



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718595-2 A2



(22) Data de Depósito: 30/10/2007
(43) Data da Publicação: 10/12/2013
(RPI 2240)

(51) Int.Cl.:
C09B 62/08
C09B 62/085
C09B 62/09
C09B 62/095
C09B 67/22

(54) Título: MISTURAS DE CORANTES REATIVOS E (57) Resumo:
SUA UTILIZAÇÃO EM UM MÉTODO PARA
TINGIMENTO OU IMPRESSÃO TRICROMÁTICA.

(30) Prioridade Unionista: 09/11/2006 EP 06 123761.6

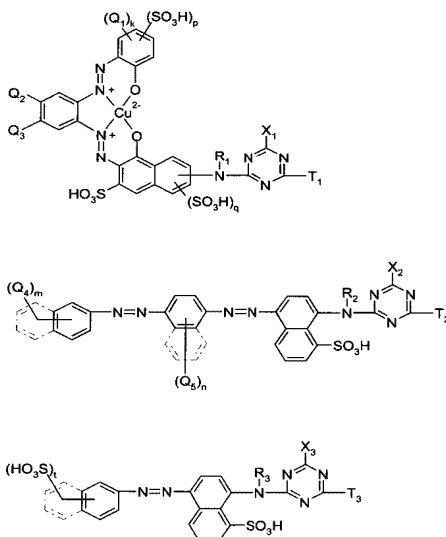
(73) Titular(es): Huntsman Advanced Materials (Switzerland)
GmbH

(72) Inventor(es): Athanassios Tzikas, Georg Roentgen, Hubert
Jean Luc Christnacher

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007061642 de
30/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/055805de
15/05/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURAS DE CORANTES REATIVOS E SUA UTILIZAÇÃO EM UM MÉTODO PARA TINGIMENTO OU IMPRESSÃO TRICROMÁTICA"**.

5 A presente invenção refere-se às misturas de corantes reativos que são adequadas para o tingimento ou impressão de materiais de fibra contendo grupo hidróxi ou contendo nitrogênio e produção em tais materiais de tingimento ou impressões tendo boa reproducibilidade e boas propriedades de firmeza de amplo espectro. A presente invenção refere-se também a um método para tingimento ou impressão dicromática ou tricromática em
10 que as misturas de corante reativo de acordo com a invenção são utilizadas.

Durante os últimos poucos anos, o modo preferido tem avançado para cores mais reprimidas. A tendência é de cores outonais mutadas com, por exemplo, uma grande quantidade de tonalidades arenosas, marrom, cinza, oliváceo, bege, cáqui, tonalidades amarelas foscas e aubergina. Como
15 resultado, cerca de 30 a 40% dos têxteis tingidos ou impressos atualmente produzidos são em tonalidades de cores mutadas.

As tonalidades de cores mutadas em celulose são geralmente produzidas utilizando corantes de tonel. Os materiais têxteis tingidos em tonel têm boas propriedades de firmeza, por exemplo, propriedades de firmeza em umidade, porém tingimento com corantes de tonel é caro em termos de
20 equipamento. O tingimento de tonel é realizado nas assim chamadas máquinas de tingimento contínuo que não estão universalmente disponíveis. Além disso, tingimento em máquinas contínuas é econômico apenas para altas produções.

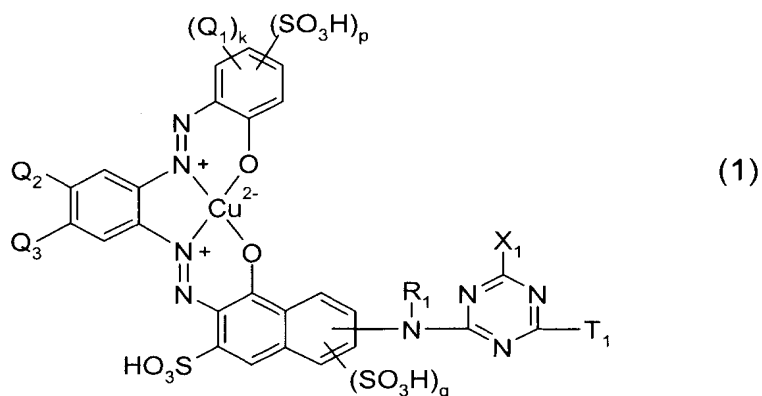
25 Os materiais têxteis tingidos ou impressos tendo boas propriedades de firmeza em umidade podem ser obtidos, por exemplo, utilizando corantes reativos que são covalentemente ligadas à fibra têxtil. O tingimento com corantes reativos pode ser realizado de acordo com, por exemplo, o método de exaustão ou método de tingimento por almofada. Aqueles métodos são menos caros em termos de equipamento, do que tingimento em
30 uma máquina contínua, e o aparato adequado está geralmente disponível nos trabalhos de tingimento. Além disso, as medições relativamente baixas

podem também ser tingidas economicamente daquele modo.

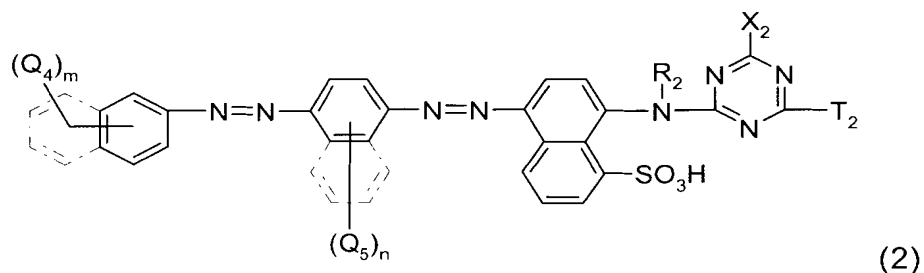
A desvantagem na produção de têxteis tingidos ou impressos em tonalidades de cores mutadas, entretanto, é sua reproducibilidade inferior utilizando o princípio tricromático em que o tonalidade é obtido utilizando misturas de corantes reativos de tingimento amarelo ou laranja junto com corantes reativos de tingimento vermelho e azul.

A presente invenção é, portanto, com base no problema de fornecimento de novas misturas de corantes reativos que são adequadas especialmente para a reproducibilidade a impressão ou tingimento tricromático e dicromático, reproduzível em tonalidades de cores mutadas. As misturas de corante de acordo com a invenção devem também produzir tingimento ou impressões tendo boas propriedades de firmeza de amplo espectro, por exemplo, firmeza à luz e firmeza em umidade.

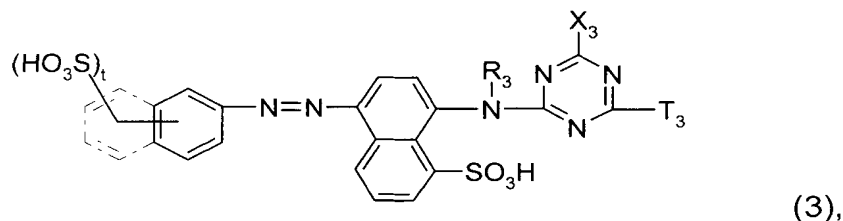
A presente invenção, portanto refere-se às misturas de corante compreendendo pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, preferivelmente um corante de fórmula



e pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, do grupo de fórmula e



e



em que

Q_1 é C_1 - C_4 alquila, halogênio ou um radical $-SO_2-Z$,

Q_2 e Q_3 são cada independentemente do outro C_1 - C_4 alcóxi,

5 Q_4 é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, halogênio ou sulfo,

Q_5 é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcanoilamino, ureído, halogênio ou sulfo,

R_1 , R_2 e R_3 são cada independentemente dos outros hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila substituída ou não-substituída,

10 k e Q são cada independentemente do outro o número 0 ou 1,

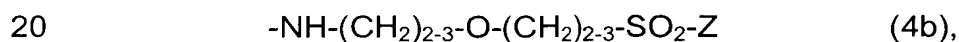
n e p são cada independentemente do outro o número 0, 1 ou 2,

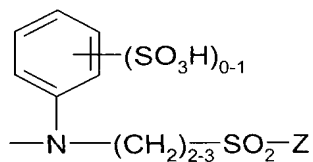
m é o número 0, 1, 2 ou 3,

t é o número 1, 2 ou 3,

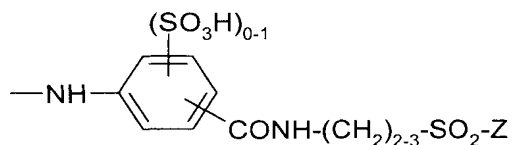
15 X_1 , X_2 e X_3 são cada independentemente dos outros halogênio, 3-carboxipiridin-1-ila, 3-carbamoilpiridin-1-ila, ou um substituinte de fibra não-reativa, e

T_1 , T_2 e T_3 são cada independentemente dos outros um substituinte de fibra não-reativa ou um radical de fibra reativa de fórmula

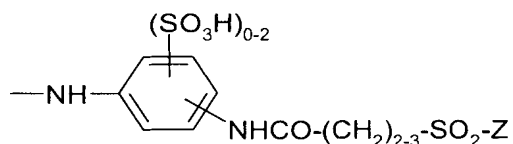




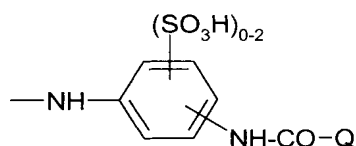
(4d),



(4e),



(4f) ou



(4g),

em que

$(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

5 Z é vinila ou um radical $-\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---U}$ e U é um grupo removível sob condições alcalinas,

Q é um grupo $-\text{CH}(\text{Hal})\text{---CH}_2\text{---Hal}$ ou $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$, e

Hal é halogênio.

Os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) são fibra reativa, isto é, os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) contêm pelo menos um substituinte de
10 fibra reativa.

Preferivelmente, as misturas de corante de acordo com a invenção compreendem pelo menos um corante de fórmula (1), pelo menos um corante de fórmula (2) e pelo menos um corante de fórmula (3).

15 No radical de fórmula (4c), Me é o radical de metila e Et é o radical de etila. Os referidos radicais levam em consideração, além do hidrogênio, como substituintes no átomo de nitrogênio.

O componente diazo terminal e o componente de acoplamento central no corante de fórmula (2) são cada independentemente do outro um radical de benzeno ou um radical de naftaleno, que é indicado pelas linhas rompidas. Quando o componente diazo terminal é um radical de naftaleno, o
5 componente de acoplamento central é preferivelmente um radical de benzeno. Quando o componente diazo terminal é um radical de benzeno, o componente de acoplamento central é preferivelmente um radical de naftaleno.

O componente de diazo no corante de fórmula (3) é um radical de benzeno ou um radical de naftaleno, que é indicado pelas linhas rompidas. O
10 componente de diazo é preferivelmente um radical de naftaleno.

Como C₁-C₄alquila neste contexto é considerado para Q₁, Q₄, Q₅ e R₄ cada independentemente dos outros, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila e isobutila, preferivelmente metila e etila e especialmente metila.

Os radicais de alquila R₁, R₂ e R₃ são ramificados ou de cadeia linear. Os radicais de alquila podem eles mesmos ser substituídos, por exemplo, por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Exemplos que podem ser mencionados são metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila e isobutila bem como os radicais correspondentes substitu-
15 ídos por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Preferido como substituintes são hidróxi, sulfo e sulfato, especialmente hidróxi e sulfato e mais preferivelmente hidróxi.

Como C₁-C₄alcóxi neste contexto é considerado para Q₂, Q₃, Q₄, Q₅ e R₄ cada independentemente dos outros, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi e isobutóxi, preferivelmente metóxi e etóxi e
25 especialmente metóxi.

Como halogênio neste contexto é considerado para Q₁, Q₄, Q₅ e R₄ cada independentemente dos outros, por exemplo, flúor, cloro e bromo, preferivelmente cloro.

Como C₁-C₄alcanoilamino neste contexto é considerada para Q₅ por exemplo acetilamino, propionilamino ou butirilamino, preferivelmente acetilamino.
30

Preferivelmente, Q_1 é metila, cloro ou um radical $-SO_2-Z$, especialmente um radical $-SO_2-Z$ em que Z é como definido acima.

Preferivelmente, Q_2 e Q_3 são metóxi.

Preferivelmente, Q_4 é C_1-C_4 alcóxi, C_1-C_4 alquila ou sulfo, especialmente sulfo.

Preferivelmente, Q_5 é C_1-C_4 alcóxi, C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcanoilamino ou sulfo. Quando o componente de acoplamento central é um radical de naftaleno, Q_5 é especialmente sulfo. Quando o componente de acoplamento central é um radical de benzeno, Q_5 é especialmente C_1-C_4 alcóxi, C_1-C_4 alquila ou C_1-C_4 alcanoilamino.

Preferivelmente, R_1 , R_2 e R_3 são cada independentemente dos outros, hidrogênio ou C_1-C_4 alquila, especialmente hidrogênio.

