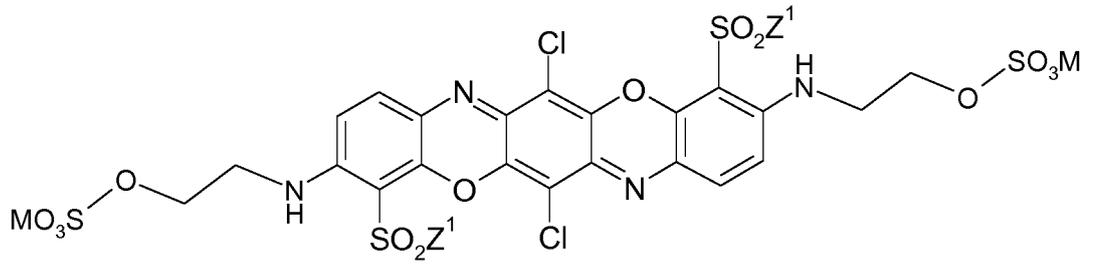
en la que

G es hidroxilo o un grupo separable con álcali,

10 n es 2 o 3 y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

Es más preferida una mezcla de tintes como se describió anteriormente, que comprende al menos un tinte de fórmula (IIb)



(IIb)

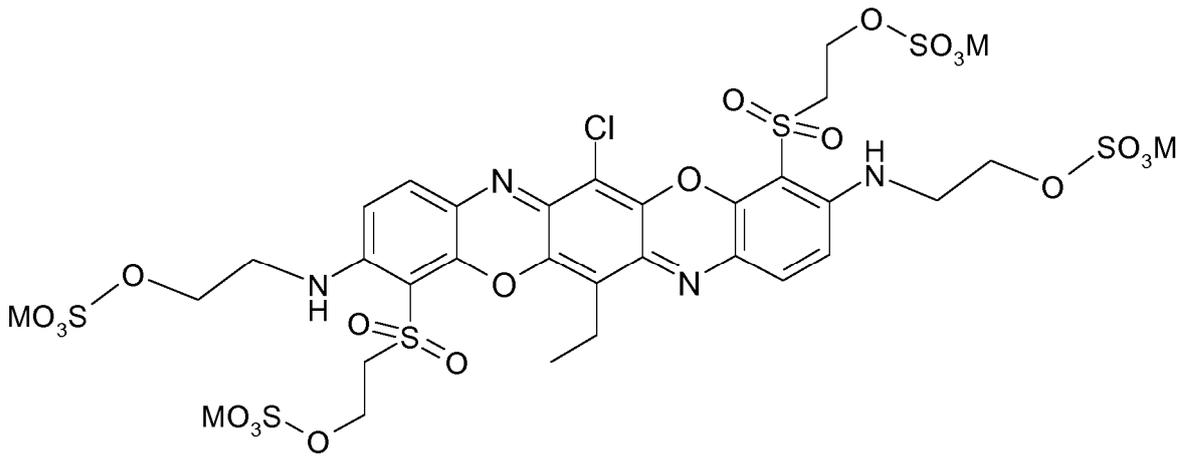
en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
 en la que

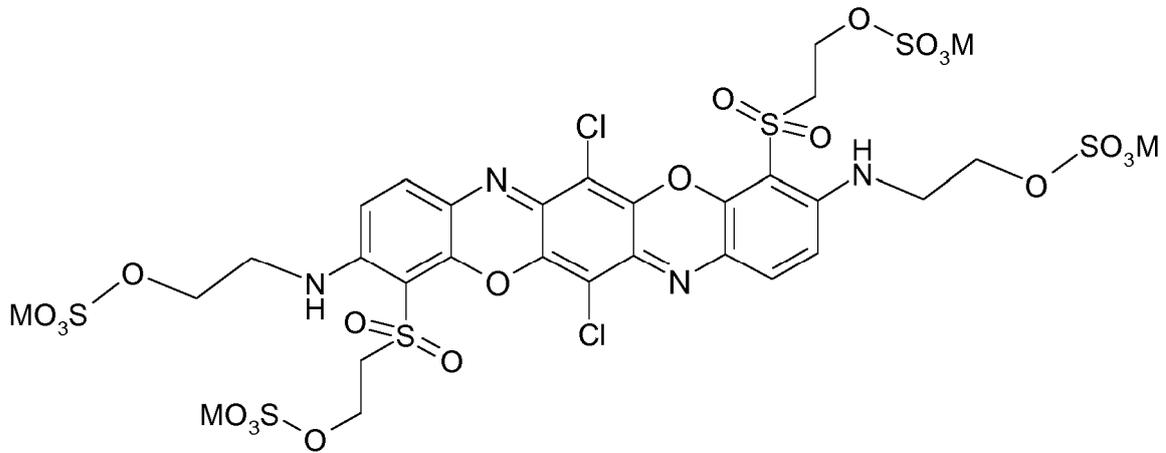
5 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

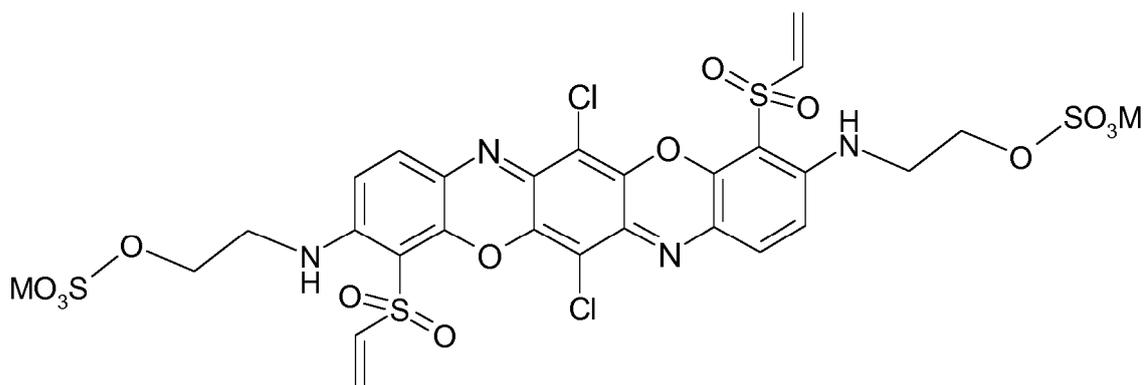
Es aún más preferida una mezcla de tintes como se describió anteriormente, que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en:



(II-1),



(II-2)



(II-3).

En consecuencia, las mezclas que comprenden las siguientes combinaciones de tintes forman aspectos preferidos de la presente invención:

- 5 - Una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (Ia) y al menos un tinte de fórmula (II).
- Una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (Ib) y al menos un tinte de fórmula (II).
- Una mezcla que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-1) a (I-10) y al menos un tinte de fórmula (II).
- Una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (I) y al menos un tinte de fórmula (IIa).
- Una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (I) y al menos un tinte de fórmula (IIb).
- 10 - Una mezcla que comprende al menos un tinte de fórmula (I) y al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-1) a (II-10).

Son más preferidas las mezclas de tintes, que comprenden

- al menos un tinte de fórmula (Ia) y al menos un tinte de fórmula (IIa),
- al menos un tinte de fórmula (Ib) y al menos un tinte de fórmula (IIa),
- 15 - al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-1) a (I-10) y al menos un tinte de fórmula (IIa)
- al menos un tinte de fórmula (Ia) y al menos un tinte de fórmula (IIb),
- al menos un tinte de fórmula (Ia) y un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-1) a (I-3).

Son aún más preferidas las mezclas de tintes, que comprenden

- al menos un tinte de fórmula (Ib) y al menos un tinte de fórmula (IIb),
- 20 - al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-1) a (I-10) y al menos un tinte de fórmula (IIb)
- al menos un tinte de fórmula (Ib) y un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-1) a (I-3).

Lo más preferido es una mezcla de tintes, que comprende

- al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-1) a (I-10) y al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-1) a (I-3).

