



No. 12-011130- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 15:21:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 47

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COLORANTES AZO REACTIVOS A FIBRAS,
SU PREPARACIÓN Y SU USO.

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C09B 62/44

71. SOLICITANTE: HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH

DOMICILIO: Basel, Suiza.

74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.,



No. 12-011130- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 15:21:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 47

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: HUNTSMAN ADVANCED
MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH

Dirección: klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel,
Suiza.

Nacionalidad o domicilio: Basel, Suiza.

Lugar de Constitución: Suiza.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

41.654.882

TP 20824 CSJ

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/059292 Fecha 30 de junio de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/018274 A1 Fecha 17 de febrero de 2011

Título (54) COLORANTES AZO REACTIVOS A FIBRAS, SU PREPARACIÓN Y SU USO.

Clasificación Internacional (51) C09B 62/44

8 Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

Europa

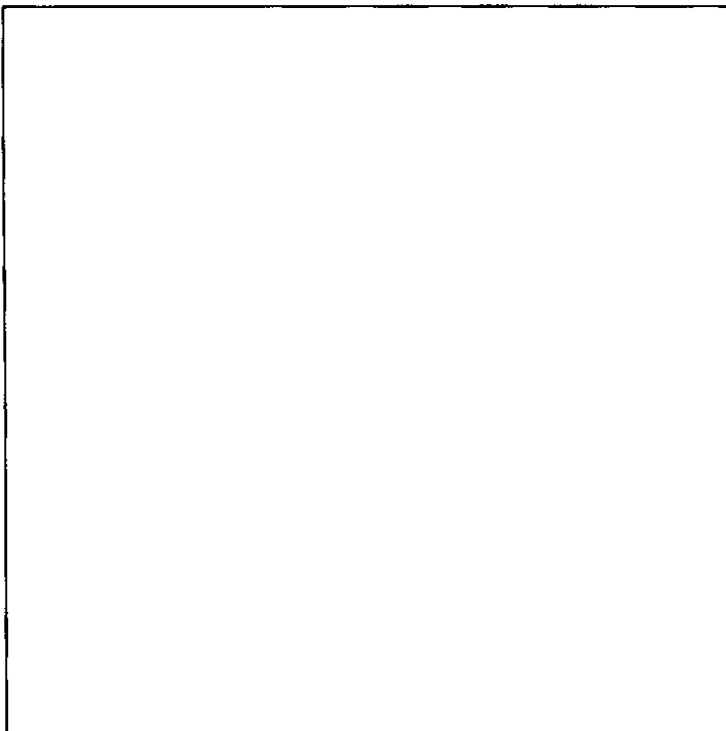
14 de agosto de 2009

09167920.9

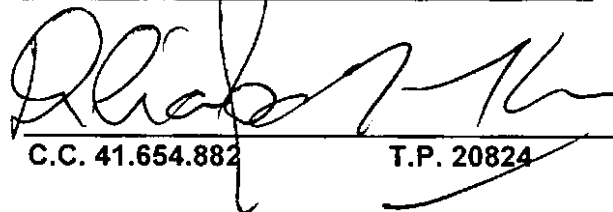
Comprobante de pago No. 12-5283 // 12-807 // 12-808

Fecha 20 de Enero de 2012 // 03 de Enero de 2012

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuese el caso
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (IPER)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las Comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros .

11 FIGURA CARACTERISTICA**12 Solicito la concesión de la patente,**NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41.654.882 T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

1.)

TZIKAS, Athanassios

(Brosiweg 12b, CH-4143 Dornach, Suiza);

2.)

KLIER, Herbert

(Bahnhofstrasse 32/1, 79588 Efringen-Kirchen, Alemania);

3.)

ROENTGEN, Georg

(Reutebachgasse 38, 79108 Freiburg, Alemania).

000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 005283

Bogotá D.C., Enero 20 de 2012 - 07:26:20

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411693251	17/01/2012	38.225.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				<u>\$590.000.00</u>

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-011130- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 15:21:28	Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII	Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION	Folios: 47

000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Enero 20 de 2012 - 07:26:35

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000807

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	30.000.00	30.000.00
				\$30.000.00

SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-011130- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 15:21:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 47

000004

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2012 - 16:40:14

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000808

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	30.000.00	30.000.00
				\$30.000.00

SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-011130- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 15:21:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 47

000005

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Enero 3 de 2012 - 16:40:14

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Carl-Lorenz Mertesdorf

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de HUNTSMAN
Advanced Materials (Suiza) GmbH

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Suiza

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en
Klybeckstrasse 200, 4057 Basel
Suiza

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor
de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía
No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA
CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja,
y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en
su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante
cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del
orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales
de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes
asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades
de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de
utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas,
nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como
sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o
domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquie-
ra de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y
know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos
y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas,
transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración,
reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad,
protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos
industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos
derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia
desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias,
acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en
juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas
y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en
contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados
quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en
árbitros, desistirse, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y
renunciar o desistirse a derechos concedidos o en curso de concesión,
admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para
recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales,
sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieron.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned Carl-Lorenz Mertesdorf

legal representative(s) of HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GmbH

an organization existing under the laws of SWITZERLAND

and in present execution of its business activity, domiciled at Klybeckstrasse
200, 4057 Basel, Switzerland

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ
D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824
and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No.
40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their
appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or
juridical person, specially before those of Administrative, Administrative-
Contentious, Judicial, arbitral, and any other, in all matters
concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial
Property, such as: Patents of Invention, Utility Models, Designs, plant
varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of
Origin; as well as their renewals, assignments and agreements and/or
domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as
protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating
authorizations and/or licenses, as well as their renewals or assignments,
changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration,
appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer,
granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with
rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair
competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses,
recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil,
Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for
writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by
the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to:
conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and
take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights
granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive
notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute
this Power of Attorney and to revoke such substitution.

Granted and signed in Basel

on this 29th day of July of 2010

Firma / signature

Dr. Carl-Lorenz Mertesdorf
Managing Patent Attorney

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. Carl-Lorenz Mertesdorf
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado Müllheim, 59379
Alemania firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de Abogado asesor de patentes de la persona jurídica de la persona jurídica

Huntsman Advanced Materials (Switz) GmbH

4. La citada persona jurídica con sede en _____, está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social

5. El otorgante tiene efectivamente _____ representa _____ stenta, que esta es legítima y que está facu'

6. las anteriores certificaciones de lo he tenido a la vista los documen

Notario Público

NOTA: A continuación de autenticar la firma del Notari

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia

el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Carl-Lorenz Mertesdorf
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled in
Müllheim, 79379 Germany set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Managing Patent Attorney of the juridical person

HUNTSMAN ADVANDED MATERIALS (SWITZERLAND) GmbH

4. The mentioned juridical person with place of Klybeckstrasse 200, 4057 Basel, Switzerland is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____

signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

APOSTILLE

(Hague Convention of October 5th, 1961)

1. Country: Switzerland (Schweiz/Suisse)

This official document

2. is signed by *Dr. iur.*

C. Kaab

3. in his/her function as *notary public*

4. and certified by the seal of the *above mentioned*

Certified

5. in Basel (Bâle)

6. on *-5. Aug. 2018*

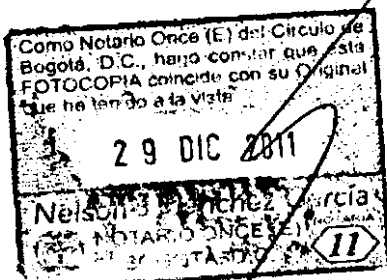
7. by the State Chancery of the Canton of Basel-Stadt

8. no. *5253/10940*

9. Seal/stamp:

10. Signature:

H. Lauerer
Hanna Lauerer



Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la **APOSTILLA** No. **5253/10940** de 5 de agosto de 2010 expedida en Suiza correspondiente a un documento de poder y una certificación notarial, ambos en inglés con idéntico texto en español (razón por la cual no se hace su traducción) otorgado por la sociedad **HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH**, domiciliada en Basilea, Suiza.

Poder firmado en Basilea, el 29 de julio de 2010 por Dr. Carl-Lorenz Mertesdorf, Abogado de Patentes Director y certificado notarial legalizado por firma ilegible de Notario Público.

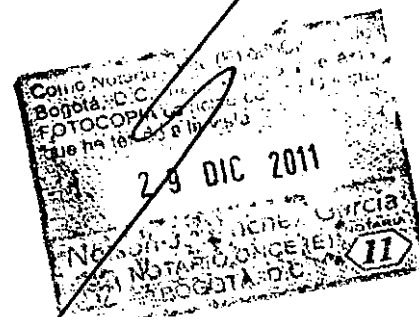
APOSTILLA

(Convención de la Hay de 5 de octubre de 1961)

1. País: Confederación Suiza
- Este documento público
2. ha sido firmado por C. Haab
3. actuando en su capacidad de notario público
4. lleva el sello/estampilla del mencionado

CERTIFICADO

5. en Basilea
6. el 5 de agosto de 2010
7. por la Cancillería de Estado del Cantón de Basilea
8. No. 5253/10940
9. Sello/estampilla: Cancillería de Estado de Basilea
10. Firma: Firma ilegible, Hanna Lauener



000008

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2010 AGO 21 A 3:14

JEFE DE RELACIONES
BOGOTÁ D.C.

SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES

029725

Alfonso Escobar

SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

2010 AGO 21 A 3:14

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

Notario Cinco (L) del Circuito de
Bogotá D.C. hago constar por esta
ocasión coincide con su Original
he tenido a la vista
29 OCT 2011
Nelson Sánchez García
NOTARIO PÚBLICO
BOGOTÁ D.C.

DOCUMENTO DE CESIÓN
ASSIGNMENT DOCUMENT

El (los) suscrito(s), en su calidad de inventor(es) de:

declara(n) que cede(n) y traspasa(n) todos los derechos que les correspondan en y sobre el invento atrás mencionado a

Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH

una compañía constituida y existente bajo las leyes de Suiza, domiciliada en

Klybeckstrasse 200, 4057 Basilea, Suiza,

correspondiente al expediente No.

en cuanto se refiere a la República de Colombia.

The undersigned, as inventor(s) of:

FIBRE-REACTIVE AZO DYES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

hereby declare(s) that assign(s) all the rights in and to the aforementioned invention to

Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH

a company incorporated and existing in conformity with the laws of **Switzerland,**

domiciled at **Klybeckstrasse 200, 4057 Basel, Switzerland,**

corresponding to file No.

as far as the Republic of Colombia is concerned.

Athanassios Tzikas

Athanassios TZIKAS

Brosiweg 12b

4143 Dornach

Switzerland

Herbert Klier

Herbert KLIER

Bahnhofstrasse 32/1

79588 Efringen-Kirchen

Germany

Georg Roentgen

Georg ROENTGEN

Reutebachgasse 38

79108 Freiburg

Germany

000009

LEGALIZATION

I, the undersigned Notary Public, lic. iur. Beat Bürgin, with office address Lautengartenstrasse 7, 4052 Basle (Switzerland), certify as true and authentic the personal signatures applied on the back of this document by **Messrs. Athanassios Tzikas**, Swiss citizen, residing in Pratteln, **Georg Roentgen**, German citizen, residing in Freiburg (Germany), and **Herbert Klier**, German citizen, residing in Efringen-Kirchen (Germany).

