

MEZCLAS DE COLORANTES REACTIVOS CON FIBRAS

La presente invención se refiere a mezclas de colorantes azoicos de complejo de cobre reactivos con fibras con otros colorantes azoicos reactivos con fibras y a su uso para el teñido de material que contiene hidroxilo y carboxamida en tonos de color azul y azul marino.

Los colorantes azoicos de complejo de cobre reactivos con fibra son de interés debido a su potencial para producir teñidos de color azul a violeta de alta solidez frente a la luz. Sin embargo, con frecuencia poseen ciertas limitaciones de rendimiento, tales como una deficiente acumulación de color a tonos más profundos, un teñido irregular, un rendimiento de color que depende demasiado de las variaciones en los parámetros de teñido, y una baja resistencia a agentes oxidantes.

Estos defectos de rendimiento pueden superarse parcialmente en algunos casos mediante el uso de mezclas de colorantes azoicos de complejo de cobre reactivos con fibras con otros colorantes azoicos reactivos con fibras seleccionados. Dichas mezclas hacen posible, por ejemplo, conseguir tonos de azul marino de neutros a verdosos con alta solidez frente la luz y a la transpiración-luz, muy buena resistencia al lavado en presencia de detergentes oxidantes modernos y una buena constancia del color en diferentes fuentes de luz. El uso de dichas mezclas puede proporcionar teñidos con propiedades de solidez superiores a las de los colorantes de color azul marino reactivos con fibras monomoleculares existentes.

Adicionalmente, muchos productos comerciales de color azul marino y negro existentes incluyen tintes, que, debido a su química, están provocando problemas de contaminación con aminos controlados reglamentariamente. Se usa I.C. Negro

5 Reactivo 5, en particular, con bastante frecuencia por razones comerciales, aunque se sabe que implica un riesgo de contaminación por p-cloroanilina en el producto intermedio de éster de parabase utilizado en su producción. Se conocen procedimientos alternativos para la producción de éster de
10 parabase con bajo contenido de p-cloroanilina (como se describe, por ejemplo, en la Patente Alemana DE 19 540 544) pero no se han adoptado ya que tampoco están completamente libres de p-cloroanilina e implican un coste mayor.

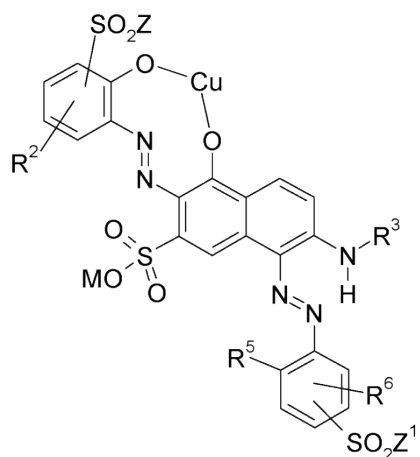
15 Debido a que el cumplimiento de las normas ecológicas y toxicológicas es cada vez más importante para minoristas y consumidores, existe una necesidad creciente de colorantes, que debido a su química eviten las fuentes habituales de contaminación con aminos controlados reglamentariamente y la
20 presente invención se basa en dichos colorantes.

Debido al desarrollo de exigencias de los consumidores, todavía existe la necesidad de nuevas materias colorantes con buena acumulación y nivelación, alta solidez frente a la luz
25 y a la oxidación y buena constancia del color, que adicionalmente cumplan con las normas toxicológicas y ecológicas. Sorprendentemente, ahora se descubrió que existen combinaciones de colorantes que pueden producirse sin riesgo de contaminación con sustancias restringidas, cuyas
30 combinaciones tienen las propiedades requeridas. Por tanto, la presente invención proporciona mezclas de colorantes, que

poseen estas propiedades en un alto grado y al mismo tiempo evitan la contaminación con sustancias restringidas.

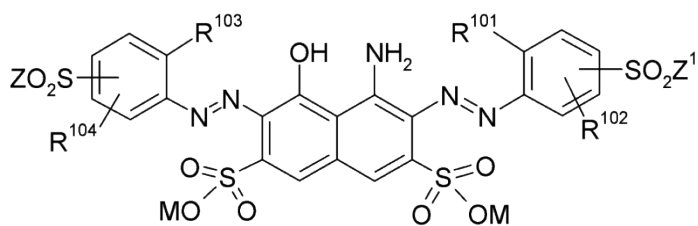
La presente invención se refiere a mezclas de colorantes reactivos con fibras que comprenden:

un colorante de fórmula (I)



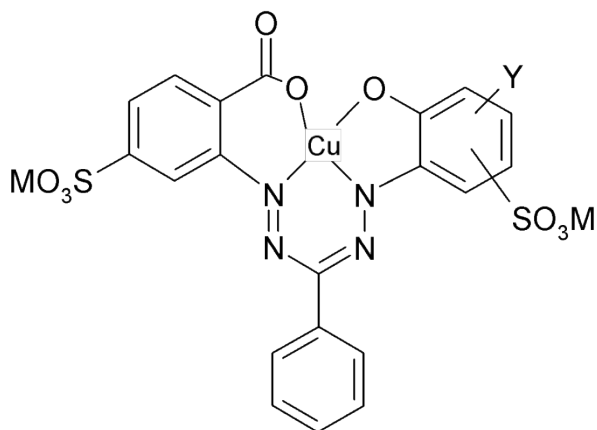
(I),

un colorante de fórmula (II)



(II)

y opcionalmente un colorante de fórmula (III)



(III)

en las que independientemente entre sí

R^2 es hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$),

hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

R^3 es alquilo (C_1-C_4); alquilo (C_1-C_4) sustituido con sulfo, carboxilo, halógeno, hidroxilo, amino o acetamido; fenilo; o fenilo sustituido con alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-

5 C_4), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

R^5 es alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

R^6 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

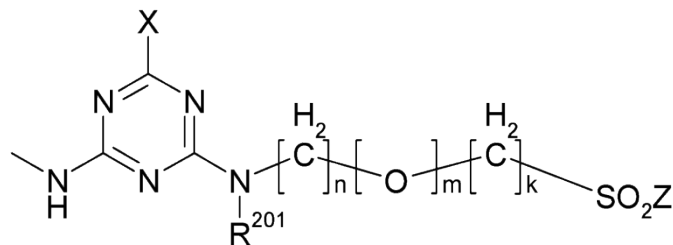
10 R^{101} y R^{103} son alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , sulfo o carboxilo,

R^{102} y R^{104} son hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , sulfo, carboxilo,

Z y Z^1 son $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH_2G$ o hidroxilo,

15 G es hidroxilo o un grupo alcalino separable,

Y es $-SO_2-Z$ o un grupo de fórmula (100)



(100)

en la que

20 X es halógeno,

R^{201} es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o fenilo,

n es 2 o 3,

m es 0 o 1,

k es 0 a 3

25 y

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

Los grupos alquilo (C_1-C_4) pueden ser de cadena lineal o

ramificada y pueden ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo. Se prefieren los grupos alquilo (C_1-C_3). Se prefieren más los grupos (C_1-C_2) alquilo - siendo metilo y etilo y acetato los grupos alquilo más preferidos.

La misma selección que para los grupos alquilo se aplica a los grupos alcoxi, sulfoalquilo y alquilenos.

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

Son ejemplos no limitantes de grupos separables con álcali representados por G halógeno, preferentemente cloro y bromo, grupos éster de ácidos carboxílicos y sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alquilcarboxílicos, ácidos bencenocarboxílicos sustituidos o no sustituidos y ácidos bencenosulfónicos sustituidos o no sustituidos, tales como los grupos alcanoiloxi (C_2-C_5), incluyendo más en particular acetiloxi, benzoíloxi, sulfobenzoíloxi, fenilsulfoniloxi y tolilsulfoniloxi; grupos éster ácidos de ácidos inorgánicos, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato y tiosulfato) o grupos di-alquilamino (C_1-C_4), tales como dimetilamino y dietilamino.

Z, Z^1 son preferentemente vinilo, β -sulfatoetilo o β -cloroetilo y más preferentemente β -sulfatoetilo o vinilo.

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 $-SO_3M$, 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 ha indicado anteriormente.

5

Se prefieren mezclas de colorantes con una relación de peso (I) del 20 al 80 %, (II) del 80 al 20 % que sume hasta el 100 %. Se prefieren más las mezclas, que comprenden un colorante de fórmula (III). Preferentemente tienen una
10 relación de peso (I) del 20 al 60 %, (II) del 50 al 20 % y (III) del 30 al 20 % que sume hasta el 100 %. Todos los porcentajes se basan en el tinte.

Se prefieren más las mezclas de colorantes reactivos con
15 fibras que comprenden:

colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente colorantes de fórmula (III) como se han descrito anteriormente,

20 en las que independientemente entre sí,

R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂) o sulfo,

R³ es alquilo (C₁-C₂) o alquilo (C₁-C₂) sustituido con sulfo,

R⁵ es alquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂) o sulfo,

25 R⁶ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂) o sulfo,

R¹⁰¹ y R¹⁰³ son alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, sulfo o carboxilo,

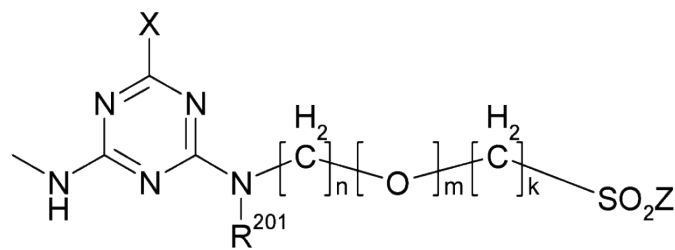
R¹⁰² y R¹⁰⁴ son hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, sulfo o carboxilo,

30 Z y Z¹ son -CH=CH₂, -CH₂-CH₂G o hidroxilo,

G es hidroxilo o un grupo alcalino separable,

7

Y es -SO₂-Z o un grupo de fórmula (100)



(100)

en la que

5

X es Cl o F,
 R²⁰¹ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₂) o fenilo,
 n es 2 o 3,
 m es 0 o 1,
 k es 0 a 3

10

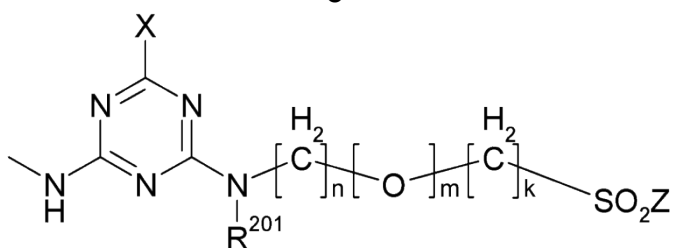
y
 M es hidrógeno, Na, K o Li.

Se prefieren incluso más las mezclas de colorantes reactivos con fibras que comprenden:

colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente
 15 colorantes de fórmula (III) como se han descrito anteriormente,

en las que independientes entre sí
 R² es hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,
 R³ es metilo o alquilo (C₁-C₂) sustituido con sulfo,
 20 R⁵ es metilo, metoxi o sulfo,
 R⁶ es hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,
 R¹⁰¹ y R¹⁰³ son, metilo, metoxi o sulfo,
 R¹⁰² y R¹⁰⁴ son hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,
 Z y Z¹ son -CH=CH₂, -CH₂CH₂G o hidroxilo,
 25 G es hidroxilo o un grupo alcalino separable,
 Y es -SO₂-Z o un grupo de fórmula (100)

8



(100)

en la que

X es Cl o F,

5 R²⁰¹ es hidrógeno, metilo o fenilo,

n es 2 o 3,

m es 0 o 1,

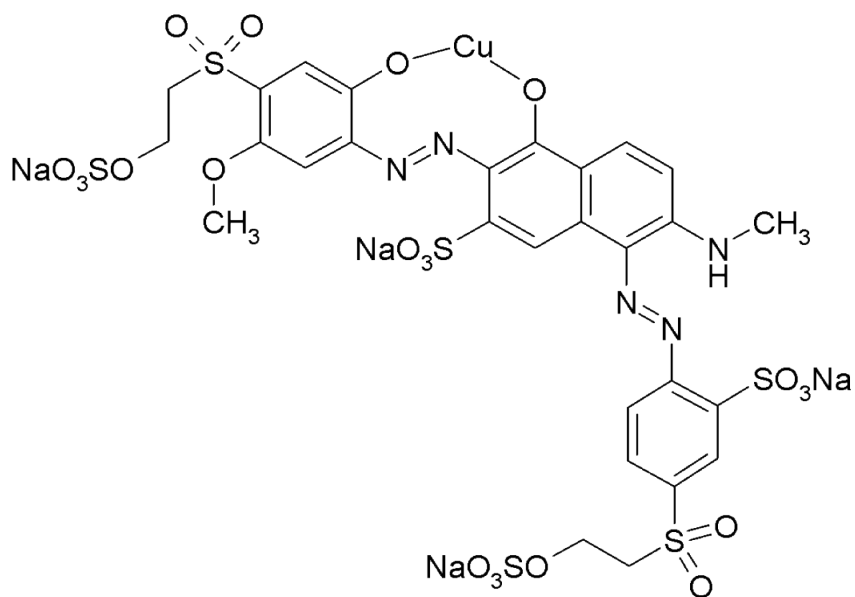
k es 0 a 3,

y

10 M es hidrógeno, Na, K o Li.

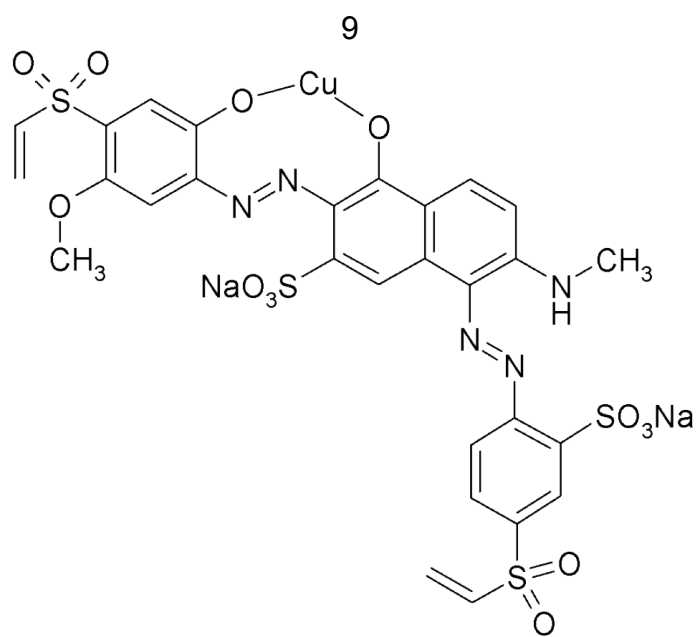
Se prefieren en particular las mezclas en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el

grupo que consiste en:

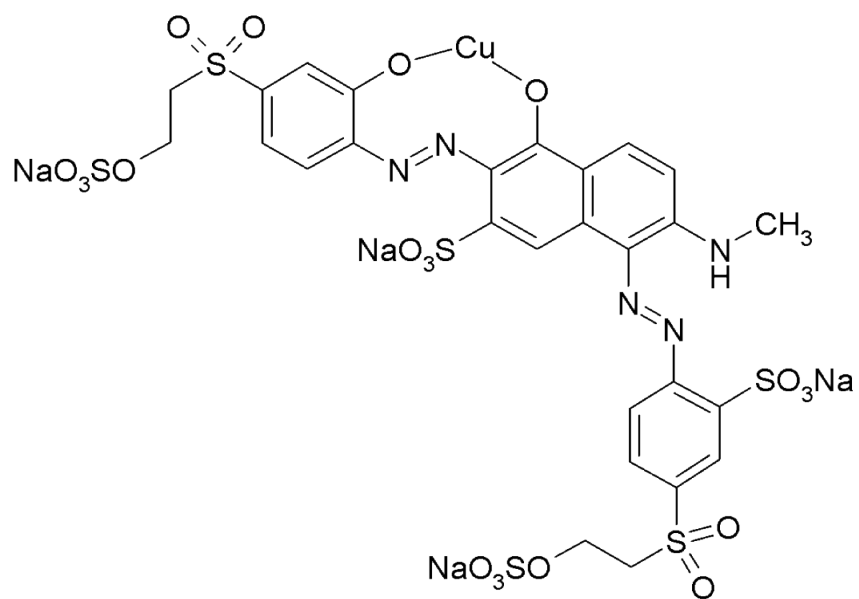


15

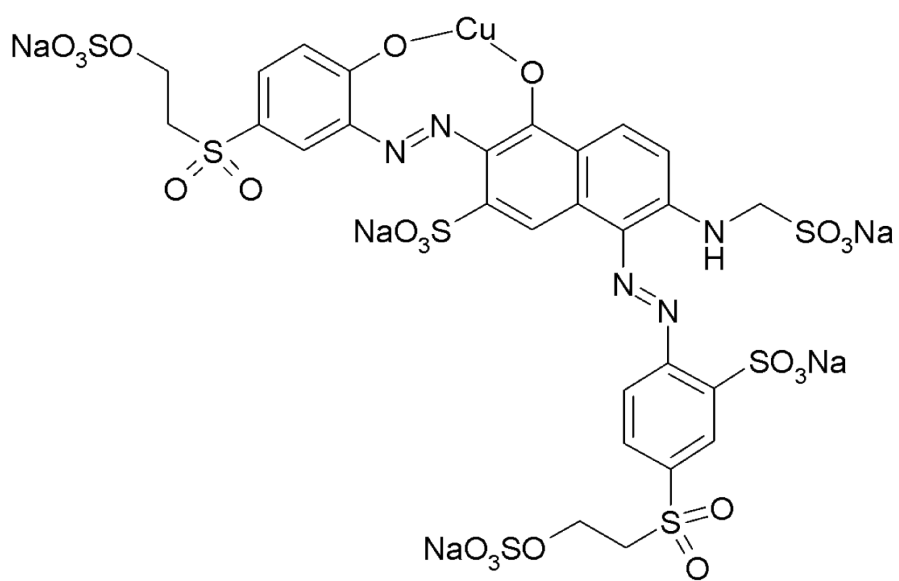
I-1,



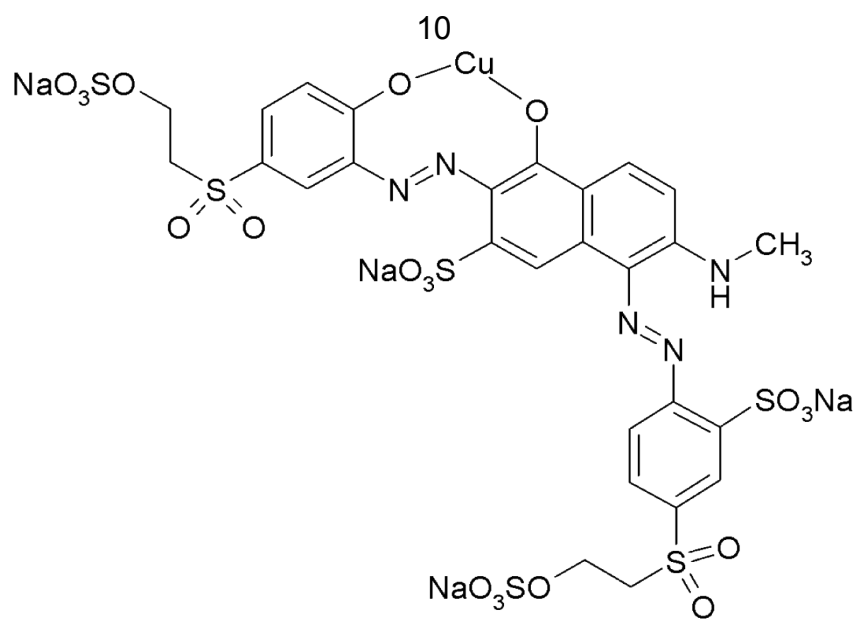
I-2,



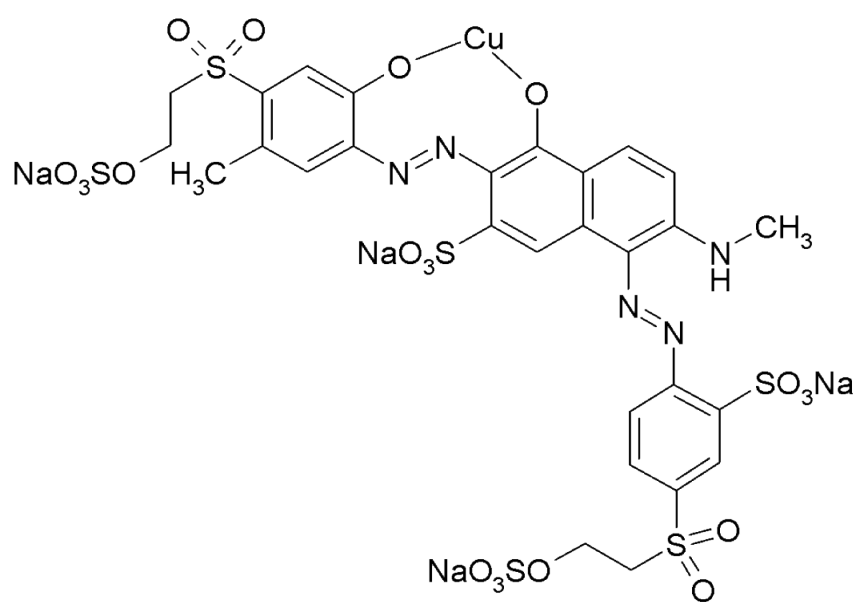
I-3,



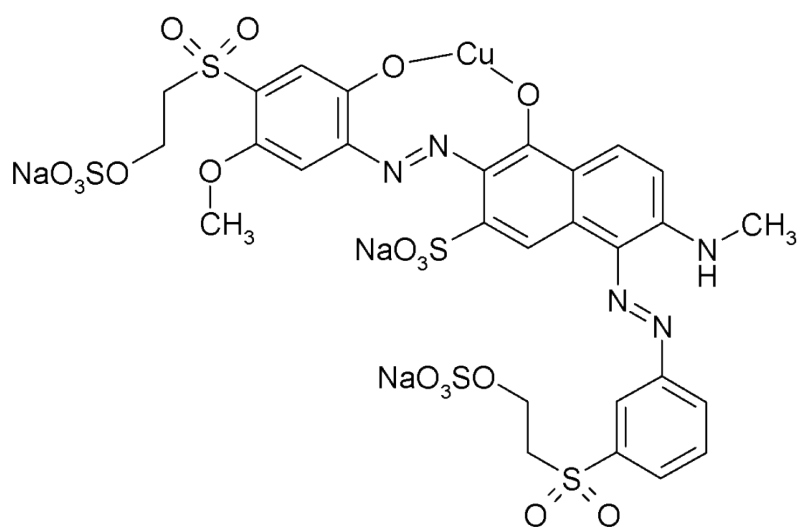
I-4,



I-5,

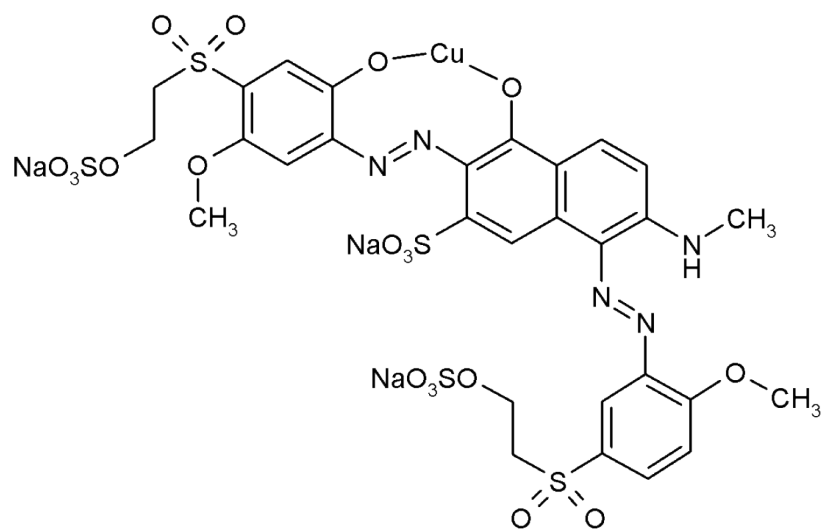


I-6,

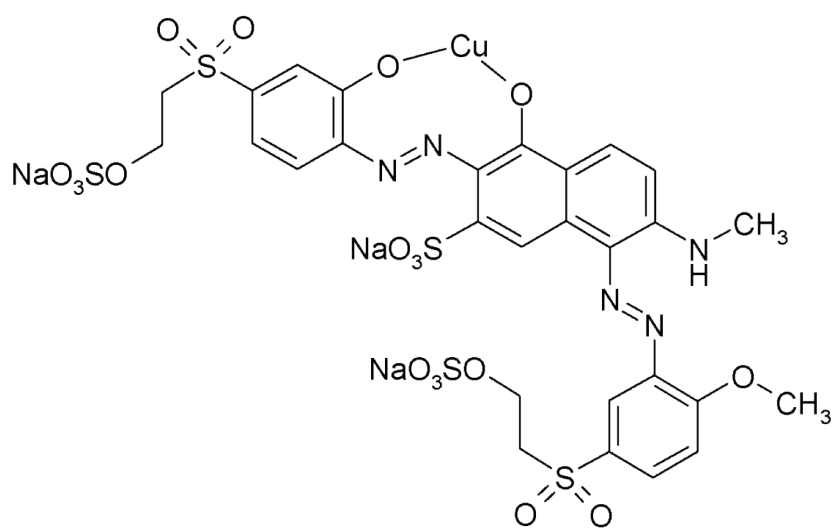


I-7,

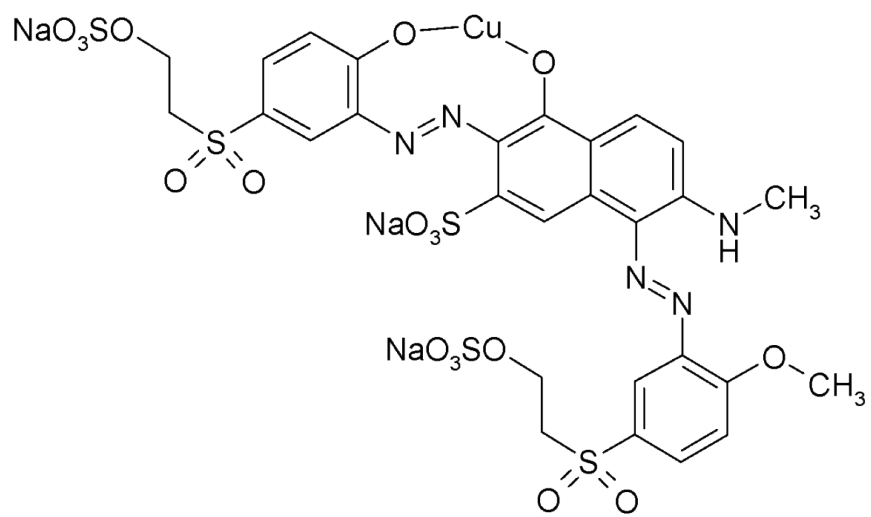
11



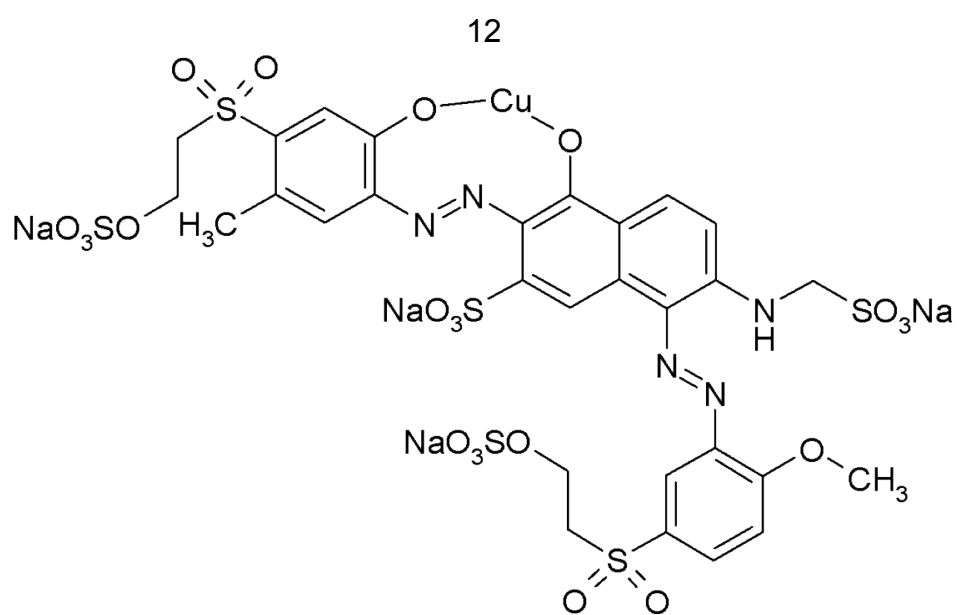
I-8,



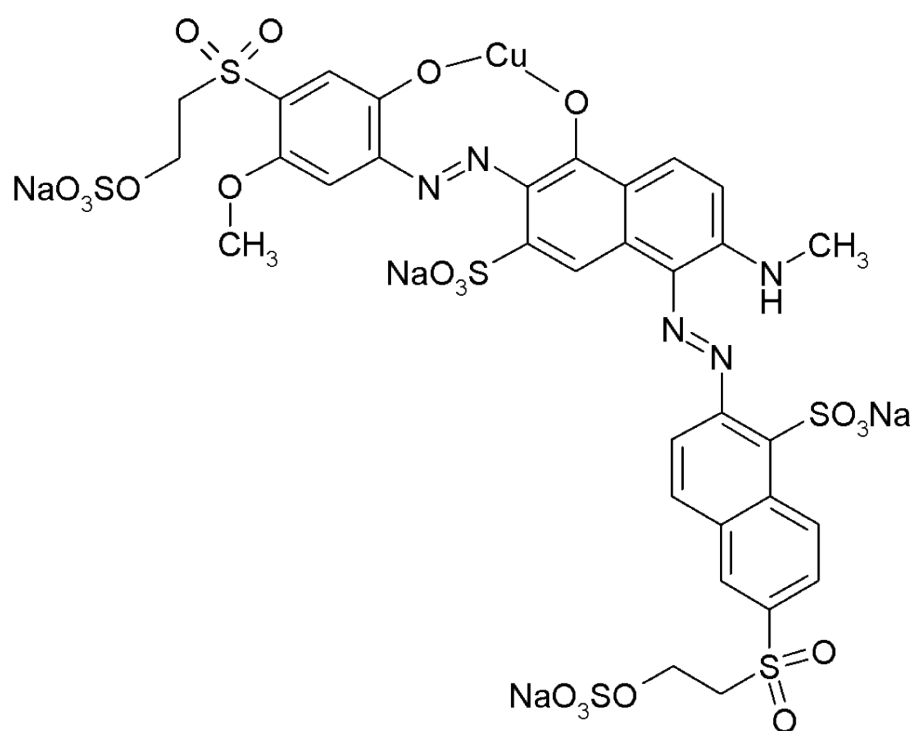
I-9,



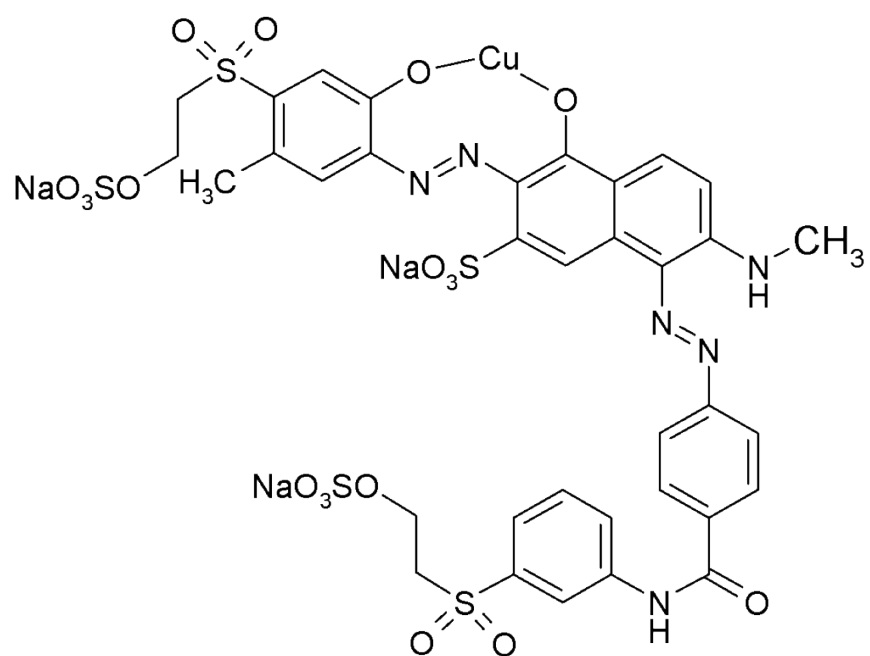
I-10,



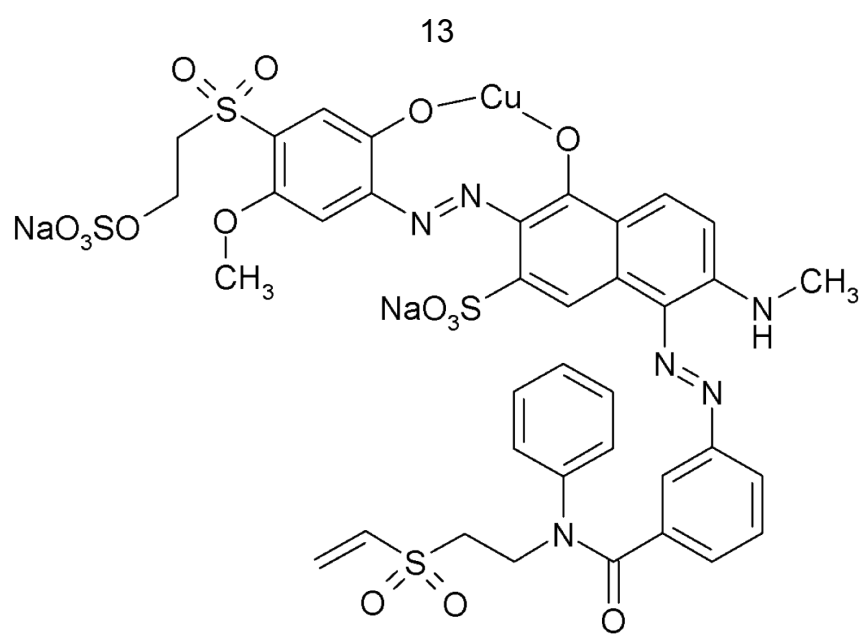
I-11,



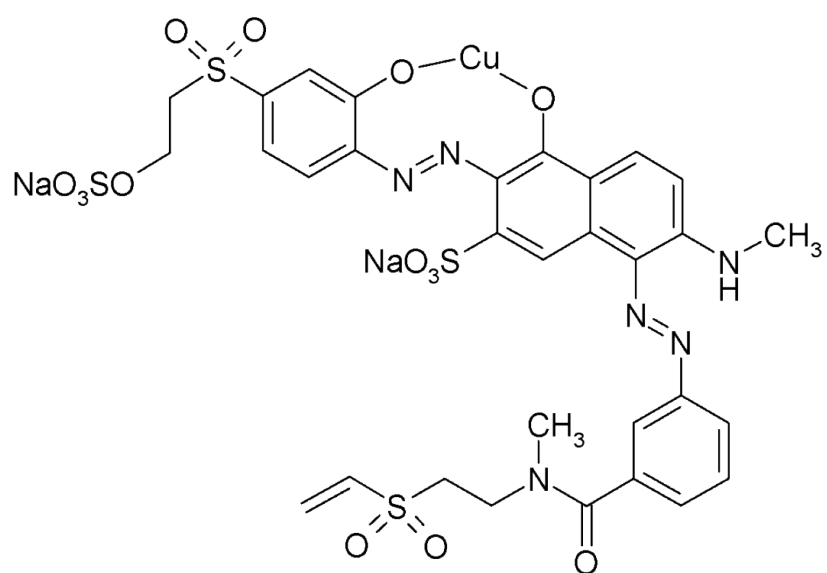
I-12,



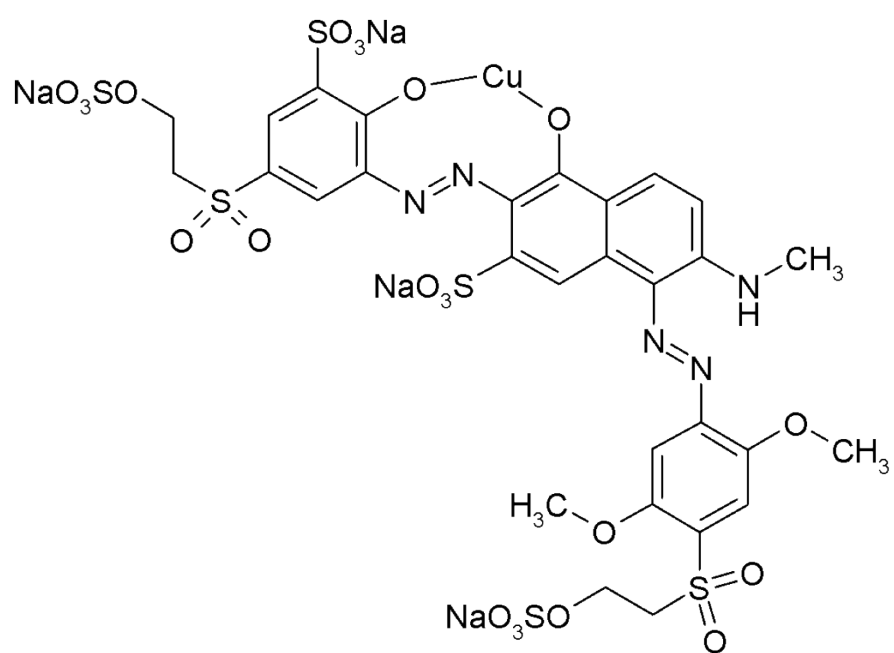
I-13,



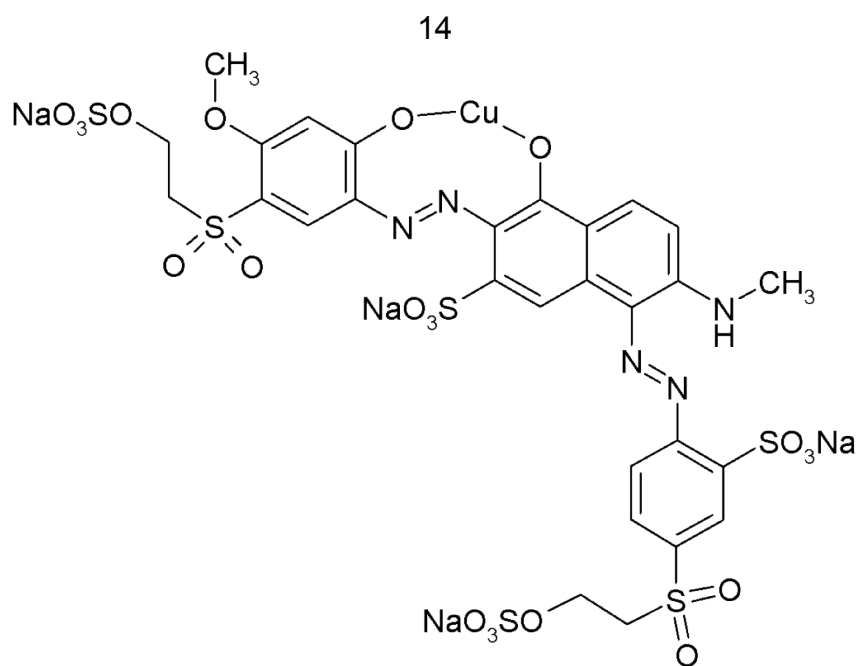
I-14,



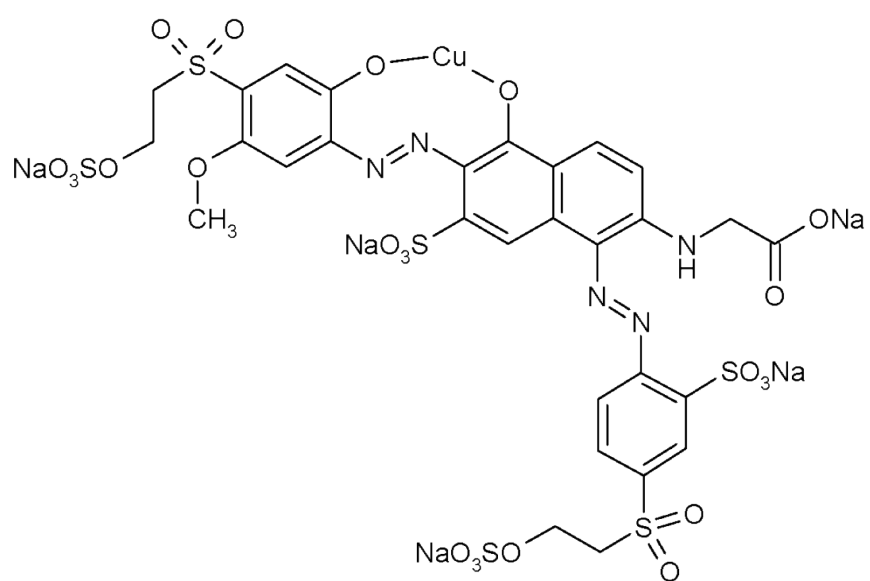
I-15,



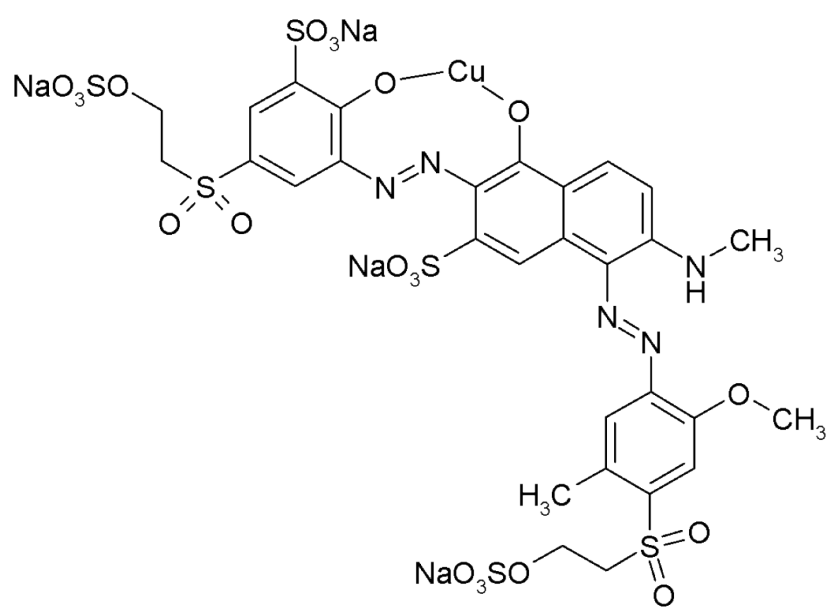
I-16,



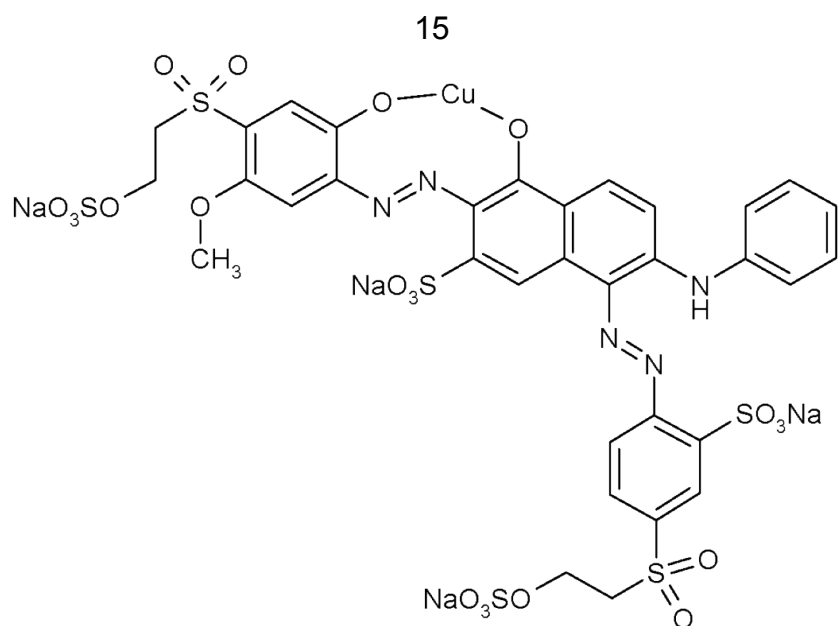
I-17,



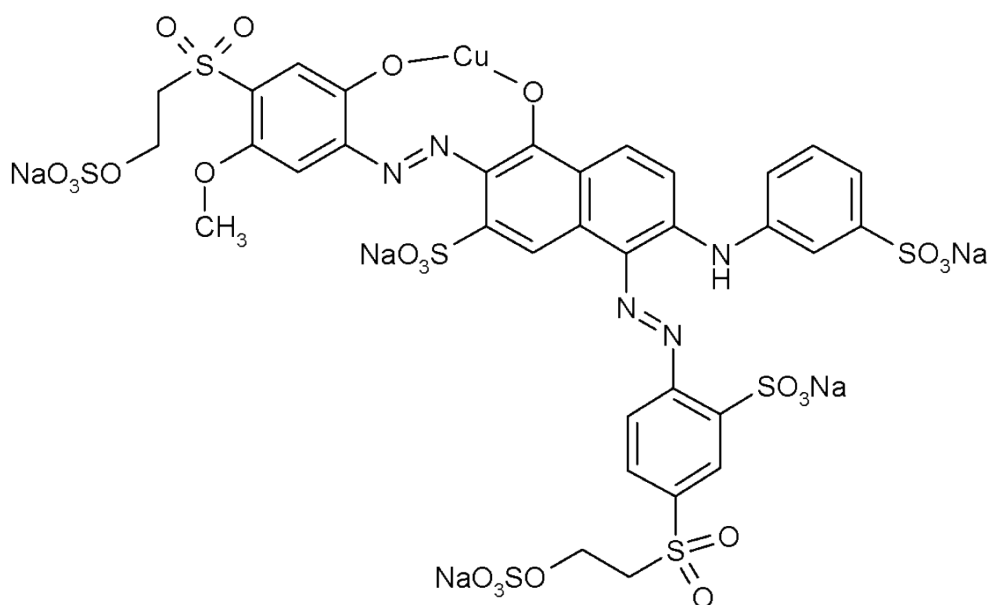
I-18,



I-19,



I-20 y

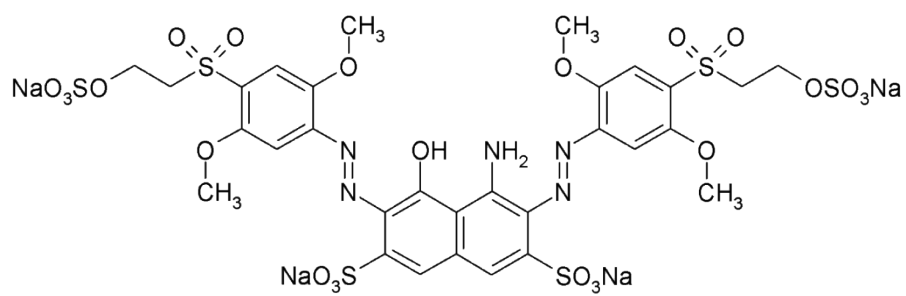


I-21.

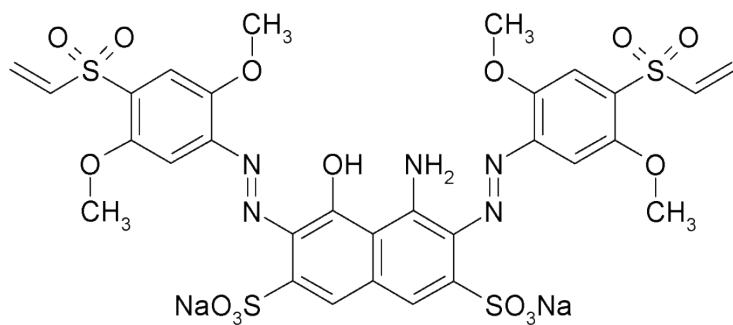
5 Se prefieren incluso más las mezclas en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el grupo que consiste en: I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21.