25 Dentro de este grupo de mezclas de tintes, se prefieren las siguientes:

Mezclas que comprenden al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-2), (I-5) y (I-10) con al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-2), (II-3).

Son particularmente preferidas las siguientes mezclas de tintes que comprenden los tintes de fórmula:

- 30 (I-2) y (II-2),
- (I-2) y (II-3),
- (I-5) y (II-2),
- (I-5) y (II-3),
- (I-10) y (II-2) y
- (I-10) y (II-3).

35 También con respecto a la composición relativa existen realizaciones preferidas de la presente invención: Se prefieren mezclas de tintes con una relación en peso del (I) 80 al 20 % y (II) 20 al 80 %. Son aún más preferidas las mezclas de tintes con una relación en peso del (I) 70 al 30 % y (II) 30 al 70 %. En todos los casos, hasta el 100 % de la cantidad total de tintes presentes en la mezcla, es decir, también pueden estar presentes tintes adicionales en pequeñas cantidades. Se prefieren mezclas de tintes, en las que la porción de tinte consiste en los tintes mencionados anteriormente.

40

Los grupos alquilo (C_1-C_4) pueden ser de cadena lineal o ramificada y son más particularmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o *terc*-butilo. Se da preferencia a metilo y etilo. Selecciones similares se aplican a alcoxi, alquilmercapto y sulfoalquilo, y también a grupos alquilenos.

M es preferentemente hidrógeno, litio, sodio o potasio, más preferentemente hidrógeno o sodio.

- 5 Los ejemplos de grupos separables con álcali representados por G incluyen halógeno, tales como cloro y bromo; grupos éster de ácidos carboxílicos y sulfónicos orgánicos, tales como los ácidos alquilcarboxílicos, ácidos bencenocarboxílicos no sustituidos o sustituidos y ácidos bencenosulfónicos no sustituidos o sustituidos, como los grupos alcaniloxi (C_2-C_6), incluyendo más particularmente acetiloxi, benzoiloxi, sulfobenzoiloxi, fenilsulfoniloxi y toliilsulfoniloxi; grupos éster ácidos de ácidos inorgánicos, tales como el ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato y tiosulfato) o grupos di- (C_1-C_4) -alquilamino, tales como dimetilamino y dietilamino. preferentemente, G se selecciona del grupo que consiste en -Cl, -Br, -F, -OSO₃M y -OPO₃M₂. El G más preferido es -Cl u -OSO₃M.

Z¹ es preferentemente vinilo o B-cloroetilo y más preferentemente β-sulfatoetilo. Z¹ puede ser igual o diferente dentro de la misma molécula. Se prefiere si son iguales.

- 15 Los grupos "sulfo", "carboxilo", "tiosulfato", "fosfato" y "sulfato" incluyen no solo su forma ácida sino también su forma de sal. En consecuencia, los grupos sulfo tienen la fórmula -SO₃M, los grupos tiosulfato tienen la fórmula -S-SO₃M, los grupos carboxilo tienen la fórmula -COOM, los grupos fosfato tienen la fórmula -OPO₃M₂, y los grupos sulfato tienen la fórmula -OSO₃M, en cada uno de los cuales M se define como se indicó anteriormente.

- 20 Las mezclas de los tintes de fórmula (I) y fórmula (II) según la presente invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o líquida (disuelta). En forma sólida comprenden, en la medida necesaria, las sales de electrolitos que son habituales para tintes solubles en agua y, en particular, reactivos con fibra, como el cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y pueden comprender además los auxiliares que son habituales en tintes comerciales, tales como sustancias tampón capaces de establecer un pH de entre 3 y 7 en solución acuosa, tal como acetato de sodio, citrato de sodio, borato de sodio, hidrógenocarbonato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio e hidrogenofosfato disódico, y además auxiliares de tintura, agentes antipolvo y pequeñas cantidades de secantes. Si están presentes en solución acuosa, líquida (incluido el contenido de espesantes del tipo habitual para pastas de impresión), también pueden comprender sustancias que aseguran una larga vida para estas preparaciones, tales como preventivos de moho, por ejemplo.

- 30 En forma sólida, las mezclas de los tintes de fórmula (I) y fórmula (II) según la invención están típicamente en forma de polvos o gránulos que contienen sales de electrolitos (referidas generalmente, a continuación, como preparaciones) con, cuando sea apropiado, uno o más de los auxiliares mencionados anteriormente. En las preparaciones, los tintes están presentes en 20 % a 90 % en peso, basado en la preparación. Las sustancias tampón están generalmente presentes en una cantidad total de hasta el 5 % en peso, basado en la preparación.

- 35 Cuando las mezclas de los tintes de fórmula (I) y fórmula (II) según la invención están presentes en solución acuosa, el contenido total de tinte de estas soluciones acuosas es de hasta aproximadamente el 50 % en peso, como, por ejemplo, entre 5 % y 40 % en peso, el contenido de sal electrolítica de estas soluciones acuosas es preferentemente inferior al 10 % en peso, basado en la solución acuosa; las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias tampón mencionadas anteriormente en general en una cantidad de hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 2 % en peso.

- 40 Las mezclas de los tintes de fórmula (I) y Fórmula (II) según la presente invención pueden aislarse de manera convencional al ser saladas, usando sal común o cloruro de potasio, por ejemplo, o por secado por atomización o evaporación. Una opción alternativa es poner las soluciones sintetizadas, cuando sea necesario después de la adición de una sustancia tampón y, si se desea, después de la concentración, para el uso en tintura directamente, en forma de preparaciones líquidas.

- 45 Las mezclas de tintes de fórmula (I) y (II) según la presente invención poseen propiedades de rendimiento valiosas y pueden usarse para la tintura e impresión de materiales o telas de mezcla que contienen carboxamido y/o hidroxilo.

Se prefiere el uso de mezclas de tintes como se describió anteriormente para la tintura de materiales que contienen carboxamido, especialmente para la tintura de la lana.

- 50 También es posible usar la mezcla de tintes como se describió anteriormente para imprimir textiles o papel mediante el procedimiento de chorro de tinta.

En consecuencia, la presente invención también proporciona el uso de las mezclas de tintes como se describió anteriormente para la tintura o la impresión de materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo, y procedimientos para la tintura o la impresión de tales materiales en procedimientos convencionales, utilizando la mezcla de tintes de la invención como colorante.

- 55 Las fibras o materiales fibrosos para los fines de la presente invención son más particularmente fibras textiles, que

pueden estar presentes como telas tejidas o como hilos o en forma de madejas o paquetes de heridas.

Los materiales que contienen carboxamido son, por ejemplo, poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, más particularmente en forma de fibras, siendo ejemplos lana y otros pelos de animales, seda, cuero, nilón-6,6, nilón-6, nilón-11 y nilón-4.

5 Los materiales que contienen hidroxilo son los de origen natural o sintético, como, por ejemplo, materiales de fibra de celulosa o sus productos regenerados y alcoholes polivinílicos. Los materiales de fibra de celulosa son preferentemente algodón, pero también otras fibras vegetales, como el lino, cáñamo, fibras de yute y ramio. Las fibras de celulosa regenerada son, por ejemplo, viscosa básica y viscosa filamentosa.

10 Las mezclas de los tintes que tienen la fórmula (I) y (II) según la invención pueden aplicarse y fijarse en los materiales indicados, más particularmente los materiales de fibra indicados, mediante las técnicas de aplicación que son conocidas para los tintes solubles en agua, y particularmente para los tintes reactivos con fibra.

15 La lana a la que se le ha dado un acabado sin fieltro o con poco fieltro (véase, por ejemplo, H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), págs. 295 a 299, especialmente lana acabada mediante el procedimiento Hercosett (pág. 298); J. Soc. Dyers and Colourists (1972, 93 a 99 y 1975, 33 a 44) puede teñirse con muy buenas propiedades de solidez. El procedimiento de tintura sobre lana tiene lugar en este caso en un procedimiento de tintura convencional a partir de un medio ácido.