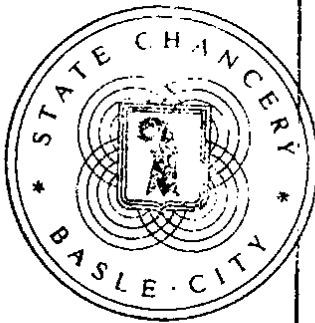
I performed the verification by comparison with signatures undoubtedly genuine of the named.

Basle, this 16th (sixteenth) day of December 2011 (two thousand-eleven).



Handwritten signatures: A. Tzikas, G. Roentgen, H. Klier

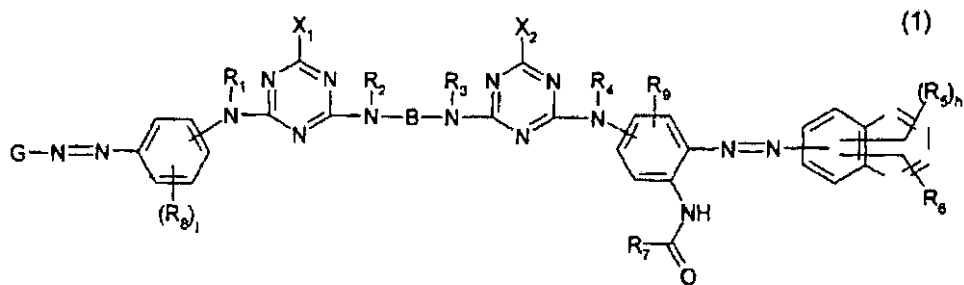
LegReg-Nr.1885/2011



APOSTILLE (Hague Convention of October 5 th , 1961)	
1. Country: Switzerland (Schweiz / Suisse) This official document	
2. is signed by	<u>lic. iur. B. Bürgin</u>
3. in his/her function as	<u>notary public</u>
4. and certified by the seal of the	<u>above mentioned</u>
Certified	
5. in Basel (Bâle)	6. on <u>16. Dez. 2011</u>
7. by the State Chancery of the Canton of Basel-Stadt	
8. no. <u>8377/17700</u>	
9. Seal /stamp:	10. Signature: <u>[Signature]</u> Helena Schaffner

RESUMEN DE LA INVENCION

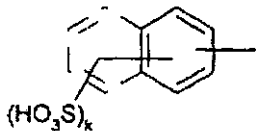
Colorantes reactivos de la fórmula



en donde

10 B es un miembro de puente alifático,

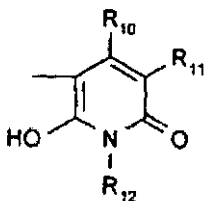
G es un grupo naftaleno sulfo o un grupo benzeno sulfo de la fórmula



15 o

un

radical piridona de la fórmula



cada uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente de los otros, hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo sin substituir o substituido,

25 $(R_5)_h$ denota h substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo sulfo, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,

R_6 es hidrógeno, sulfo, halógeno, carboxi, C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 alcoxi o un grupo reactivo a fibras Z_1 de la fórmula

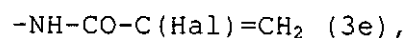
- SO_2 -Y (3a),

-NH-CO-(CH_2)₁- SO_2 -Y (3b),

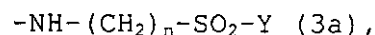
30 -CONH-(CH_2)_m- SO_2 -Y (3c),

-NH-CO-CH(Hal)- CH_2 -Hal (3d) o

. 000010



R_7 es amino, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo o un grupo reactivo de fibras Z_2 de la fórmula



$(R_8)_j$ denota j substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del

5 grupo sulfo, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcanoilamino, ureido, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo y $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi,

R_9 es hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi,

R_{10} es hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo,

R_{11} es hidrógeno, ciano, carbamoilo o sulfometilo, y

10 R_{12} es hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, o fenilo que está sin substituir o substituido por $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcanoilamino, ureido, halógeno o sulfo,

X_1 y X_2 son halógeno,

Hal es cloro o bromo,

h y j son cada uno independiente del otro un número 0, 1 ó

15 2,

k es un número 1, 2 ó 3,

1, m y n son cada uno independientemente del otro un número 2, 3 ó 4, y

20 Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ y U es un grupo desprendible bajo condiciones alcalinas, con la condición de que el colorante de la fórmula (1) contenga al menos un grupo reactivo a fibras Z_1 o Z_2 , son adecuados para teñir materiales de fibras que contienen grupo amida o celulósicos.

. 000011

COLORANTES AZO REACTIVOS A FIBRAS,SU PREPARACIÓN Y SU USO

La presente invención se refiere a novedosos colorantes reactivos, a procesos para su preparación y a su uso para teñir o
5 imprimir materiales de fibras textiles.

La práctica de teñir utilizando colorantes reactivos recientemente han llevado a superiores demandas en la calidad de los teñidos y la redituabilidad del proceso de tinción. Como resultado, todavía hay necesidad por novedosos colorantes reactivos que tienen
10 mejoradas propiedades, en especial respecto a su aplicación.

En la actualidad el teñido requiere colorantes reactivos que tienen suficiente substantividad y al mismo tiempo buena facilidad de desprenderse por lavado del colorante sin fijar. También deberán tener buen rendimiento tintóreo y alta reactividad, el objetivo es
15 proporcionar especialmente teñidos que tienen un alto grado de fijación. Los colorantes conocidos no satisfacen estos requerimientos en todas las propiedades.

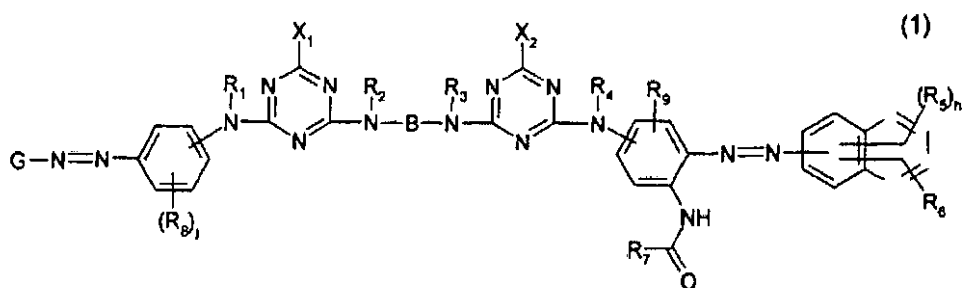
Los colorantes asimétricos que se conocen de las patentes de los E.U.A. US-A-5,395,925 y US-A-5,552,532, todavía tienen ciertas
20 desventajas respecto a las propiedades anteriormente mencionadas.

El problema subyacente a la presente invención por lo tanto es encontrar, para el teñido e impresión de los materiales de fibras, novedosos colorantes reactivos mejorados que poseen en un alto grado, las calidades anteriormente descritas. Los colorantes novedosos en
25 especial deberán distinguirse por altos rendimientos de fijación y alta estabilidad de enlace colorante-fibras. Los colorantes también deberán producir teñidos que tienen buenas propiedades de firmeza en general, por ejemplo firmeza a la luz y propiedades de firmeza en húmedo.

Se ha mostrado que el problema presentado se resuelve
30 substancialmente por los novedosos colorantes definidos a continuación.

000012

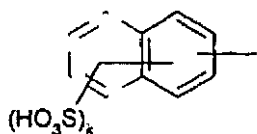
La presente invención de conformidad de refiere a un colorante reactivo A de la fórmula



en donde

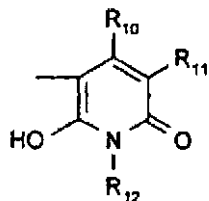
10 B es un miembro de puente alifático,

G es un grupo naftaleno sulfo o un grupo benzeno sulfo de la fórmula



15

o un radical piridona de la fórmula

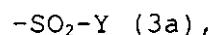


cada uno
de R₁,
R₂, R₃ y
R₄ son

independientemente de los otros, hidrógeno o C₁-C₄alquilo sin
substituir o substituido,

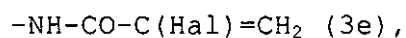
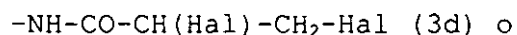
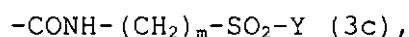
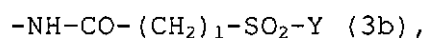
25 (R₅)_h denota h substituyentes idénticos o diferentes
seleccionados del grupo sulfo, C₁-C₄alquilo y C₁-C₄alcoxi,

R₆ es hidrógeno, sulfo, halógeno, carboxi, C₁-C₄alquilo, C₁-
C₄alcoxi o un grupo reactivo a fibras Z₁ de la fórmula

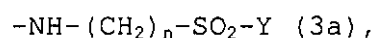


30

000013



5 R_7 es amino, C_1 - C_4 alquilo o un grupo reactivo de fibras Z_2 de la fórmula



$(R_8)_j$ denota j substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo sulfo, C_2 - C_4 alcanoilamino, ureido, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,

R_9 es hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi,

10 R_{10} es hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo,

R_{11} es hidrógeno, ciano, carbamoilo o sulfometilo, y

R_{12} es hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo, o fenilo que está sin substituir o substituido por C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 alcoxi, C_2 - C_4 alcanoilamino, ureido, halógeno o sulfo,

15 X_1 y X_2 son halógeno,

Hal es cloro o bromo,

h y j son cada uno independiente del otro un número 0, 1 o 2,

k es un número 1, 2 ó 3,

20 l , m y n son cada uno independientemente del otro un número 2, 3 ó 4, y

Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ y U es un grupo desprendible bajo condiciones alcalinas, con la condición de que el colorante de la fórmula (1) contenga al menos un grupo reactivo a

25 fibras Z_1 o Z_2 .

Los colorantes de la fórmula (1) contiene al menos dos, de preferencia de 2 a 5 y en especial 4 o 5, grupos sulfo, cada uno que están presentes ya sea en forma de ácido libre o de preferencia en forma de sal. Sales convenientes son, por ejemplo sales de metal

30 alcalino, metal alcalino térreo o amonio, sales de una amina orgánica o sus mezclas. Ejemplos que pueden mencionarse son sales de sodio, litio,

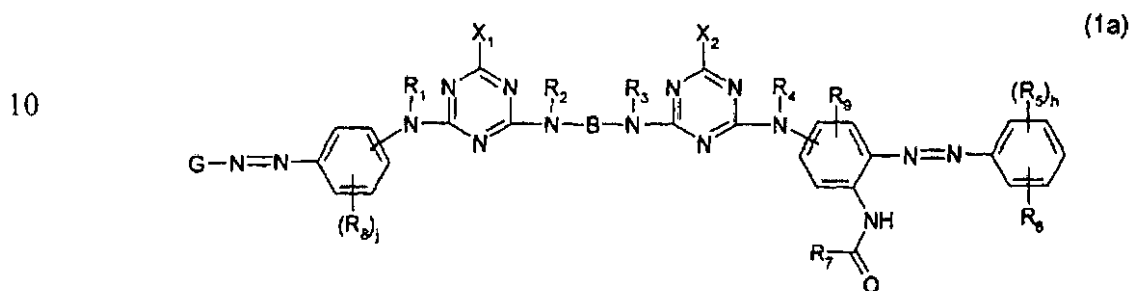
000014

potasio o amonio, una sal mono-, di- o tri-etanolamina o sales mixtas Na/Li o Na/Li/NH₄.