10 Se prefieren mucho más las mezclas en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el grupo que consiste en: I-1, I-2 y I-4.

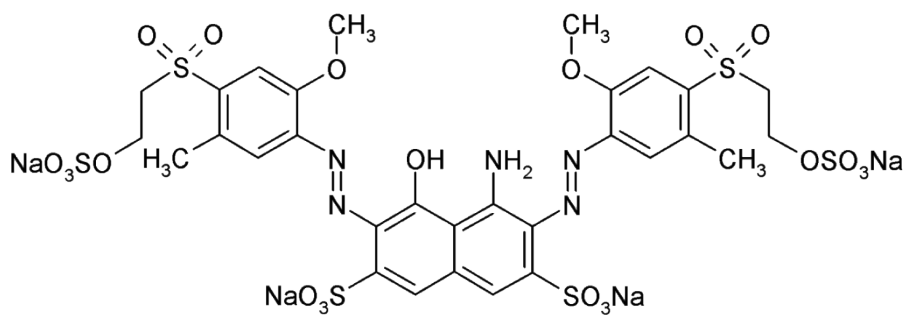
15 Se prefieren en particular las mezclas en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el grupo que consiste en:



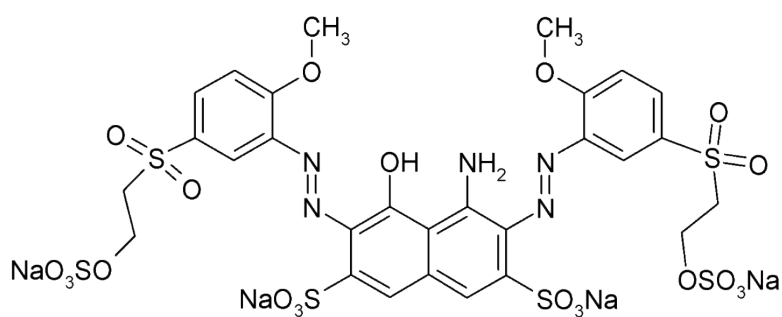
II-1,



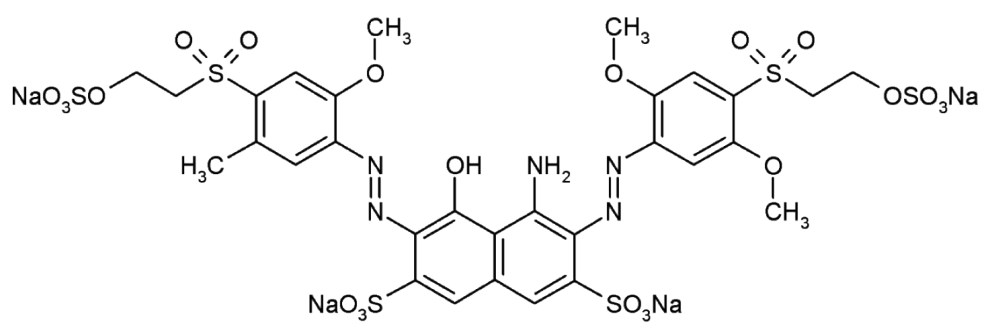
II-2,



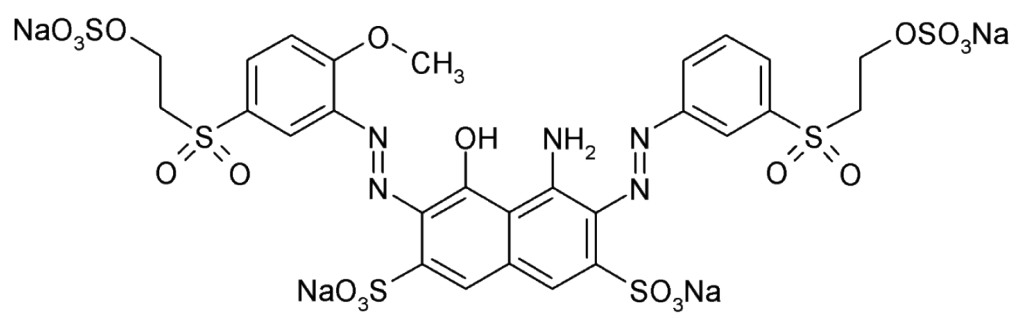
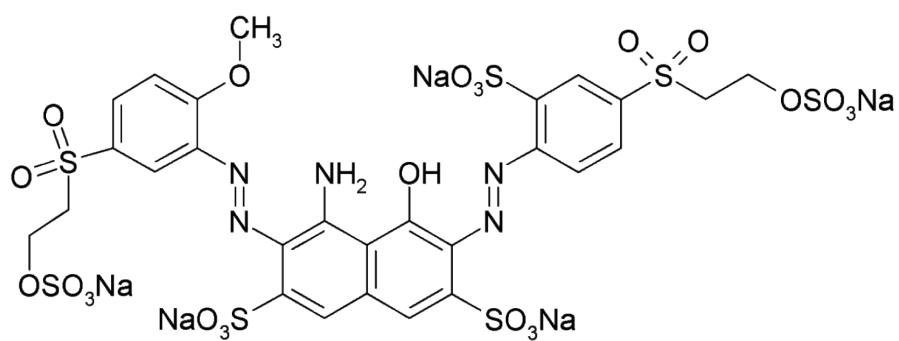
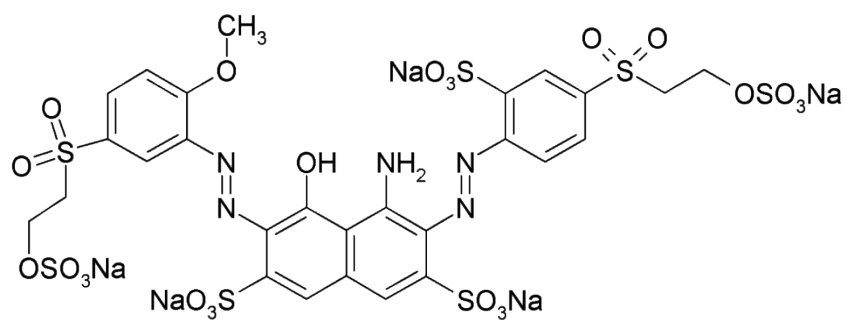
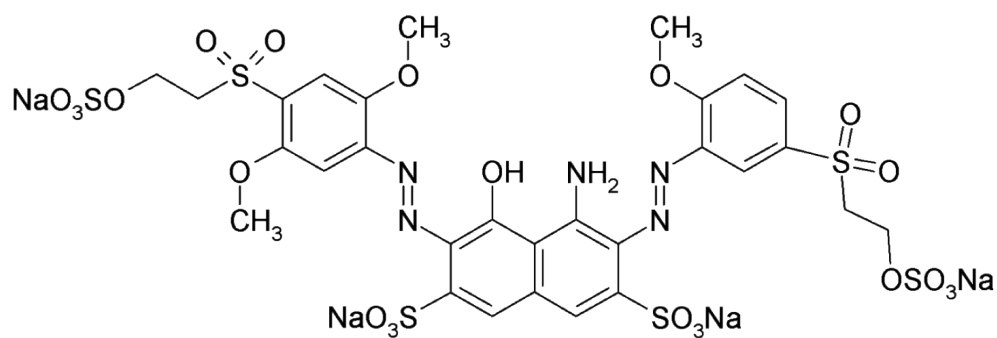
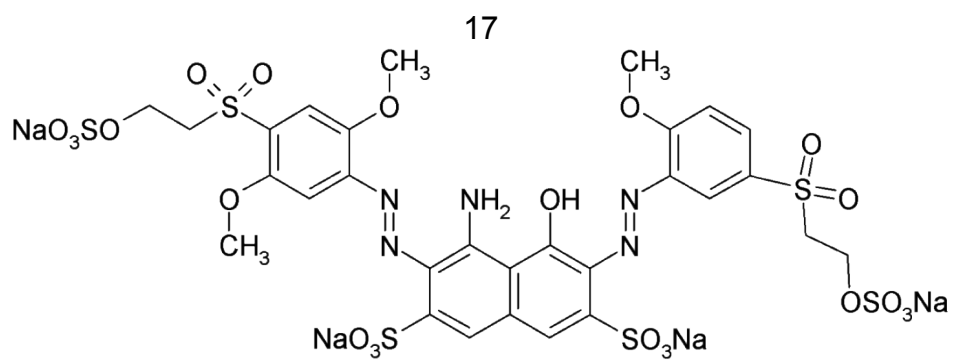
II-3,

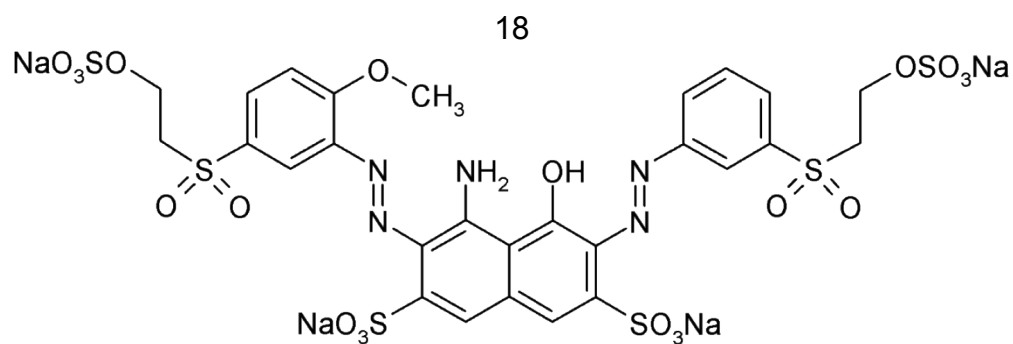


II-4,

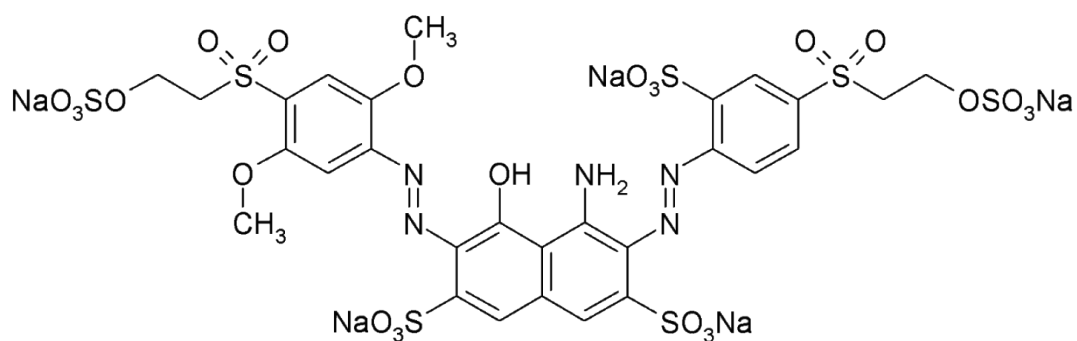


II-5,

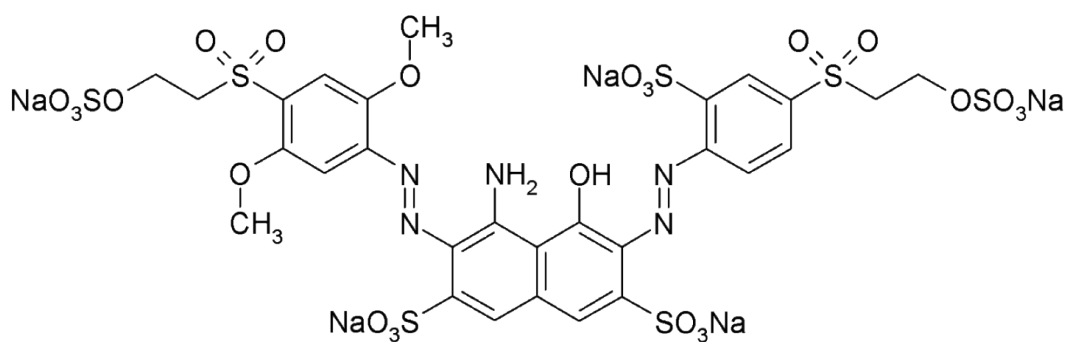




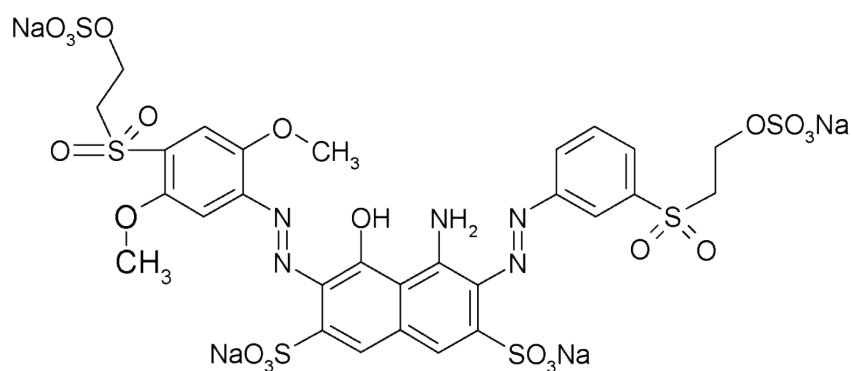
II-11,



II-12,



II-13 y



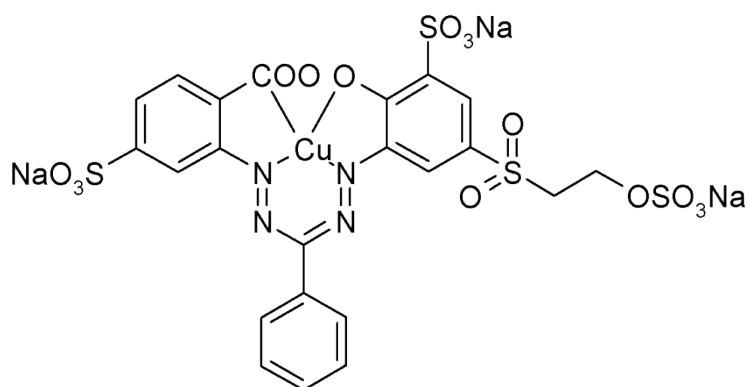
II-14.

Se prefieren incluso más las mezclas en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el grupo que consiste en: II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13.

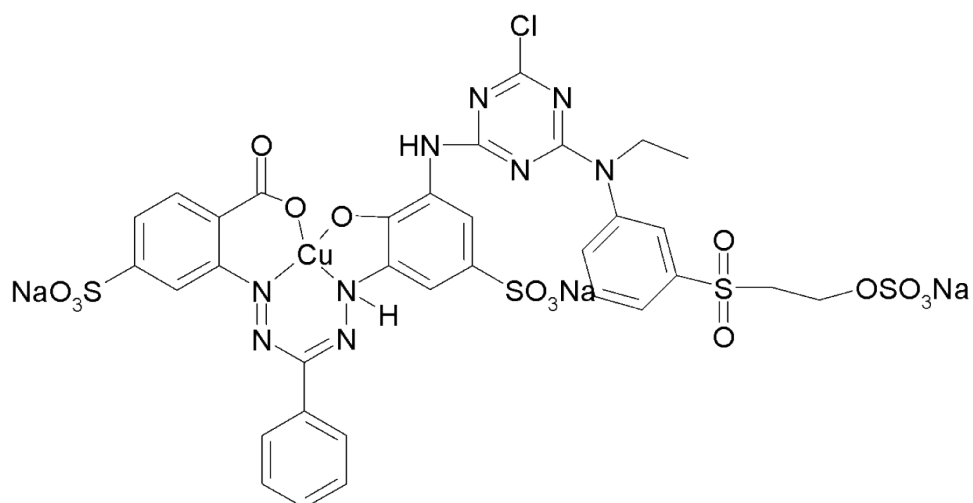
Se prefieren mucho más las mezclas en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el

grupo que consiste en: II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13.