Preferivelmente, $(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi e sulfo, especialmente metila, metóxi e sulfo.

Mais especialmente, R_4 é hidrogênio.

Como um substituinte de fibra não-reativa X_1 , X_2 e X_3 cada independentemente dos outros neste contexto são considerados, por exemplo, a definição fornecida abaixo para T_1 , T_2 e T_3 como um substituinte de fibra não-reativa, os significados preferidos determinados sob aplicação de T_1 , T_2 e T_3 .

Preferivelmente, X_1 , X_2 e X_3 são halogênio, 3-carboxipiridin-1-ila ou 3-carbamoilpiridin-1-ila e, especialmente, X_1 , X_2 e X_3 são halogênio.

Como halogênio neste contexto é considerado para X_1 , X_2 e X_3 cada independentemente dos outros, por exemplo, flúor, cloro e bromo, preferivelmente flúor e cloro e especialmente cloro.

Quando T_1 , T_2 e T_3 são cada independentemente dos outros um substituinte de fibra não-reativa, em que o substituinte pode ser, por exemplo, hidróxi; C_1-C_4 alcóxi; C_1-C_4 alquiltio substituída ou não-substituída, por exemplo, por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; amino; amino mono- ou dissustituído por C_1-C_8 alquila, em que alquila é substituída ou é substituída sozinha, por exemplo, por sulfo, sulfato, hidróxi, carbóxi ou por fenila, especialmente

por sulfo ou por hidróxi, e pode ser interrompida uma ou mais vezes pelo radical -O-; cicloexilamino; morfolino; N-C₁-C₄alquil-N-fenilamino ou fenilamino ou naftilamino, em que a fenila ou naftila são substituídos ou não-substituídos por exemplo por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alcanoilamino, carbóxi, sulfo ou por halogênio e a alquila é substituída ou não-substituída por exemplo por hidróxi, sulfo ou por sulfato.

Exemplos de substituintes de fibra não-reativa adequados T₁, T₂ e T₃ são amino, metilamino, etilamino, β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, cicloexilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-clorofenilamino, 2-, 3- ou 4-metilfenilamino, 2-, 3- ou 4-metoxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 1- ou 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-dissulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metóxi, etóxi, n- ou iso-propóxi e hidróxi.

Como substituintes de fibra não-reativa, T₁, T₂ e T₃ são cada independentemente dos outros preferivelmente C₁-C₄alcóxi; C₁-C₄alquiltio substituída ou não-substituída por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; hidróxi; amino; N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino substituído ou não-substituído na porção de alquila por hidróxi, sulfato ou por sulfo; morfolino; fenilamino substituído ou não-substituído em um anel de fenila por sulfo, carbóxi, acetilamino, cloro, metila ou por metóxi ou N-C₁-C₄alquil-N-fenilamino substituído ou não-substituído do mesmo modo em que a alquila é substituída ou não-substituída por hidróxi, sulfo ou por sulfato; ou naftilamino substituído ou não-substituído por 1 a 3 grupos de sulfo.

Substituintes de fibra não-reativa T₁, T₂ e T₃ especialmente preferidos são cada independentemente dos outros amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino ou 4,8-dissulfo-2-naftilamino, especialmente 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino ou 4,8-dissulfo-2-naftilamino.

Hal no radical de fibra reativa de fórmula (4g) é preferivelmente

cloro ou bromo, especialmente bromo.

Como grupo de partida U neste contexto é considerado, por exemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄alquila ou -OSO₂-N(C₁-C₄alquila)₂. U é preferivelmente um grupo da fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ ou -OPO₃H₂, especialmente -Cl ou -OSO₃H.

Os exemplos de radicais adequados Z estão de acordo com vinila, β-bromo- ou β-cloro-etila, β-acetoxietila, β-benzoiloxietila, β-fosfato-etila, β-sulfatoetila e β-tiosulfatoetila. Z é preferivelmente vinila, β-cloroetila ou β-sulfatoetila e especialmente β-sulfatoetila ou vinila.

Quando T₁, T₂ e T₃ são cada um radical de fibra reativa, T₁, T₂ e T₃ são cada independentemente dos outros preferivelmente um radical de fórmula (4c), (4d), (4e) ou (4f), especialmente de fórmula (4c) ou (4e) e mais preferivelmente de fórmula (4c).

k é preferivelmente o número 0.

Quando o componente diazo terminal no corante de fórmula (2) é um radical de benzeno, m é preferivelmente o número 0, 1 ou 2, especialmente o número 1 ou 2. Quando o componente diazo terminal no corante de fórmula (2) é um radical de naftaleno, m é preferivelmente o número 1, 2 ou 3, especialmente o número 2 ou 3.

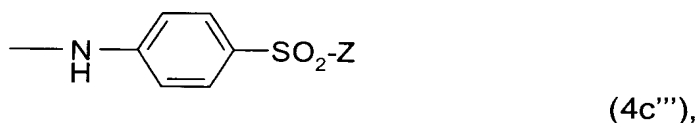
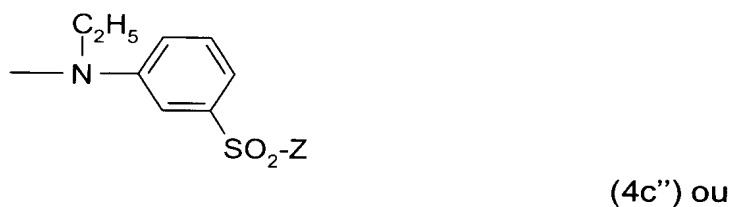
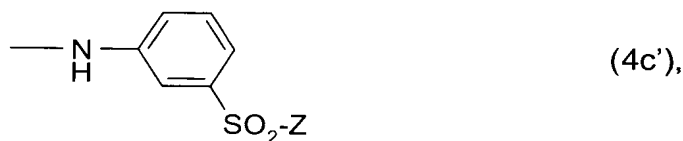
Quando o componente de acoplamento central no corante de fórmula (2) é um radical de benzeno, n é preferivelmente o número 1 ou 2, especialmente o número 2. Quando o componente de acoplamento central no corante de fórmula (2) é um radical de naftaleno, n é preferivelmente o número 1.

Preferivelmente, p é o número 1 ou 2, especialmente o número 1.

Preferivelmente, q é o número 0.

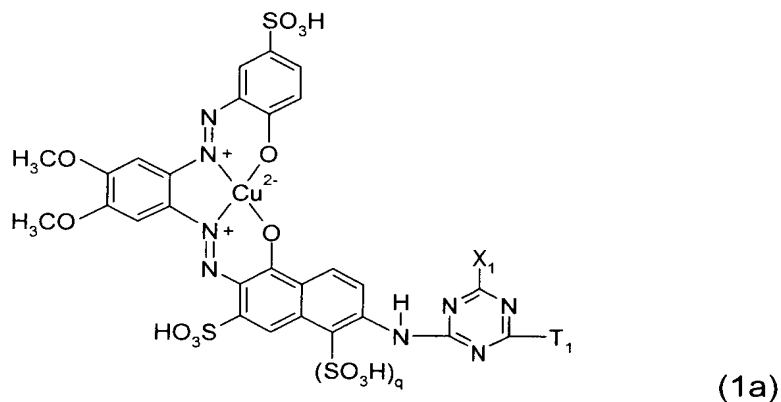
Preferivelmente, t é o número 2 ou 3, especialmente o número 2.

O radical de fórmula (4c) é preferivelmente um radical de fórmula



especialmente preferivelmente (4c') ou (4c''), em que Z tem as definições e significados preferidos determinados acima.

A preferência é dada às misturas de corante em que o corante de fórmula (1) corresponde a um corante de fórmula



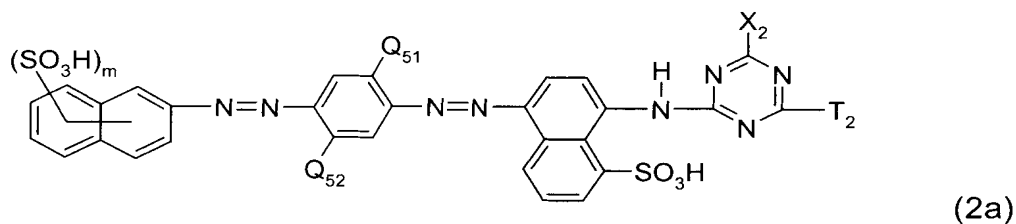
5 em que

X_1 , T_1 e Q cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e especialmente, X_1 é flúor ou cloro, q é o número 0 ou 1, e T_1 é amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino, 4,8-dissulfo-2-naftilamino ou um radical de fibra reativa da fórmula mencionado acima (4c).

10

A preferência é também dada às misturas de corante em que o

corante de fórmula (2) corresponde a um corante de fórmula



em que

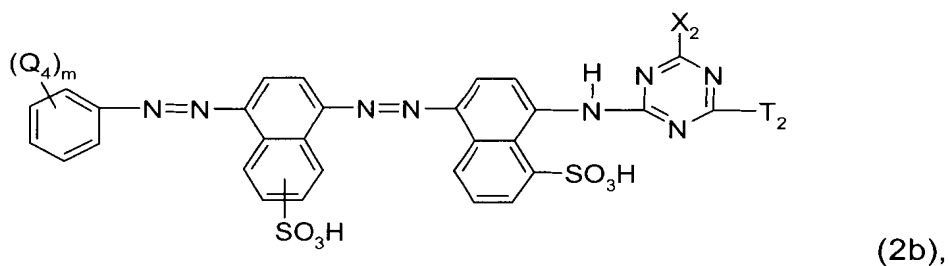
X_2 e T_2 cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e

5 m é o número 1, 2 ou 3,

Q_{51} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, halogênio ou sulfo, e

Q_{52} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcanoilamino ou ureído; e especialmente, X_2 é flúor ou cloro, m é o número 2 ou 3, Q_{51} é C_1 - C_4 alcóxi ou C_1 - C_4 alquila, especialmente metóxi ou metila, Q_{52} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila ou C_1 - C_4 alcanoilamino, especialmente metóxi, metila ou acetilamino, e T_2 é um radical de fibra reativa da fórmula mencionada acima (4c).

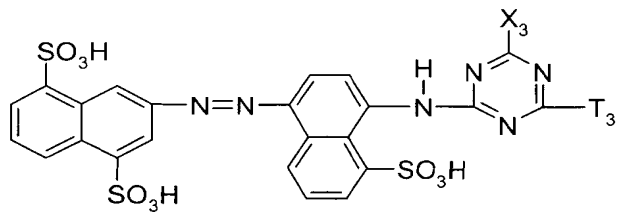
Em uma modalidade interessante das misturas de corante de acordo com a invenção, o corante de fórmula (2) é um corante de fórmula



em que

15 X_2 , Q_4 , T_2 e m cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e especialmente, X_2 é flúor ou cloro, m é o número 1 ou 2, Q_4 é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila ou sulfo, especialmente metila, metóxi ou sulfo, e T_2 é um radical de fibra reativa da fórmula mencionada acima (4c).

20 Também preferidos são misturas de corante em que o corante de fórmula (3) corresponde a um corante de fórmula



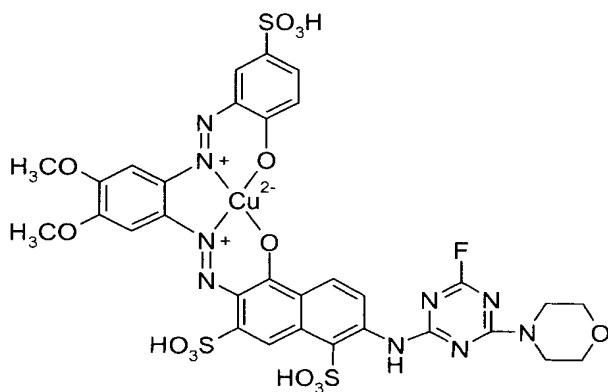
(3a)

em que

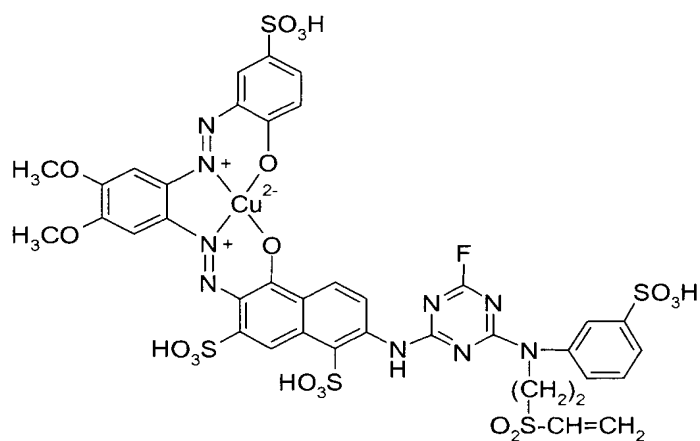
X_3 e T_3 cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e especialmente, X_3 é flúor ou cloro, e T_3 é um radical de fibra reativa da fórmula mencionada acima (4c).