En otra modalidad R₆ es un grupo reactivo a fibras Z₁ de la fórmula (3a), (3b), (3c), (3d) o (3e) como se definió anteriormente, y

5 R₇ es un amino o C₁-C₄alquilo, en especial amino.

Todavía en otra modalidad de la presente invención, el colorante reactivo de la fórmula (1) corresponde a la fórmula



en donde

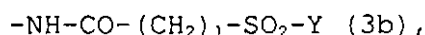
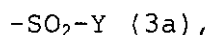
15 B es un grupo puente alifático,

G es un grupo sulfo naftaleno o un grupo sulfo benzeno de la fórmula (2a), en donde k es como se definió anteriormente,

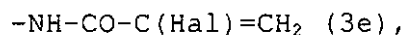
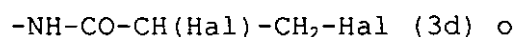
R₁, R₂, R₃ y R₄ cada uno independientemente del otro son hidrógeno o C₁-C₄alquilo sin substituir o substituido,

20 (R₅)_h denota h idénticos o diferentes substituyentes seleccionados del grupo sulfo, C₁-C₄alquilo y C₁-C₄alcoxi,

R₆ es un grupo reactivo a fibras Z₁ de la fórmula



25 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-\text{Y} \text{ (3c)},$



R₇ es amino o C₁-C₄alquilo,

(R₈)_j denota j substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo C₂-C₄alcanoilamino, ureido, C₁-C₄alquilo y C₁-C₄alcoxi,

R₉ es hidrógeno, C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxi,

000015

X_1 y X_2 son halógeno,

Hal es cloro o bromo,

h y j son cada uno independientemente del otro un número 0, 1 ó 2,

5 k es un número 1, 2 ó 3,

l y m son cada uno independientemente del otro un número 2, 3 ó 4, y

Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ y U es un grupo desprendible bajo condiciones alcalinas.

10 Los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 en el colorante reactivo de la fórmula (1) que son radicales alquilo, son de cadena recta o ramificada. Los radicales alquilo además pueden estar substituidos, por ejemplo con hidroxí, sulfo, sulfato, ciano o carboxi. Como ejemplos los siguientes radicales pueden mencionarse: metilo, etilo, n -propilo, 15 isopropilo, n -butilo, sec -butilo, ter -butil o isobutilo y también los radicales correspondientes substituidos por hidroxí, sulfo, sulfato, ciano o carboxi. Substituyentes preferidos son hidroxí, sulfo o sulfato, en especial hidroxí o sulfato y más especialmente hidroxí.

20 R_1 y R_4 de preferencia cada uno son independientemente del otro hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, en especial hidrógeno.

R_2 y R_3 de preferencia cada uno independientemente del otro son hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo que está sin substituir o substituido por hidroxí, sulfo, sulfato, ciano o carboxi. En una modalidad interesante, uno de los radicales R_2 y R_3 es $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo que está substituido por 25 hidroxí, sulfo, sulfato, ciano o carboxi y el otro de los radicales R_2 y R_3 es hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, en especial hidrógeno.

R_2 y R_3 en especial son cada uno independientemente del otro hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, en forma más especial hidrógeno.

30 En una modalidad importante de la presente invención, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 cada uno son independientemente de los otros hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, en especial hidrógeno.

000016

Como C_1-C_4 alquilo para R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} y R_{12} , entran en consideración cada uno independientemente de cualquiera otros, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo o isobutilo, de preferencia metilo o etilo. En especial de
5 preferencia R_5 , R_6 , R_7 , R_8 y R_9 y R_{10} son metilo. En especial de preferencia R_{12} es etilo.

Como C_1-C_4 alcoxi para R_5 , R_6 , R_8 y R_9 entran en consideración cada uno independientemente de cualesquiera otros, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, butoxi o isobutoxi, de preferencia metoxi
10 o etoxi y en especial metoxi.

Como halógeno para R_6 entra en consideración, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, de preferencia cloro o bromo y en especial cloro.

C_2-C_4 alcanoilamino R_8 es, por ejemplo acetilamino o propionilamino, en particular acetilamino.

15 h es de preferencia un número 0 ó 1.

j es de preferencia un número 1 ó 2, en especial 1.

En una modalidad preferida $(R_5)_h$ denota hidrógeno, en donde h es el número 0, o sulfo, en donde h es el número 1, en especial sulfo.

En una modalidad preferida $(R_8)_j$ denota 1 ó 2 substituyentes
20 idénticos o diferentes seleccionados del grupo C_2-C_4 alcanoilamino, ureido, C_1-C_4 alquilo y C_1-C_4 alcoxi.

En otra modalidad preferida $(R_8)_j$ denota C_2-C_4 alcanoilamino o ureido, en donde j es el número 1, en especial ureido.

De preferencia R_9 es hidrógeno o C_1-C_4 alcoxi, en especial
25 hidrógeno.

B por ejemplo es C_2-C_{12} alquileno de cadena recta o ramificada que está sin substituir o substituido por hidroxilo, C_1-C_4 alcoxi, sulfato o sulfo y que puede estar interrumpido una o más de una vez por $-O-$ o $-NR^+-$, de preferencia $-O-$, R^+ es hidrógeno o C_1-C_4 alquilo, de preferencia
30 hidrógeno, metilo o etilo y en especial hidrógeno. B de preferencia es C_2-C_6 alquileno cadena recta o ramificada que está sin substituir o

000017

substituido por hidroxilo, sulfo o sulfato, en especial hidroxilo, y más especialmente un C₂-C₆alquileo de cadena recta o ramificada. Ejemplos de radicales preferidos B son 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-hidroxio-1,3-propileno, 1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno.

De interés especial como miembros puente B son aquellos radicales C₂-C₆alquileo que corresponden a la fórmula -CH₂-CH(R₁₃)- o -(R₁₃)CH-CH₂- en donde R₁₃ es C₁-C₄alquilo, en especial metilo. De importancia muy especial para B es el significado 1,2-propileno.

10 X₁ y X₂ de preferencia cada uno son independientemente del otro cloro o flúor. Los radicales X₁ y X₂ son idénticos o no idénticos. En una modalidad particular de la presente invención, uno de los radicales X₁ y X₂ es fluor y el otro de los radicales X₁ y X₂ es cloro.

De preferencia, los radicales X₁ y X₂ son idénticos y denotan
15 flúor.

Hal es bromo o cloro, de preferencia bromo,

k de preferencia es un número 2 ó 3, en especial 3.

l de preferencia es un número 2 ó 3, en especial 3.

m y n de preferencia son cada uno independientemente del
20 otro un número 2 ó 3, en especial 2.

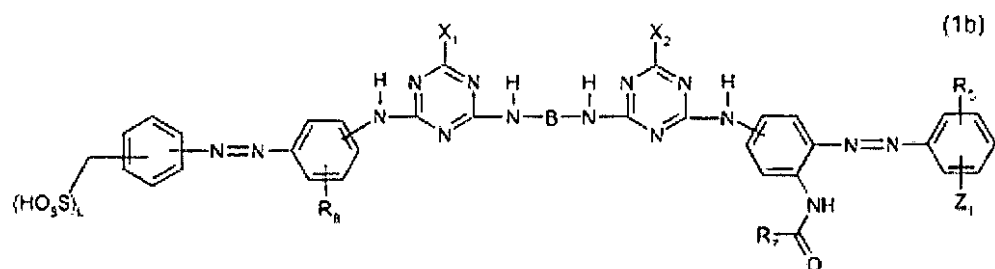
Z₁ de preferencia es un radical de la fórmula (3a), (3b) o (3c), en especial la fórmula (3a) o (3b) y más especialmente (3a), en donde l, m e Y tienen las definiciones y significados preferidos dados anteriormente.

25 Como un grupo U desprendible bajo condiciones alcalinas, entran en consideración, por ejemplo -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄alquilo y -OSO₂-N(C₁-C₄alquilo)₂. De preferencia U es un grupo de la fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ o -OPO₃H₂, en especial -Cl o -OSO₃H y más especialmente -
30 OSO₃H.

000018

Ejemplos de radicales convenientes Y son de conformidad vinilo, β -bromo- o β -cloro-etilo, β -acetoxi-etilo, β -benzoiloxietilo, β -fosfatoetilo, β -sulfatoetilo y β -tiosulfatoetilo. Y de preferencia es vinilo, β -cloroetil o β -sulfatoetilo y en especial vinilo o β -sulfatoetilo.

Colorantes reactivos preferidos de la fórmula (1) son los colorantes reactivos de la fórmula



en donde

B, R_5 , R_7 , R_8 , X_1 , X_2 , Z_1 y k cada uno independientemente tiene las definiciones respectivas y significados preferidos como se definió anteriormente.

Se da preferencia especial a colorantes reactivos de la fórmula (1b), en donde

B es un radical de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{13})-$ o $-(\text{R}_{13})\text{CH}-\text{CH}_2-$ en donde R_{13} es C_1-C_4 alquilo,

R_5 es hidrógeno o sulfo,

Z_1 es un grupo reactivo a fibras de la fórmula $-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3a) o

$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_1-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3b),

R_7 es amino,

R_8 es C_2-C_4 alcanoilamino o ureido,

X_1 y X_2 son cada uno independientemente del otro flúor o cloro,

000019

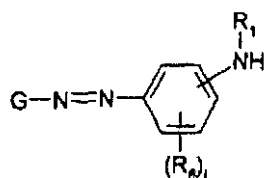
k es un número 2 ó 3,

l es un número 2 ó 3, y

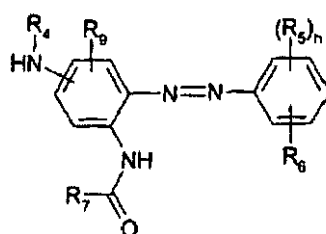
Y es vinilo o β -sulfatoetilo.

La presente invención se refiere también a un proceso para
5 la preparación de colorantes de la fórmula (1), en donde cada uno de
los compuestos de las fórmulas

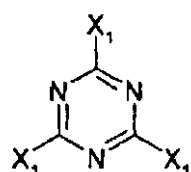
10



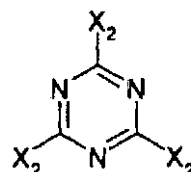
(4).



(5).

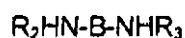


(6).



(7).

15 y



(8)

20

se reaccionan entre sí en un orden conveniente y en
equivalentes molares convenientes, en donde B, G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆,
R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, h y j cada uno independientemente tiene las
definiciones respectivas y significados preferidos dados anteriormente.

Como haluro cianúrico de las fórmulas (6) y (7) son
convenientemente cloruro cianúrico y fluoruro cianúrico.

Los compuestos de las fórmulas (6) y (7) son idénticos o no
idénticos. En una modalidad interesante uno de los compuestos de las
fórmulas (6) y (7) es cloruro cianúrico y el otro de los compuestos de
las fórmulas (6) y (7) es fluoruro cianúrico.