Un ácido orgánico adecuado, por ejemplo, ácido acético se puede añadir al baño de tinte para obtener el pH deseado.

20 Por ejemplo, se puede añadir ácido acético y/o sulfato de amonio o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio al baño de tinte para obtener el pH deseado. Para lograr una nivelación útil en la tintura, es aconsejable agregar asistentes de nivelación habituales, como, por ejemplo, un asistente de nivelación basado en un producto de reacción de cloruro cianúrico con tres veces la cantidad molar de ácido aminobencenosulfónico y/o de un ácido aminonaftalenosulfónico, o uno basado en un producto de reacción de, por ejemplo, estearilamina con óxido de etileno. Por lo tanto, por ejemplo, la mezcla de tintes de la invención preferentemente se somete primero al procedimiento por agotamiento a partir de un baño de tinte que tiene un pH de aproximadamente 3,5 a 7,0, con control del pH. Después de la tintura, el pH se ajusta al intervalo débilmente alcalino, a un pH de hasta 8,5, para eliminar la fracción de tinte que no se ha unido reactivamente. En la práctica industrial, la lana puede estar en varias formas, como fibra suelta, tapas, hilo y telas tejidas o tricotadas. Las relaciones típicas de licor:material en la tintura están en el intervalo de 4:1 hasta 50:1, y las temperaturas de tintura en el intervalo de 90 a 110 °C.

30 El procedimiento descrito en el presente documento también se aplica a la producción de tinturas sobre materiales fibrosos compuestos de otras poliamidas naturales o de poliamidas y poliuretanos sintéticos. Estos materiales se pueden teñir utilizando los procedimientos habituales de tintura e impresión que se describen en la literatura y que conocen los expertos en la materia (véase, por ejemplo, H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main).

35 Además de las mezclas de tintes de fórmula (I) y (II) con agua, los licores de tintura y las pastas de impresión pueden comprender aditivos adicionales. Los aditivos son, por ejemplo, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación y agentes que influyen en las propiedades del material textil, como los suavizantes, aditivos de acabado retardantes de llama y agentes que imparten repelencia a la suciedad, al agua y al aceite o que ablandan el agua. Las pastas de impresión en particular también pueden comprender espesantes naturales o sintéticos, tales como alginatos y éteres de celulosa, por ejemplo. En los baños de tinte y pastas impresas, las cantidades de tinte pueden variar dentro de amplios límites, según la profundidad de color deseada. Hablando en general, las mezclas de tintes de fórmula (I) y (II) están presentes en cantidades del 0,01 % al 15 % en peso, más particularmente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, basado en los productos de tintura o la pasta de impresión, respectivamente.

45 En fibras de celulosa, las tinturas que tienen muy buenos rendimientos de color se obtienen mediante los procedimientos por agotamiento a partir de un licor largo, usando una amplia variedad de agentes aglutinantes de ácido y, cuando sea apropiado, sales neutras, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. En el caso del procedimiento por agotamiento, se prefiere realizar la tintura a un pH de 3 a 7, más particularmente a un pH de 4 a 6. La relación de licor se puede seleccionar dentro de un amplio intervalo y es, por ejemplo, entre 3:1 y 50:1, preferentemente entre 5:1 y 30:1. La tintura se realiza preferentemente en un baño acuoso a temperaturas entre 40 y 105 °C, opcionalmente a una temperatura de hasta 130 °C bajo presión superatmosférica, y cuando sea apropiado en presencia de auxiliares de tintura habituales. Las propiedades de resistencia a la humedad del material tintura pueden mejorarse mediante un tratamiento posterior para eliminar el tinte no fijado. Este tratamiento posterior tiene lugar más particularmente a un pH de 8 a 9 y a temperaturas de 75 a 80 °C.

55 Un posible procedimiento del proceso por agotamiento es introducir el material en el baño tibio y calentar gradualmente el baño a la temperatura deseada y completar la operación de tintura. Las sales neutras que aceleran el agotamiento de los tintes también pueden, si se desea, no ser agregadas al baño hasta que se haya alcanzado la temperatura de tintura real.

El procedimiento de foulardado en fibras de celulosa también produce excelentes rendimientos de color y una muy

buena acumulación de color, pudiendo realizarse la fijación de manera convencional por lotes a temperatura ambiente o temperatura elevada, a hasta aproximadamente 60 °C, por ejemplo, mediante vaporización o mediante calor seco.

5 Los procedimientos de impresión habituales para las fibras de celulosa también, que pueden llevarse a cabo en una etapa, como por ejemplo mediante impresión con una pasta de impresión que comprende bicarbonato de sodio u otro agente aglutinante de ácido y mediante vapor posterior a 100 a 103 °C, o en dos etapas, como por ejemplo mediante impresión con tinta de impresión neutra o débilmente ácida, seguido de la fijación ya sea por el pase de los materiales impresos a través de un baño alcalino caliente que contiene electrolitos o mediante exceso de foulardado con un licor de foulardado alcalino que contiene electrolitos y el posterior tratamiento por lotes o tratamiento con vapor o térmico en seco del material con exceso de foulardado alcalino - produce impresiones de colores fuertes con contornos bien definidos y un fondo blanco claro. El resultado de las impresiones se ve poco afectado, en todo caso, por variaciones en las condiciones de fijación.

En caso de fijación mediante calor seco, según los procedimientos habituales de termofijación, se usa aire caliente a 120 a 200 °C. Además del vapor habitual a 101 a 103 °C, también es posible usar vapor sobrecalentado y vapor de alta presión a temperaturas de hasta 160 °C.

15 Los agentes aglutinantes de ácido que efectúan la fijación de los tintes en las fibras de celulosa son, por ejemplo, sales básicas solubles en agua de los metales alcalinos y también metales alcalinotérreos de ácidos o compuestos orgánicos o inorgánicos que liberan álcalis en el calor. Se incluyen particularmente los hidróxidos de metales alcalinos y las sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles a moderadamente fuertes, los compuestos de metales alcalinos preferidos son los compuestos de sodio y los compuestos de potasio. Los ejemplos de tales agentes aglutinantes de ácido incluyen hidróxido de sodio, hidróxido potásico, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato potásico, formiato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato disódico, tricloroacetato de sodio, vidrio de agua o fosfato trisódico, o mezclas de los mismos.

25 Las mezclas de tintes de fórmula (I) y (II) según la invención son notables en particular por las altas intensidades de color y los rendimientos de fijación y la facilidad de lavado de las porciones no fijadas en la fibra. Además, las tinturas y las impresiones tienen buenas propiedades de solidez general, tales como alta resistencia a la luz y muy buena solidez a la humedad, como la solidez al lavado, al agua, al agua salada, a la tintura cruzada y a la transpiración, por ejemplo, y también buena solidez al plisado, prensado en caliente y frotamiento. Exhiben, además, el mismo nivel de solidez, especialmente en el encapsulado (ISO 105-E09) y la tintura cruzada (ISO 105-X07) que los tintes de mordiente correspondientes (después de los tintes de cromo).

30 La presente invención también proporciona tintas para impresión textil digital mediante el procedimiento de chorro de tinta, que comprenden una mezcla de los tintes de fórmula (I) y fórmula (II) según la invención.

Las tintas de la invención comprenden mezclas de los tintes de fórmula (I) y fórmula (II) según la invención, en cantidades, por ejemplo, del 0,1 % al 50 % en peso, preferentemente en cantidades del 1 % al 30 % en peso, y más preferentemente en cantidades del 1 % al 15 % en peso, basado en el peso total de la tinta. Se apreciará que las tintas también pueden comprender mezclas de los tintes de fórmula (I) y Fórmula (II) según la invención y otros tintes utilizados en la impresión textil.