5

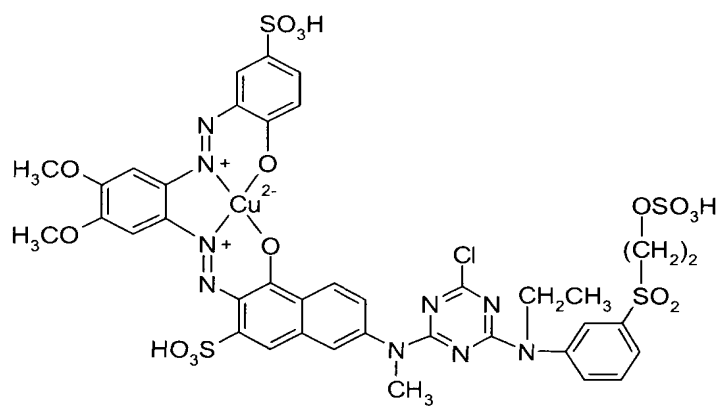
O corante de fórmula (1) é, por exemplo, um corante de fórmula



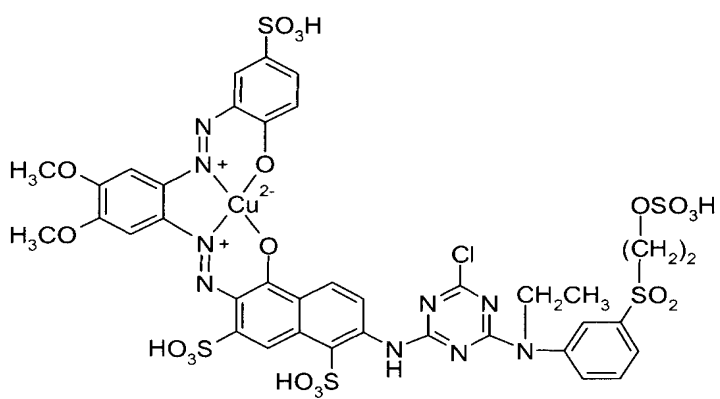
(101),



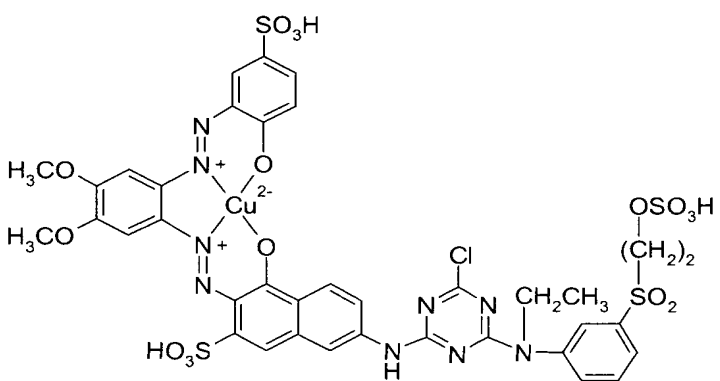
(102),



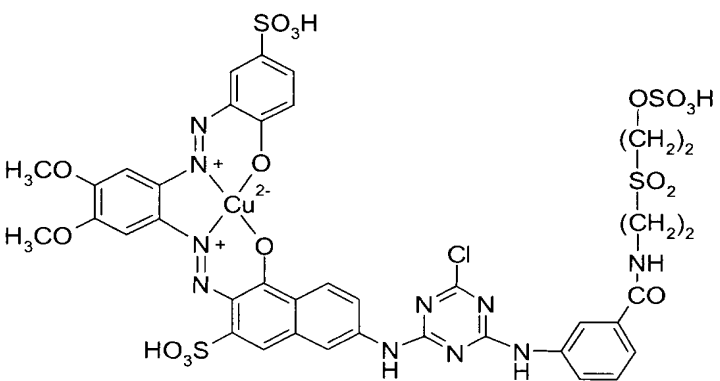
(103),



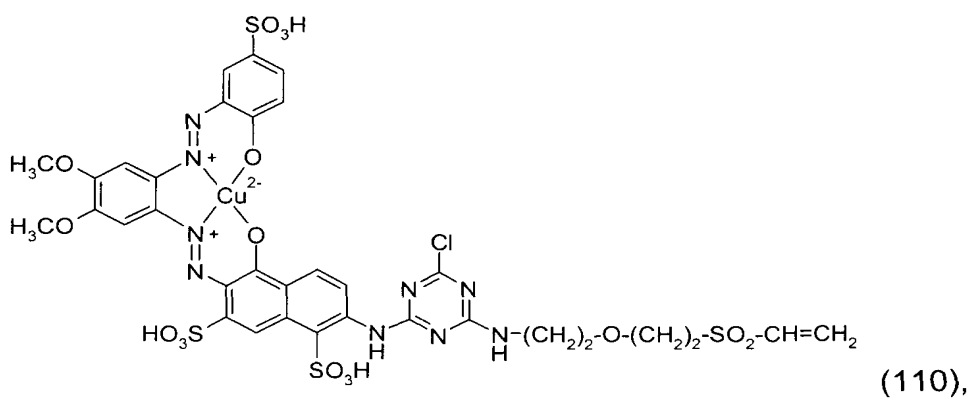
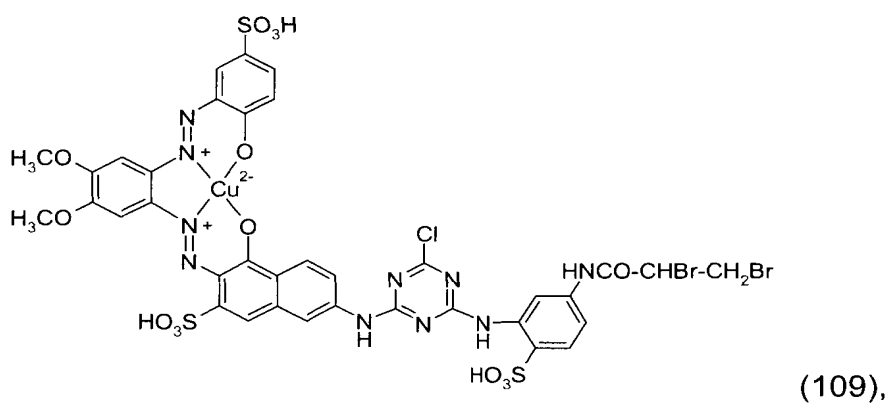
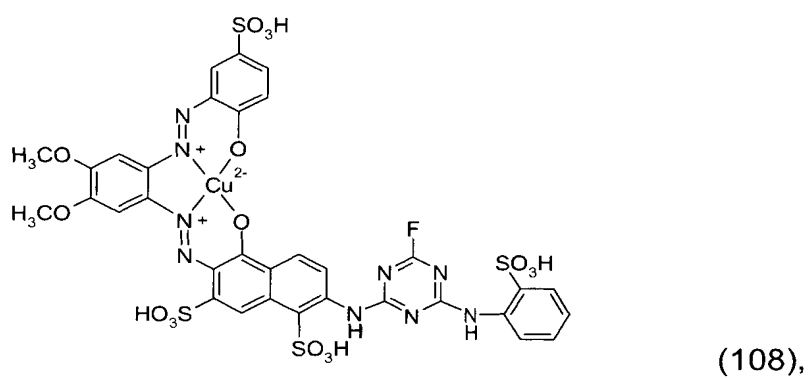
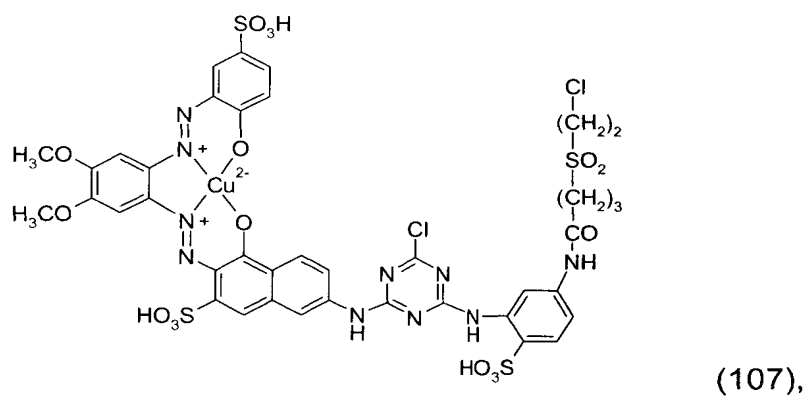
(104),

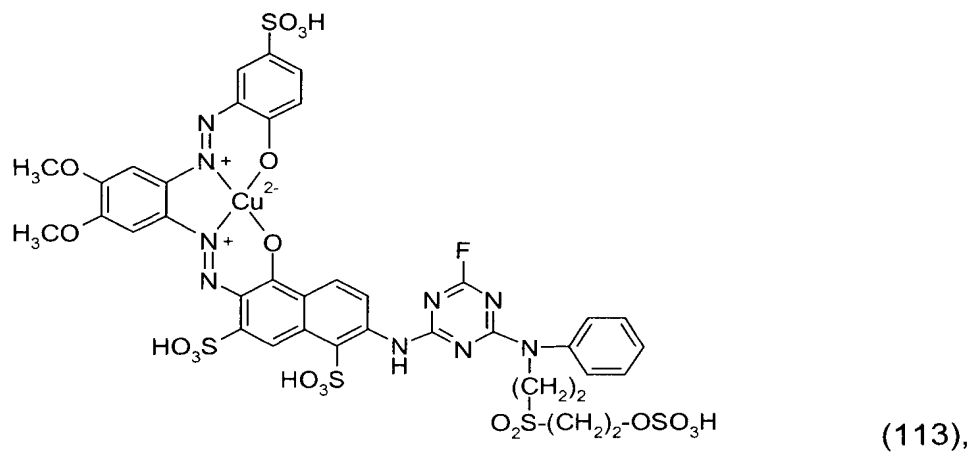
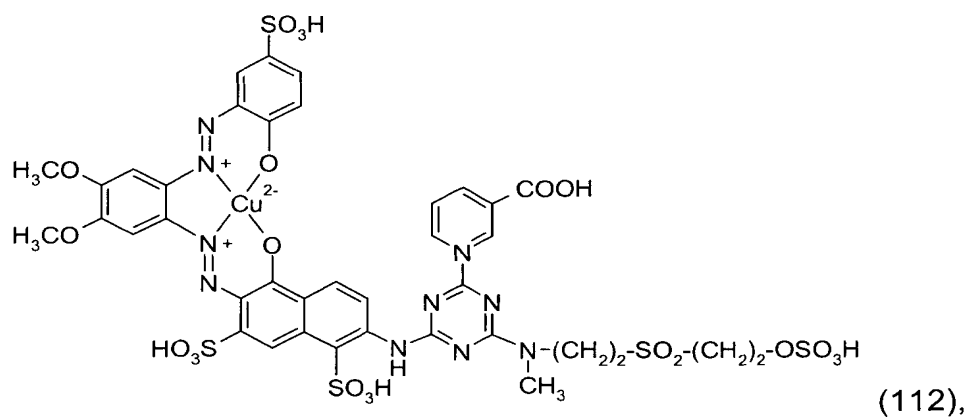
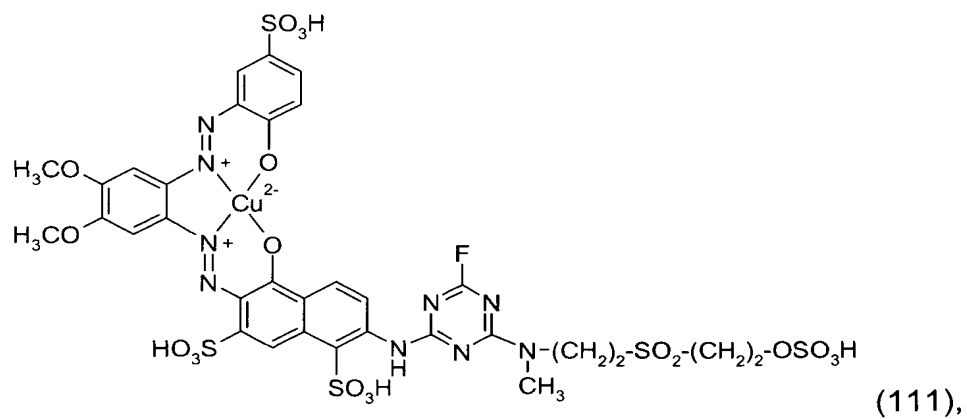