Los compuestos monoazo de las fórmulas (4) y (5) pueden
obtenerse por reacciones de diazotización y acoplamiento. La
diazotización se lleva a cabo en una forma usual, por ejemplo al
diazotar en una solución de ácido mineral, por ejemplo una solución que
contiene-ácido-clorhídrico, con un nitrito, por ejemplo nitrito de

000020

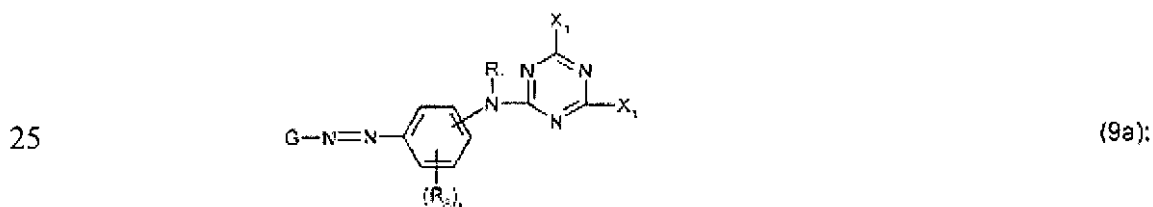
sodio, a baja temperatura, por ejemplo de 0 a 30°C, y después acoplar con el componente de acoplamiento apropiado en un medio neutro a ligeramente ácido, por ejemplo a un pH de 3 a 7 y a bajas temperaturas, por ejemplo de 0 a 30°C. Como el compuesto diazo para la
 5 preparación del compuesto monoazo de la fórmula (5) entran en consideración, por ejemplo, 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina-2-sulfónico y 4-(β-sulfatoetilsulfonil)anilina.

Compuestos monoazo de la fórmula (4), se describen por ejemplo en la patente de los E.U.A. Número US-A-5,395,925 y pueden
 10 prepararse en analogía al método ahí mencionado.

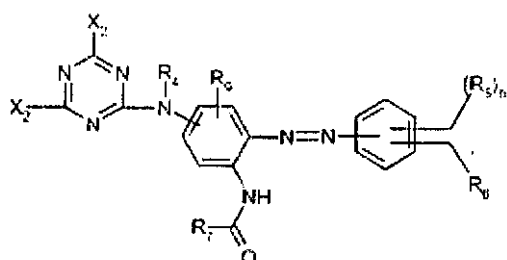
Compuestos monoazo de la fórmula (5) se describen, por ejemplo en la patente de los E.U.A. Número US-A-5,747,657 y pueden prepararse en analogía al método ahí descrito.

Debido a que las etapas de proceso anteriormente indicadas
 15 pueden llevarse a cabo en diferentes ordenes, en algunos casos también en forma simultánea, son posibles diferentes variantes de proceso. La reacción en general se lleva a cabo por etapas, el orden de las reacciones simples entre los componentes de reacción individuales ventajosamente está regulado por las condiciones particulares. En una
 20 modalidad preferida:

(i) un compuesto de la fórmula (4) se condensa con haluro cianúrico de la fórmula (6) al producto resultante de la fórmula



(ii) un compuesto de la fórmula (5) se condensa con haluro cianúrico de la fórmula (7) al producto resultante de la fórmula

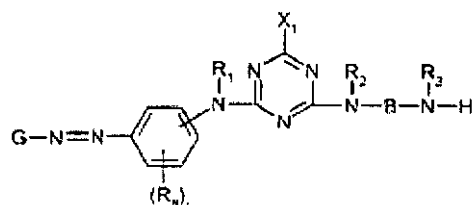


(9b):

5

(iii) una diamina de la fórmula (8) se condensa con uno de los compuestos de las fórmulas (9a) y (9b) que se obtienen de acuerdo con (i) y (ii), con lo que se obtiene el compuesto de la fórmula

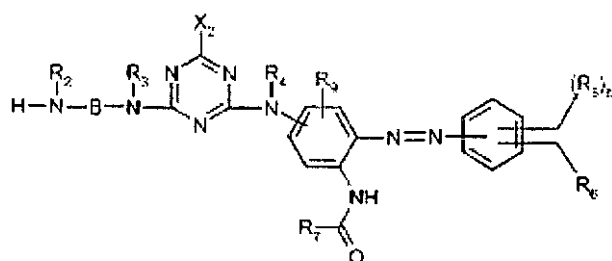
10



(10a)

o

15



(10b)

20 ; y

(iv) el compuesto de la fórmula (10a) o (10b) que se obtiene de acuerdo con (iii), se condensa con, en cada caso, el otro compuesto de la fórmula (9a) y (9b) que se obtiene de acuerdo con (i) y (ii); en donde B, G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, h y j cada uno independientemente tiene las definiciones respectivas y significados preferidos dados anteriormente.

Las reacciones de condensación entre los compuestos de las fórmulas (4) y (6), y (5) y (7), la reacción de condensación entre el compuesto de la fórmula (9a) o (9b) con la diamina de la fórmula (8), y la reacción de condensación entre el compuesto de la fórmula (10a) o (10b) con el otro compuesto de la fórmula (9a) o (9b), en general se

000022

llevan a cabo en forma análoga a métodos conocidos como usualmente en solución acuosa a temperaturas por ejemplo de -2°C a 50°C y a un pH de, por ejemplo de 5 a 10. Reacciones de condensación con fluoruro cianúrico o con los productos de condensación de las fórmulas (9a) y (9b), en donde X_1 y X_2 son flúor, en general se llevan a cabo a temperaturas por ejemplo de -2°C a 35°C .

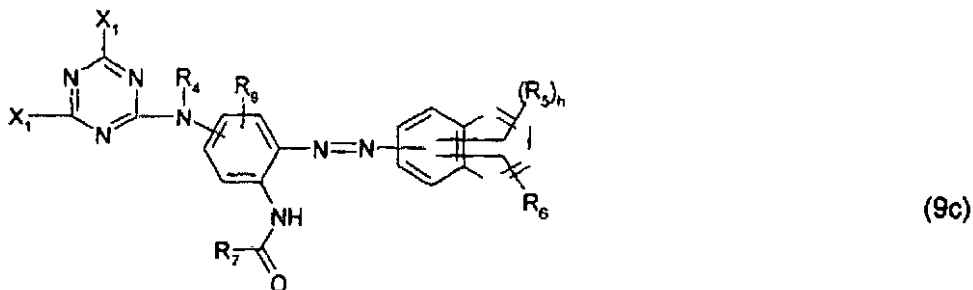
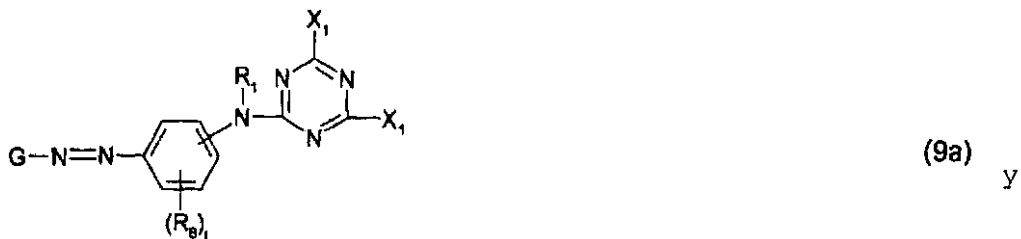
Las reacciones de condensación de acuerdo con las etapas (i) y (ii) anteriores en general se llevan a cabo a temperaturas por ejemplo de -2°C a 20°C y a un pH de, por ejemplo de 5 a 7. La reacción de condensación de acuerdo con las etapas (iii) y (iv) anteriores en general se llevan a cabo a temperaturas por ejemplo de 0°C a 50°C y a un pH por ejemplo de 6 a 10.

En las reacciones de condensación descritas anteriormente, aproximadamente 1 equivalente molar de cada uno de los compuestos de las fórmulas (4), (5), (6), (7) y (8) se reaccionen entre sí. De manera conveniente, los compuestos de las fórmulas (6) y (7) se aplican en forma equimolar o en un ligero exceso, por ejemplo 1.0 a 1.5 equivalentes molares del compuesto de la fórmula (6) se condensan con 1 equivalente molar del compuesto de la fórmula (4) y 1.0 a 1.5 equivalentes molares del compuesto de la fórmula (7) se condensan con 1 equivalente molar del compuesto de la fórmula (5). Aproximadamente 1 equivalente molar de cada uno de los compuestos de las fórmulas (8), (9a) o (9b) y (10a) o (10b) se aplican en la reacción de condensación entre el compuesto de la fórmula (9a) o (9b) con la diamina de la fórmula (8) de acuerdo con (iii) anterior, y la reacción de condensación entre el compuesto de la fórmula (10a) o (10b) con el otro compuesto de la fórmula (9a) o (9b), de acuerdo con (iv) anterior).

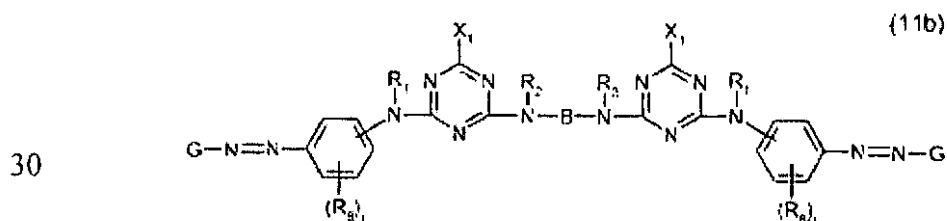
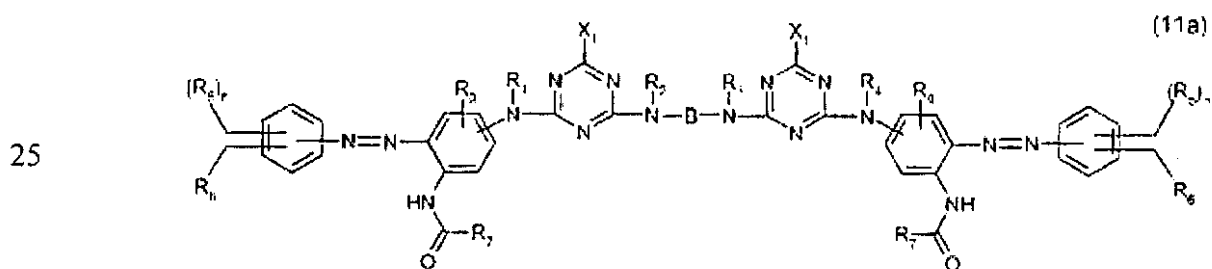
En otra modalidad, las etapas separadas (i) y (ii) del procedimiento descrito anteriormente, se llevan a cabo en una primera etapa, al condensar, por ejemplo aproximadamente 1 equivalente molar de

. 000023

cada uno de los compuestos de las fórmulas (4) y (5) con aproximadamente 2 equivalentes molares, por ejemplo, 2 a 3 equivalentes molares de haluro cianúrico de la fórmula (6) (o de la fórmula (7)) de acuerdo con las condiciones anteriormente descritas, con lo que se
 5 obtiene una mezcla de los compuestos de las fórmulas