35 Para el uso de las tintas en el procedimiento de flujo continuo, se puede establecer una conductividad de 0,5 a 25 mS/m mediante la adición de electrolito. Ejemplos de electrolitos adecuados incluyen nitrato de litio y nitrato de potasio.

40 Las tintas de la invención pueden contener disolventes orgánicos con un contenido total del 1 al 50 %, preferentemente del 5 al 30 % en peso.

Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, como el metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, *tert*-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polihídricos, como el 1,2-etanodiol, 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-octanodiol, polialquilenglicoles, como el polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles que tienen de 2 a 8 grupos alquileo, por ejemplo: monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, éteres de alquilo inferior de alcoholes polihídricos, tal como monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monohexil éter de dietilenglicol, monometil éter trietilenglicol, monobutil éter trietilenglicol, monometil éter tripropilenglicol, monometil éter tetraetilenglicol, monobutil éter tetraetilenglicol, dimetil éter tetraetilenglicol, monometil éter propilenglicol, monoetil éter propilenglicol, monobutil éter propilenglicol, isopropil éter tripropilenglicol, éteres de polialquilenglicol, tales como monometil éter de polietilenglicol, glicerol éter de polipropilenglicol, tridecil éter polietilenglicol y nonilfenil éter de polietilenglicol, aminas, como la metilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, derivados de urea, tales como urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-dimetilurea, etilenurea y 1,1,3,3-tetrametilurea, amidas, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, N-formiletanolamina, N-acetiletanolamina, cetonas o cetoalcoholes, tal como acetona, alcohol de diacetona, éteres cíclicos, como el tetrahidrofurano, dioxano, y también trimetiloetano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, alcohol bencílico, gamma-

5 butirolactona, épsilon-caprolactama, y adicionalmente sulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetilsulfona, butadieno sulfona, dimetilsulfóxido, dibutil sulfóxido, N-ciclohexilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona, 2-pirrolidona, 1- (2-hidroxietil) -2-pirrolidona, 1- (3-hidroxipropil) -2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bismetoximetilimidazolidina, 2- (2-metoxietoxi)etanol, 2- (2-etoxietoxi)etanol, 2- (2-butoxi-etoxi)etanol, 2- (2-propoxietoxi)etanol, 1,2-dimetoxipropano, trimetoxipropano, piridina, piperidina, acetato de etilo, etilendiaminotetraacetato y etil pentil éter.

10 Las tintas de la invención pueden comprender además los aditivos habituales, como, por ejemplo, moderadores de viscosidad para establecer viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40,0 mPas en un intervalo de temperatura de 20 a 50 °C. Las tintas preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 20 mPas, y las tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

Los moderadores de viscosidad adecuados son aditivos reológicos, siendo ejemplos los siguientes: polivinilcaprolactama, polivinilpirrolidona, y también sus copolímeros, polieterpoliol, espesantes asociativos, poliurea, poliuretano, alginatos de sodio, galactomananos modificados, polieterurea, poliuretano y éteres de celulosa no iónicos.

15 Como aditivos adicionales, las tintas de la invención pueden incluir sustancias tensioactivas para establecer tensiones superficiales de 20 a 65 mN/m, que se adaptan si es necesario en función del procedimiento utilizado (tecnología termoeléctrica o piezoeléctrica).

Los ejemplos de sustancias tensioactivas adecuadas incluyen los siguientes: tensioactivos de todo tipo, preferentemente tensioactivos no iónicos, butildiglicol y 1,2-hexanodiol.

20 Las tintas pueden comprender además aditivos habituales, tales como sustancias para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias, por ejemplo, preferentemente en cantidades del 0,01 % al 1 % en peso, basado en el peso total de la tinta.

Las tintas de la invención pueden prepararse de manera convencional mezclando los componentes en agua.

25 Las tintas de la invención son adecuadas para su uso en procedimientos de impresión por chorro de tinta para imprimir una muy amplia variedad de materiales pretratados, como la seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos, y más particularmente materiales de fibras celulósicas de todo tipo. Las tintas de impresión de la invención también son adecuadas para imprimir fibras que contienen hidroxilo y/o amino pretratadas que están presentes en tejidos de mezcla; por ejemplo, mezclas de algodón, seda, lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

A diferencia de la impresión textil convencional, en la que la tinta de impresión ya contiene todos los químicos de fijación y espesantes para un tinte reactivo, en el caso de la impresión por chorro de tinta, es necesario aplicar los auxiliares al sustrato textil en una etapa de pretratamiento separada.

30 El pretratamiento del sustrato textil, como, por ejemplo, fibras de celulosa y fibras de celulosa regenerada, y también seda y lana, se lleva a cabo con un licor alcalino acuoso antes de la impresión. La fijación de tintes reactivos requiere álcali, por ejemplo, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato trisódico, silicato de sodio, hidróxido de sodio, donantes alcalinos tales como, por ejemplo, cloroacetato de sodio, formiato de sodio, sustancias hidrotópicas como, por ejemplo, urea, inhibidores de reducción, como, por ejemplo, nitrobenzenosulfonatos de sodio, y también espesantes para evitar el flujo de los motivos cuando se aplica la tinta de impresión, ejemplos de los mismos son alginatos de sodio, poliacrilatos modificados o galactomananos altamente eterificados.

35 Estos reactivos de pretratamiento se aplican uniformemente al sustrato textil en una cantidad definida, usando aplicadores adecuados, como por ejemplo con un fular de 2 o 3 rodillos, por tecnologías de pulverización sin contacto, mediante la aplicación de espuma, o con tecnologías de chorro de tinta adaptadas adecuadamente, y posteriormente se secan.

40 Después de que la impresión ha tenido lugar, el material de fibra textil se seca a 120 a 150 °C y luego se fija. La fijación de las impresiones por chorro de tinta producidas con tintes reactivos se puede lograr a temperatura ambiente o con vapor saturado, con vapor sobrecalentado, con aire caliente, con microondas, con radiación infrarroja, con rayos láser o rayos de electrones, o con otras técnicas de transferencia de energía adecuadas. Se hace una distinción entre las operaciones de fijación de una y dos fases. En la fijación monofásica, los productos químicos necesarios para la fijación ya están en el sustrato textil. En la fijación de dos fases, este pretratamiento es innecesario. La fijación requiere solo álcali, que, después de la impresión por chorro de tinta, se aplica antes de la operación de fijación, sin secar entre medio. Otros aditivos como la urea o los espesantes son redundantes.

45 Después de la operación de fijación, la impresión se trata posteriormente, que es un requisito previo para buenas propiedades de solidez, alto brillo y un impecable fondo blanco.

50 Las impresiones producidas con las tintas de la invención poseen una alta intensidad de color y una alta estabilidad de la unión del tinte de fibra, no solo en el intervalo ácido sino también en el intervalo alcalino, y también tienen buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad, como la solidez al lavado, agua, agua salada, tintura cruzada y transpiración, y también buena solidez al plisado, prensado en caliente y frotamiento.

Las mezclas inventivas de tintes de fórmula (I) y (II) proporcionan tinturas e impresiones de color azul/azul marino, e impresiones por chorro de tinta, en los materiales especificados.

5 Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención. Las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la del kilogramo por litro. Los compuestos descritos por la fórmula en los ejemplos están escritos en forma de sales de sodio, ya que en general están preparados y aislados en forma de sus sales, preferentemente sales de sodio o sales de potasio, y se usan para la tintura en forma de sus sales. Los compuestos de partida especificados en los ejemplos a continuación, especialmente los ejemplos tabulares, pueden usarse en la síntesis en forma de ácido libre o igualmente en forma de sus sales, preferentemente sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio o sales de potasio.

Los tintes individuales son conocidos desde hace mucho tiempo: Los tintes de fórmula (II) se pueden preparar como se indica en el documento EP 0 141 996 y la preparación de tintes de fórmula (I) se describe en Dyes and Pigments 1982, 3, 281; Textil Chem. Color. 1991, 2 (12), 19; Dyes and Pigments 1985, 29, 1.