(105),



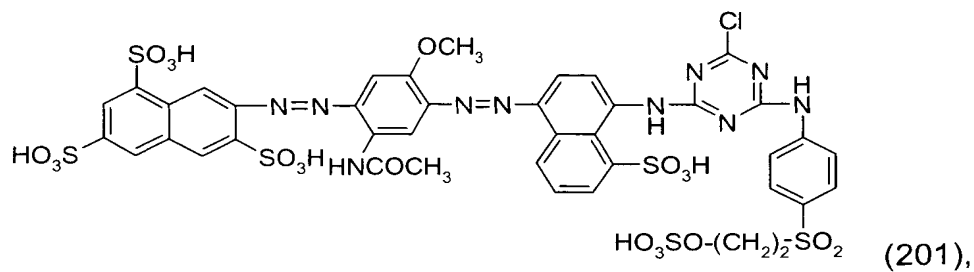
(106),

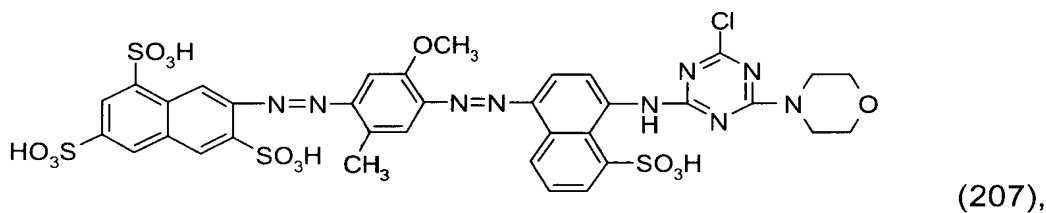
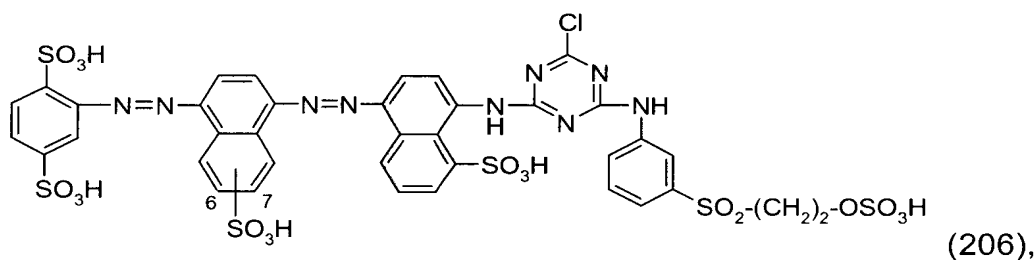
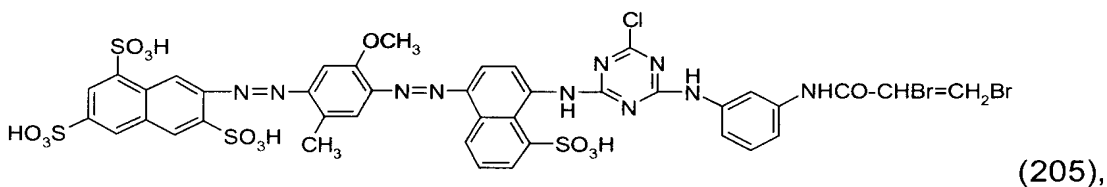
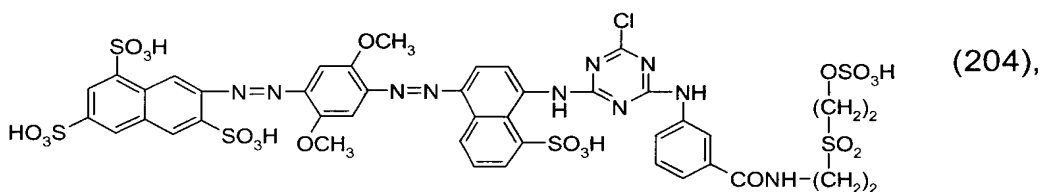
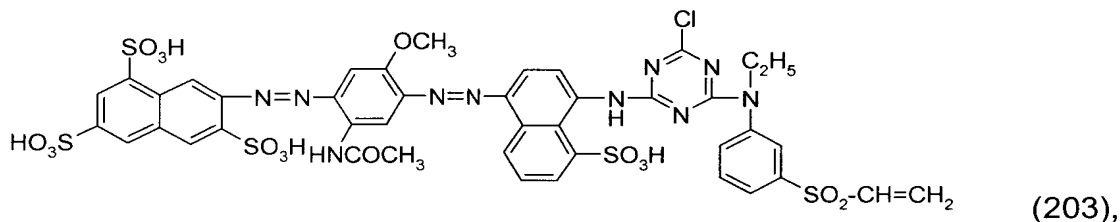
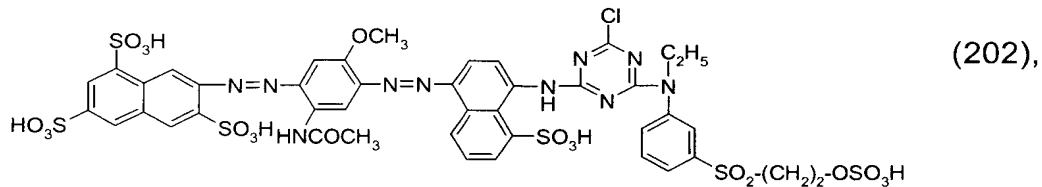




preferivelmente, um corante de fórmula (103), (104) ou (105).

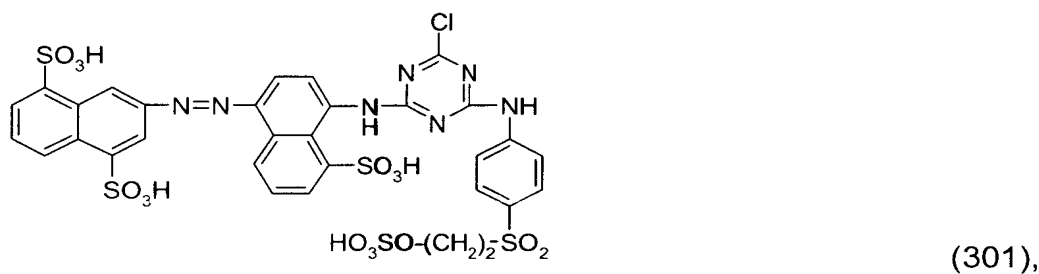
O corante de fórmula (2) é, por exemplo, um corante de fórmula

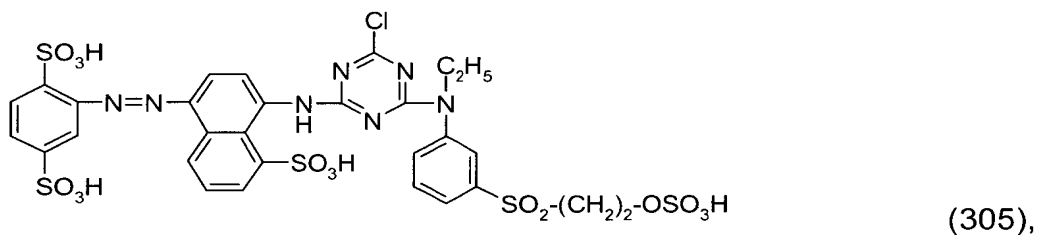
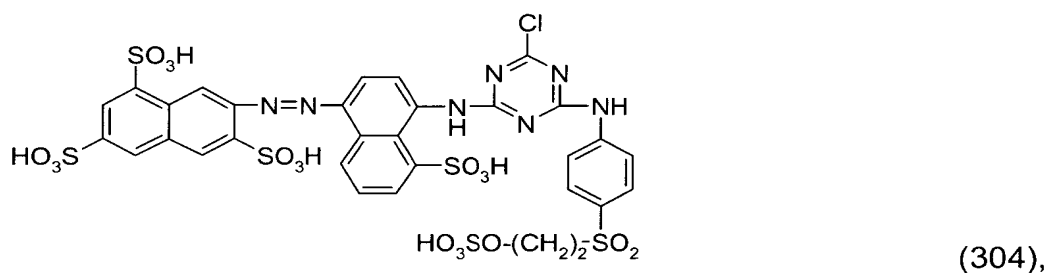
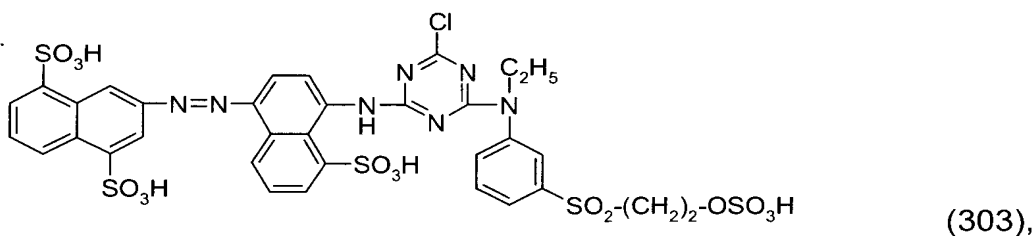
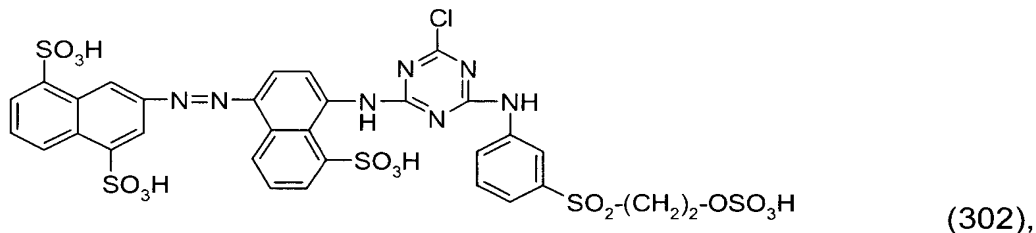




preferivelmente um corante de fórmula (201), (202), (203) ou (206).

O corante de fórmula (3) é, por exemplo, um corante de fórmula



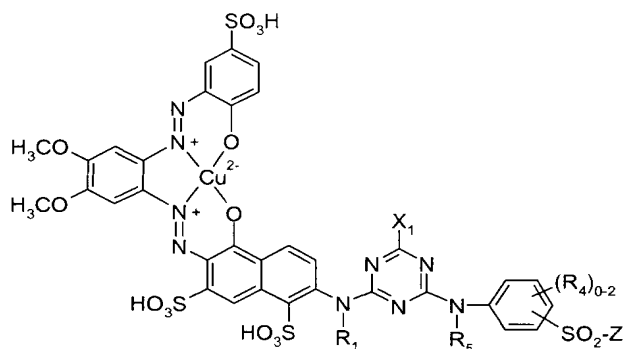


preferivelmente um corante de fórmula (302) ou (303).

Os corantes reativos das fórmulas (1) a (3) nas misturas de corante de acordo com a invenção contêm grupos de sulfo que estão em cada caso na forma do ácido sulfônico livre ou preferivelmente na forma de um sal deste, por exemplo, na forma de um sal de sódio, lítio, potássio ou amônio ou na forma de um sal de uma amina orgânica, por exemplo, um sal de trietanolamônio.

Os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) são conhecidas nos mesmos casos ou elas podem ser preparadas de acordo com processos por si só conhecidos. Corantes de fórmula (1) são descritas, por exemplo, no US 2003/0191294 A1 e US 4,772,687.

A presente invenção também se refere às corantes de fórmula



(1b),

em que

R_1 , $(R_4)_{0-2}$ e Z cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima,

R_5 é hidrogênio, metila ou etila, e

5 X_1 é halogênio e halogênio tem os significados e significados preferidos definidos acima para X_1 .

O radical de fórmula nos corantes de

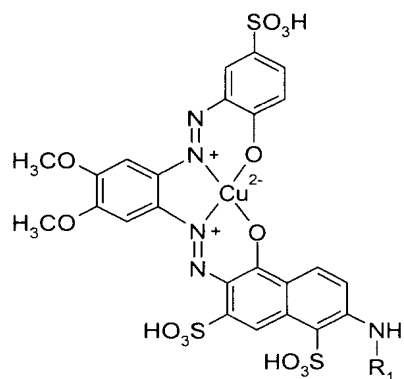
fórmula (1b) é preferivelmente um radical da fórmula (4c'), (4c'') ou (4c''') determinado acima, especialmente preferivelmente (4c') ou (4c''), em que Z tem as definições e significados preferidos determinados acima.