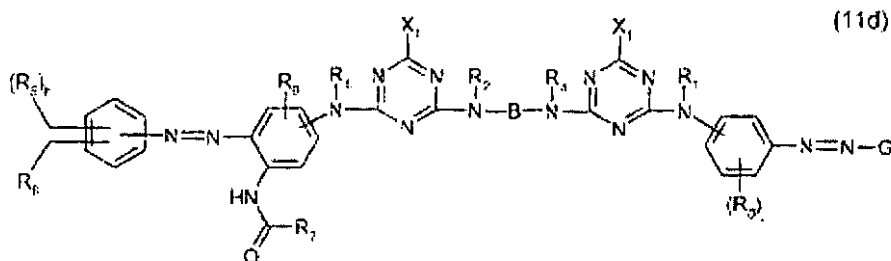
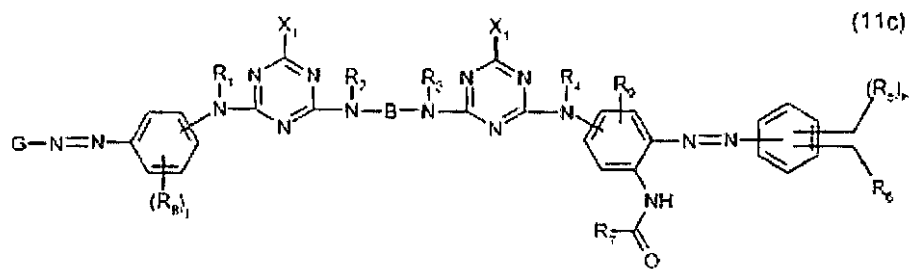


; y ante adicional reacción en una segunda etapa aproximadamente 1 equivalente molar del compuesto de la fórmula (8) se agrega a la mezcla de reacción que se obtiene en la primer etapa y la reacción de
 20 condensación se completa, con lo que se obtiene una mezcla de compuestos de las fórmulas



30

000024



La presente invención de conformidad se refiere también a
 15 mezclas de colorantes reactivos que comprenden al menos un colorante de
 las fórmulas (11a) y (11b) junto con al menos un colorante de las
 fórmulas (11c) y (11d), especialmente un colorante de cada una de las
 fórmulas (11a), (11b), (11c) y (11d), en donde las definiciones y
 significados preferidos dados anteriormente aplican para cada uno de B,
 20 G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, h y j.

De ser apropiado, el producto final también puede someterse
 a una reacción de conversión. Está reacción de conversión por ejemplo
 es la conversión de un grupo reactivo vinilable contenido en Z₁ o Z₂ en
 su forma vinilo por tratamiento con solución de hidróxido de sodio
 25 diluida, por ejemplo la conversión del grupo β-sulfatoetilsulfonilo o
 β-cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del
 grupo α,β-dihalopropionilamino en el radical α-haloacrililoilamino. Estas
 reacciones se conocen per se. La reacción de conversión en general se
 lleva a cabo en medio neutro a alcalino a una temperatura de por
 30 ejemplo de 20 a 70°C, a un valor de pH de por ejemplo, de 6 a 14.

000025

Los colorantes y las mezclas colorantes de acuerdo con la presente invención son reactivos a fibras. Colorantes reactivos a fibras se entienden como aquellos que son capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de celulosa, con los grupos amino, carboxi, hidroxilo o tiol en lana o seda o con los grupos amino y posiblemente carboxi de poliamidas sintéticas, para formar enlaces químicos covalentes.

Los colorantes y mezclas colorantes de acuerdo con la invención son adecuados para teñir e imprimir una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibras que contienen nitrógeno o contienen grupos hidroxilo. Ejemplos son seda, piel o cuero, lana, fibras poliamida y poliuretanos y también materiales de fibras celulósicas en especial de todos los tipos. Estos materiales de fibras celulósicas, por ejemplo son las fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada. Los colorantes y mezclas de colorantes de acuerdo con la invención son también adecuados para teñir o imprimir fibras que contienen grupos hidroxilo presentes en telas de mezcla, por ejemplo mezclas con fibras de algodón con poliéster o fibras de poliamida. Los colorantes y las mezclas colorantes de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para teñir o imprimir materiales de fibras celulósicas, en especial que contienen algodón. También pueden emplearse para teñir o imprimir materiales de fibras de poliamidas naturales o sintéticas.

Los colorantes y mezclas colorantes de acuerdo con la invención pueden aplicarse al material de fibras y fijarse a las fibras en una variedad de formas, en especial en la forma de soluciones colorantes acuosas y pastas de impresión de colorante o tinte. Son adecuados tanto para el proceso de extracción como para teñir de acuerdo con el proceso de teñido o tintura en foulard, de acuerdo con lo cual los productos son impregnados con soluciones colorantes acuosas que opcionalmente contienen sal y los colorantes se fijan, después de

000020

tratamiento con un álcali o en la presencia de un álcali, opcionalmente bajo la acción de calor o como resultado de mantenerlos a temperatura ambiente por varias horas. Después de fijar, las impresiones o teñidos se enjuagan completamente con agua fría y caliente, opcionalmente con
5 adición de un agente que tiene acción dispersante y promueve difusión de colorante sin fijar.

Los colorantes y mezclas colorantes de acuerdo con la invención se distinguen por alta reactividad, buena capacidad de fijación y muy buena capacidad de acumulación. Pueden por lo tanto
10 utilizarse en el proceso de teñido por extracción, a bajas temperaturas de teñido y requieren solo cortos tiempos de tratamiento con vapor en el proceso de fulardado vaporizado. Los grados de fijación son altos y el colorante sin fijar puede ser lavado por arrastre en forma fácil, la diferencia entre el grado de extracción y el grado de fijación es
15 notablemente pequeño, es decir es muy pequeña la pérdida por enjabonadura. Los colorantes y mezclas colorantes de acuerdo con la invención también son especialmente adecuados para impresión, más especialmente en algodón, y también para imprimir fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o textiles en mezcla que contienen
20 lana o seda.

Los colorantes e impresiones producidas utilizando los colorantes de acuerdo con la invención tienen una alta fuerza tintórea y alta estabilidad de enlace de colorante-fibras tanto en el intervalo ácido como en el alcalino, así como buena firmeza a la luz y muy
25 buenas propiedades de firmeza en húmedo, tales como firmeza al lavado, al agua, al agua de mar, a tinción cruzada y a transpiración, y también buena firmeza a plegado, a planchado en caliente y a frotación.

La presente invención se refiere también a tintas acuosas que comprenden un colorante reactivo de la fórmula (1), las respectivas
30 definiciones y significados preferidos dados anteriormente aplican para B, G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, h y j.

000027

Los colorantes empleados en las tintas, de preferencia deberán tener un bajo contenido de sal, es decir deberán tener un contenido total de sales menor a 0.5% en peso, con base en el peso de los colorantes. Colorantes que tienen relativamente altos contenidos de sal como resultado de su preparación y/o como resultado de la adición subsecuente de diluyentes, pueden ser desalificados, por ejemplo por procedimientos de separación de membrana, tales como ultrafiltración, ósmosis inversa o diálisis.

Las tintas de preferencia tienen un contenido total de colorantes desde 1 a 35% en peso, en especial de 1 a 30% en peso y de preferencia de 1 a 20% en peso, con base en el peso total de la tinta. Como un límite inferior, se prefiere un límite de 1.5% en peso, de preferencia 2% en peso y en especial 3% en peso.

Las tintas pueden comprender solventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo C₁-C₄alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, ter-butanol e isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida y dimetilacetamida; cetonas o cetona alcoholes, por ejemplo acetona y diacetona alcohol; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano y dioxano; compuestos heterocíclicos que contiene nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidona; polialquilen glicoles, por ejemplo polietilen glicol y polipropilen glicol; C₂-C₆-alquilen glicoles y tioglicoles, por ejemplo etileno glicol, propilen glicol, butilen glicol, trietilen glicol, tioglicol, hexilen glicol y dietilen glicol; adicionales polioles, por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexantriol; y C₁-C₄alquil éteres de alcoholes polihidricos, por ejemplo 2-metoxi-etanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etanol y 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; de preferencia N-metil-2-pirrolidona, dietilen glicol, glicerol o especialmente 1,2-propilen glicol, usualmente en una cantidad desde 2 a

000028

30% en peso, en especial de 5 a 30% en peso y de preferencia de 10 a 25% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas también pueden comprender solubilizantes, por ejemplo ϵ -caprolactama.

5 Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético, *inter alia*, con el propósito de ajustar la viscosidad.

Ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato comercialmente disponibles, almidón éteres o éteres de harina de goma de algarrobo, en especial alginato de sodio por sí mismos o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo
10 metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetil-celulosa, hidroxietilcelulosa, metil hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa o hidroxipropil metilcelulosa, especialmente con preferencia de 20 a 25% en peso de carboxi-metilcelulosa. Espesantes sintéticos que pueden
15 mencionarse son por ejemplo, aquellos basados en ácidos poli(met)acrílico o poli(met)acrilamidas.

Las tintas comprenden estos espesantes, por ejemplo, en una cantidad de 0.01 a 2% en peso, en especial de 0.01 a 1% en peso y de preferencia de 0.01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la
20 tinta.

Las tintas también pueden comprender sustancias amortiguadoras, por ejemplo bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Ejemplos que pueden mencionarse incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrógeno fosfato de sodio, hidrógeno
25 fosfato de disodio, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y citrato de sodio. Se emplean en especial en cantidades desde 0.1 a 3% en peso, de preferencia de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta, para establecer un valor de pH por ejemplo de 4 a 9, en especial de 5 a 8.5.

30 Como adicionales aditivos, las tintas pueden comprender surfactantes o humectantes.

000020

Surfactantes convenientes incluyen surfactantes aniónicos o no iónicos comercialmente disponibles. Como humectantes en las tintas de acuerdo con la invención, entran en consideración por ejemplo urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en la forma de una solución acuosa de 50% a 60%) y glicerol y/o propilen glicol en cantidades de preferencia de 0.1 a 30% en peso, en especial de 2 a 30% en peso.

Se da preferencia a tintas que tienen una viscosidad de 1 a 40 mPa·s, en especial de 1 a 20 mPa·s y de preferencia de 1 a 10 mPa·s.

Las tintas también pueden comprender aditivos usuales, tales como agentes antiespumantes o en especial sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Estos aditivos usualmente se emplean en cantidades de 0.01 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas pueden ser preparadas en forma usual al mezclar en conjunto los constituyentes individuales en la cantidad deseada de agua.

Las tintas de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para uso en sistemas de grabación o registro de un tipo en donde una tinta se expresa de una pequeña abertura en la forma de gotitas que se dirigen hacia un substrato en el que se produce una imagen. Substratos convenientes son por ejemplo, papel, materiales de fibras textiles o películas de plástico. Sistemas de registro convenientes son por ejemplo, impresoras de inyección de tinta comercialmente disponibles para utilizar en impresión en papel o textiles, o instrumentos de escritura tales como plumas fuente o bolígrafos, y en especial impresoras de inyección de tinta.

Dependiendo de la naturaleza de su uso, puede ser necesario por ejemplo que la viscosidad u otras propiedades física de la tinta en especial aquellas propiedades que afectan la afinidad por el substrato en cuestión, se modifique según sea apropiado.

000030

Como ejemplos de papel que puede imprimirse con las tintas de acuerdo con la invención pueden mencionarse papel de inyección de tinta comercialmente disponible, papel fotográfico, papel satinado, papel revestido con plásticos, por ejemplo papel de inyección de tinta Epson, papel fotográfico Epson, papel lustre Epson, película satinada Epson, papel para tinta de impresión de inyección especial HP, papel foto satinado Encad, y papel fotográfico Ilford. Películas de plásticos que pueden imprimirse con las tintas de acuerdo con la invención son por ejemplo transparentes o turbias/opacas. Películas de plásticos convenientes son por ejemplo película de transparencia 3M.