Las mezclas de tintes se prepararon entonces como en los siguientes ejemplos.

15 **Ejemplo 1**

70 partes de un tinte en polvo que contiene electrolitos que contiene el tinte azoico azul marino de fórmula (1-2) en una fracción del 75 % (es decir, que tiene un contenido de tinte del 75 %) y 30 partes de un tinte en polvo que contiene electrolitos que contiene el tinte azul brillante de trifendioxazina de fórmula (II-2) en una fracción del 80 %, se mezclaron mecánicamente entre sí.

20 La mezcla de tintes inventiva resultante proporciona tinturas de color azul marino sobre lana, en las condiciones de tintura habituales para tintes reactivos.

Ejemplo 2

25 50 partes de un polvo tinte que contiene electrolitos que contiene el tinte azoico azul marino de fórmula (1-2) en una fracción del 75 %, y 50 partes de un tinte en polvo que contiene electrolitos que contiene el tinte azul de trifendioxacina de fórmula (II-2) en una fracción del 80 % se mezclaron mecánicamente entre sí.

La mezcla de tintes inventiva resultante proporciona tinturas de color azul marino rojizo sobre la lana en las condiciones de tintura habituales para tintes reactivos.

N.º de ejemplo	Componente 1	% (tinte puro)	Componente 2	% (tinte puro)
3	I-2	65	II-2	35
4	I-2	80	II-2	20
5	I-2	30	II-2	70
6	I-2	60	II-3	40
7	I-2	65	II-1	35
8	I-5	50	II-1	50
9	I-5	65	II-2	35
10	I-5	80	II-3	20
11	I-10	60	II-1	40
12	I-10	60	II-2	40
13	I-10	60	II-3	40
14	I-1	50	II-1	50
15	I-1	70	II-2	30
16	I-1	60	II-3	40
17	I-3	55	II-1	45

(continuación)

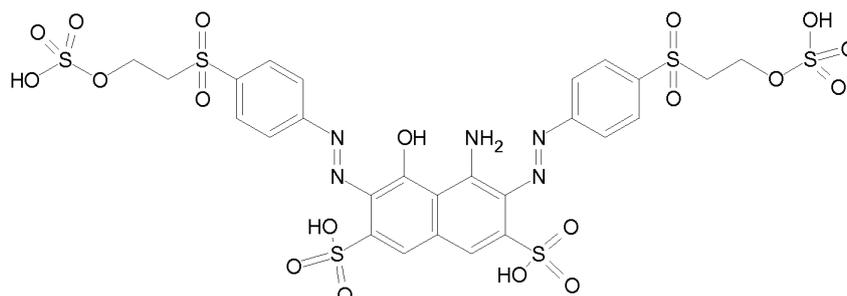
N.º de ejemplo	Componente 1	% (tinte puro)	Componente 2	% (tinte puro)
18	I-3	65	II-2	35
19	I-3	70	II-3	30
20	I-4	80	II-1	20
21	I-4	60	II-2	40
22	I-4	60	II-3	40
23	I-5	70	II-1	30
24	I-5	50	II-2	50
25	I-5	60	II-3	40
26	I-6	75	II-1	25
27	I-6	50	II-2	50
28	I-6	40	II-3	60
29	I-7	70	II-1	30
30	I-7	65	II-2	35
31	I-7	55	II-3	45
32	I-8	80	II-1	20
33	I-8	80	II-2	20
34	I-8	75	II-3	25
35	I-9	50	II-1	50
36	I-9	45	II-2	55
37	I-9	60	II-3	40
38	I-9	20	II-3	80

Ejemplos 39 a 42 pruebas de tintura y de blanqueo:

Las mezclas inventivas de tintes, así como las mezclas basadas en mezclas conocidas, se tiñeron sobre algodón y se midió la retención de las profundidades después del tratamiento de blanqueo.

Receta	C.I. Negro reactivo 5	Estructura I-2	Estructura II-2
39	0,66		0,34
40		0,66	0,34
41	0,38		0,62
42		0,38	0,62

5 C.I. El negro reactivo 5 tiene la siguiente estructura:



Las mezclas fueron teñidas en un sustrato de enclavamiento de algodón al 100 % en una relación de licor de 10:1 y a una temperatura de 60 °C. Todas las recetas incluyen 25 g/l de sal común y 5 g/l de carbonato de sodio. Posteriormente, el sustrato se enjuagó, se enjabonó y se secó. La medición del rendimiento de tintura se realizó por espectrofotómetro.

5 Después del tratamiento con agentes oxidantes se obtuvieron los siguientes datos:

Receta	Integ. de original	Blanqueador de hipoclorito DIN 54034	ISO 105-E03 20 mg de cloro
39	12,81	2,95	4,92
40	8,46	5,96	5,70
41	11,77	4,23	4,36
42	8,85	6,30	4,70

Esto se traduce en la siguiente retención de la profundidad de tintura después del tratamiento con agentes oxidantes

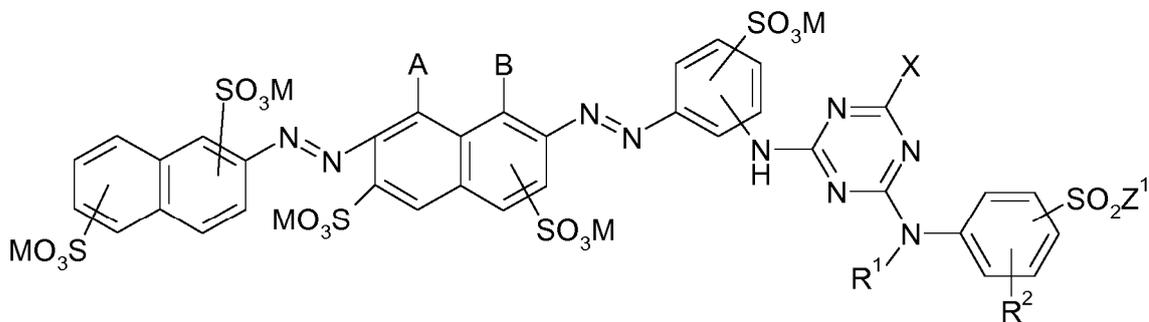
Receta	Original	Blanqueador de hipoclorito suave DIN 54034	ISO 105-E03 20 mg/l de cloro activo
39	100 %	23 %	38 %
40	100 %	70 %	67 %
41	100 %	36 %	37 %
42	100 %	71 %	53 %

Por lo tanto, se puede resumir que la estabilidad de la mezcla de tintes según la presente invención (Ejemplos 40 y 42) frente a agentes oxidantes es significativamente mejor que la estabilidad de una mezcla comparativa de tintes reactivos (Ejemplos 39 y 41). No hace falta decir que la ausencia de metales pesados es la otra gran ventaja de las mezclas de tintes inventivas mostradas anteriormente en comparación con los tintes de tipo mordiente.