10

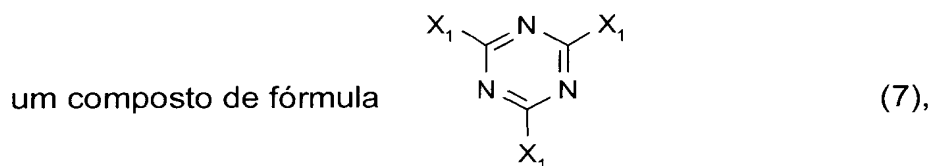
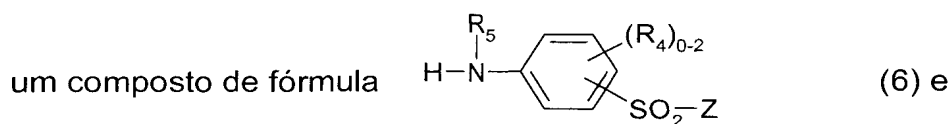
A preferida entre os corantes de fórmula (1b) é o corante de fórmula (104).

15

Os corantes reativos de fórmula (1b) podem ser obtidos, por exemplo, reagindo com uma outra, em qualquer ordem, um composto de amino de fórmula



(5),

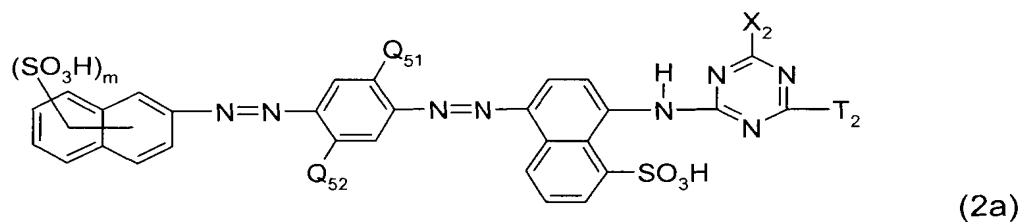


em que

5 R_1 , $(R_4)_{0-2}$, R_5 , X_1 e Z cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima.

Uma variante do processo compreende primeiro condensar um dos compostos das fórmulas (5) e (6) com um composto de fórmula (7) e reagir o produto de reação resultante com o outro composto de fórmula (5) e (6), que foi condensado antecipadamente com o composto de fórmula (7).

10 A presente invenção também se refere aos corantes de fórmula

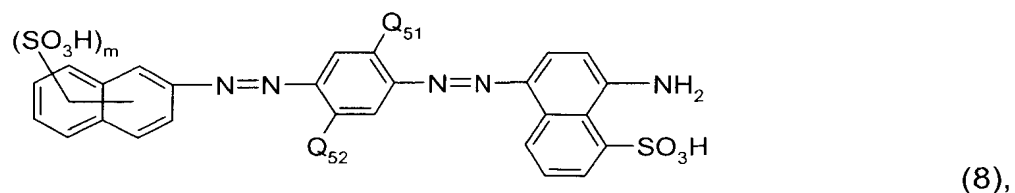


em que

Q_{51} , Q_{52} , T_2 e m cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e

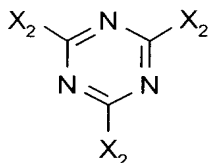
15 X_2 é halogênio e halogênio tem os significados e significados preferidos definidos acima para X_2 .

Os corantes reativos de fórmula (2a) podem ser obtidos, por exemplo, reagindo com uma outra, em qualquer ordem, um composto de amino de fórmula



um composto de fórmula T_2-H (9) e

um composto de fórmula



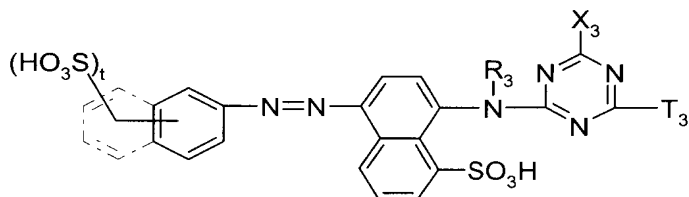
(10),

em que

Q_{51} , Q_{52} , X_2 , T_2 e m cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima.

- 5 Uma variante do processo compreende primeiro condensar um dos compostos das fórmulas (8) e (9) com um composto de fórmula (10) e reagir o produto de reação resultante com o outro composto de fórmula (8) e (9), que foi condensado antecipadamente com o composto de fórmula (10).

A presente invenção refere-se também aos corantes de fórmula



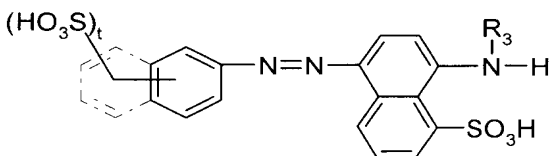
(3)

- 10 em que

T_3 e T cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima, e

X_3 é halogênio e halogênio tem os significados e significados preferidos definidos acima para X_3 .

- 15 Os corantes reativos de fórmula (3) podem ser obtidos de uma maneira análoga aos compostos de fórmula (2a), por exemplo, reagindo com uma outra, em qualquer ordem, um composto de amino de fórmula

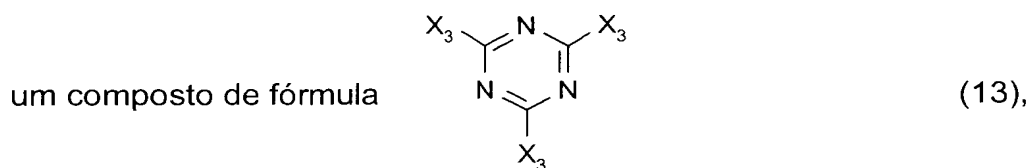


(11),

um composto de fórmula

T_3-H

(12), e



em que X_3 , T_3 e T cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima.

Uma variante do processo compreende primeiro condensar um dos compostos das fórmulas (11) e (12) com um composto de fórmula (13) e reagir o produto de reação resultante com o outro composto de fórmula (11) e (12), que foi condensado antecipadamente com o composto de fórmula (13).

Na preparação do corante reativo de fórmula (1b), (2a) ou (3) existem preferivelmente quantidades molares equivalentes utilizadas de compostos das fórmulas (5), (6) e (7), ou das fórmulas (8), (9) e (10), ou das fórmulas (11), (12) e (13).

As reações de condensação entre os compostos das fórmulas (5), (6) e (7), ou entre os compostos das fórmulas (8), (9) e (10), ou entre os compostos das fórmulas (11), (12) e (13) são geralmente realizadas analogamente àqueles processos, usualmente em solução aquosa em temperaturas de, por exemplo, de 0 a 70°C e um pH de, por exemplo, de 3 a 10. Os compostos das fórmulas (5) e (6), ou das fórmulas (8) e (9), ou das fórmulas (11) e (12), bem como os haletos cianúricos de fórmula (7), ou de fórmula (10), ou de fórmula (13) são conhecidos ou podem ser preparados analogamente aos compostos conhecidos.

O produto final pode opcionalmente também ser submetido a uma reação de transformação. Tal reação de transformação é, por exemplo, a conversão de um grupo reativo vinilável T_1 ou T_2 (Z ou Q) ou Z em sua forma de vinila por tratamento com solução de hidróxido de sódio diluído, tal como, por exemplo, a conversão do grupo β -sulfatoetilsulfonila ou β -cloroetilsulfonila no radical de vinilsulfonila ou a conversão do grupo α, β -dihalopropionilamino no radical de α -haloacrililamino. Tais reações são por si só conhecidas. Aquelas reações de transformação são geralmente realiza-

das em um meio neutro a alcalino em uma temperatura de, por exemplo, de 20 a 70°C, em um pH de, por exemplo, de 6 a 14.

Como haletos cianúricos das fórmulas (7), (10) e de fórmula (13) existem adequados, por exemplo, cloreto cianúrico e fluoreto cianúrico.

5 As misturas de corante de acordo com a invenção podem ser preparadas, por exemplo, misturando os corantes individuais juntas. O procedimento de mistura é realizado, por exemplo, em moinhos adequados, por exemplo, moinhos de bola ou moinhos de alfinete, bem como em misturadores ou baterias. As misturas de corante de acordo com a invenção podem
10 ser preparadas, por exemplo, dissolvendo os corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) diretamente no banho de corante ou no meio de impressão. A quantidade dos corantes reativos individuais é regulada pela tonalidade a ser obtida. O corante de fórmula (1) e a quantidade total dos corantes das fórmulas (2) e (3) estão presentes nas misturas de corante de acordo com a
15 invenção em uma relação por peso de, por exemplo, de 1:99 a 99:1, preferivelmente de 5:95 a 95:5 e especialmente de 10:90 a 90:10.

Os corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) e consequentemente também as misturas de corante de acordo com a invenção podem compreender também aditivos, por exemplo, cloreto de sódio ou dextrina.

20 Se desejado, os corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) e as misturas de corante de acordo com a invenção podem compreender também auxiliares que, por exemplo, melhoram manuseio ou aumento de estabilidade de armazenagem, tal como tampões, dispersantes ou antipoeira. Tais auxiliares são conhecidos à pessoa versada na técnica.

25 As misturas de corante de acordo com a invenção e os corantes reativos de acordo com a invenção são adequadas para tingimento ou impressão de uma variedade extremamente ampla de materiais, especialmente materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidróxi. Exemplos destes são papel, seda, couro, algodão, fibras de
30 poliamida e poliuretanos bem como, especialmente, materiais de fibra celulósica de todas as espécies. Tais materiais de fibra são, por exemplo, fibras de celulose neutra, tal como algodão, linho e cânhamo, bem como

celulose e celulose regenerada. As misturas de corante de acordo com a invenção e os corantes reativos de acordo com a invenção são também adequados para o tingimento ou impressão de fibras contendo grupo hidróxi que estão contidos em tecidos de mistura, por exemplo, misturas de algodão com fibras de poliéster ou fibras de poliamida.

A presente invenção refere-se também a um método para o tingimento ou impressão dicromática ou tricromática de materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidróxi, especialmente materiais de fibra celulósica, método o qual compreende utilizar pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, preferivelmente um corante, da fórmula mencionada acima (1), junto com pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, do grupo das fórmulas mencionadas acima (2) e (3), em que Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , Q_5 , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , T_1 , T_2 , T_3 , k , m , n , p , q e T cada um tem os significados e significados preferidos definidos acima.

A preferência é dada aos métodos correspondentes para o tingimento ou impressão tricromática de materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidróxi em que pelo menos um corante da fórmula mencionada acima (1) é utilizada junto com pelo menos um corante da fórmula mencionada acima (2) e junto com pelo menos um corante da fórmula mencionada acima (3).

Os corantes ou misturas de corante de acordo com a invenção são adequadas para métodos de tingimento e impressão habitual e podem ser aplicadas ao material de fibra e fixadas a este de uma ampla variedade de modos, especialmente na forma de pastas de impressão ou soluções de corante aquosas. Consequentemente, o método de acordo com a invenção para tingimento ou impressão dicromática ou tricromática pode ser realizado de acordo com métodos de impressão ou tingimento habituais. As soluções de corante resultantes adequadas tanto para métodos de exaustão quanto para tingimentos por almofada, em que as mercadorias são empregadas com soluções de corante contendo sal opcionalmente, e os corantes são fixados após um tratamento de álcali ou na presença de álcali, opcionalmente sob a ação de calor. Os corantes e misturas de corante de acordo com a

invenção e o método para tingimento dicromático ou tricromático de acordo com a invenção são também adequados para o assim chamado processo de batelada de almofada, em que o corante é aplicada, junto com o álcali, sobre a almofada e é em seguida fixada por armazenagem durante várias horas em temperatura ambiente.

As pastas de impressão ou líquidos de corante, além de conter água e os corantes, podem também compreender outros aditivos, por exemplo, corantes para combinação por si só conhecidas, sais, substâncias de tampão, agentes umectantes, antiespumantes, agentes de nivelamento ou agentes que influenciam as propriedades do material têxtil, por exemplo, amaciantes, aditivos para acabamentos resistentes à chama ou repelentes de óleo, água ou sujeira, bem como amaciantes de água e espessantes sintéticos ou naturais, por exemplo, alginatos ou éteres de celulose.

As quantidades em que os corantes individuais são utilizadas nos banhos de corante ou pastas de impressão podem variar dentro de amplos limites dependendo da intensidade desejada da tonalidade; em geral, quantidades de 0,01 a 15% por peso, especialmente de 0,1 a 10% por peso, com base na mercadoria sendo corante ou pasta de impressão, têm vantagem comprovada.

Os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) utilizados no método de acordo com a invenção e os corantes das fórmulas (1b), (2a) e (3) de acordo com a invenção são distintos em tingimento ou impressão dicromática ou tricromática por estruturação de cor uniforme, bom esgotamento e comportamento de fixação, boa constância de tonalidade ainda em diferentes concentrações, boas propriedades de firmeza e, em particular, muito boa compatibilidade. Os tingimentos e impressões produzidos de acordo com o método da invenção têm muito boa reprodutividade.

O referido material têxtil pode ser de uma variedade extremamente ampla de formas de procedimento, tal como, por exemplo, na forma de fibras, fio de lã, tecido trançado ou tecido tricotado.