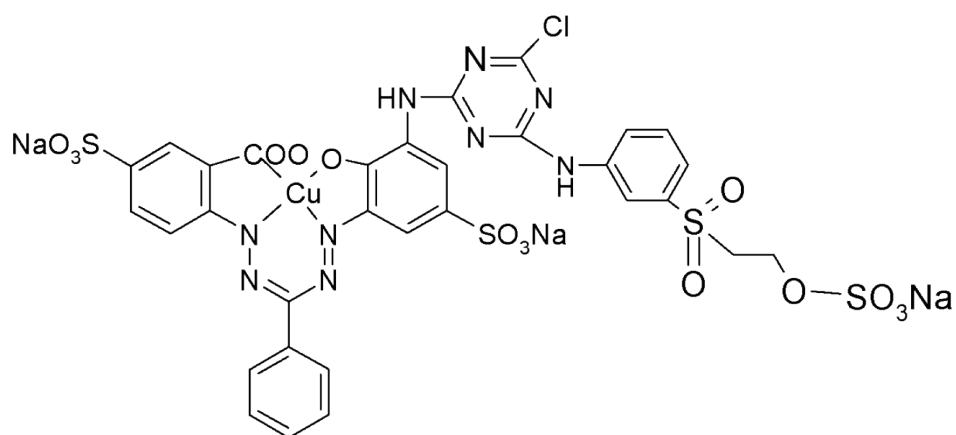
Otro grupo particularmente preferido de mezclas de acuerdo con la presente invención incluye aquellas en las que
 5 hay presente un colorante de estructura general (III) y dicho colorante se selecciona entre el grupo que consiste en:



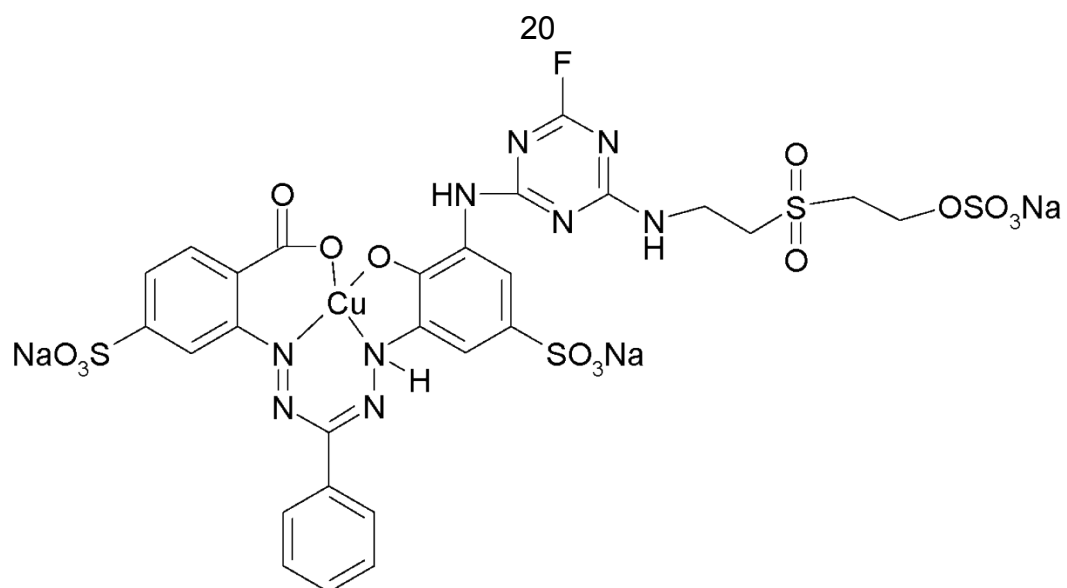
III-1,



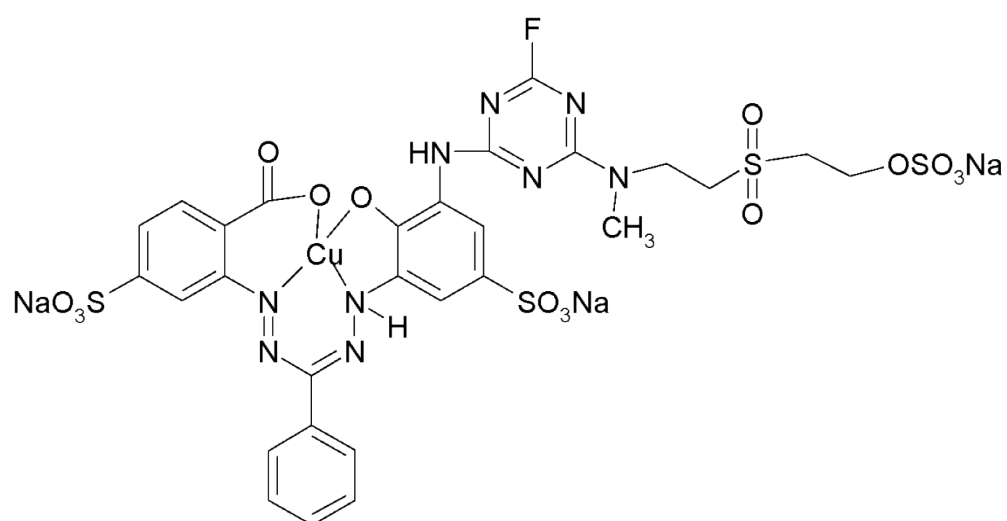
III-2,



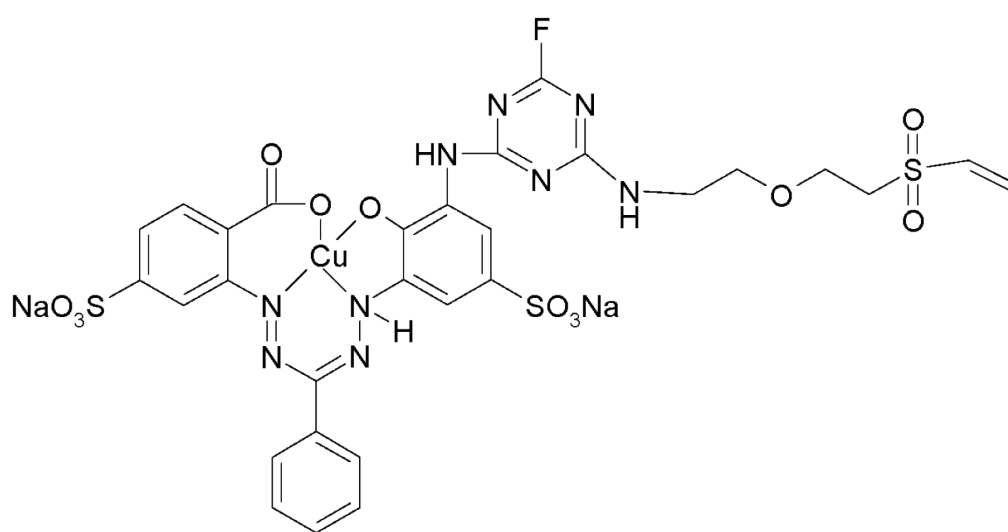
III-3,



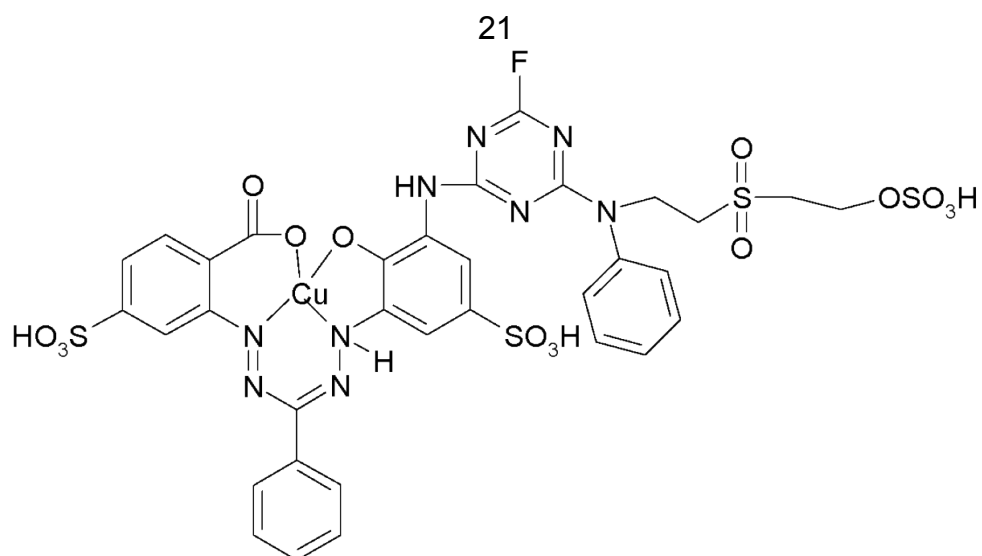
III-4,



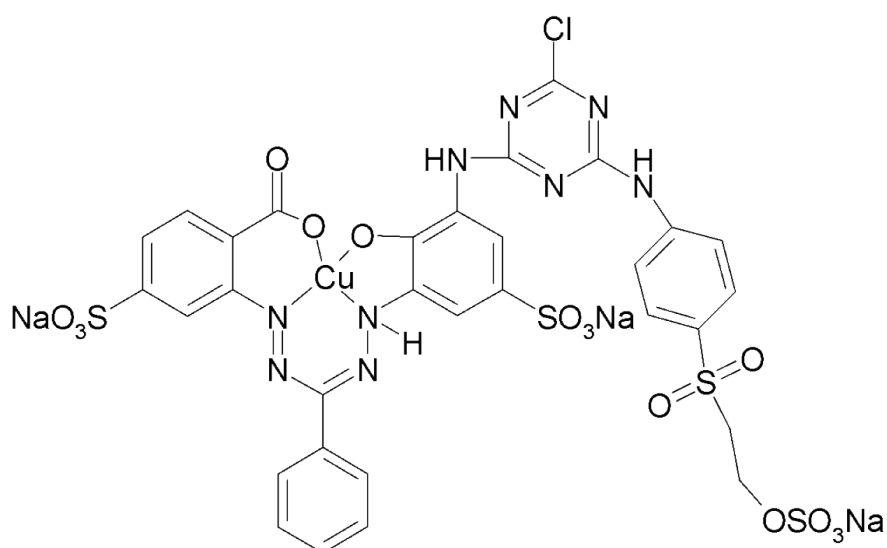
III-5,



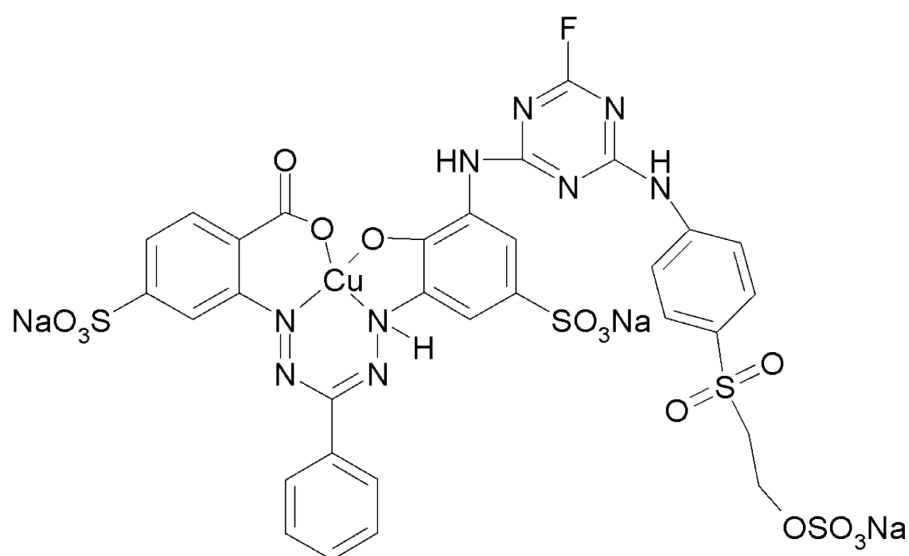
III-6,



III-7 y



III-8.



III-9.

Se prefieren incluso más las mezclas en las que el colorante de estructura general (III) se selecciona entre el grupo que consiste en: III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8.

Se prefieren mucho más las mezclas en las que el colorante de estructura general (III) se selecciona entre el grupo que consiste en: III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

5 Un grupo preferido de mezclas de acuerdo con la presente invención incluye aquellas mezclas en las que ambos colorantes (I) y (II) se seleccionan específicamente, seleccionándose el colorante de fórmula (I) entre la lista que consiste en I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-10 17, I-18, I-20 y I-21 y seleccionándose el colorante de fórmula (II) entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13. Se prefiere incluso más el grupo de mezclas en las que ambos colorantes (I) y (II) se seleccionan específicamente, 15 seleccionándose el colorante de fórmula (I) entre la lista que consiste en I-1, I-2 y I-4 y seleccionándose el colorante de fórmula (II) entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13.

20 De aquellas mezclas en las que también hay presente un colorante de estructura (III), se prefieren aquellas en las que ambos colorantes (I) y (III) se seleccionan específicamente, seleccionándose el colorante de fórmula (I) entre la lista que consiste en I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, 25 I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21 y seleccionándose el colorante de fórmula (III) entre la lista que consiste en III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8. Se prefieren más aquellas, en las que los dos colorantes (I) y (III) se seleccionan específicamente, seleccionándose el colorante de 30 fórmula (I) entre la lista que consiste en I-1, I-2 y I-4 y seleccionándose el colorante de fórmula (III) entre la lista

que consiste en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

Otro subgrupo preferido en el que también hay presente un colorante de estructura (III) incluye aquellas mezclas en las que ambos colorantes (II) y (III) se seleccionan específicamente, seleccionándose el colorante de fórmula (II) entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13 y seleccionándose el colorante de fórmula (III) entre la lista que consiste en III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8. Un subgrupo más preferido en el que también hay presente un colorante de estructura (III) incluye aquellas mezclas en las que ambos colorantes (II) y (III) se seleccionan específicamente, seleccionándose el colorante de fórmula (II) entre la lista que consiste en II -1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13 y seleccionándose el colorante de fórmula (III) entre la lista que consiste en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

El subgrupo más preferido de dichas mezclas incluye aquellas en las que los tres colorantes de estructuras (I), (II) y (III) se seleccionan entre las listas que consisten en I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21 para el colorante de estructura (I), en II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13 para el colorante de estructura (II) y en III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8 para el colorante de fórmula (III).

Dentro de este grupo, las mezclas en las que los tres colorantes de estructuras (I), (II) y (III) se seleccionan entre las listas que consisten en I-1, I-2 y I-4 para el colorante de estructura (I), en II-1, II-2, II-6, II-7, II-12

y II-13 para el colorante de estructura (II) y en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8 para el colorante de fórmula (III) son las más preferidas.

5 Los colorantes de fórmula (I), (II) y/o (III) y también la mezcla de colorantes de acuerdo con la presente invención pueden estar presentes como una preparación en forma sólida o en forma líquida (disuelta). En forma sólida comprenden, en la medida necesaria, las sales de electrolito, que son
10 habituales para colorantes hidrosolubles y, en particular, colorantes reactivos con fibras, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y pueden comprender adicionalmente los auxiliares que son habituales en colorantes comerciales, tales como sustancias tampón capaces
15 de establecer un pH de entre 3 y 7 en solución acuosa, tales como acetato de sodio, citrato de sodio, borato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio e hidrogenofosfato de disodio y auxiliares de teñido adicionales, agentes antipolvo y pequeñas cantidades de
20 secantes. Si están presentes en una solución acuosa líquida (que incluye el contenido de espesantes del tipo habitual para pastas de impresión), también pueden comprender sustancias que garanticen una vida prolongada para estas preparaciones, tales como preventivos de moho, por ejemplo.

25

En forma sólida, los colorantes de fórmula (I), (II) y/o (III) y también la mezcla de colorantes de acuerdo con la invención están normalmente en forma de polvos o gránulos que contienen sales de electrolitos (referidos en general a
30 continuación, como preparaciones) con, cuando corresponda, uno o más de los auxiliares anteriormente mencionados. En las

preparaciones, los colorantes están presentes del 20 % al 90 % en peso, en base a la preparación. Las sustancias tampón están generalmente presentes en una cantidad total de hasta el 5 % en peso, en base a la preparación.

5

Cuando los colorantes de fórmula (I), (II) y/o (III) así como la mezcla de colorantes de acuerdo con la invención están presentes en solución acuosa, el contenido total de colorante de estas soluciones acuosas es de hasta
10 aproximadamente el 50 % por peso, tal como, por ejemplo, entre el 5 % y el 50 % en peso, siendo el contenido de sal de electrolito de estas soluciones acuosas preferentemente inferior al 10 % en peso, en base a la solución acuosa; las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener
15 las sustancias tampón anteriormente mencionadas en general en una cantidad de hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 2 % en peso.

Los colorantes de fórmula (I), (II) y (III) pueden
20 aislarse de manera convencional mediante precipitación por adición de sal, usando sal común o cloruro de potasio, por ejemplo, o mediante secado por pulverización o evaporación. Una opción alternativa es que las soluciones sintetizadas de este modo, cuando sea necesario después de la adición de una
25 sustancia tampón y, si se desea, después de la concentración, se pongan en uso para teñido directamente, en forma de preparaciones líquidas.

Las mezclas de colorantes de fórmula (I), (II) y (III) de
30 acuerdo con la presente invención poseen propiedades de rendimiento valiosas y pueden usarse para teñir e imprimir

materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo. Los materiales indicados pueden adoptar la forma, por ejemplo, de estructuras laminares tales como papel y cuero, la forma de películas, tales como películas de poliamida, por ejemplo, o la forma de una composición en masa, como de poliamida o poliuretano, por ejemplo. Más en particular, sin embargo, toman la forma de fibras de los materiales indicados.

Las mezclas de los colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con la invención se usan para teñir e imprimir materiales de fibra celulósica de todo tipo. Preferentemente también son adecuados para teñir o imprimir fibras de poliamida o telas de mezcla de poliamida con algodón o con fibras de poliéster.

También es posible usar la mezcla de colorantes que tiene la fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con la invención para la impresión de textiles o papel mediante el procedimiento de chorro de tinta.

El uso de las mezclas de fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) como se han descrito anteriormente para teñir o imprimir materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo conforma otro aspecto de la presente invención y procedimientos para teñir o imprimir materiales que contienen carboxamido y/o hidroxilo en procedimientos convencionales, usando uno o más colorantes de fórmula general (I) de acuerdo con la invención como colorantes, conforman otro aspecto más de la presente invención.

Las fibras o materiales fibrosos para los fines de la

presente invención son más en particular fibras textiles, que pueden estar presentes como telas tejidas o como ovillos o en forma de madejas o paquetes enrollados.

5 Son materiales que contienen carboxamido, por ejemplo, poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, más en particular en forma de fibras, por ejemplo, lana y pelos de otros animales, seda, cuero, nylon-6,6, nylon-6, nylon-11 y nylon-4.

10

 Son materiales que contienen hidroxilo aquellos de origen natural o sintético, tales como, por ejemplo, materiales de fibra de celulosa o sus productos regenerados y poli(alcoholes vinílicos). Son materiales de fibra de
15 celulosa preferentemente algodón, pero también otras fibras vegetales, tales como fibras de lino, cáñamo, yute y ramio. Son fibras de celulosa regeneradas, por ejemplo, viscosa básica y viscosa de filamentos.

20

 Las mezclas de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse y fijarse sobre los materiales indicados, más en particular sobre los materiales fibrosos indicados, mediante las técnicas de aplicación que se conocen para los colorantes hidrosolubles y, en particular, para los colorantes reactivos
25 con fibras.

 La lana, a la que se le ha dado un acabado no afieltrado o de bajo afieltrado (véase, por ejemplo, H. Rath, *Lehrbuch der Textilchemie*, Springer-Verlag, 3ª edición (1972), páginas
30 295-299, especialmente la lana acabada mediante el procedimiento Hercosett (página 298), *J. Soc. Dyers and*

Colourists 1972, 93-99 y 1975, 33-44) puede teñirse con muy buenas propiedades de solidez. El procedimiento de teñido en lana tiene lugar en un procedimiento de teñido convencional a partir de un medio ácido. Por ejemplo, pueden añadirse ácido acético y/o sulfato de amonio o ácido acético y acetato de amonio o acetato de sodio al baño de colorante con el fin de obtener el pH deseado. Para conseguir una nivelación útil en el teñido, es aconsejable añadir asistentes de nivelación habituales, tales como, por ejemplo, un asistente de nivelación a base de un producto de reacción de cloruro cianúrico con tres veces la cantidad molar de ácido aminobencenosulfónico y/o ácido aminonaftalenosulfónico, o uno a base de un producto de reacción de, por ejemplo, estearilamina con óxido de etileno.

De este modo, por ejemplo, la mezcla de colorantes de la invención se somete preferentemente en primer lugar al procedimiento de agotamiento desde un baño de teñido ácido que tiene un pH de aproximadamente 3,5 a 5,5, con monitorización del pH y, después, hacia el final del tiempo de teñido, el pH se desplaza al intervalo neutro y opcionalmente débilmente alcalino, a un pH de hasta 8,5, con el fin, en particular, de inducir la unión reactiva completa entre los colorantes de las mezclas de colorantes de la invención y la fibra, con el fin de obtener altas profundidades de color. Al mismo tiempo, se retira la fracción de colorante que no se ha unido de forma reactiva.

El procedimiento descrito en el presente documento también se aplica a la producción de teñidos sobre materiales fibrosos compuestos de otras poliamidas naturales o de

poliamidas y poliuretanos sintéticos. Estos materiales pueden teñirse usando los procedimientos de teñido e impresión habituales que se describen en la bibliografía y que conocen los expertos en la materia (véase, por ejemplo, H.-K.

5 Rouette, *Handbuch der Textilveredlung*, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main).

Además de las mezclas de fórmula general (I), (II), opcionalmente (III) y agua, los licores de teñido y las
10 pastas de impresión pueden comprender aditivos adicionales. Los aditivos son, por ejemplo, agentes humectantes, antiespumantes, agentes niveladores y agentes que influyen sobre las propiedades del material textil, tales como suavizantes, aditivos de acabado retardantes de la llama y
15 agentes que transmiten 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 colorante y las pastas de impresión,
20 las cantidades de colorante pueden variar dentro de amplios límites, de acuerdo con la profundidad de color deseada. En términos generales, la mezcla de colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) está presente en cantidades del 0,01 % al 15 % en peso, más en particular en cantidades del
25 0,1 % al 10 % en peso, en base a los productos de teñido o la pasta de impresión, respectivamente.

Sobre fibras de celulosa, se obtienen teñidos que tienen muy buenos rendimientos de color mediante los procedimientos
30 de agotamiento de un licor largo, usando una amplia diversidad de agentes de unión a ácido y, cuando sea

apropiado, sales neutras, tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. En el caso del procedimiento de agotamiento, se prefiere realizar el teñido a un pH de 3 a 7, más en particular a un pH de 4 a 6. La relación de licor puede seleccionarse dentro de un amplio intervalo y es, por ejemplo, de entre 3:1 y 50:1, preferentemente de entre 5:1 y 30:1. El teñido se realiza preferentemente en un baño acuoso a temperaturas de entre 40 y 105 °C, opcionalmente a una temperatura de hasta 130 °C a presión superatmosférica y, cuando sea apropiado, en presencia de auxiliares de teñido habituales. Las propiedades de solidez frente a la humedad del material teñido pueden potenciarse mediante un tratamiento posterior para retirar el colorante no fijado. Este postratamiento tiene lugar más en particular a un pH de 8 a 9 y a temperaturas de 75 a 80 °C.

Un posible procedimiento de proceso de agotamiento es introducir el material en el baño caliente y calentar gradualmente el baño a la temperatura deseada y completar la operación de teñido. Las sales neutras, que aceleran el agotamiento de los colorantes también pueden, si se desea, no añadirse al baño hasta que se haya alcanzado la temperatura de teñido real.

El procedimiento de amortiguación sobre fibras de celulosa análogamente produce excelentes rendimientos de color y una muy buena acumulación de color, con la fijación capaz tener lugar de manera convencional por lotes a temperatura ambiente o temperatura elevada, hasta aproximadamente 60 °C, por ejemplo, mediante vapor o mediante medio de calor seco.