10

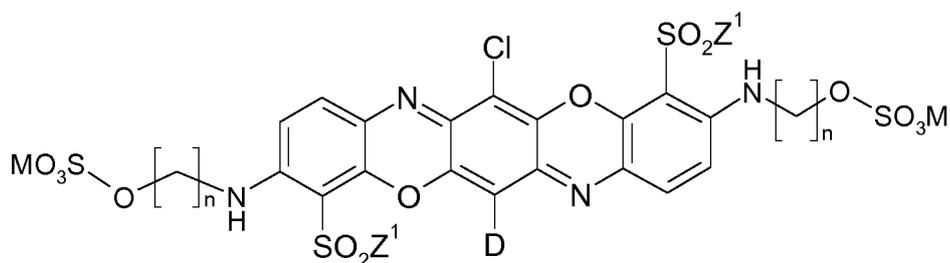
REIVINDICACIONES

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



(I)

y al menos un tinte de fórmula (II)



(II),

5

en las que independientemente una de la otra

A es OH y B es NH₂ o A es NH₂ y B es OH,

D es alquilo (C₁-C₄) o Cl,

R¹ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

10 R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o sulfo,

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,

en la que

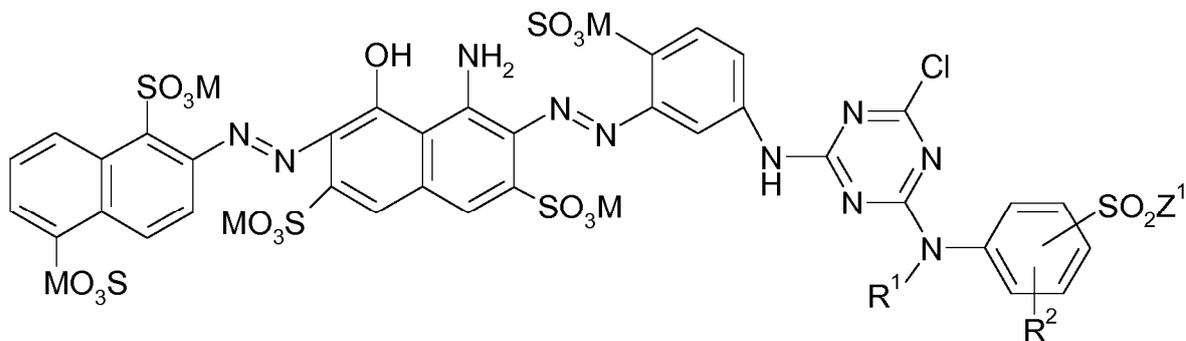
G es hidroxilo o un grupo separable con álcali;

X es Cl o F,

15 n es 2 o 3 y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

2. Mezcla de tintes según la reivindicación 1, que comprende al menos un tinte de fórmula (Ia)



(Ia)

en la que

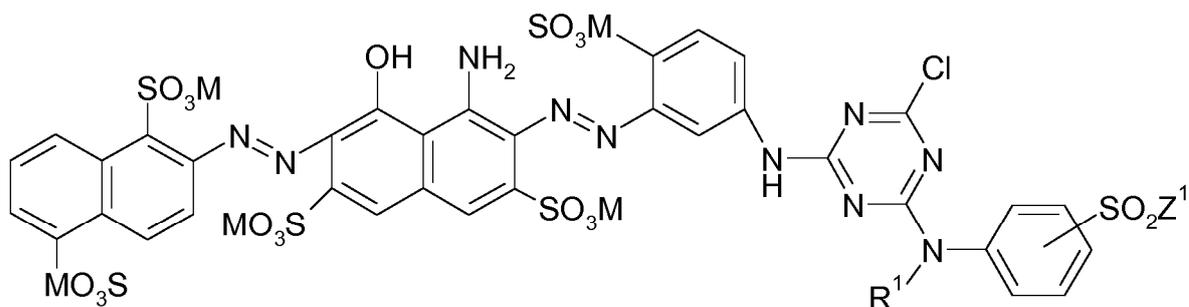
R¹ es hidrógeno, metilo o etilo,
 R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂) o sulfo,
 Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,

5 en la que
 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali,

y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

3. Mezcla de tintes según la reivindicación 1 o 2 que comprende al menos un tinte de fórmula (Ib)



(Ib)

10 en la que

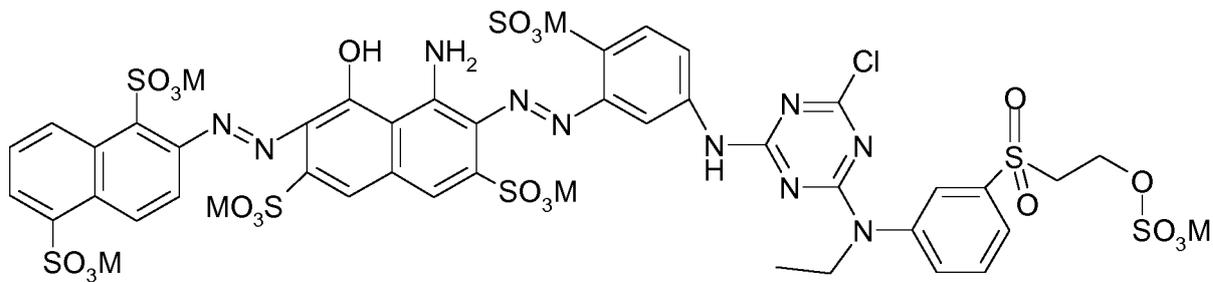
R¹ es hidrógeno, metilo o etilo,
 Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,

en la que

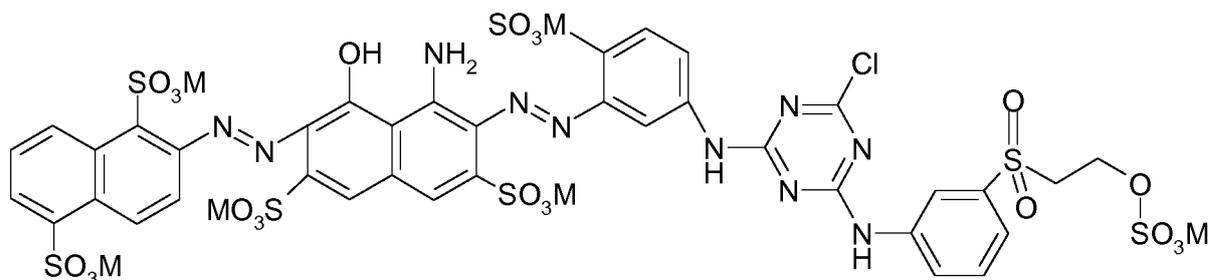
G es hidroxilo o un grupo separable con álcali y

15 M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

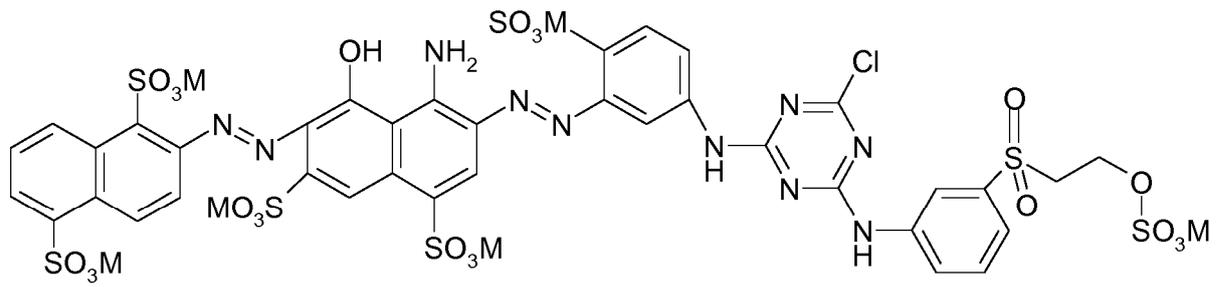
4. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en:



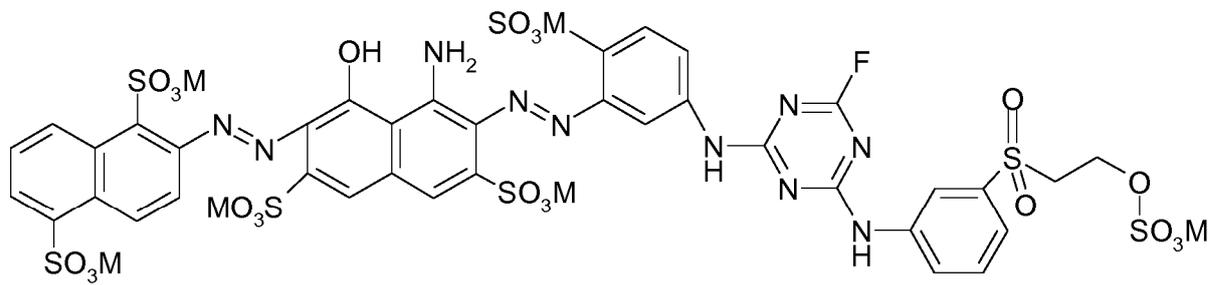
(I-1),



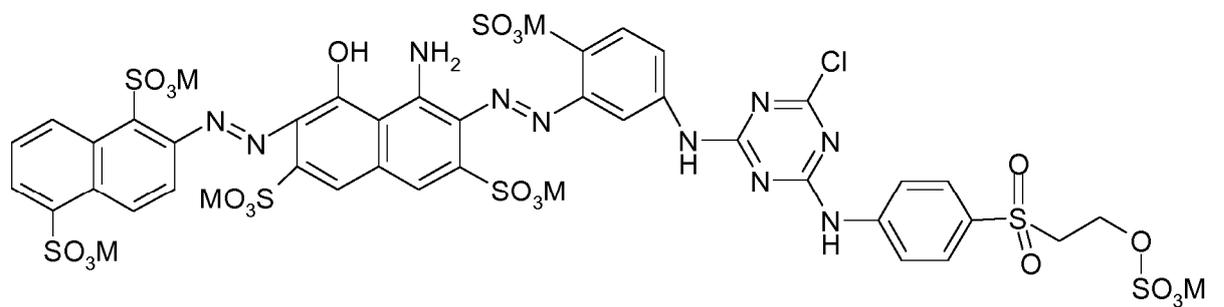
(I-2),



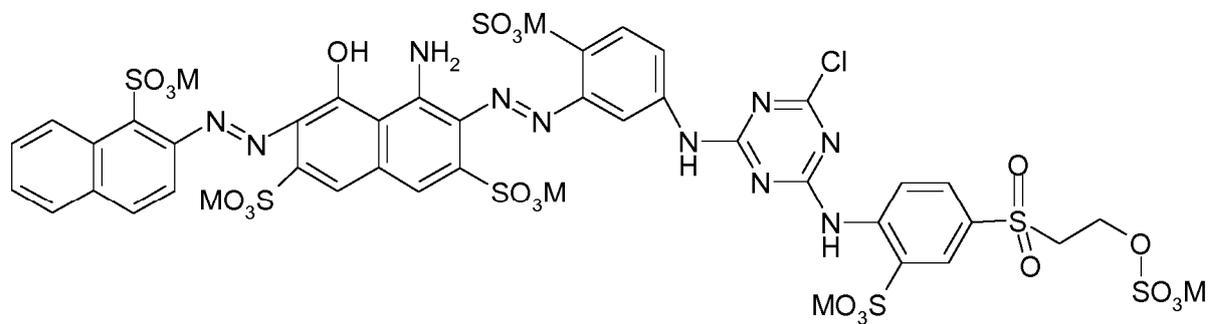
(I-3),



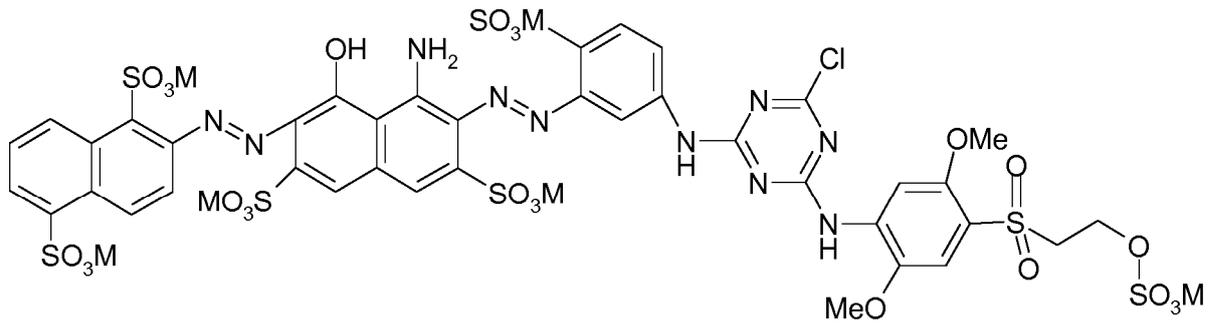
(I-4),



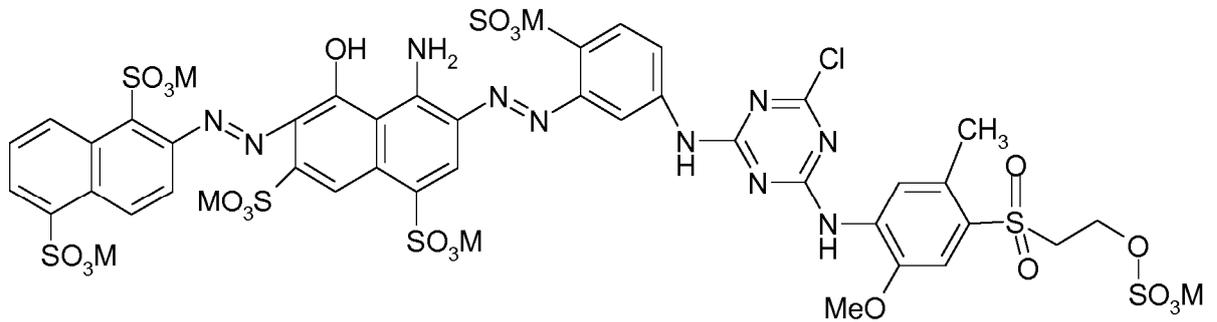
(I-5),



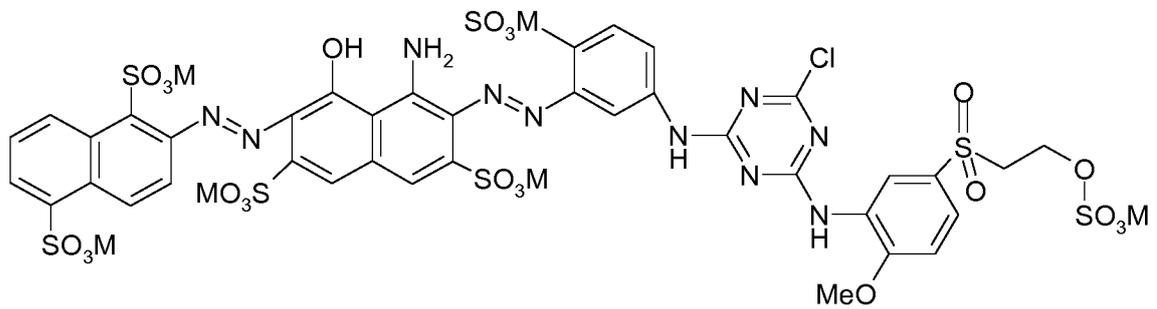
(I-6),



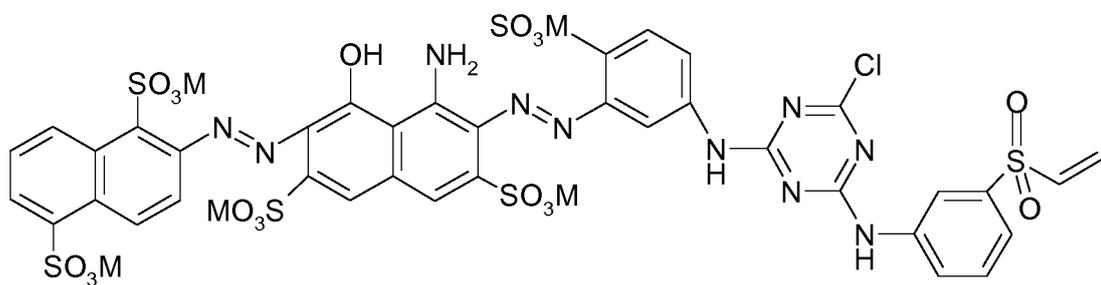
(I-7),



(I-8)

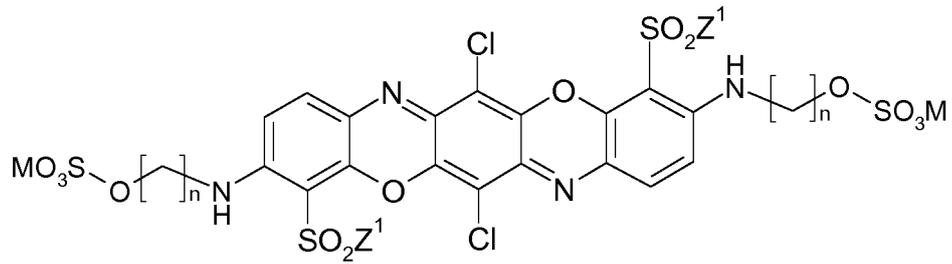


(I-9)



(I-10).