Os tingimentos e impressões produzidos utilizando os corantes e misturas de corante de acordo com a invenção exibem boa firmeza à luz e

muito boas propriedades de firmeza em umidade, tal como firmeza à lavagem, à água, à água do mar, a tingimento cruzado e à transpiração, bem como boa firmeza ao cloro, à dobra, a passagem a ferro quente e à fricção.

Os corantes e misturas de corante de acordo com a invenção são também adequados como corantes para uso em sistemas de gravação. Tais sistemas de gravação são, por exemplo, impressoras de jato de corante comercialmente disponíveis para papel ou impressão de têxtil, ou utensílios de registro, tais como canetas-tintero ou canetas estereográficas, e especialmente impressoras de jato de corante. Para tal propósito, a mistura de corante de acordo com a invenção ou os corantes de acordo com a invenção são primeiro convertidos de forma adequada para uso em sistemas de gravação. Uma forma adequada é, por exemplo, um corante aquoso compreendendo pelo menos um corante da mistura de acordo com a invenção ou os corantes de acordo com a invenção como corante. Os corantes podem ser preparados de uma maneira habitual misturando juntamente os constituintes individuais habituais na impressão de jato de corante na quantidade desejada de água. Convenientemente, corantes individuais, compreendendo pelo menos um corante das fórmulas (1), (2) e (3), são utilizadas em uma impressora de jato de corante multicolor e a mistura é realizada no substrato por impressora digital. Por exemplo, um corante compreende um corante de fórmula (1). Outro corante compreende um corante de fórmula (2) e ainda outro corante compreende um corante de fórmula (3).

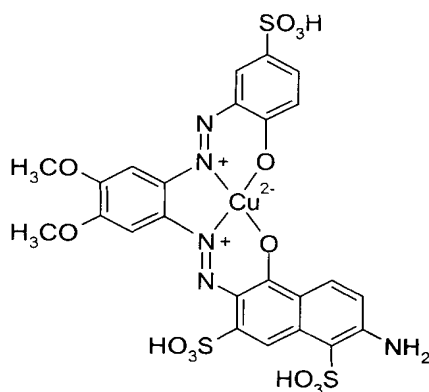
Exemplos de substratos que levam-se em consideração para impressão de jato de corante, além de papel ou películas de plástico, incluem os materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidróxi mencionados acima, especialmente materiais de fibra celulósicas. Os substratos são preferivelmente materiais de fibra têxtil.

Os seguintes exemplos servem para ilustrar a invenção. A menos que de outra maneira indicada, temperaturas são fornecidas em graus Celsius, partes são partes em peso e percentual por peso. Partes em peso referem-se às partes por volume em uma relação de quilograma para litros.

Exemplo 1:

(a) 18,4 partes de cloreto cianúrico são suspensas no decorrer de 10 a 15 minutos em uma temperatura de 0 a 2°C em 190 partes de gelo, 90 partes de água e 0,1 parte de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$. No decorrer de 45 minutos em uma temperatura de 0 a 2°C, uma solução de 74,5 partes do composto

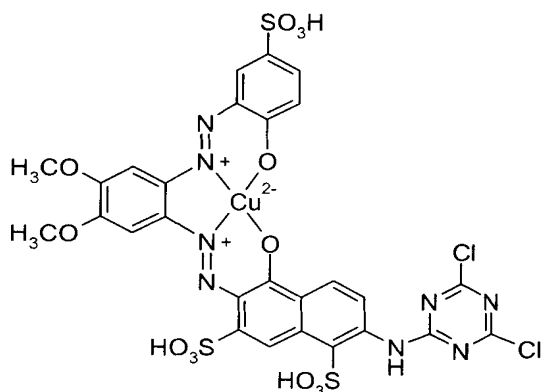
5 de fórmula



(5a)

em 600 partes de água e 70,8 partes de uma solução de hidróxido de sódio a 2N aquosa é em seguida alimentada, o pH sendo mantido em um valor de 5 a 7 pela adição de solução de hidróxido de sódio a 2N aquoso. A agitação

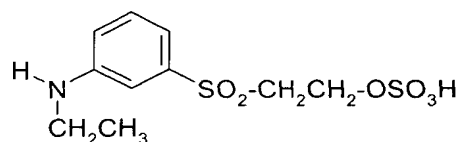
10 é em seguida realizada durante 2 a 3 horas em uma temperatura de 5 a 20°C. Uma solução é obtida, que compreende o composto, indicado na forma do ácido livre, de fórmula



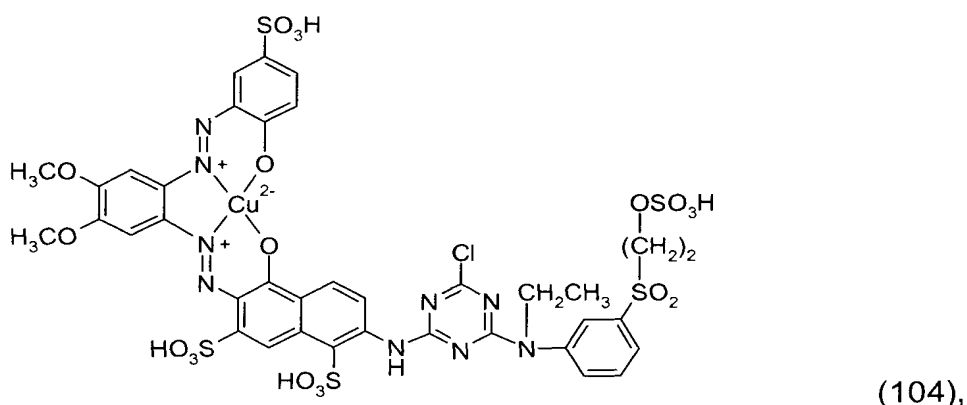
O composto de fórmula (5a) é obtido de acordo com o procedimento descrito no US 2003/0191294 A1.

15

(b) 32,8 partes de um composto de fórmula



são dissolvidos em 560 partes de água. A solução resultante é adicionada gota a gota no decorrer de 45 minutos à solução obtida de acordo com (a). Durante a adição, o pH é mantido em um valor de 6 por meio de solução de hidróxido de sódio a 2N aquosa. A agitação é em seguida realizada durante 5 várias horas em uma temperatura de 40 a 60°C e um valor de pH de 5 a 7. A mistura reacional é classificada por filtração, livre de sal por diálise e concentrada, produzindo um composto que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula



(λ_{max} = 455 nm) e tinge algodão em uma tonalidade olivácea tendo boas propriedades de firmeza de amplo espectro.

Exemplo 2:

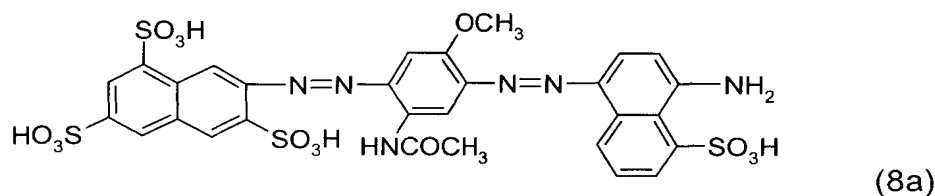
(a) 38,4 partes de ácido 2-naftilamina-3,6,8-trissulfônico são homogenizadas em 80 partes de água, e 12 partes de ácido clorídrico concentrado são adicionadas. A temperatura da mistura é ajustada para 10°C com 20 partes de gelo. 25 partes de 4N de solução de nitrito de sódio são lentamente adicionadas à mistura resultante em uma temperatura de 10 a 25°C.

(b) A suspensão de diazo obtida de acordo com a etapa (a) é adicionada em uma temperatura de 15 a 25°C a uma mistura de 18 partes de 3-amino-4-metoxiacetanilida em 100 partes de água, o pH sendo mantido a 5,5 pela adição de uma solução de soda.

(c) 22 partes de ácido clorídrico concentrado e 40 partes de gelo

são adicionados à solução obtida de acordo com a etapa (b), e em seguida 26 partes de 4N de solução de nitrito de sódio são lentamente adicionadas em uma temperatura de 15-20°C.

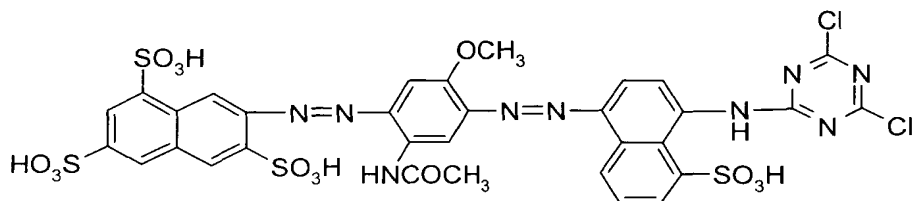
(d) A solução de diazo obtida de acordo com a etapa (c) é lentamente adicionada, em pH 6,2 a 6,5 e uma temperatura de 20-25°C, a uma mistura de 22,3 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfônico em 150 partes de água e 10 partes de 30% de solução de hidróxido de sódio. O corante resultante é em seguida precipitado pela adição de 90 partes de cloreto de sódio. A filtração e lavagem do precipitado produz 150 partes de um produto úmido que, na forma do ácido livre, corresponde a um radical de corante de fórmula



($\lambda_{\max} = 581 \text{ nm}$).

Exemplo 3:

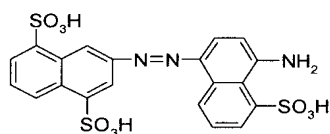
(a) 18,4 partes de cloreto cianúrico são suspensas no decorrer de 10 a 15 minutos em uma temperatura de 0 a 2°C em 190 partes de gelo, 90 partes de água e 0,1 parte de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$. No decorrer de 45 minutos em uma temperatura de 0 a 2°C, uma solução do composto de fórmula (8a) obtida de acordo com o exemplo 2(d) em 600 partes de água e 70,8 partes de uma solução de hidróxido de sódio a 2N aquosa é em seguida alimentada, o pH sendo mantido em um valor de 5 pela adição de solução de hidróxido de sódio a 2N aquoso. A agitação é em seguida realizada durante 40 minutos em uma temperatura de 0 a 20°C. Uma solução é obtida, ao qual compreende o composto, indicado na forma do ácido livre, de fórmula



(b) 32,8 partes de um composto de fórmula

partes de ácido clorídrico concentrado. A agitação é realizada durante mais 30 minutos e qualquer excesso de nitrito é destruído.

- (b) Em uma temperatura de 5 a 15°C e um pH de forma 3,0 a 4,0, uma solução neutra de 22,3 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfônico em 140 partes de água e 16,5 partes de 30% de solução de hidróxido de sódio é medida na suspensão de diazo obtida de acordo com a etapa (a) e agitação é em seguida realizada durante 30 minutos em pH 3,5. A solução reacional contém um radical de corante que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula



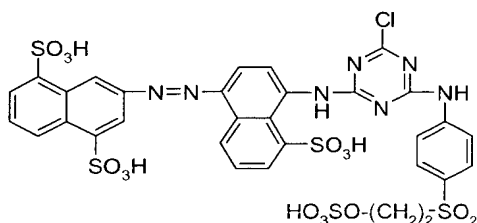
(11a)

- 10 . $\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$).

Exemplo 11:

- (a) Uma solução neutra de 28.1 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonyl) anilina em 100 partes de água é adicionada a uma suspensão obtida agitando uma solução de 19,5 partes de cloreto cianúrico em 80 partes de acetona em uma mistura de 200 partes de água e 200 partes de gelo. A reação de condensação é continuada durante uma hora, com agitação, de 0 a 5°C e um pH de forma 3 a 4. O pH é mantido naquele valor pela adição de carbonato de hidrogênio de sódio.

- (b) A solução neutra obtida de acordo com exemplo 10(b) é adicionada à suspensão obtida de acordo com (a) e a agitação é realizada durante várias horas em uma temperatura de 50 a 60°C e um pH de forma 5 a 7. A mistura reacional é em seguida clarificada por filtração, livre de sal por diálise e concentrada, produzindo um composto que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula



(301),

($\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$) e tingem algodão em uma tonalidade amarelo tendo boas propriedades de firmeza de amplo espectro.

Exemplos 12 a 14:

De uma maneira análoga àquela descrita nos exemplos 10 e 11, os corantes das fórmulas mencionadas acima (302) $\lambda_{\max} = 406 \text{ nm}$, (303) $\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$, (304) $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$ e (305) $\lambda_{\max} = 418 \text{ nm}$ são obtidas que tingem algodão em tonalidades amarelo tendo boas propriedades de firmeza de amplo espectro.