Los procedimientos de impresión habituales para fibras de celulosa también, que pueden realizarse en una sola etapa, como por ejemplo mediante impresión con un pasta de impresión que contiene bicarbonato de sodio u otro agente de unión a
5 ácido y vaporización posterior de 100 a 103 °C, o en dos etapas, como por ejemplo mediante impresión con una tinta de impresión neutra o débilmente ácida, seguido de fijado ya sea haciendo pasar el material impreso a través de un baño alcalino caliente que contiene electrolitos o mediante
10 sobreamortiguación con un licor de amortiguación alcalino que contiene electrolitos y el posterior tratamiento en lotes o con vapor o con calor seco del material sobreamortiguado con álcali, produce impresiones fuertemente coloreadas con contornos bien definidos y un fondo de color blanco
15 transparente. El resultado de las impresiones se ve poco afectado, si es que lo hace, por variaciones en las condiciones de fijación.

En el caso de fijación por medio de calor seco, de
20 acuerdo con 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 a alta presión a temperaturas de hasta 160 °C.

25

Los agentes de unión a ácido que efectúan la fijación de los colorantes sobre las fibras de celulosa son, por ejemplo, sales básicas hidrosolubles de los metales alcalinos y, análogamente, metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos o
30 inorgánicos o compuestos que liberan álcalis en el calor. Se incluyen en particular los hidróxidos de metal alcalino y las

sales de metal alcalino de ácidos orgánicos o inorgánicos de débiles a moderadamente fuertes, siendo los compuestos de metal alcalino preferidos compuestos de sodio y compuestos de potasio. Los ejemplos de dichos agentes de unión a ácido

5 incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tricloroacetato de sodio, vidrio soluble o fosfato trisódico o mezclas de los mismos.

10

Las mezclas de fórmula general (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con la invención son notables en particular por sus altas intensidades de color y rendimientos de fijación y facilidad de retirada por lavado de las porciones

15 no fijadas sobre la fibra. Además, los teñidos y las impresiones tienen buenas propiedades de solidez total, tales como alta solidez frente a la luz y muy buenas solideces frente a la humedad, tales como solidez frente al lavado, al agua, al agua salada, al teñido cruzado y a la transpiración,

20 por ejemplo, y también buena solidez frente al plegado, al prensado en caliente y al frotado. Presentan, además, poca tendencia a teñir la poliamida en telas de mezcla de algodón/poliamida. En conjunto, por tanto, tienen un perfil mejorado de propiedades con respecto a los colorantes

25 conocidos a partir del documento JP 47 036 838.

La presente invención también proporciona tintas para la impresión textil digital mediante procedimiento de inyección de tinta, que comprende una mezcla de colorantes de fórmula

30 (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con la invención.

Las tintas de la invención comprenden una mezcla de colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con 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, en base al peso total de la tinta. Se apreciará que las tintas también pueden comprender mezclas de colorantes de fórmula general (I) de acuerdo con la invención y otros colorantes utilizados en la impresión textil.

10

Para el uso de las tintas en el procedimiento de flujo continuo, puede establecerse una conductividad de 0,5 a 25 mS/m mediante la adición de electrolito. Los ejemplos de electrolito adecuado incluyen nitrato de litio y nitrato de potasio.

15

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

20

Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, terc-butanol, alcohol pentílico, alcoholes polihídricos, tales como 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, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, alquilenglicoles que tienen de 2 a 8 grupos alquilenos, por ejemplo: monoetilenglicol,

30

dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, éteres de alquilo inferior de alcoholes polihidroxilados, tales como

5 etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monohexil éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol monobutil éter, tripropilenglicol

10 monometil éter, tetraetilenglicol monometil éter, tetraetilenglicol monobutil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monoetil éter, propilenglicol monobutilo éter, tripropilenglicol isopropil éter, éteres de polialquilenglicol, tales como

15 polietilenglicol monometil éter, polipropilenglicol glicerol éter, polietilenglicol tridecil éter, polietilenglicol nonilfenil éter, aminas, tales como metilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina,

20 etilendiamina, derivados de urea, tales como urea, tiourea, N-metilurea, N,N'-dimetilurea, etilenurea y 1,1,3,3-tetrametilurea, amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, N-formiletanolamina, N-acetiletanolamina, cetonas o cetoalcoholes, tales como

25 acetona, alcohol de diacetona, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, dioxano y también trimetiloletano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, alcohol bencílico, gamma-butirolactona, épsilon-caprolactama y, adicionalmente, sulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano,

30 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-bis(metoximetil)imidazolidina, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)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 adicionalmente los aditivos habituales, tales como, por ejemplo, moderadores de la viscosidad para establecer viscosidades en el intervalo de 1,5 a 40 mPas en un intervalo de temperatura de 20 a 50 °C. Las tintas preferidas tienen
15 una viscosidad de 1,5 a 20 mPas y las tintas particularmente preferidas tienen una viscosidad de 1,5 a 15 mPas.

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

25

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
30 termoeléctrica o piezoeléctrica).

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

5

Las tintas pueden comprender adicionalmente aditivos habituales, tales como sustancias para inhibir el crecimiento fúngico y bacteriano, por ejemplo, en cantidades del 0,01 % al 1 % en peso, en base al peso total de la tinta.

10

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

Las tintas de la invención son adecuadas para su uso en procedimientos de impresión por inyección de tinta para la impresión de una amplia diversidad de materiales pretratados, tales como seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos y, más en particular, materiales de fibra celulósica de todo tipo. Las tintas de impresión de la invención también son adecuadas para la impresión de fibras pretratadas que contienen hidroxilo y/o amino que están presentes en telas de mezcla; por ejemplo, mezclas de algodón, seda, lana con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

25

Al contrario que en la impresión textil convencional, donde la tinta de impresión ya contiene todos los productos químicos de fijación y los espesantes para un colorante 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, tal como, por ejemplo, fibras de celulosa y fibras de celulosa regeneradas y también seda y lana, tiene lugar con un licor alcalino acuoso antes de la impresión. La fijación de colorantes reactivos requiere álcali, por ejemplo, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato de trisodio, silicato de sodio, hidróxido de sodio, donadores alcalinos tales como, por ejemplo, cloroacetato de sodio, formiato de sodio, sustancias hidrotrópicas tales como, por ejemplo, urea, inhibidores de la reducción, tales como, por ejemplo, nitrobenzenosulfonatos de sodio y también espesantes para evitar el flujo de los motivos cuando se aplica la tinta de impresión, siendo ejemplos de los mismos alginatos de sodio, poliacrilatos modificados o galactomananos altamente eterificados.

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

Después de que ha tenido lugar la impresión, el material de fibra textil se seca de 120 a 150 °C y después se fija.

La fijación de las impresiones de chorro de tinta producidas con colorantes reactivos puede lograrse a temperatura ambiente o con vapor saturado, con vapor sobrecalentado, con aire caliente, con microondas, con

radiación infrarroja, con rayos láser o haces de electrones o con otras técnicas adecuadas de transferencia de energía.

Se hace una distinción entre las operaciones de fijación de una y dos fases. En la fijación de una fase, los productos químicos necesarios para la fijación ya están en el sustrato textil. En la fijación en dos fases, este pretratamiento es innecesario. La fijación solo requiere álcali, que, después de la impresión con chorro de tinta, se aplica antes de la operación de fijación, sin secar entre ellas. Aditivos adicionales tales como urea o espesantes son redundantes.

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

Las impresiones producidas con las tintas de la invención poseen una alta intensidad del color y una alta estabilidad de unión colorante-fibra, no solo en el intervalo ácido sino también en el intervalo alcalino, y también tienen una buena solidez frente a la luz y muy buenas propiedades de solidez frente a la humedad, tales como solidez frente al lavado, el agua, el agua salada, el teñido cruzado y la transpiración, y también buena solidez frente al plegado, prensado en caliente y frotado.

La mezcla de colorantes de fórmula (I), (II) y opcionalmente (III) de acuerdo con la invención proporciona teñidos e impresiones de color azul/azul marino, e impresiones de chorro de tinta, sobre los materiales

especificados.

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 al litro. Los compuestos descritos por la fórmula en los ejemplos se escriben en forma de sales de sodio, puesto que en general se preparan y se aíslan en forma de sus sales, preferentemente sales de sodio o sales de potasio, y se usan para el teñido en forma de sus sales. Los compuestos de partida especificados en los ejemplos a continuación, especialmente los ejemplos tabulados, pueden usarse en la síntesis en forma del ácido libre o también en forma de sus sales, preferentemente sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio o sales de potasio.

Los colorantes se sintetizaron como se esboza en las patentes europeas EP 1 490 441 y WO 2010/050495. Después, las mezclas de colorante se prepararon como en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se mezclaron mecánicamente entre sí 70 partes de un colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de color azul rojizo de fórmula (I-1) y 30 partes de un colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de color azul marino verdoso de fórmula (II-1).

La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona teñidos e impresiones de color azul marino neutro, sobre algodón, por ejemplo, en las condiciones de teñido habituales para colorantes reactivos.

5

Ejemplo 2

Se mezclaron mecánicamente entre sí 50 partes de un colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el
10 colorante azoico de color azul rojizo de fórmula (I-1), 30 partes de un colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de color azul marino verdoso de fórmula (II-1) y 20 partes de un polvo de colorante que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de
15 color azul de fórmula (III-7).

La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona teñidos e impresiones de color azul marino neutro, sobre algodón, por ejemplo, en las condiciones de
20 teñido habituales para colorantes reactivos.

Ejemplo 3

Se mezclaron mecánicamente entre sí 50 partes de un
25 colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de color azul rojizo de fórmula (I-4), 30 partes de un colorante en polvo que contiene electrolito que contenía el colorante azoico de fórmula (II-6) y 20 partes de un polvo de colorante que contiene electrolito que contenía
30 el colorante azoico de color azul de fórmula (III-1).

La mezcla de colorantes resultante de la invención proporciona teñidos e impresiones de color azul marino neutro, sobre algodón, por ejemplo, en las condiciones de teñido habituales para colorantes reactivos.

5

Ejemplo		Componente	%		Componente	%		Componente	%
N.º		I			II			II	
4		I.1	60		II.1	40		-	-
5		I.1	50		II.1	50		-	-
6		I.1	50		II.1	30		III.1	20
7		I.1	20		II.1	30		III.1	50
8		I.1	50		II.1	30		III.2	20
9		I.1	50		II.1	30		III.3	20
10		I.1	50		II.1	30		III.4	20
11		I.1	50		II.1	30		III.5	20
12		I.1	50		II.1	30		III.6	20
13		I.2	70		II.2	30		-	-
14		I.2	60		II.2	40		-	-
15		I.2	50		II.2	50		-	-
16		I.2	50		II.2	30		III.1	20
17		I.2	50		II.2	30		III.7	20
18		I.3	70		II.1	30		-	-

Ejemplo		Componente	%		Componente	%		Componente	%
N.º		I			II			II	
19		I.3	60		II.1	40		-	-
20		I.3	50		II.1	50		-	-
21		I.4	70		II.1	30		-	-
22		I.4	60		II.1	40		-	-
23		I.4	50		II.1	50		-	-
24		I.4	50		II.1	30		III.1	20
25		I.4	50		II.1	30		III.7	20
26		I.5	70		II.1	30		-	-
27		I.5	60		II.1	40		-	-
28		I.5	50		II.1	50		-	-
29		I.6	70		II.1	30		-	-
30		I.6	60		II.1	40		-	-
31		I.6	50		II.1	50		-	-
32		I.12	70		II.1	30		-	-
33		I.12	60		II.1	40		-	-
34		I.12	50		II.1	50		-	-
35		I.13	70		II.1	30		-	-
36		I.13	60		II.1	40		-	-
37		I.13	50		II.1	50		-	-
38		I.17	70		II.1	30		-	-
39		I.17	60		II.1	40		-	-
40		I.17	50		II.1	50		-	-
41		I.18	70		II.1	30		-	-

Ejemplo		Componente	%		Componente	%		Componente	%
N.º		I			II			II	
42		I.18	60		II.1	40		-	-
43		I.18	50		II.1	50		-	-
44		I.20	70		II.1	30		-	-
45		I.20	60		II.1	40		-	-
46		I.20	50		II.1	50		-	-
47		I.21	70		II.1	30		-	-
48		I.21	60		II.1	40		-	-
49		I.21	50		II.1	50		-	-
50		I.1	70		II.4	30		-	-
51		I.1	60		II.4	40		-	-
52		I.1	50		II.4	50		-	-
53		I.1	70		II.5	30		-	-
54		I.1	60		II.5	40		-	-
55		I.1	50		II.5	50		-	-
56		I.1	70		II.6	30		-	-
57		I.1	60		II.6	40		-	-
58		I.1	50		II.6	50		-	-
59		I.1	50		II.6	30		III.1	20
60		I.1	50		II.6	30		III.7	20
61		I.1	70		II.8	30		-	-
62		I.1	60		II.8	40		-	-
63		I.1	50		II.8	50		-	-
64		I.1	70		II.10	30		-	-

Ejemplo		Componente	%		Componente	%		Componente	%
N.º		I			II			II	
65		I.1	60		II.10	40		-	-
66		I.1	50		II .10	50		-	-
67		I.1	70		II.11	30		-	-
68		I.1	60		II.11	40		-	-
69		I.1	50		II.11	50		-	-
70		I.1	70		II.12	30		-	-
71		I.1	60		II.12	40		-	-
72		I.1	50		II.12	50		-	-
73		I.1	50		II.12	30		III.1	20
74		I.1	50		II.12	30		III.7	20
75		I.1	70		II.13	30		-	-
76		I.1	60		II.13	40		-	-
77		I.1	50		II.13	50		-	-
78		I.1	50		II.13	30		III.1	20
79		I.1	50		II.13	30		III.7	20
80		I.1	70		II.14	30		-	-
81		I.1	60		II.14	40		-	-
82		I.1	50		II.14	50		-	-
83		I.1	50		II.14	30		III.1	20
84		I.1	50		II.14	30		III.7	20

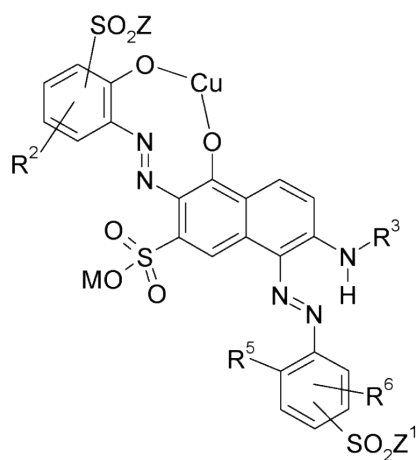
Ejemplo de aplicación 1

Se disolvieron 5 partes del colorante obtenido en el ejemplo 1 y 50 partes de cloruro de sodio en 999 partes de agua y se añadieron 5 partes de carbonato de sodio, 0,7 partes de hidróxido de sodio (en forma de una solución acuosa al 32,5 %) y, si fuere necesario, 1 parte de un agente humectante. A este baño de teñido se le introdujeron 100 g de una tela de algodón tejida. La temperatura del baño de colorante se mantuvo a 25 °C durante 10 minutos para empezar, después se elevó durante 30 minutos hasta la temperatura final de 60 °C y se mantuvo a esa temperatura durante otros 60 a 90 minutos. A continuación, los productos teñidos se aclararon primero durante 2 minutos con agua y posteriormente durante 5 minutos con agua. Los productos teñidos se neutralizaron a 40 °C en 1000 partes de una solución acuosa que contenía 1 parte de ácido acético al 50 % durante 10 minutos. A esto le siguió el aclarado con agua desionizada a 70 °C y después el enjabonado a ebullición durante 15 minutos con un detergente para ropa, se aclaró nuevamente y se secó. Esto proporciona un teñido de color azul marino fuertemente coloreado que tiene muy buenas propiedades de solidez.

REIVINDICACIONES

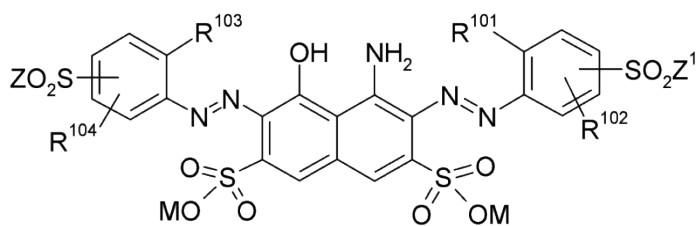
1. Mezclas de colorantes reactivos con fibras, que comprenden:

5 un colorante de fórmula (I)



(I),

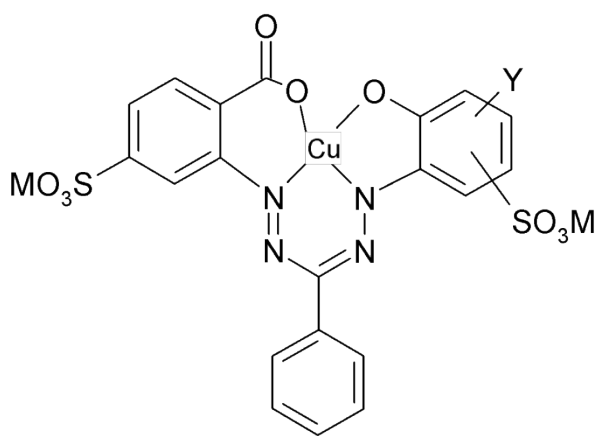
un colorante de fórmula (II)



10

(II)

y opcionalmente un colorante de fórmula (III)



(III)

en las que independientemente entre sí

15 R² es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

R³ es alquilo (C₁-C₄); alquilo (C₁-C₄) sustituido con sulfo,

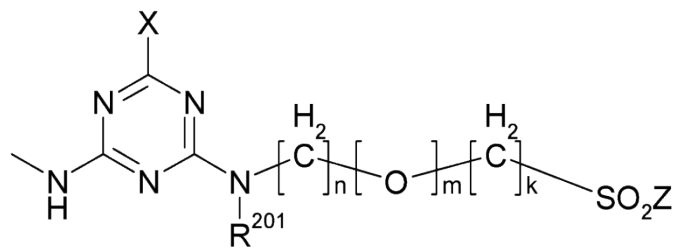
carboxilo, halógeno, hidroxilo, amino o acetamido; fenilo; o fenilo sustituido con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), sulfo, halógeno, carboxilo, acetamido o ureido;

R⁵ es alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

R⁶ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, sulfo, carboxilo, amido, ureido o halógeno,

R¹⁰¹ y R¹⁰³ son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, sulfo o carboxilo, R¹⁰² y R¹⁰⁴ son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, sulfo, carboxilo,

Z y Z¹ son -CH=CH₂, -CH₂-CH₂G o hidroxilo, G es hidroxilo o un grupo alcalino separable, Y es -SO₂-Z o un grupo de fórmula (100)



en la que X es halógeno, R²⁰¹ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o fenilo, n es 2 o 3, m es 0 o 1, k es 0 a 3

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

2. Mezclas de colorantes reactivos con las fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que independientes entre sí

R^2 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2) o sulfo,

R^3 es alquilo (C_1-C_2) o alquilo (C_1-C_2) sustituido con sulfo,

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

R^6 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2) o sulfo,

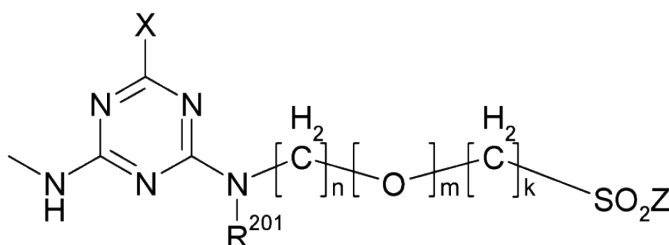
5 R^{101} y R^{103} son alquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , sulfo o carboxilo,

R^{102} y R^{104} son hidrógeno, alquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , sulfo o carboxilo,

Z y Z^1 son $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH_2G$ o hidroxilo,

G es hidroxilo o un grupo alcalino separable,

10 Y es $-SO_2-Z$ o un grupo de fórmula (100)



(100)

en la que

X es Cl o F,

15 R^{201} es hidrógeno, alquilo (C_1-C_2) o fenilo,

n es 2 o 3,

m es 0 o 1,

k es 0 a 3

y

20 M es hidrógeno, Na, K o Li.

3. Mezclas de colorantes reactivos con fibras de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las que independientes entre sí

25 R^2 es hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,

R^3 es metilo o alquilo (C_1-C_2) sustituido con sulfo,

R^5 es metilo, metoxi o sulfo,

R^6 es hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,

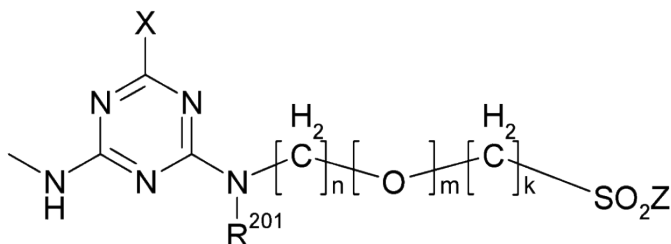
R^{101} y R^{103} son, metilo, metoxi o sulfo,