Como materiales de fibras textiles entran en consideración por ejemplo, materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupo hidroxil, por ejemplo materiales de fibras textiles de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas, de preferencia celulosa.

La presente invención de conformidad se refiere también a un método para imprimir materiales de fibras textiles, películas de papel o de plásticos, de preferencia materiales de fibras textiles o papel y especialmente materiales de fibras textiles, por el método de impresión de inyección de tinta, en donde se emplea una tinta acuosa que comprende un colorante reactivo de la fórmula (1), las respectivas definiciones y significados preferidos dados anteriormente aplican para B, G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, h y j.

En el método de impresión de inyección de tinta, gotitas individuales de la tinta se rocían sobre un sustrato en una forma controlada desde una boquilla. Para este propósito, se emplean predominantemente el método de inyección de tinta continua y el método de gota-ante-demanda. En el método de inyección de tinta continua, las gotitas se producen en forma continua y cualesquiera gotitas no requeridas para impresión se transportan a un recipiente de recolección y reciclan, mientras que en el método de gotas-ante-demanda, se producen gotitas e imprimen según se requiera; es decir se producen

000031

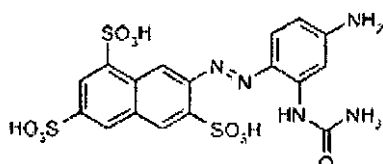
gotitas solo cuando se requiere para la impresión. La producción de las gotitas puede ser efectuada, por ejemplo mediante una cabeza de piezo-inyección de tinta o mediante energía térmica (inyección de burbuja). Se da preferencia a impresión mediante una cabeza de piezo-inyección de tinta para el método de acuerdo con la invención. Además, se da preferencia a imprimir de acuerdo con el método de inyección de tinta continua para el método de acuerdo con la invención.

Los registros, por ejemplo impresiones, que se producen, se distinguen en especial por un alto grado de intensidad de color y brillantez de color y también por buenas propiedades de firmeza a la luz y en húmedo.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique de otra forma, las temperaturas se dan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren a % en peso. Partes en peso se refieren a partes en volumen en una proporción de kilogramos a litros.

Ejemplo 1:

(a) 10.0 mmoles del compuesto monoazo #1 que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula

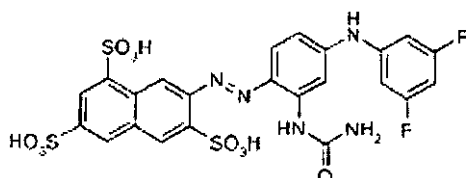


compuesto monoazo #1

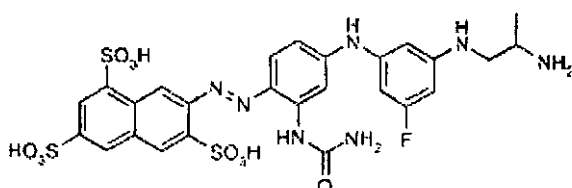
y 0.025 g de tripolifosfato de sodio se disuelven en 250 ml de agua a 0°C y pH 7, al agregar cuidadosamente una solución de hidróxido de sodio acuoso (30%). La mezcla obtenida se enfría a -2°C por adición de 50 g en hielo y subsecuentemente, 13.0 mmoles de fluoruro cianúrico se agregan lentamente a esta temperatura bajo agitación vigorosa. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 0° C y el pH se mantiene a un intervalo de 6 a 7 utilizando una solución de hidróxido de sodio

000032

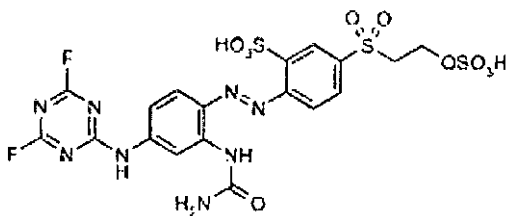
acuoso. La primera etapa de condensación se completa al agitar la mezcla de reacción a pH 6 por 30 minutos adicionales a una temperatura desde 0 a 2°C. La mezcla de reacción obtenida contiene como su componente principal un producto de condensación primario que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



(b) A la mezcla de reacción que se obtiene de acuerdo con la etapa (a) se agrega por gotas una solución acuosa neutra de 10.3 mmoles de 1,2-propileno-diamina. Durante la adición, la temperatura se mantiene a 0°C y el pH se mantiene a 6.5 mediante solución de hidróxido de sodio acuoso a (30%). Después de completar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se deja que se eleve a 20°C y la reacción se completa al agitar adicionalmente por otra hora a pH 6.5 y 20°C. La mezcla de reacción obtenida contiene como su componente principal, un producto que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



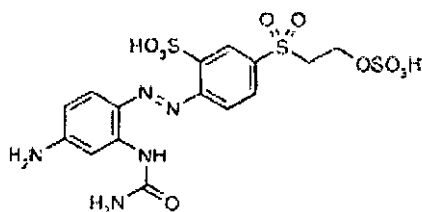
(c) A la mezcla de reacción que se obtiene de acuerdo con la etapa (b) 15.0 mmoles de producto de condensación primario que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula



000033

se agregaron a una temperatura desde 30 a 35°C mientras que se mantiene el pH en un intervalo de 7.0 a 7.5. El producto de condensación primario se obtiene por conversión de compuesto monoazo #2 que en su forma de ácido libre corresponde a la fórmula

5

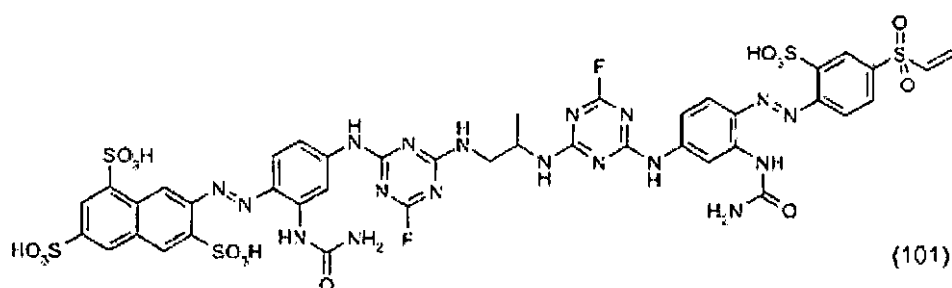


10 compuesto monoazo #2

con fluoruro cianúrico en analogía a la etapa (a) como se describió anteriormente. Después de completar la reacción de condensación, se lleva a cabo vinilación del grupo β -sulfatoetilo al incrementar el pH de la mezcla de reacción a 11, con una solución de hidróxido de sodio (30%) y agitación por 15 minutos a una temperatura desde 30 a 35°C. Subsecuentemente, el pH de la mezcla de reacción se ajusta a 7.5 por adición cuidadosa de ácido clorhídrico (32%). La mezcla obtenida se desalifica por dos horas utilizando una membrana de diálisis y después liofiliza. 21.4 g de un producto colorante crudo se obtienen cuyo

15 componente principal en la forma de ácido libre, corresponde a la fórmula

25



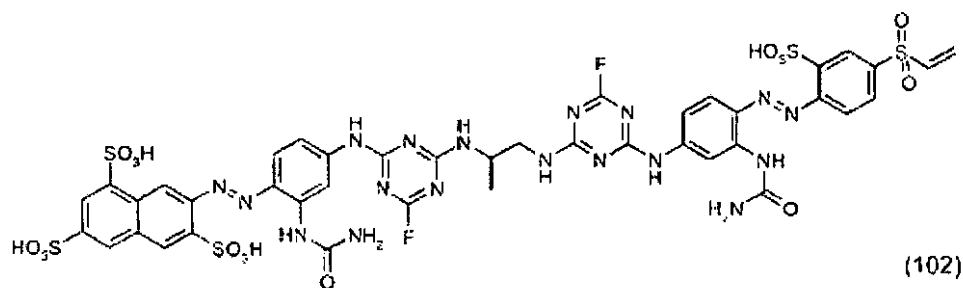
($\lambda_{\max}$: 419 nm). El producto colorante tiñe algodón en un tono amarillo dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de

30 firmeza en general, en particular firmeza al lavado.

Ejemplo 2:

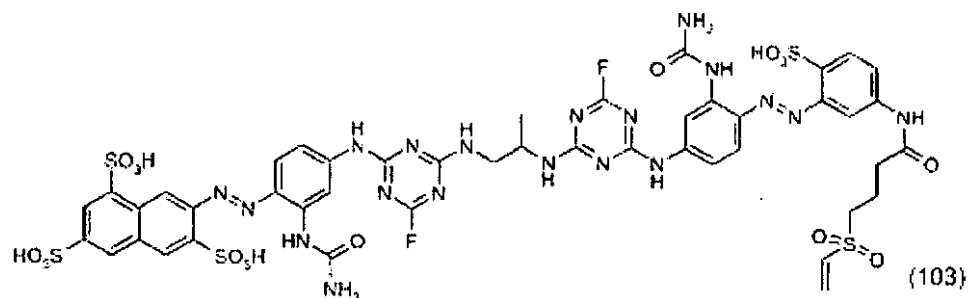
000034

Un producto del cual el componente principal, en la forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



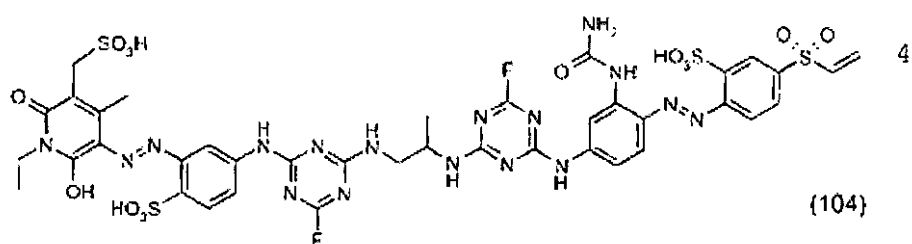
($\lambda_{\max}$: 419 nm) puede obtenerse al repetir el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 anterior, pero utilizando en su lugar el compuesto monoazo #1 en la etapa (a) el compuesto monoazo #2 y utilizando en la etapa (c) en lugar del producto de condensación primario de fluoruro cianúrico y el compuesto monoazo #2, el producto de condensación primario de fluoruro cianúrico y el compuesto monoazo #1. El producto colorante tiñe algodón en un tono amarillo dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de firmeza en general, en particular firmeza al lavado.

Ejemplos 3-7: Los siguientes colorantes, cada uno de los cuales tiñe celulosa en un tono amarillo dorado, con buenas propiedades de firmeza en general, pueden prepararse en una forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1.