Procedimento de tingimento I: Método de exaustão

100 partes de tecido de algodão são colocados a 60°C em 1500 partes de um banho de corante contendo 45 g/l de cloreto de sódio e 2 partes do corante reativo de fórmula (203) obtido de acordo com exemplos 2 e 3. Após 45 minutos a 60°C , 20 g/l de soda calcinada são adicionados. O tingimento é continuado naquela temperatura durante mais 45 minutos. As mercadorias tingidas são em seguida enxaguadas, ensaboadas em ebulição durante um quarto de uma hora com um detergente não-iônico, enxaguadas novamente e secadas.

Como uma alternativa àquele procedimento, o tingimento pode ser realizado a 80°C em vez de a 60°C .

Procedimento de tingimento II: Método de exaustão

0,1 parte do corante de fórmula (203) de acordo com os exemplos 2 e 3 é dissolvida em 200 partes de água, e 0,5 parte de sulfato de sódio, 0,1 parte de um agente de nivelamento (com base no produto de condensação de uma amina alifática superior e óxido de etileno) e 0,5 parte de acetato de sódio são adicionadas. O pH é em seguida ajustado a um valor de 5,5 com ácido acético (80%). O banho de corante é aquecido a 50°C durante 10 minutos e em seguida 10 partes de um tecido de lã são adicionadas. O banho de corante é aquecido a uma temperatura de 100°C durante um período de cerca de 50 minutos e o tingimento é realizado naquela temperatura durante 60 minutos. O banho de corante é em seguida resfriado para 90°C e as mercadorias tingidas são removidas. O tecido de lã é lavado com água quente e fria, em seguida girado e puxado.

Procedimento de tingimento III: Batelada de almofada

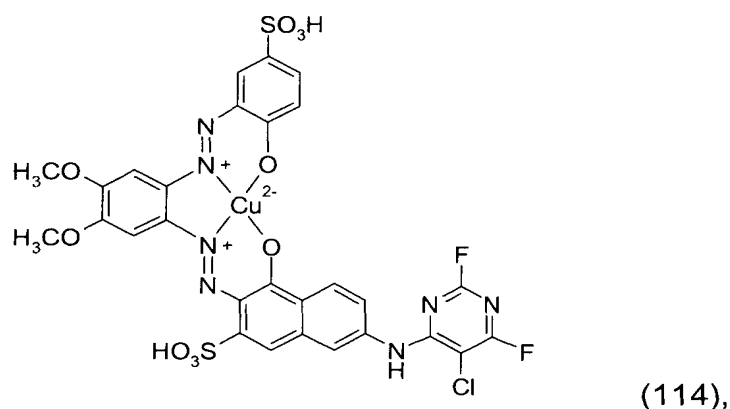
Sobre uma almofada tendo um efeito compressão de 75% de líquido capturado, um tecido de cretone de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro, X g do corante de fórmula (104) de acordo com o exemplo 1 (vide Tabela 1 abaixo), 1,0 g de um agente umectante (Cibaflow PAD), Y ml de hidróxido de sódio 36°Bé (vide Tabela 1 abaixo) e 70 ml de silicato de sódio 38°Bé. O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é enrolado e em seguida armazenado durante 24 horas em uma temperatura de 25°C. Após armazenagem, o material de algodão tingido é enxaguado frio com água (10 min), fervido em água (5 min) e subsequentemente enxaguado frio com água (10 min). Tecidos de tonalidade olivácea de intensidades de cores diferentes dependentes da concentração do corante (X g/l) como determinado na Tabela 1 são obtidos.

Tabela 1: dependência de intensidade de referência (RD) de concentração do corante

Corante* Xg/l	10	20	40	60	80
NaOH Y ml/l 36°Bé	15	18	24	30	33
Corante RD de fórmula (104)	0,31	0,54	0,97	1,29	1,51

* $E_{25} = 0,273$ (E_{25} significa a extinção em $\lambda_{\max}$ / $c = 25$ mg/l)

Tecidos de cretone de algodão branqueados tingidos de acordo com o método acima com 18 g/l do corante de fórmula (104) (intensidade de referência: 0,49) ou com 20 g/l do corante de fórmula



(intensidade de referência: 0,45) são submetidos a teste de firmeza de cor (Teste de desdobramento do arco Xeron: 168 horas de irradiação). As mu-

danças na cor são determinadas de acordo com a Escala Cinza. O tecido tingido com o corante de fórmula (104) de acordo com a presente invenção é classificado de 5 a 6, enquanto o tecido tingido com o corante de fórmula (114) é classificado 5.

5 Procedimento de tingimento IV: Batelada de almofada

Em uma almofada tendo um efeito de pressionamento de 75% de líquido capturado, um tecido de cretone de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro, X g do corante de fórmula (202) obtida em analogia aos exemplos 2 e 3 (vide Tabela 2 abaixo), 1 g de um agente umectante (Cibaflow PAD), Y ml de hidróxido de sódio 36°Bé (vide Tabela 2 abaixo) e 70 ml de silicato de sódio 38°Bé. O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é enrolado e em seguida armazenado durante 24 horas em uma temperatura de 25°C. Após armazenagem, o material de algodão tingido é enxaguado frio com água (10 min), fervido em água (5 min) e subsequentemente enxaguado frio com água (10 min). Os tecidos de tonalidades morrom de diferentes intensidades de cor dependendo da concentração do corante (X g/l) como determinado na Tabela 2 são obtidos.

Table 2: Dependência de intensidade de referência (RD) de concentração do corante

Corante* Xg/l	10	20	40	60	80
NaOH Y ml/l 36°Bé	15	18	24	30	33
Corante RD de fórmula (203)	0,39	0,76	1,34	1,50	1,77

* $E_{25} = 0,312$ (E_{25} significa a extinção em λ_{max} / $c = 25$ mg/l)

Um tecido de cretone de algodão branqueado tingido de acordo com o método acima com 27,6 g/l do corante de fórmula (202) (intensidade de referência: 0,99) é submetido a teste de firmeza de cor (Teste de desdobramento do arco Xeron: 168 horas de irradiação). As mudanças na cor são determinadas de acordo com a Escala Cinza. O tecido é classificado 5.

Procedimento de tingimento V: Exaustão

X% (vide Tabela 3 abaixo) do corante de fórmula (303) obtida em analogia aos exemplos 10 e 11 são dissolvidos em 400 partes de água.

A esta solução são adicionadas 500 partes de uma solução que contém Y g/l (vide Tabela 3 abaixo) de sal comum (cloreto de sódio). 100 partes de tricô de algodão branqueado são introduzidas no banho de corante a 30°C. A temperatura é mantida durante 20 minutos e em seguida aumentada para 80°C durante 35 minutos. Após 30 minutos a 80°C 100 partes de uma solução contendo Z g/l (vide Tabela 3 abaixo) de carbonato de sódio calcinado (cinza soda) são adicionadas. O tingimento é continuado durante outros 45 minutos nesta temperatura. As mercadorias tingidas são em seguida enxaguadas, ensaboadas na ebulição durante 20 minutos com um detergente não-iônico, enxaguadas novamente e secadas. Os tecidos de tonalidades amarelo de diferentes intensidades de cor dependendo da concentração do corante (X%) como determinado na Tabela 4 são obtidos.

Tabela 3: Recomendações de Sal e Álcali

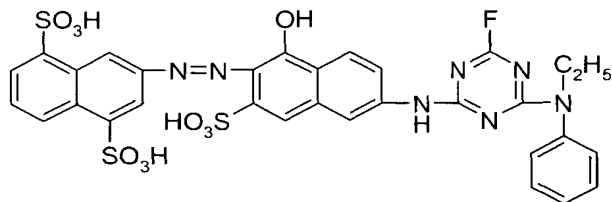
Corante X %	Sal Comum Y g/l	Cinza soda Z g/l
0,50	30	15
1,00	45	15
2,00	60	15
4,00	80	20
6,00	90	20
8,00	90	20

Tabela 4: dependência de intensidade de referência (RD) de concentração do corante

Corante* X%	0,5	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
Corante RD de fórmula (303)	0,26	0,51	0,94	1,84	2,22	2,46

* $E_{25} = 0,384$ (E_{25} significa a extinção em $\lambda_{\max}$ / c = 25 mg/l)

Tecidos de tricô de algodão branqueados tingidos de acordo com o método acima com 2,12% do corante de fórmula (303) (intensidade de referência: 1,01) ou com 1,83% do corante de fórmula



(306)

(intensidade de referência: 0,90) são submetidos a teste de firmeza de cor (Teste de desdobramento do arco Xeron: 72 horas de irradiação). As mudanças na cor são determinadas de acordo com a Escala Cinza. O tecido tingido com o corante de fórmula (303) de acordo com a presente invenção é classificado de 5 a 6, enquanto o tecido tingido com o corante de fórmula (306) é classificado 3.

Procedimento de impressão

Enquanto agitando rapidamente, 3 partes do corante de fórmula (203) obtidas de acordo com o exemplo 2 são espalhadas em 100 partes de um espessante de matéria prima contendo 50 partes de 5% de espessante de alginato de sódio, 27,8 partes de água, 20 partes de uréia, 1 parte de m-nitrobenzenossulfonato de sódio e 1,2 partes de carbonato de hidrogênio de sódio. A pasta de impressão desse modo obtida é utilizada para imprimir um tecido de algodão; a secagem é realizada e o material de impressão resultante é evaporado em vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. O tecido impresso é em seguida enxaguado, se desejado ensaboado em ebulição e novamente enxaguado, e em seguida secado.

Exemplo de Princípio Tricromático 1: Método pad-batch

Em uma almofada tendo um efeito de pressionamento de 70% de líquido capturado, um tecido de cretone de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro,

1,5 g do corante de tingimento amarelo de fórmula (302),
 0,5 g do corante de tingimento marrom de Fórmula (203),
 2,0 g do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104),
 1 g de um agente umectante,
 5 g de hidróxido de sódio e
 80 g de silicato de sódio 38°Bé.

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é

enrolado e em seguida armazenado durante 12 horas em uma temperatura de 25°C. Após armazenagem, o material de algodão tingido é enxaguado frio e em seguida enxaguado quente com água, subsequentemente ensaboado, enxaguado quente e enxaguado morno.

5 Uma tonalidade cáqui claro tendo muito boas propriedades de firmeza é obtida.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 1, em vez do corante de tingimento amarelo de fórmula (302) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento amarelo de
10 fórmula (301), (303), (304) ou (305). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade cáqui claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 1, em vez do corante de tingimento marrom de fórmula (203) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento
15 marrom de fórmula (201), (202), (204), (205), (206) ou (207). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade cáqui claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 1, em vez do corante de tingimento oliváceo de fórmula
20 (104) é possível utilizar a quantidade equivalente de um corante de fórmula (101), (102), (103), (105), (106), (107), (108), (109), (110), (111), (112) ou (113). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade cáqui claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

Exemplo de Princípio Tricromático 2: Método pad-steam

25 Em uma almofada tendo um efeito de pressionamento de 100% de líquido capturado, um tecido felpudo de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro,
0,25 g do corante de tingimento amarelo de fórmula (302),
0,32 g do corante de tingimento marrom de fórmula (203),
30 0,59 g do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104),
1 g de um agente umectante,
10 g de cloreto de sódio e

5 g de carbonato de sódio.

O tempo de imersão é 2,5 segundos. Após absorção, o tecido é evaporado durante um minuto a 100°C e em seguida enxaguado com água, subsequentemente ensaboado, enxaguado quente e enxaguado morno.

5 Uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza é obtida.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 2, em vez do corante de tingimento amarelo de fórmula (302) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento amarelo de
10 fórmula (301), (303), (304) ou (305). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 2, em vez do corante de tingimento marrom de fórmula (203) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento
15 marrom de fórmula (201), (202), (204), (205), (206) ou (207). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 2, em vez do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104) é
20 possível utilizar a quantidade equivalente de um corante de fórmula (101), (102), (103), (105), (106), (107), (108), (109), (110), (111), (112) ou (113). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

Exemplo de Princípio Tricromático 3: Método Pad-dry-pad-steam

25 Em uma almofada tendo um efeito de pressionamento de 65% de líquido capturado, um tecido de gabardina de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro,
3,30 g do corante de tingimento amarelo de fórmula (302),
7,90 g do corante de tingimento marrom de fórmula (203),
30 9,60 g do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104),
1 g de um agente umectante e
10 g de um inibidor de migração (com base em acrilato).

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é secado durante um minuto a 120°C. O material tingido é em seguida impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro, 200 g de cloreto de sódio, 5 g de hidróxido de sódio e 20 g de carbonato de sódio.

5 O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é evaporado durante um minuto a 100°C e em seguida enxaguado com água, subsequentemente ensaboado, enxaguado quente e enxaguado morno.

Uma tonalidade marrom tendo muito boas propriedades de firmeza é obtido.

10 De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 3, em vez do corante de tingimento amarelo de fórmula (302) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento amarelo de fórmula (301), (303), (304) ou (305). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de
15 firmeza.