5 5. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende al menos un tinte de fórmula (IIa)



(IIa)

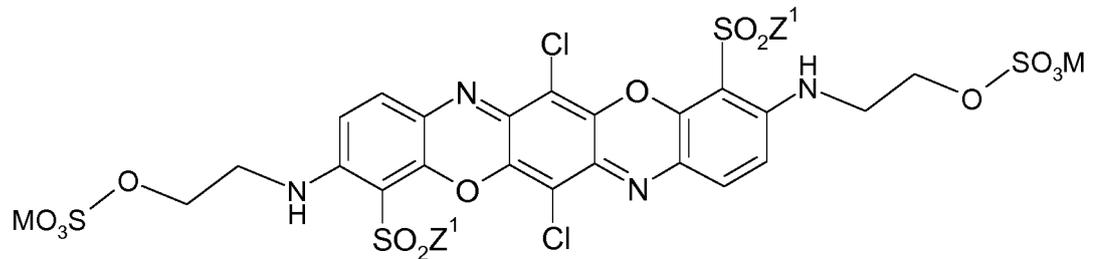
en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
en la que

5 G es hidroxilo o un grupo separable con álcali,
n es 2 o 3 y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

6. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende al menos un tinte de fórmula (IIb)



(IIb)

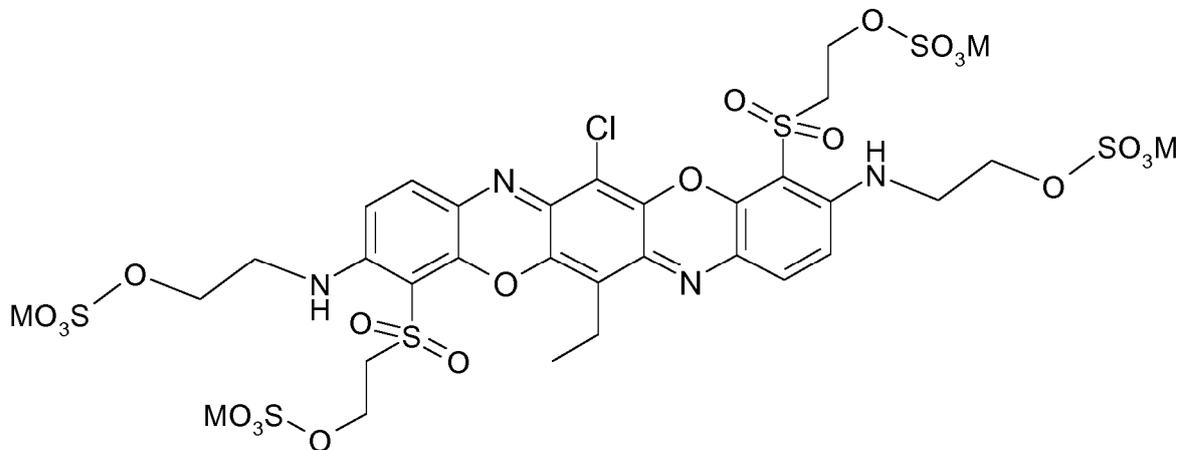
10 en la que

Z¹ es -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
en la que

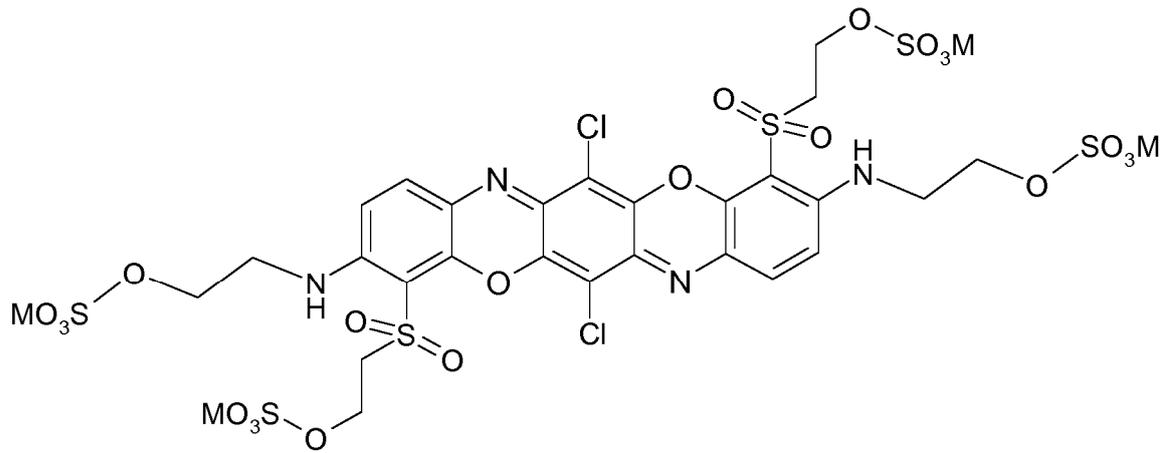
G es hidroxilo o un grupo separable con álcali y

M es hidrógeno, un metal alcalino o un equivalente de un metal alcalinotérreo.

15 7. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en:

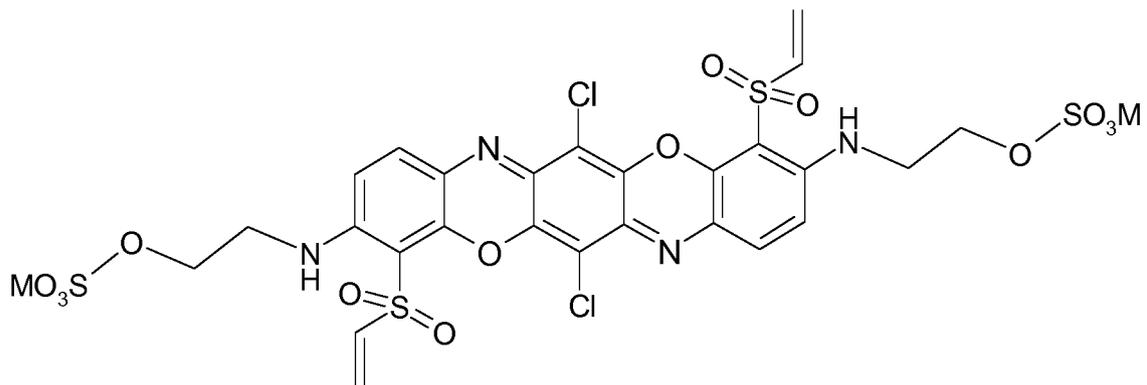


(II-1),



(II-2)

y



(II-3).

- 5 8. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (I-2), (I-5) y (I-10) con al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en los tintes (II-2), (II-3).
9. Mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con una relación en peso de (I) del 80 al 20 % y de (II) del 20 al 80 %.
10. Mezcla de tintes según la reivindicación 9, con una relación en peso de (I) del 70 al 30 % y de (II) del 30 al 70 %.
- 10 11. Uso de una mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para teñir materiales que contienen carboxamido.
12. Uso según la reivindicación 11 de una mezcla de tintes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para teñir lana.