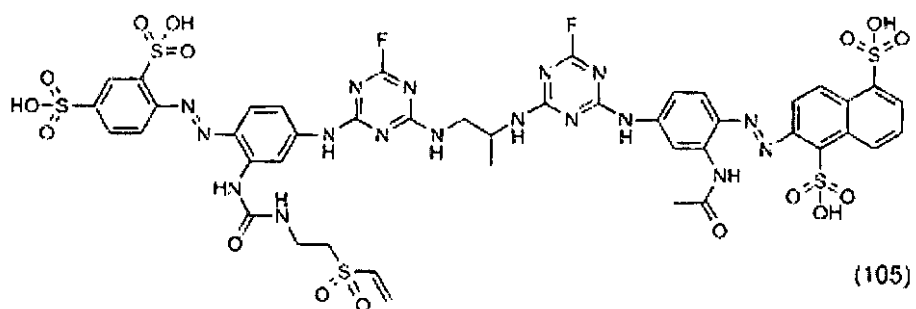
($\lambda_{\max}$: 412 nm)

- 000035



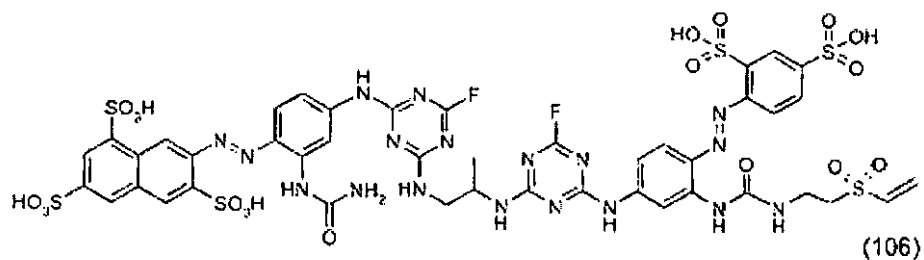
($\lambda_{\max}$: 416 nm)

5



($\lambda_{\max}$: 407 nm)

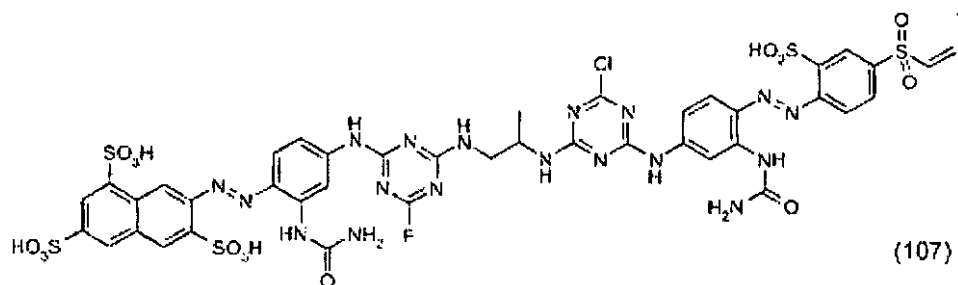
15 6



($\lambda_{\max}$: 422 nm)

7

25



($\lambda_{\max}$: 419 nm). Los colorantes tiñen algodón en un tono amarillo dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de firmeza en general, en particular firmeza al lavado.

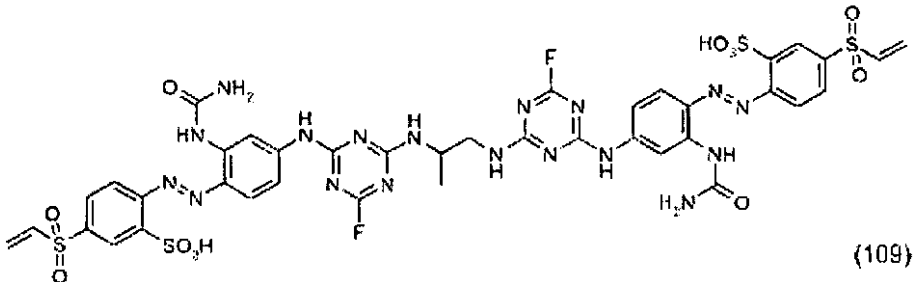
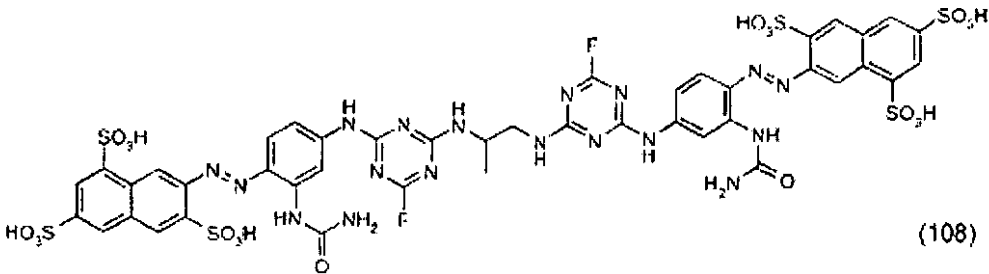
- 000036

Ejemplo 8:

(a) 10.0 mmoles de compuesto monoazo #1 y 10.0 mmoles de compuesto monoazo #2 que en su forma de ácido libre corresponden a la fórmula dada anteriormente, se disuelven en 500 ml de agua a 0°C y pH 7.5 al agregar cuidadosamente solución de hidróxido de sodio acuosa (30%). 1.0 g de tripolifosfato de sodio y 100 g de hielo se agregan a la mezcla que se obtiene y la mezcla se deja que enfrie a -2° C. 30.0 mmoles de fluoruro cianúrico se agregan lentamente a esta temperatura con agitación vigorosa. Durante la adición, el pH se mantiene a 6 mediante solución de hidróxido de sodio acuosa. La primera etapa de condensación se completa al agitar la mezcla de reacción por adicionales 30 minutos a una temperatura desde 0 a 2° C.

(b) A la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con la etapa (a) una solución acuosa neutra de 10.0 mmoles de 1,2-propileno-diamina se agrega por gotas. Durante la adición, se mantiene la temperatura de 0°C y el pH se mantiene a 9.0 mediante solución de hidróxido de sodio acuosa (30%). Después de completarse la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se deja que aumente a 20°C y la reacción se completa por adicional agitación por otra hora a pH 9.0 y 20°C. Se lleva a cabo vinilación del grupo β -sulfatoetilo, al incrementar el pH de la mezcla de reacción a 11 con una solución de hidróxido de sodio (30%) y agitación por 15 minutos a una temperatura desde 30 a 35° C. Subsecuentemente, el pH de la mezcla de reacción se ajusta a 7.5 por adición cuidadosa de ácido clorhídrico (32%). La mezcla obtenida se desalifica por dos horas al utilizar una membrana de diálisis y después liofilizar. 20.0 g de un producto colorante crudo se obtienen, que en la forma del ácido libre corresponde a una mezcla de los compuestos de las fórmulas (101), (102),

- 000037



(λ_{max} : 419 nm). La mezcla colorante tiñe algodón en un tono amarillo dorado que tiene un alto grado de fijación y buenas propiedades de firmeza en general, en particular firmeza al lavado.

15 Colorante de agotamiento: Una tela de tricot algodón se introduce a 60°C en un baño de tinción acuoso con una proporción de licor de 1:10 que contiene la cantidad de colorante preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y cloruro de sodio como se indica en la Tabla 1.

20 Tabla 1: Composición de baños colorantes 1 a 6 que contienen colorante del Ejemplo 1

25

Baño de tinte	1	2	3	4	5	6
% de colorante	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

30

000038

* % de colorante respecto al peso de la tela de algodón

Después de 45 minutos a 60°C se agrega carbonato de sodio calcinado en la cantidad proporcionada en la Tabla 1. La tinción se continúa por 45 minutos. Los artículos teñidos después se enjuagan con agua, enjabonan y enjuagan de nuevo y secan.

Las fuerzas tintóreas de los colorantes obtenidas con los licores colorantes 1 a 6, se miden en forma espectrofotométrica. La Tabla 2 muestra propiedades de acumulación o de refuerzo del colorante preparado de acuerdo con el Ejemplo 1. El colorante muestra muy buenas propiedades de acumulación o refuerzo.

Tabla 2: Acumulación: dependencia de la profundidad de referencia (RD = Reference Depth) de la concentración de colorante

% de colorante	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
RD de colorante del Ej. 1	0	0.51	1.01	1.74	2.53	2.53	2.65

Procedimiento de tinción I

100 partes de tela de algodón se introducen a 60°C en 1500 partes de un baño de tinción que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del colorante reactivo que se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de 45 minutos a 60°C, 20 g/l de carbonato de sodio anhidro se agregan. La tinción se continúa por 45 minutos más a esa temperatura. Los artículos teñidos después se enjuagan, enjabonan a ebullición por un cuarto de hora con un detergente no iónico, se enjuagan de nuevo y secan.

Como una alternativa al procedimiento anterior, la tinción puede llevarse a cabo a 80°C en lugar de 60°C.

- 000039

Procedimiento de Tinción II

0.1 parte del colorante de acuerdo con el Ejemplo 1 se disuelve en 200 partes de agua, y 0.5 parte de sulfato de sodio, 0.1 parte de un adyuvante de nivelación (con base en el producto de condensación de una amina alifática superior y etilen óxido) y también 0.5 parte de acetato de sodio se agrega. El pH se ajusta entonces a un valor de 5.5 utilizando ácido acético (80%). El baño de tinción se calienta a 50°C por 10 minutos y después 10 partes de una tela de lana se agregan. Se lleva a cabo calentamiento, durante el curso de aproximadamente 50 minutos, a una temperatura de 100°C y la tinción se lleva a cabo a esa temperatura por 60 minutos, después de lo cual el baño de tinción se deja que enfrie a 90°C y los artículos teñidos se retiran. La tela con lana se lava con agua caliente y con agua fría y después se centrifuga y seca.

Procedimiento de impresión I

3 partes del colorante que se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 1, se espolvorean, con rápida agitación en 100 partes de un espesante de materia prima 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-nitrobencensulfonato de sodio y 1.2 partes de hidrógeno carbonato de sodio. La pasta de impresión así obtenida se emplea para imprimir una tela de algodón, y el material impreso resultante se seca y trata con vapor saturado por 2 minutos a 102°C. La tela impresa después se enjuaga, si se desea enjabona a ebullición y enjuaga de nuevo, y seca subsecuentemente.

Procedimiento de impresión II

(a) Satín-algodón mercerizado se foulardea utilizando un licor que contiene 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (absorción de licor 70%) y se seca.

- 000040

(b) El satín-algodón previamente tratada de acuerdo con la Etapa (a) se imprime utilizando una tinta acuosa que contiene

- 15% en peso del colorante reactivo de la fórmula (101) de acuerdo con el Ejemplo 1

5 - 15% en peso de 1,2-propilen glicol y

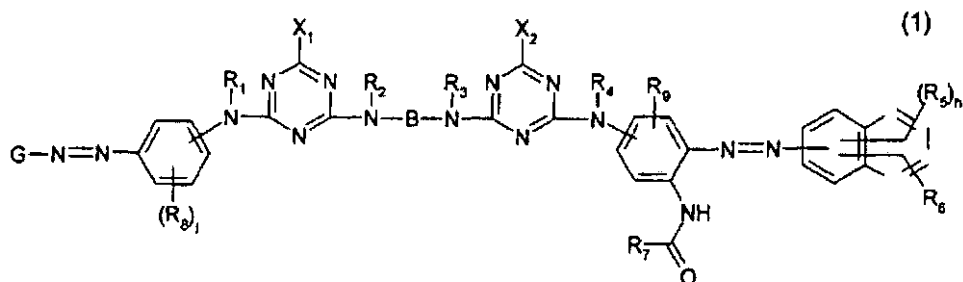
- 70% en peso de agua

utilizando una cabeza de inyección de tinta de gota-ante-demanda (inyección de burbuja). La impresión se lleva a cabo por completo y fija en vapor saturado a 102°C por 8 minutos, enjuague en frío, lava a
10 ebullición, enjuaga de nuevo y seca.