R^{102} y R^{104} son hidrógeno, metilo, metoxi o sulfo,

Z y Z^1 son $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ o hidroxilo,

G es hidroxilo o un grupo alcalino separable,

5 Y es $-\text{SO}_2-\text{Z}$ o un grupo de fórmula (100)



(100)

en la que

X es Cl o F,

10 R^{201} es hidrógeno, metilo o fenilo,

n es 2 o 3,

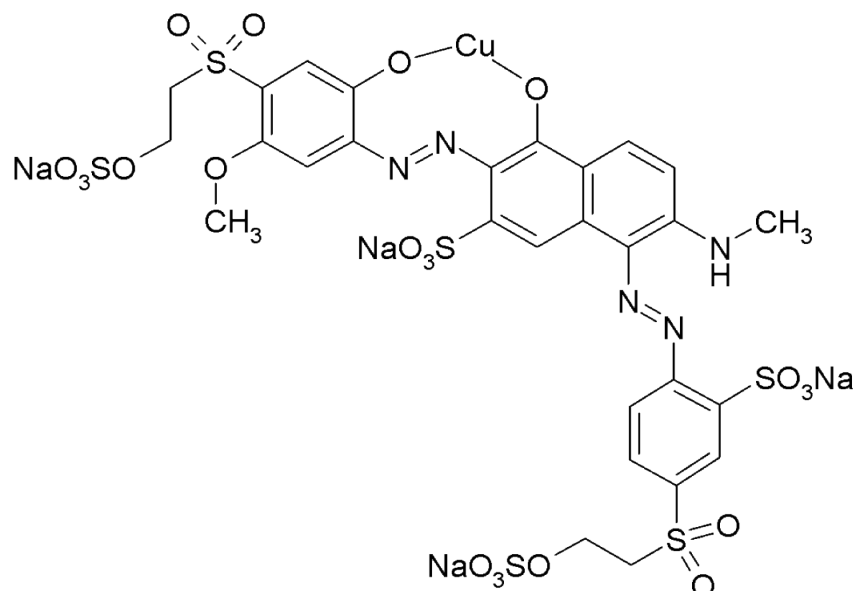
m es 0 o 1,

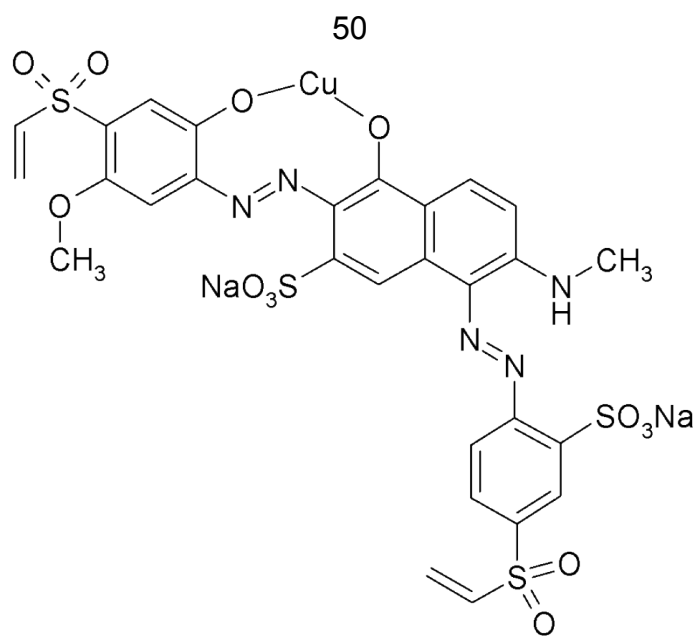
k es 0 a 3,

y

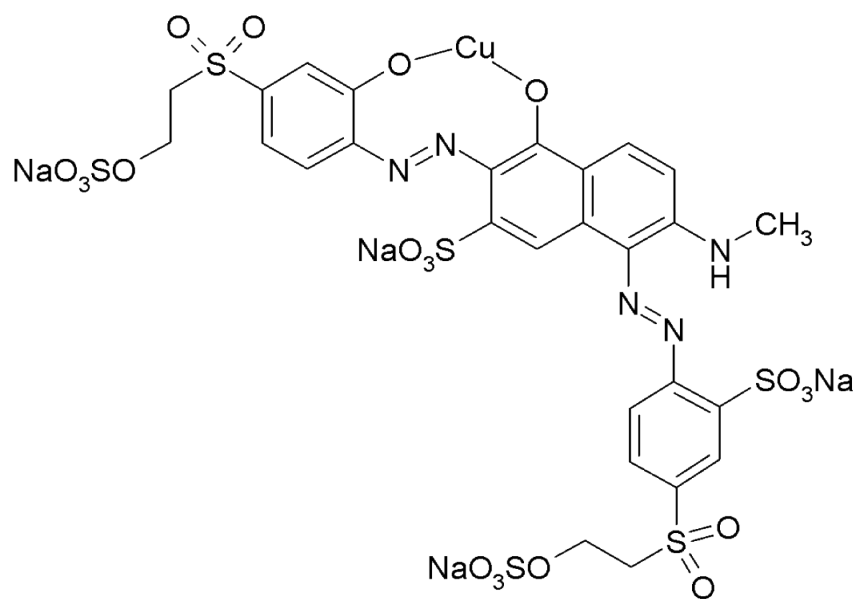
15 M es hidrógeno, Na, K o Li.

4. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el grupo que consiste en:

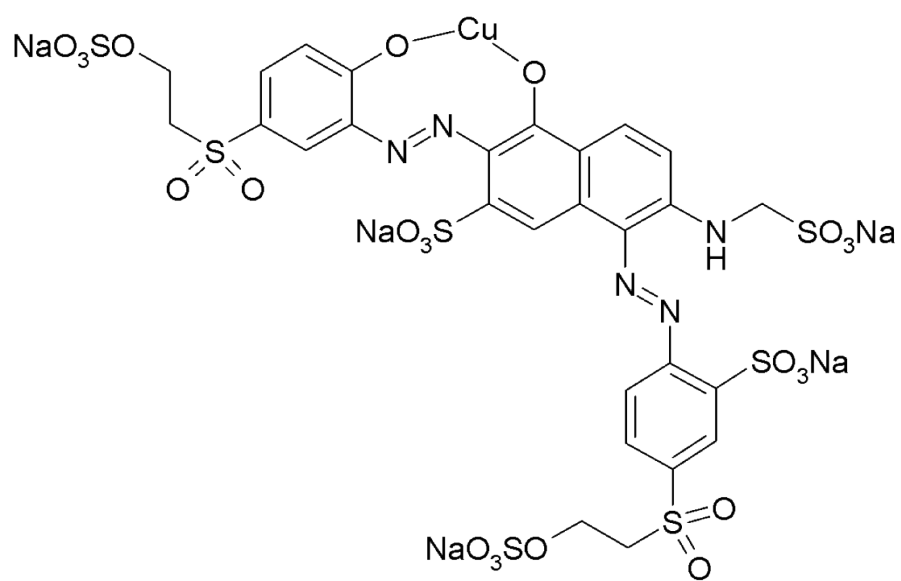




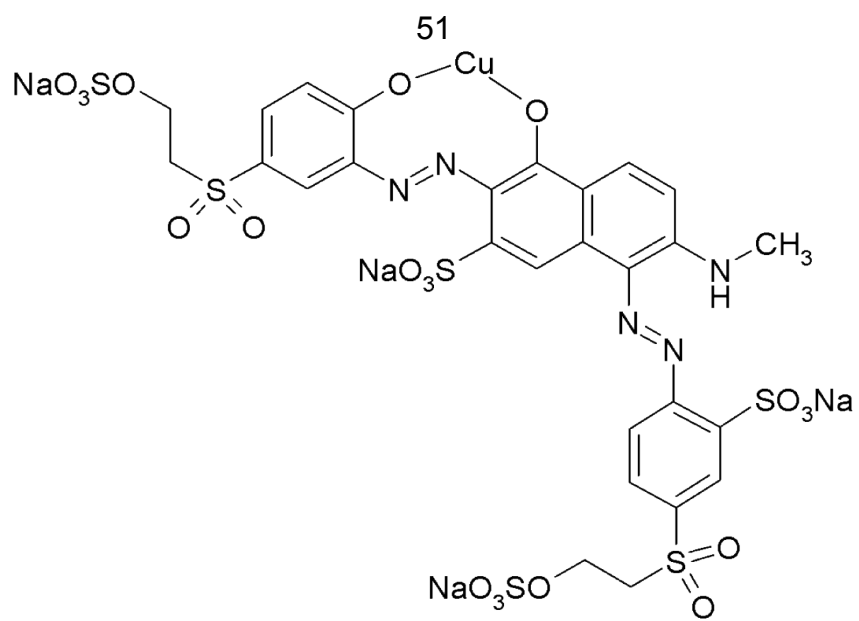
I-2,



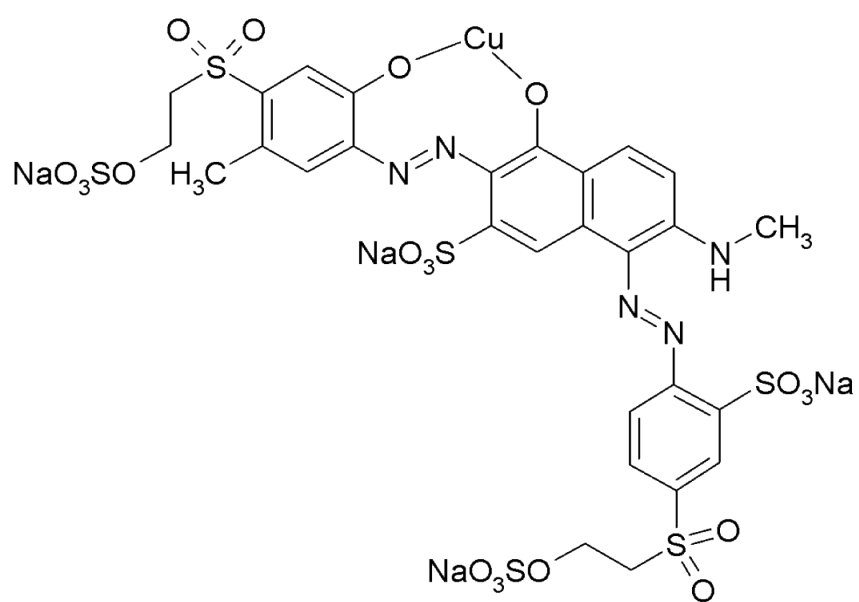
I-3,



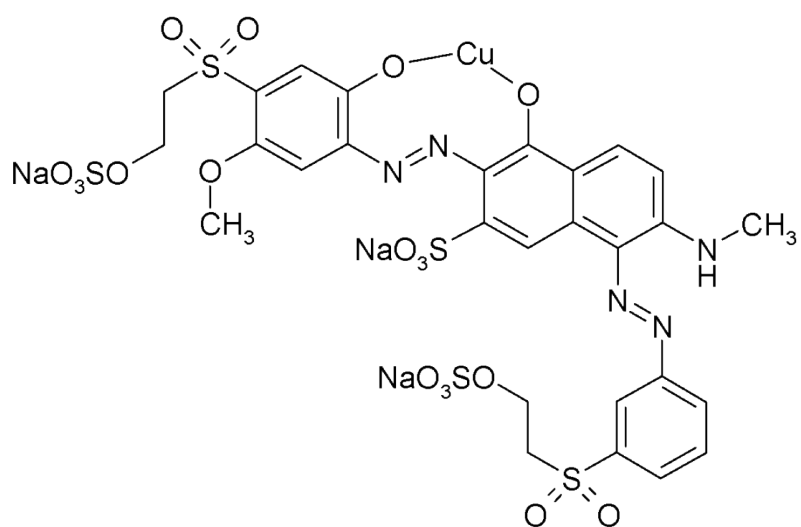
I-4,



I-5,

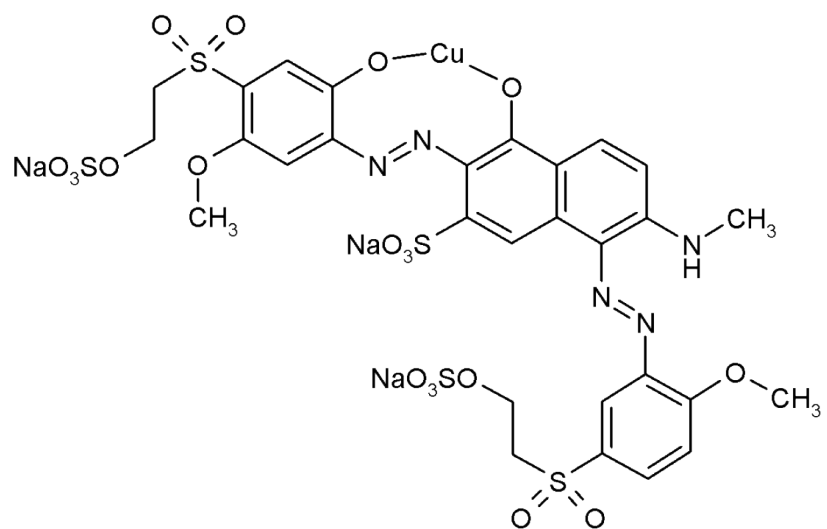


I-6,

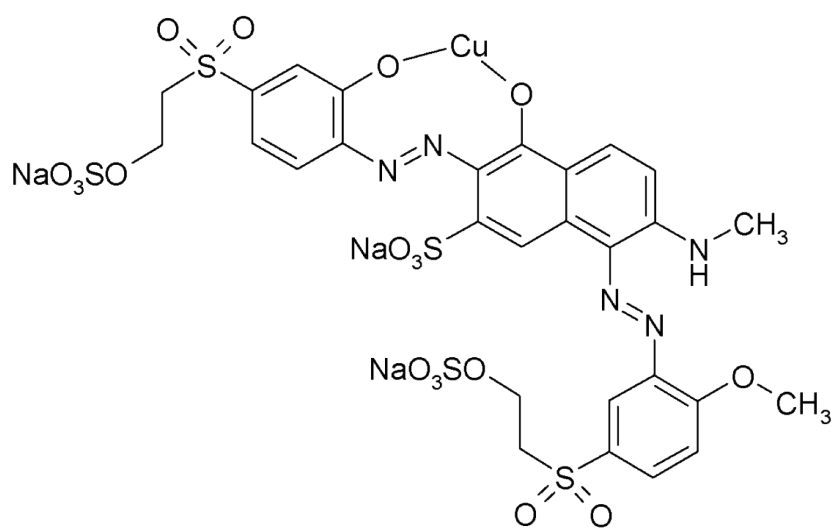


I-7,

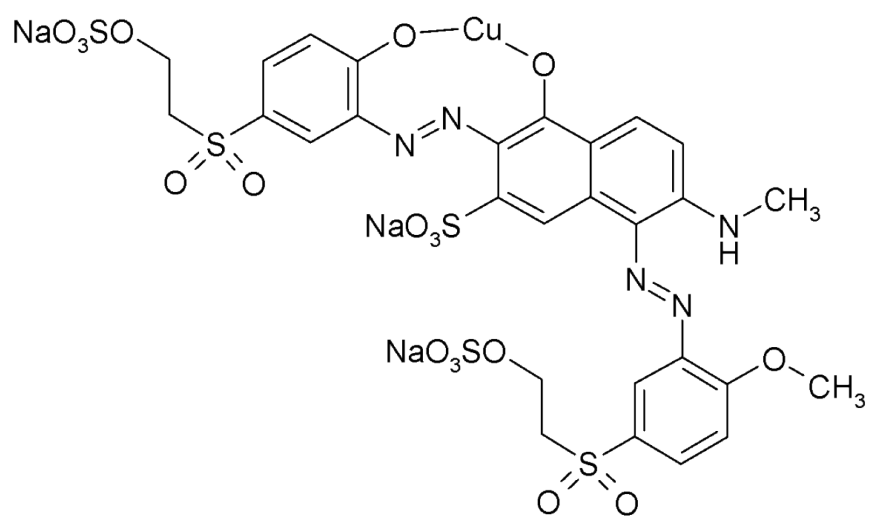
52



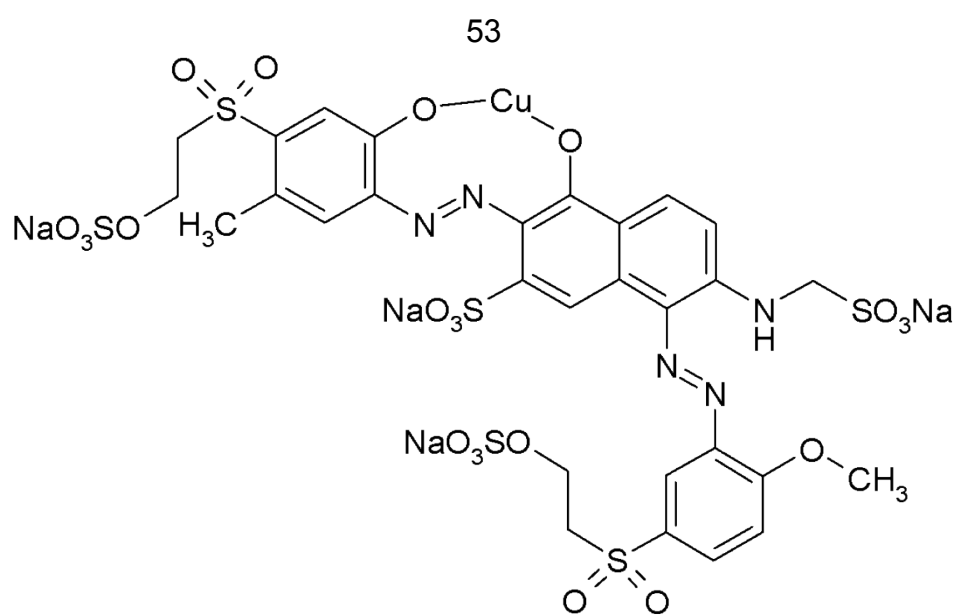
I-8,



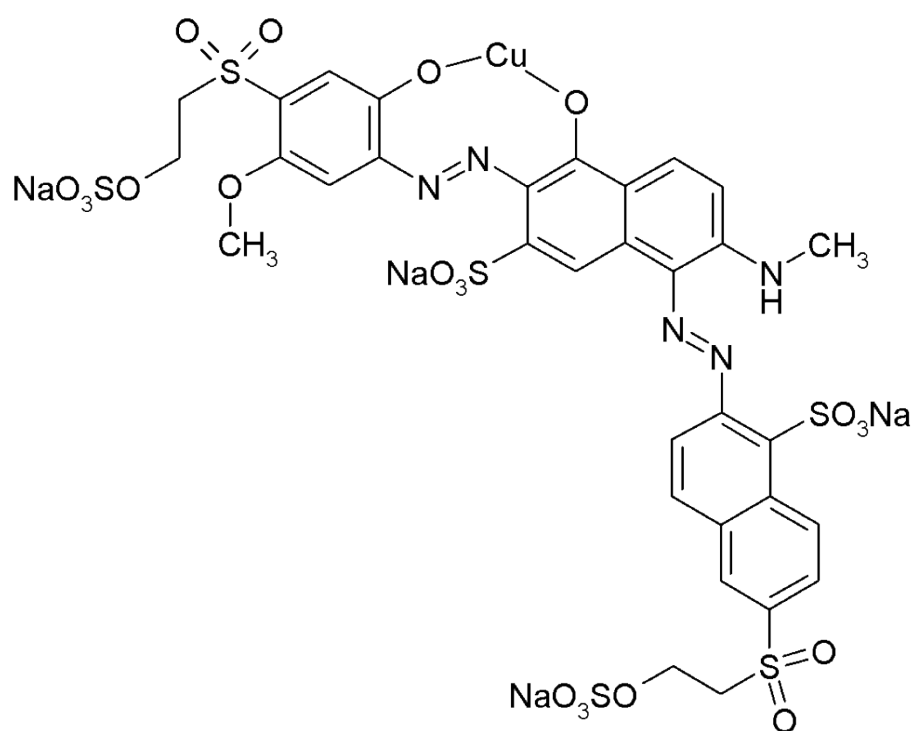
I-9,



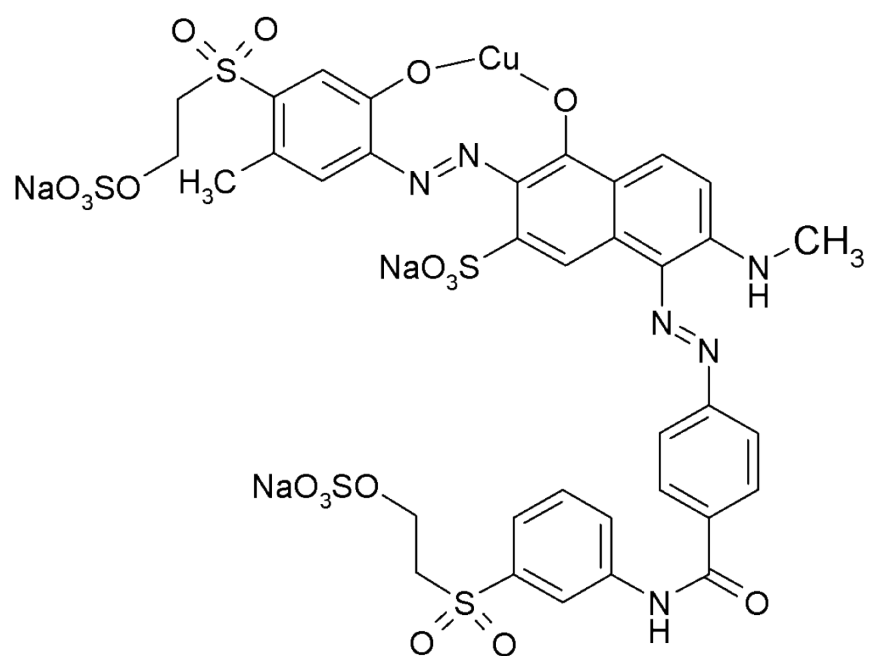
I-10,



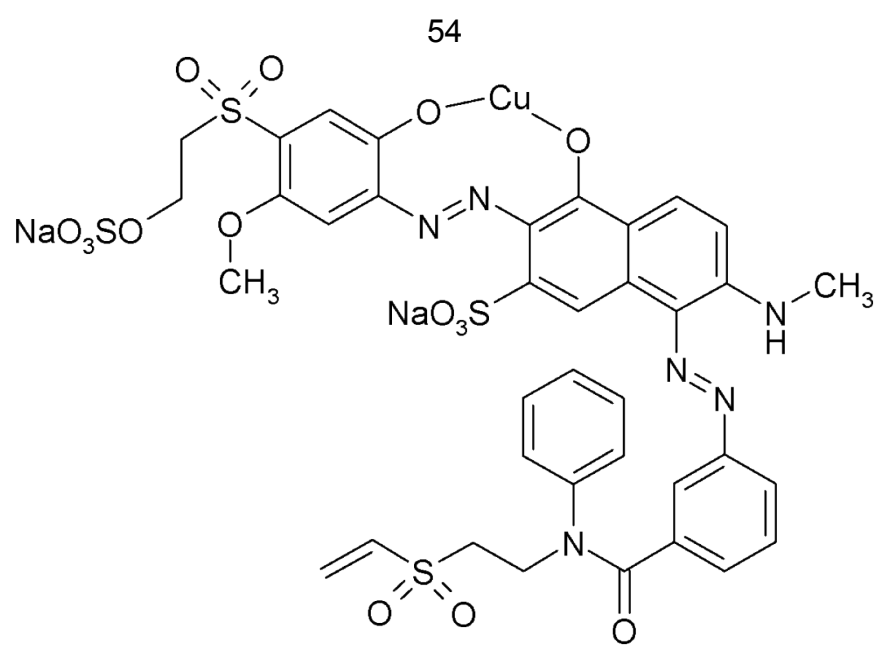
I-11,



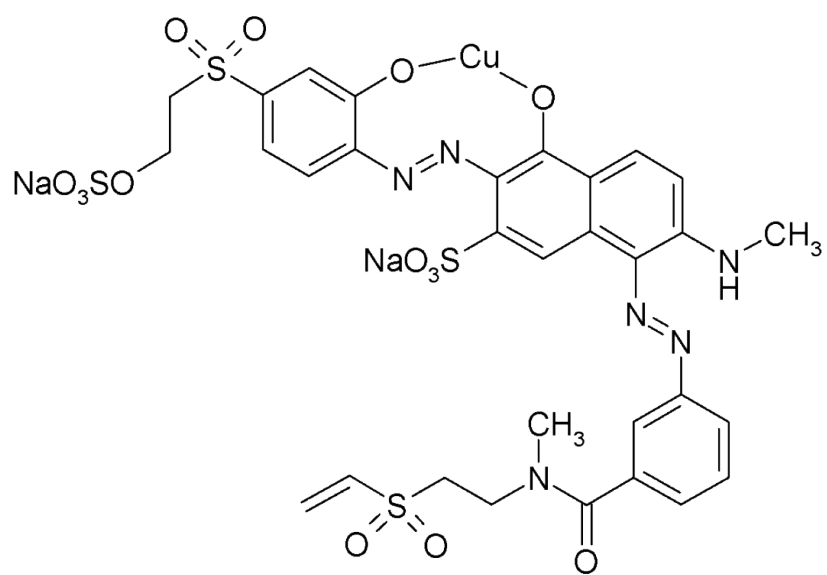
I-12,



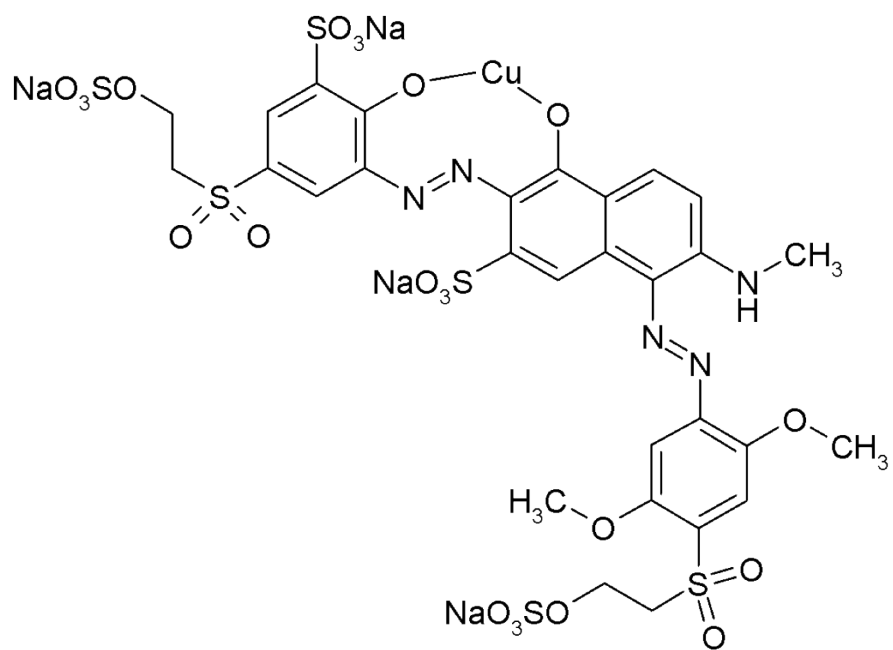
I-13,



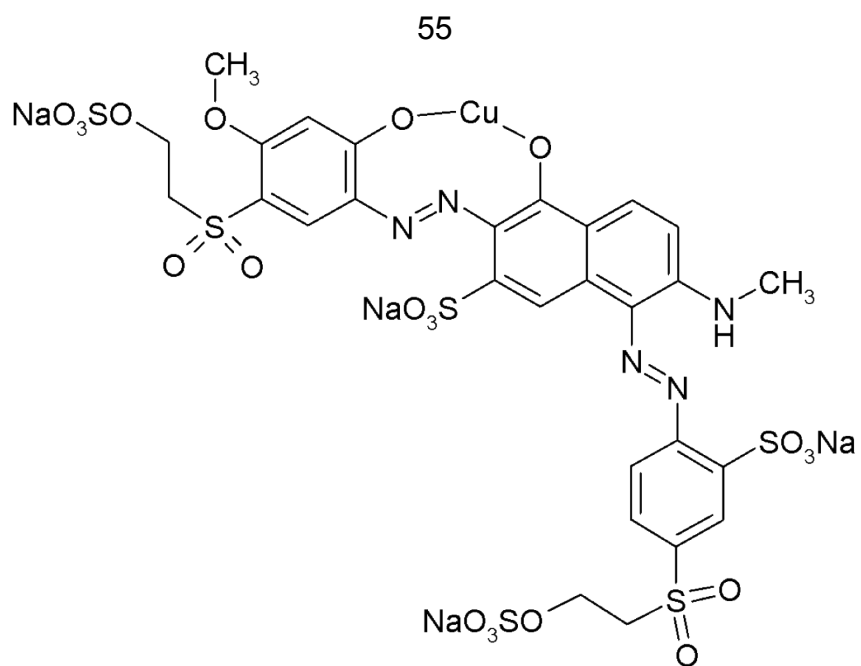
I-14,



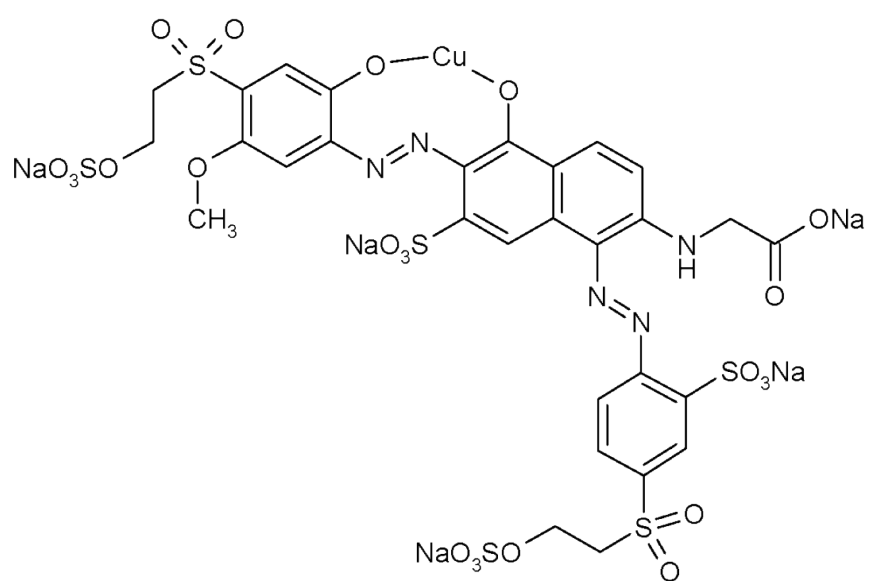
I-15,



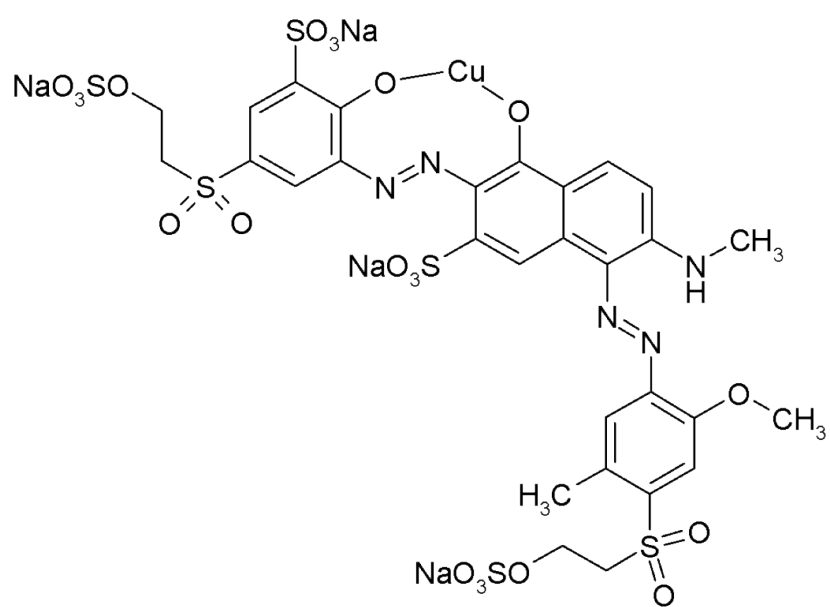
I-16,



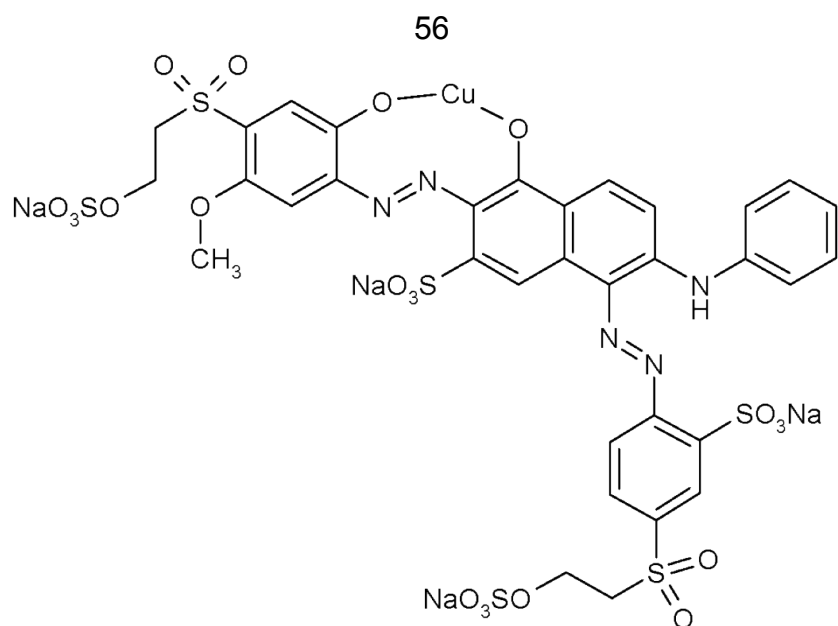
I-17,



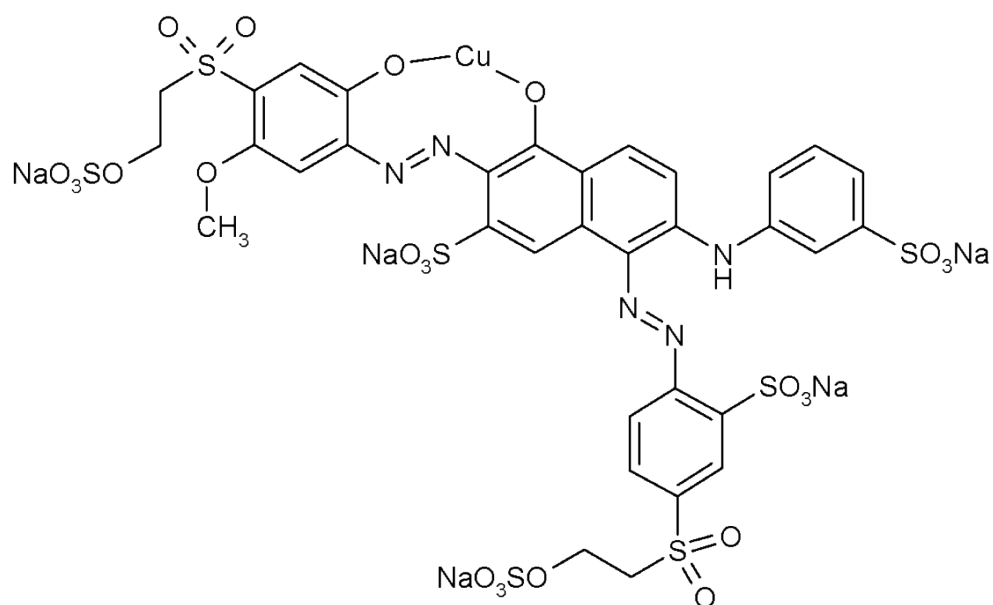
I-18,



I-19,



I-20 y



I-21.

5

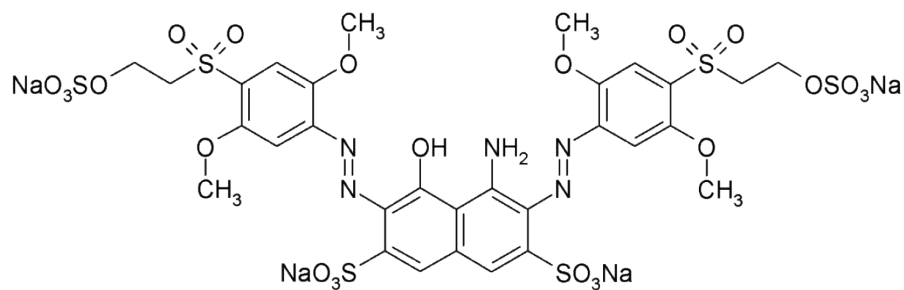
5. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el grupo que consiste en: I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21.

10

6. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las que el colorante de estructura general (I) se selecciona entre el grupo que consiste en: I-1, I-2 y I-4.

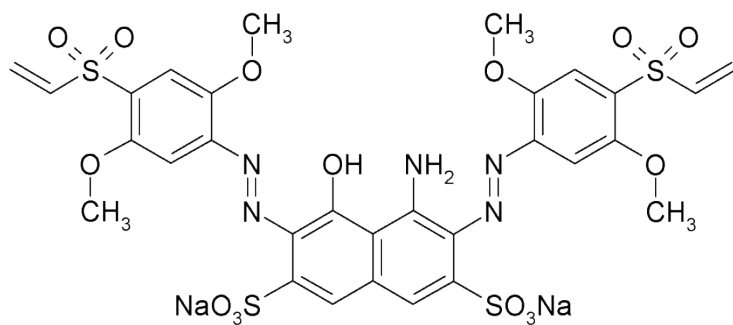
15

7. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el grupo que consiste en:

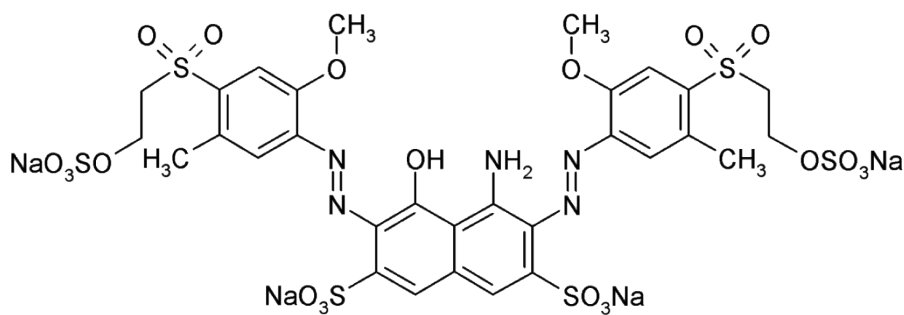


5

II-1,

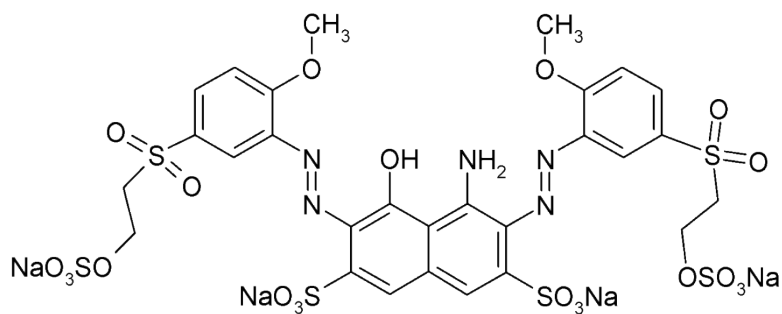


II-2,



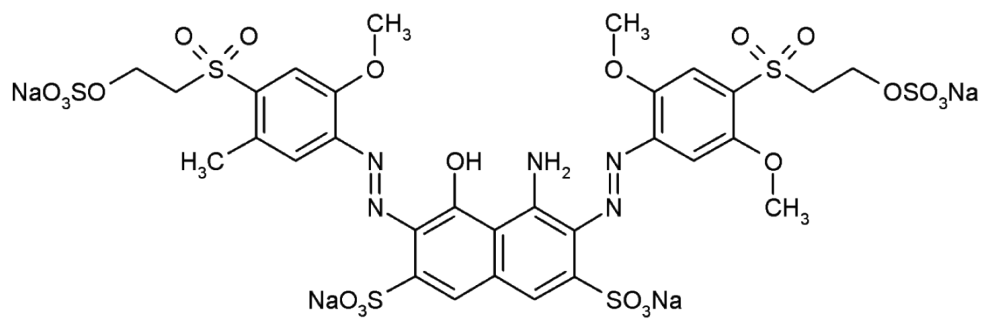
II-3,

10

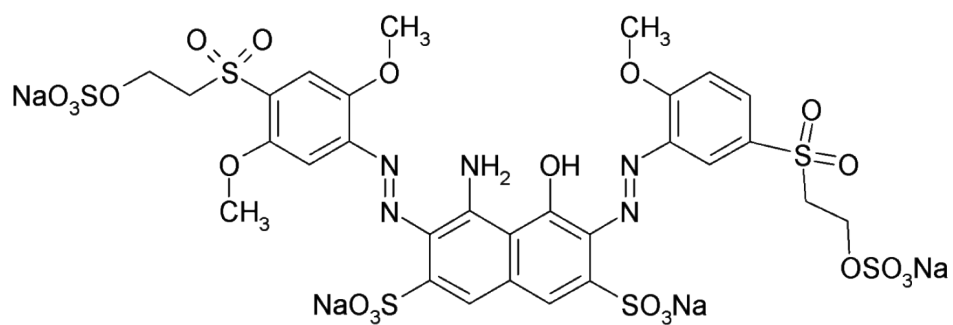


II-4,

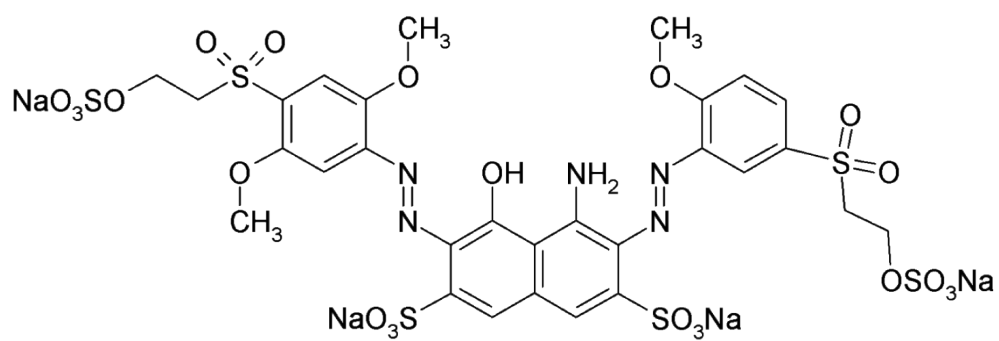
58



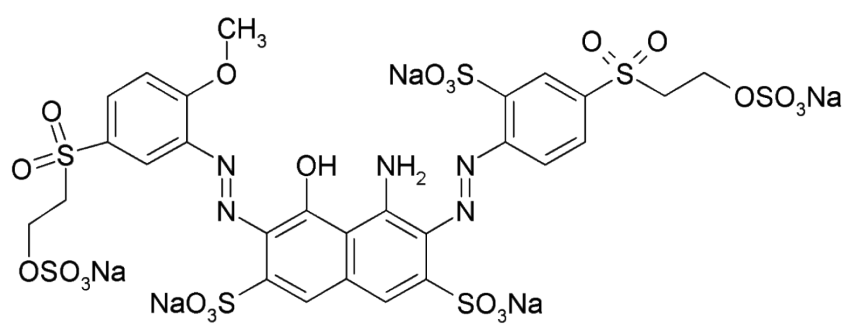
II-5,



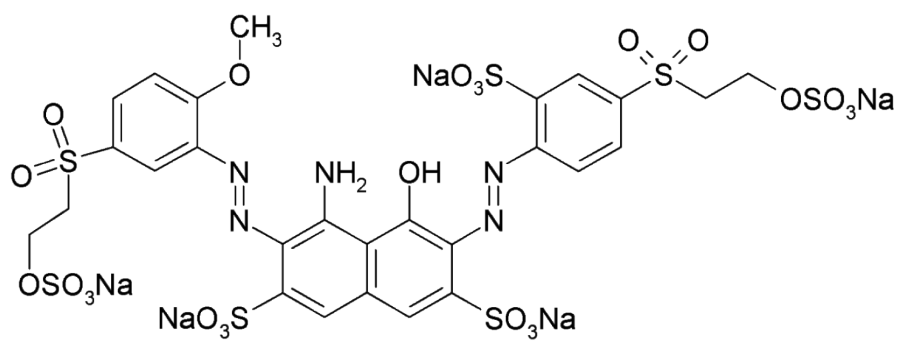
II-6,



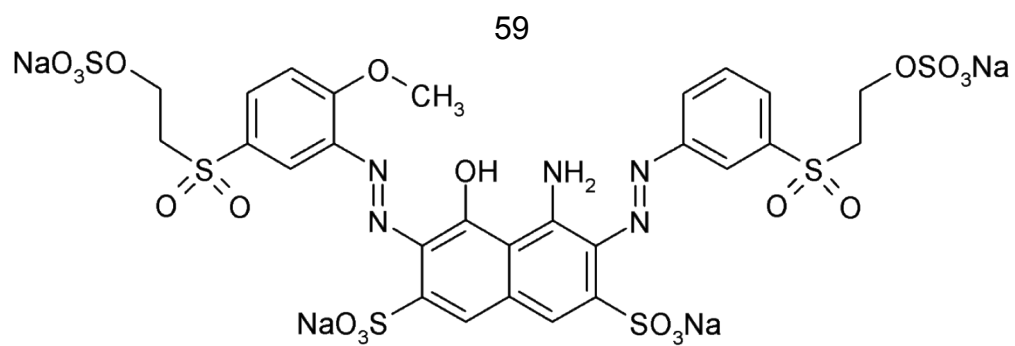
II-7,



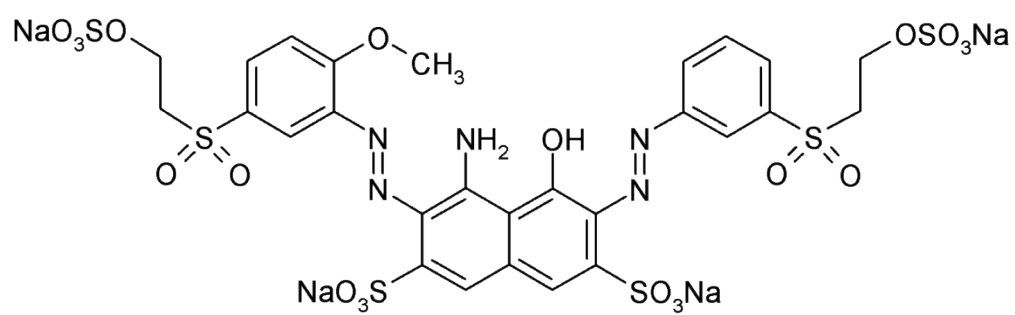
II-8,



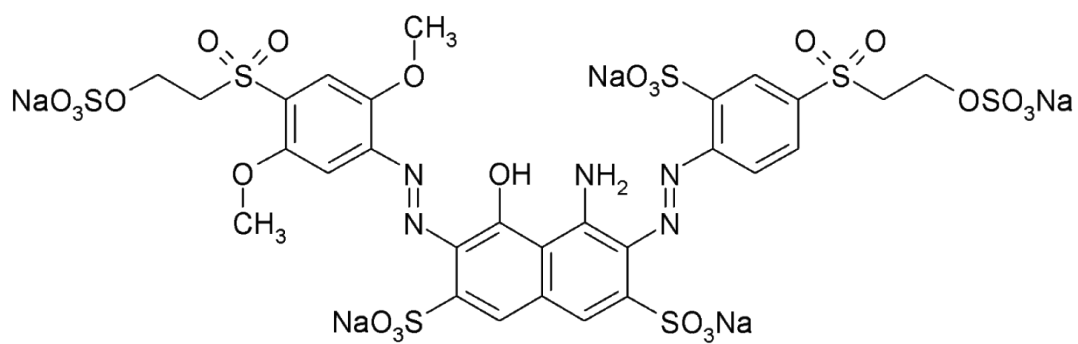
II-9,



II-10,

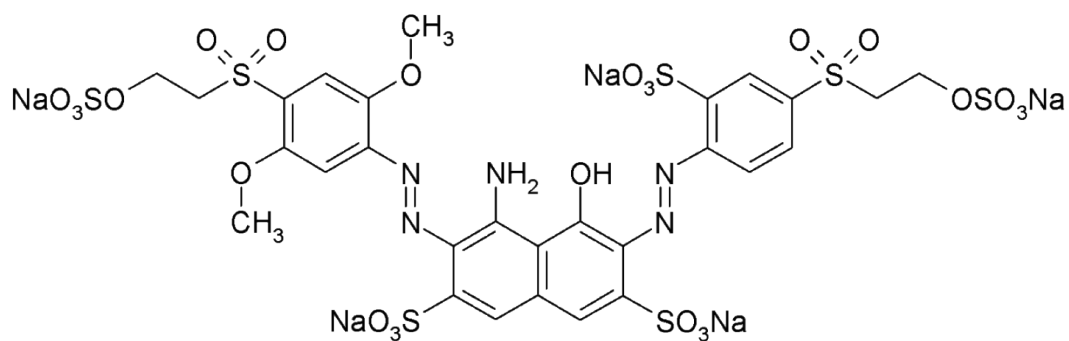


II-11,

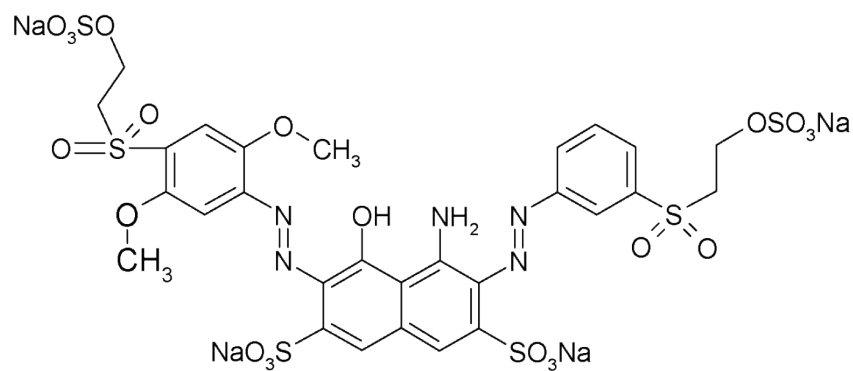


5

II-12,



II-13 y



10

II-14.

8. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el grupo que consiste en:

II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11,

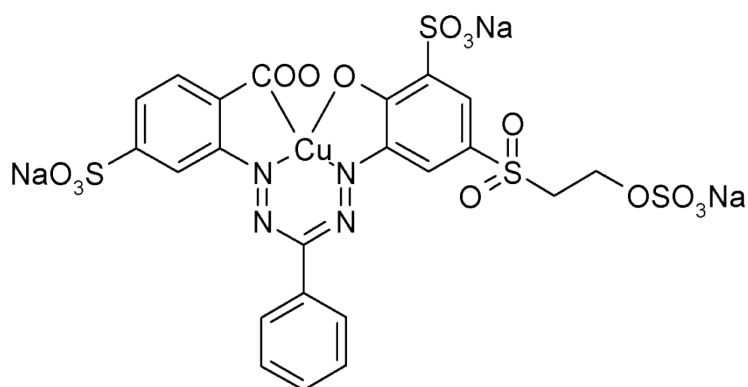
5 II-12 y II-13.

9. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en las que el colorante de estructura general (II) se selecciona entre el grupo que consiste en:

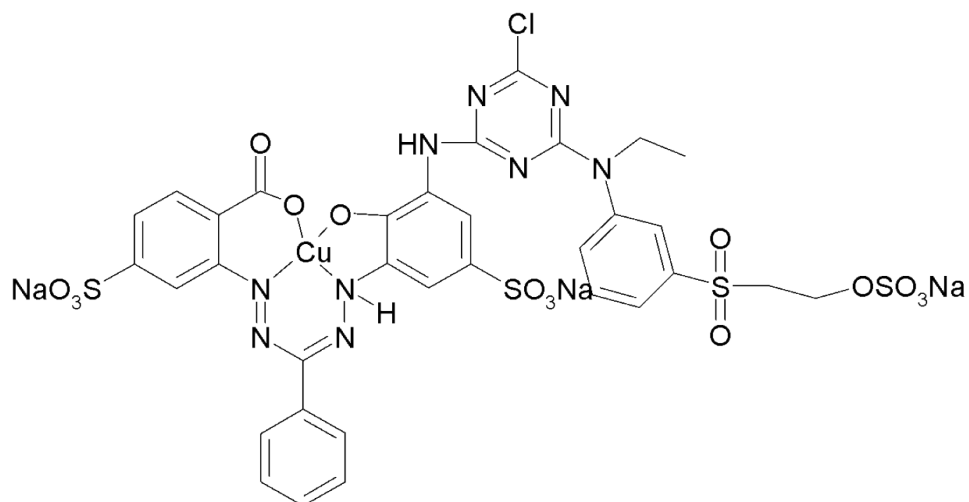
10 II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13.

10. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en las que hay presente un colorante de estructura general (III) y dicho colorante se selecciona

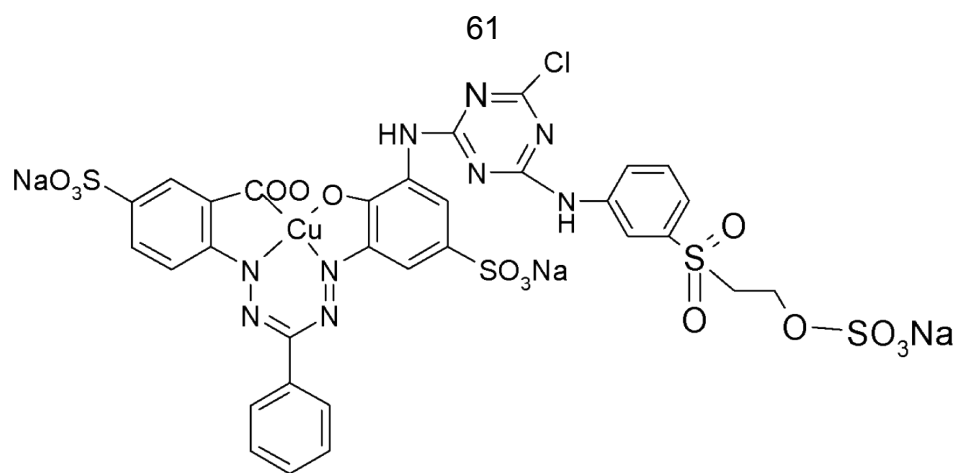
15 entre el grupo que consiste en:



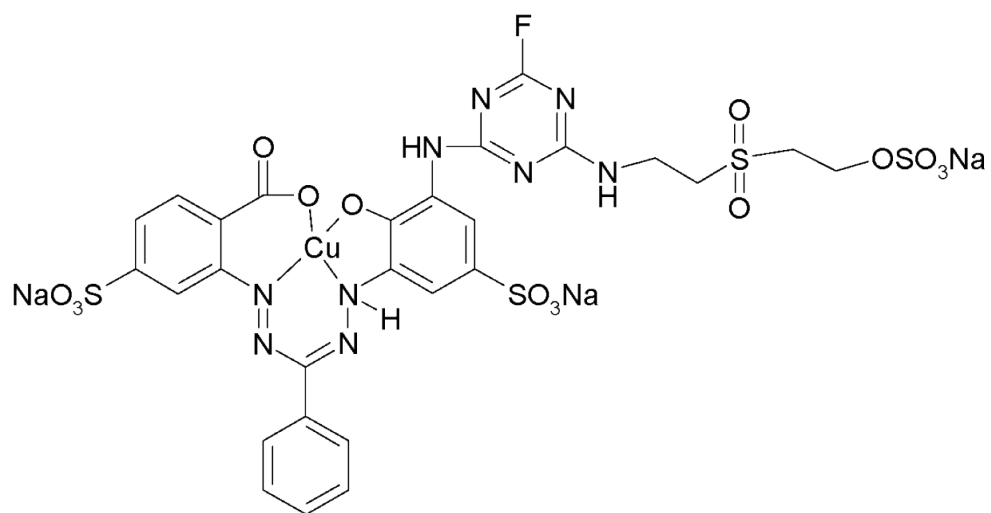
III-1,



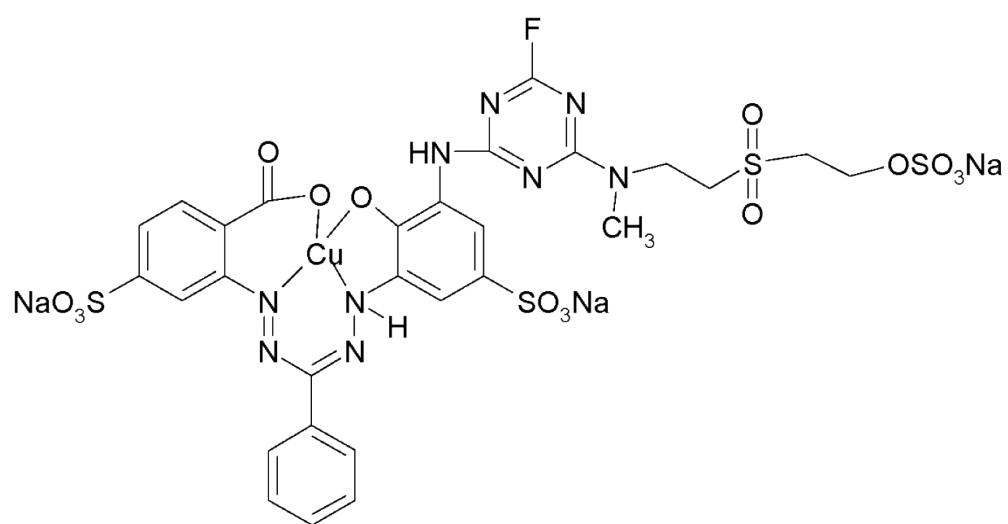
III-2,



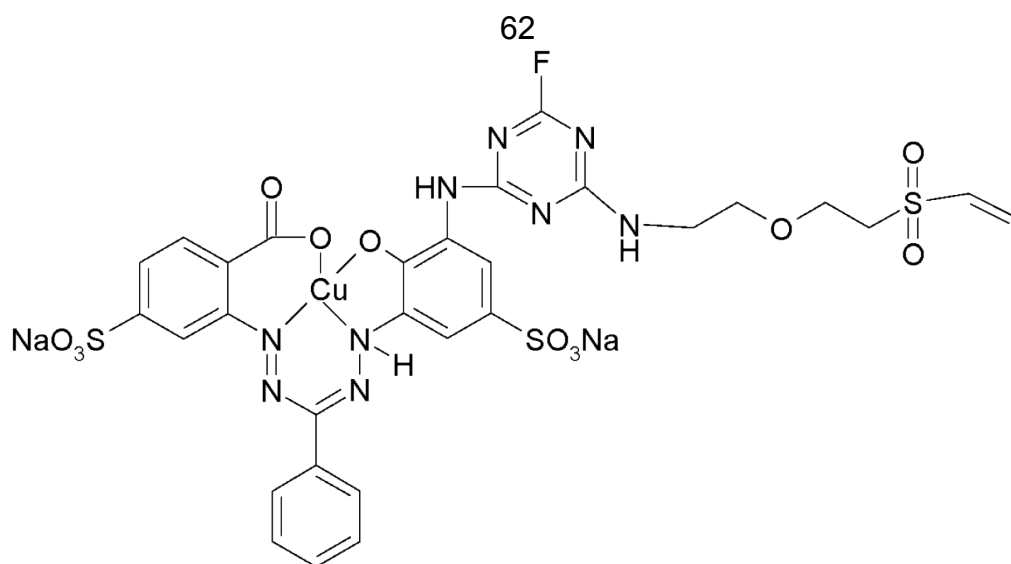
III-3,



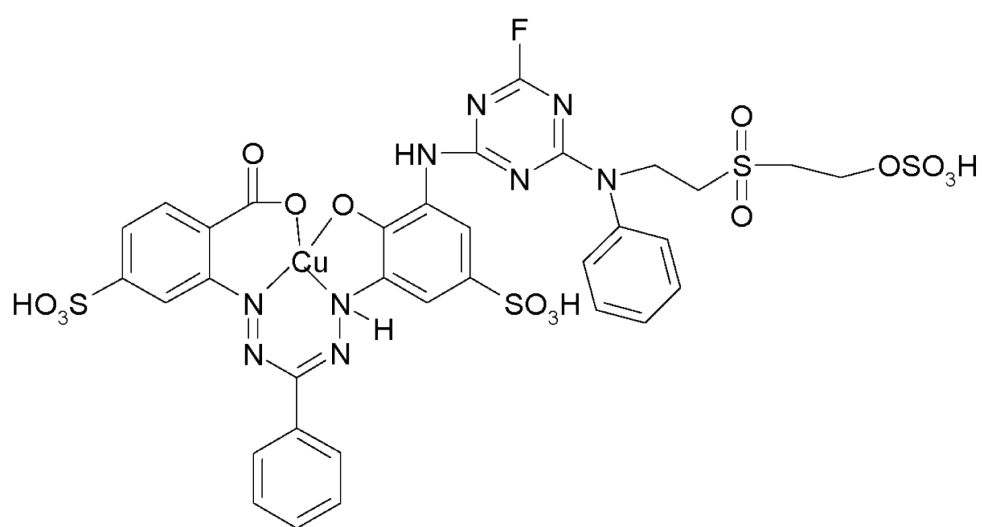
III-4,



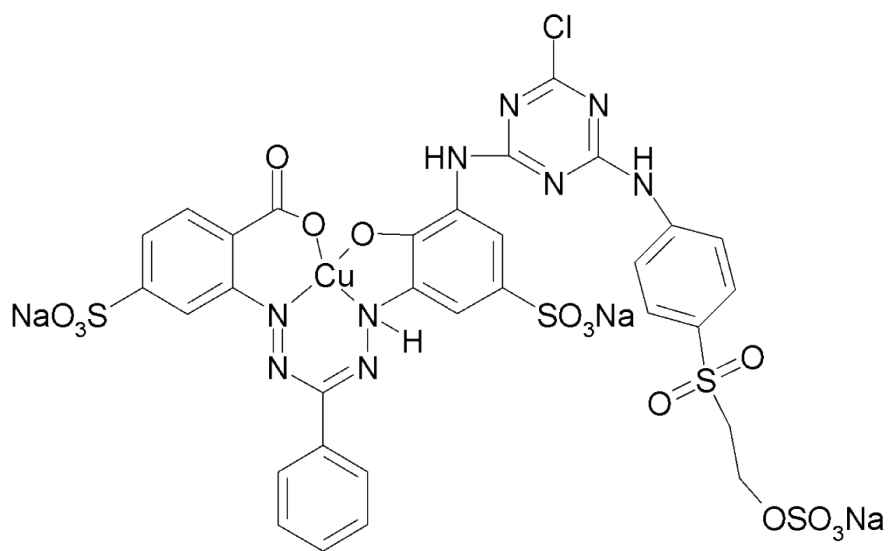
III-5,



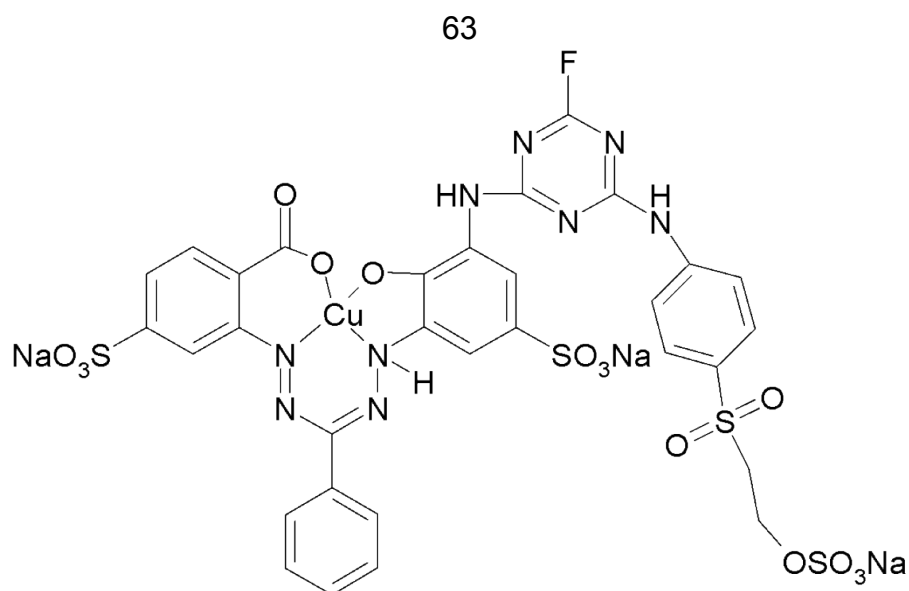
III-6,



III-7



III-8 y



11. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
 5 reivindicaciones 1 a 10, en las que el colorante de
 estructura general (III) se selecciona entre el grupo que
 consiste en: III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8.

12. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
 10 reivindicaciones 1 a 11, en las que el colorante de
 estructura general (III) se selecciona entre el grupo que
 consiste en: III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

13. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
 15 reivindicaciones 1 a 12, en las que el colorante de fórmula
 (I) se selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2, I-
 3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21 y el
 colorante de fórmula (II) se selecciona entre la lista que
 consiste en II-1, II-2, II -3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8,
 20 II-10, II-11, II-12 y II-13.

14. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
 reivindicaciones 1 a 13, en las que el colorante de fórmula
 (I) se selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2 y

I-4 y el colorante de fórmula (II) se selecciona entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13.

15. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
5 reivindicaciones 1 a 14, hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (I) se selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21 y el colorante de fórmula (III) se selecciona entre la lista que consiste en
10 III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8.

16. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (I) se
15 selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2 y I-4 y el colorante de fórmula (III) se selecciona entre la lista que consiste en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

17. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las
20 reivindicaciones 1 a 16, en las que hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (II) se selecciona entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13 y el colorante de fórmula (III) se selecciona entre la lista
25 que consiste en III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8.

18. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en las que hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (II)
30 se selecciona entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13 y el colorante de fórmula (III) se

selecciona entre la lista que consiste en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

19. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en las que hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (I) se selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-12, I-13, I-17, I-18, I-20 y I-21, el colorante de estructura (II) se selecciona entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-10, II-11, II-12 y II-13 y el colorante de estructura (III) se selecciona entre el grupo que consiste en III-1, III-2, III-4, III-6, III-7 y III-8.
20. Mezclas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en las que hay presente un colorante de estructura (III) y en las que el colorante de fórmula (I) se selecciona entre la lista que consiste en I-1, I-2 y I-4, el colorante de estructura (II) se selecciona entre la lista que consiste en II-1, II-2, II-6, II-7, II-12 y II-13 y el colorante de estructura (III) se selecciona entre el grupo que consiste en III-1, III-2, III-6, III-7 y III-8.

MEZCLAS DE COLORANTES REACTIVOS CON FIBRAS

- 5 Mezclas de colorantes reactivos con fibras y su uso para el teñido de material que contiene hidroxilo y carboxamida en tonos de color azul y azul marino.