000041

REIVINDICACIONES

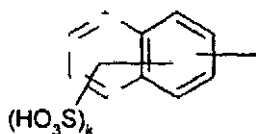
1. Un colorante reactivo de la fórmula



en donde

10 B es un miembro de puente alifático,

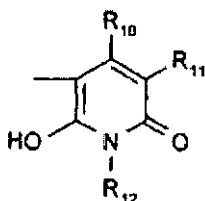
G es un grupo naftaleno sulfo o un grupo sulfo benceno de la fórmula



15 o

un

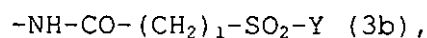
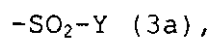
radical piridona de la fórmula



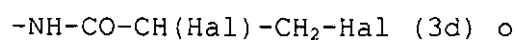
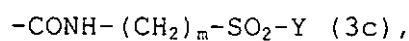
cada uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente de los otros, hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo sin substituir o substituido,

25 $(R_5)_h$ denota h substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo sulfo, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,

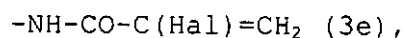
R_6 es hidrógeno, sulfo, halógeno, carboxi, C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 alcoxi o un grupo reactivo a fibras Z_1 de la fórmula



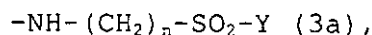
30



000042



R_7 es amino, C_1 - C_4 alquilo o un grupo reactivo de fibras Z_2 de la fórmula



$(R_8)_j$ denota j substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del

5 grupo sulfo, C_2 - C_4 alcanoilamino, ureido, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,

R_9 es hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi,

R_{10} es hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo,

R_{11} es hidrógeno, ciano, carbamoilo o sulfometilo, y

10 R_{12} es hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo, o fenilo que está sin substituir o substituido por C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 alcoxi, C_2 - C_4 alcanoilamino, ureido, halógeno o sulfo,

X_1 y X_2 son halógeno,

Hal es cloro o bromo,

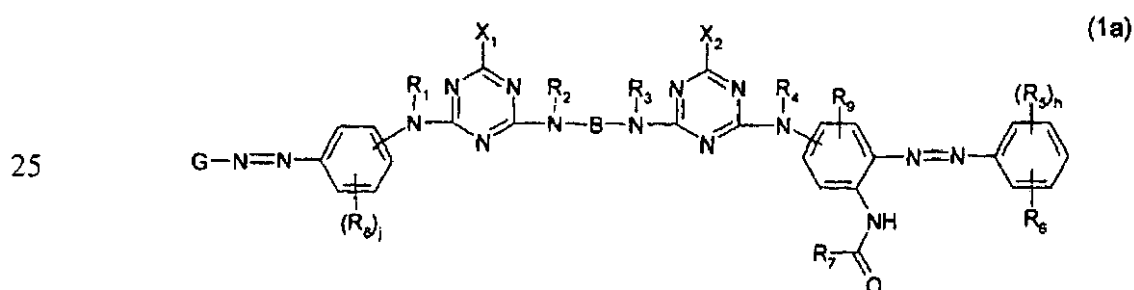
h y j son cada uno independiente del otro un número 0, 1 o 2,

15 k es un número 1, 2 ó 3,

l , m y n son cada uno independientemente del otro un número 2, 3 ó 4, y

Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ y U es un grupo desprendible bajo condiciones alcalinas, con la condición de que el colorante de la fórmula (1) contiene al menos un grupo reactivo a fibras Z_1 o Z_2 .

20 2. Un colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque corresponde a la fórmula

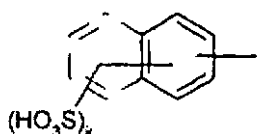


en donde

B es un grupo puente alifático,

30 G es un grupo sulfo naftaleno o un grupo sulfo benceno de la fórmula

000043



(2a)

- 5 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 cada uno independientemente del otro son hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo sin substituir o substituido,
 $(R_5)_h$ denota h idénticos o diferentes substituyentes seleccionados del grupo sulfo, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,
 R_6 es un grupo reactivo a fibras Z_1 de la fórmula
- 10 $-SO_2-Y$ (3a),
 $-NH-CO-(CH_2)_1-SO_2-Y$ (3b),
 $-CONH-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3c),
 $-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d) o
 $-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e),
- 15 R_7 es amino o C_1 - C_4 alquilo,
 $(R_8)_j$ denota j substituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo C_2 - C_4 alcanoilamino, ureido, C_1 - C_4 alquilo y C_1 - C_4 alcoxi,
 R_9 es hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi,
 X_1 y X_2 son halógeno,
- 20 Hal es cloro o bromo,
 h y j son cada uno independientemente del otro un número 0, 1 ó 2,
 k es un número 1, 2 ó 3,
 l y m son cada uno independientemente del otro un número 2, 3 ó 4, y
 Y es vinilo o un radical $-CH_2-CH_2-U$ y U es un grupo desprendible bajo
- 25 condiciones alcalinas.

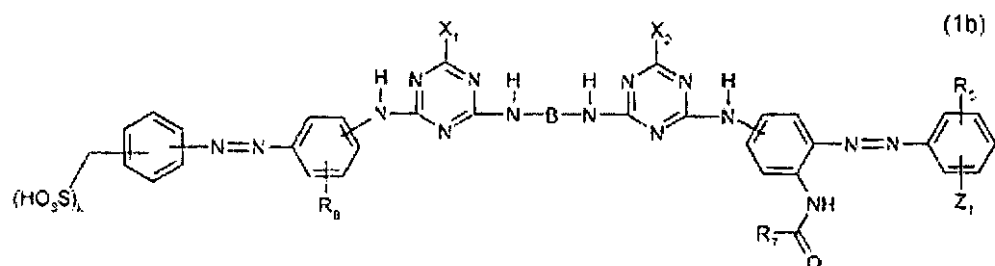
3. Un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque R_1 , R_2 , R_3 y R_4 cada uno son independientemente de los otros hidrógenos o C_1 - C_4 alquilo, especialmente hidrógeno.

- 30 4. Un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque B es un radical de la

000044

fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{13})-$ o $-(\text{R}_{12})\text{CH}-\text{CH}_2-$ en donde R_{13} es C_1-C_4 alquilo, en especial metilo.

5. Un colorante reactivo de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque corresponde a la fórmula



10 en donde

B es un radical de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{12})-$ o $-(\text{R}_{12})\text{CH}-\text{CH}_2-$ en donde R_{12} es C_1-C_4 alquilo,

R_5 es hidrógeno o sulfo,

15 Z_1 es un grupo reactivo a fibras de la fórmula $-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3a) o

$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_1-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3b),

R_7 es amino,

R_8 es C_2-C_4 alcanoilamino o ureido,

20 X_1 y X_2 son cada uno independientemente del otro flúor o cloro,

k es un número 2 ó 3,

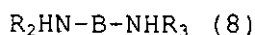
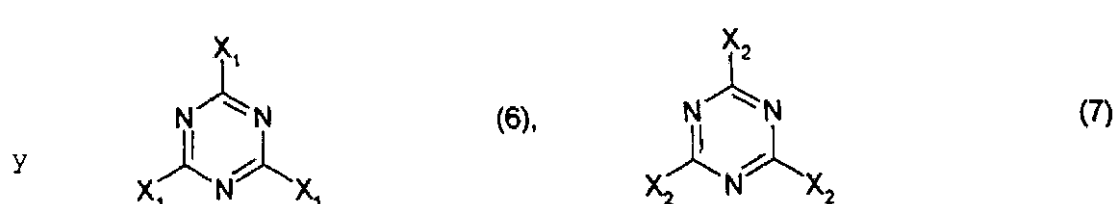
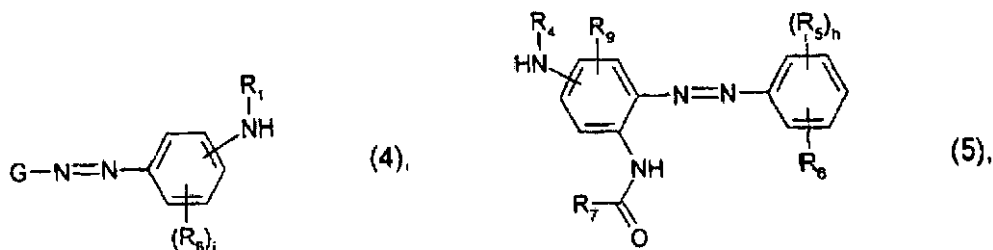
l es un número 2 ó 3, y

Y es vinilo o β -sulfatoetilo.

25 6. Un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque uno de los radicales X_1 y X_2 es flúor y el otro de los radicales X_1 y X_2 es cloro.

7. Un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque X_1 y X_2 son flúor.

8. Un proceso para la preparación de un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque cada uno de los compuestos de las fórmulas



15 se reaccionan entre sí en un orden conveniente, en donde B, G, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X₁, X₂, j y h son como se define en la reivindicación 1.

9. Uso de un colorante reactivo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de un colorante reactivo
20 preparado de acuerdo con la reivindicación 8, en la tinción o impresión de materiales de fibras que contienen nitrógeno o que contienen grupo hidroxilo.

10. Uso de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque los materiales de fibras celulósicas, en especial
25 materiales de fibras que contienen algodón, se tiñen o imprimen.

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

12. Un método para imprimir materiales de fibras textiles, papel o películas de plástico por el método de impresión por inyección
30 de tinta, que comprende utilizar una tinta acuosa de conformidad con la reivindicación 11.

000046

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 February 2011 (17.02.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/018274 A1

(51) International Patent Classification:
C09B 62/44 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
(21) International Application Number:
PCT/EP2010/059292
(22) International Filing Date:
30 June 2010 (30.06.2010)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data:
09167920.9 14 August 2009 (14.08.2009) EP
(71) Applicant (for all designated States except US):
HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH [CH/CH]; Legal Services
Department, Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).
(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): TZIKAS, Athanasios [CH/CH]; Brosiweg 12b, CH-4143 Dornach (CH).
KLIER, Herbert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 32/1, 79588
Efringen-Kirchen (DE). ROENTGEN, Georg [DE/DE];
Reutebachgasse 38, 79108 Freiburg (DE).

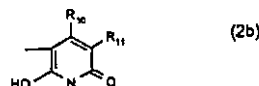
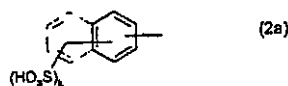
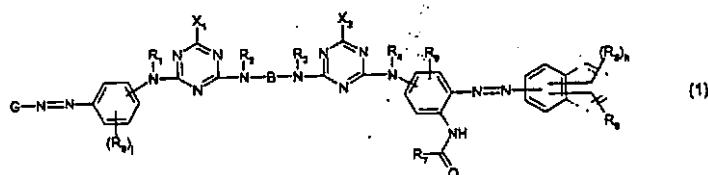
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report (Art. 21(3))

[Continued on next page]

(54) Title: FIBRE-REACTIVE AZO DYES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE



000047



No. 12-011130- -00000-0000

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO

Fecha: 2012-01-25 15:21:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 47

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