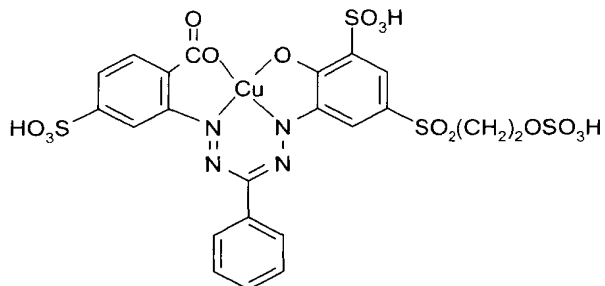
De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 3, em vez do corante de tingimento marrom de fórmula (203) é possível utilizar a quantidade equivalente do corante de tingimento marrom de fórmula (201), (202), (204), (205), (206) ou (207). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza.
20

De uma maneira análoga àquela descrita no exemplo de Princípio Tricromático 3, em vez do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104) é possível utilizar a quantidade equivalente de um corante de fórmula
25 (101), (102), (103), (105), (106), (107), (108), (109), (110), (111), (112) ou (113). Daquela maneira é igualmente obtida uma tonalidade bege claro tendo muito boas propriedades de firmeza.

Exemplo de Tingimento 1: Método pad-batch

Em um alcochoamento tendo um efeito de pressionamento de
30 captação de líquido de 70%, um tecido de cretone de algodão branqueado é impregnado com um líquido aquoso contendo, por litro, 0,92 g do corante de tingimento marrom de fórmula (203),

0,88 g do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104),
2,2 g de corante de tingimento azul de fórmula (401)



(401),

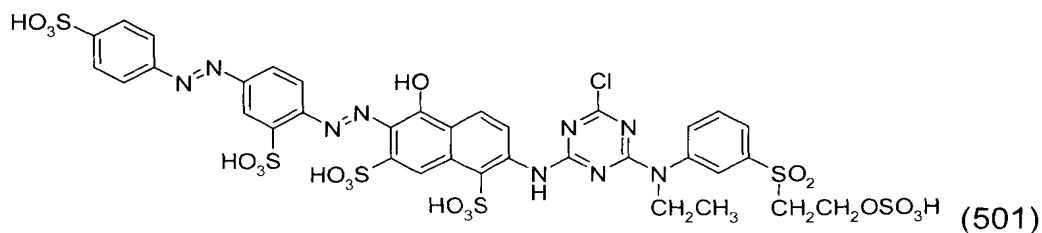
- 1 g de um agente umectante,
5 g de hidróxido de sódio e
5 80 g de silicato de sódio 38°Bé.

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é enrolado e em seguida armazenado durante 12 horas em uma temperatura de 25°C. Após armazenagem, o material de algodão tingido é enxaguado frio e em seguida enxaguado quente com água, subsequentemente ensaboado,
10 enxaguado quente e enxaguado morno.

Uma tonalidade cinza tendo muito boas propriedades de firmeza é obtida. O corante de fórmula (401) é comercialmente disponível.

Exemplo de Tingimento 2: Método pad-batch

- Em uma almofada tendo um efeito de pressionamento de 70% de
15 líquido capturado, um tecido de cretone de algodão branqueado é impregna-
do com um líquido aquoso contendo, por litro,
0,15 g do corante de tingimento amarelo de fórmula (302),
0,10 g do corante de tingimento marrom de fórmula (203),
0,10 g do corante de tingimento oliváceo de fórmula (104),
20 0,30 g do corante de tingimento vermelho de fórmula (501)



1 g de um agente umectante,

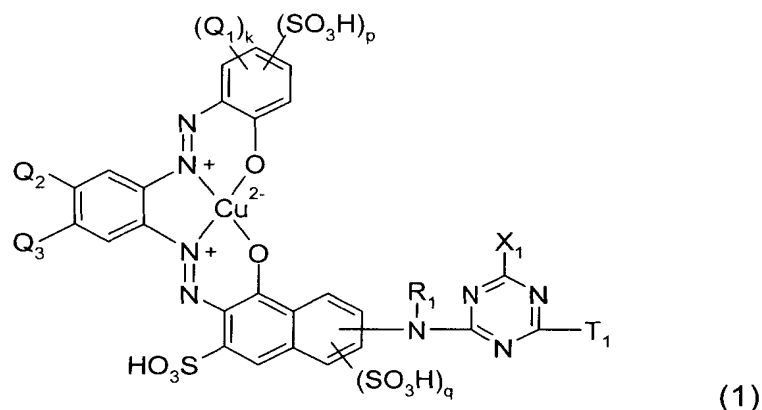
5 g de hidróxido de sódio e
80 g de silicato de sódio 38°Bé.

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após absorção, o tecido é enrolado e em seguida armazenado durante 12 horas em uma temperatura de 25°C. Após armazenagem, o material de algodão tingido é enxaguado frio e em seguida enxaguado quente com água, subsequentemente ensaboado, enxaguado quente e enxaguado morno.

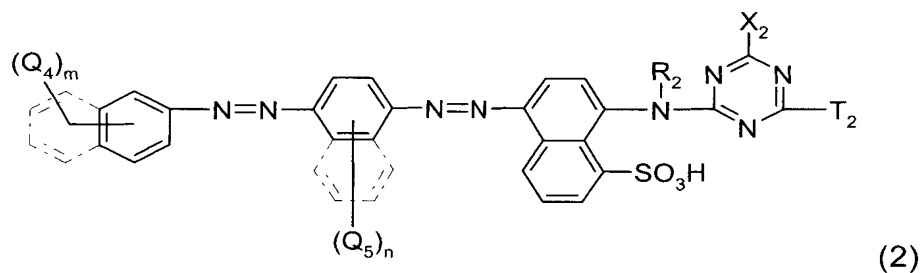
Uma tonalidade marrom avermelhado tendo propriedades de firmeza muito boas é obtida. O corante de fórmula (501) é descrita no WO 2007/006653.

REIVINDICAÇÕES

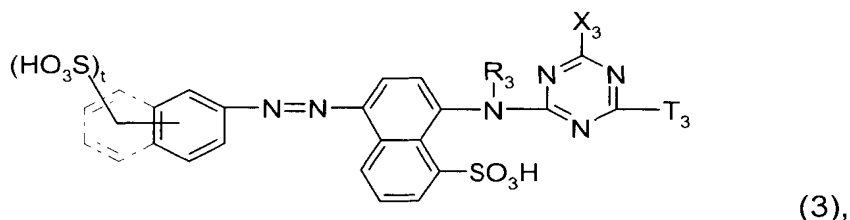
1. Mistura de corante, compreendendo pelo menos um corante de fórmula



e pelo menos um corante do grupo de fórmula e



5 e



em que

Q_1 é C_1 - C_4 alquila, halogênio ou um radical $-SO_2-Z$,

Q_2 e Q_3 são cada independentemente do outro C_1 - C_4 alcóxi,

Q_4 é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, halogênio ou sulfo,

10 Q_5 é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcanoilamino, ureído, halogênio ou sulfo,

R_1 , R_2 e R_3 são cada independentemente dos outros hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila substituída ou não-substituída,

k e Q são cada independentemente do outro o número 0 ou 1,

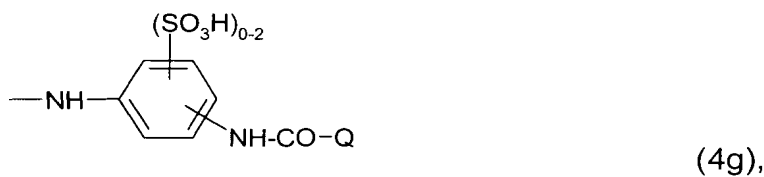
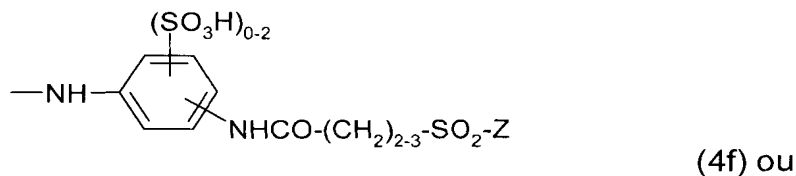
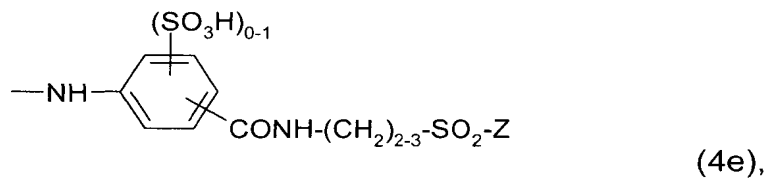
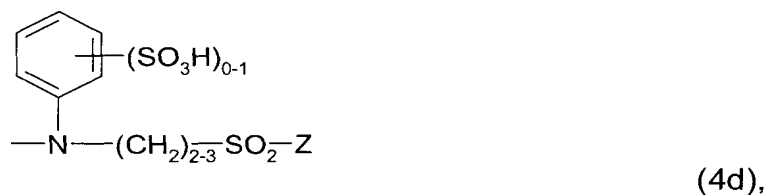
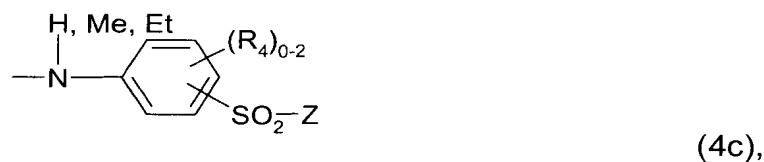
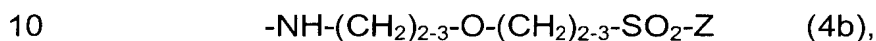
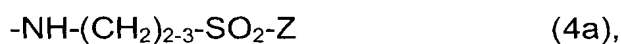
n e p são cada independentemente do outro o número 0, 1 ou 2,

m é o número 0, 1, 2 ou 3,

t é o número 1, 2 ou 3,

5 X_1 , X_2 e X_3 são cada independentemente dos outros halogênio, 3-carboxipiridin-1-ila, 3-carbamoilpiridin-1-ila ou um substituinte de fibra não-reativa, e

T_1 , T_2 e T_3 são cada independentemente dos outros um substituinte de fibra não-reativa ou um radical de fibra reativa de fórmula



em que

(R₄)₀₋₂ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do

•

em que

X_2 e T_2 são cada como definido nas reivindicação 1 e

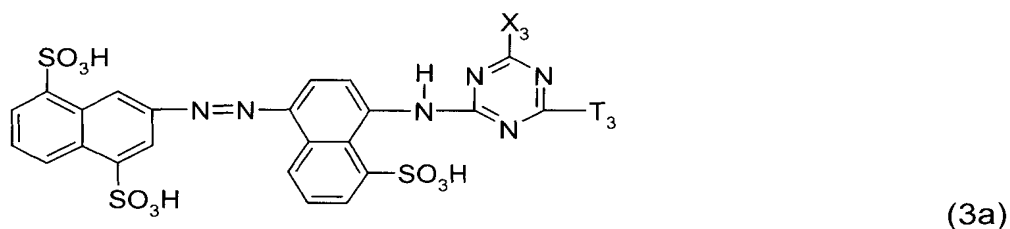
m é o número 1, 2 ou 3,

Q_{51} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, halogênio ou sulfo, e

5

Q_{52} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcanoilamino ou ureído.

7. Mistura de corante de acordo com a reivindicação 1, em que o corante de fórmula (3) corresponde a um corante de fórmula

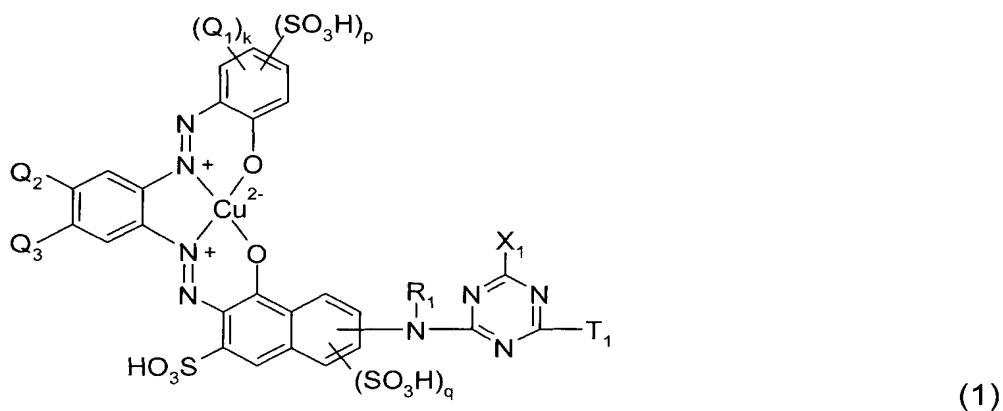


em que

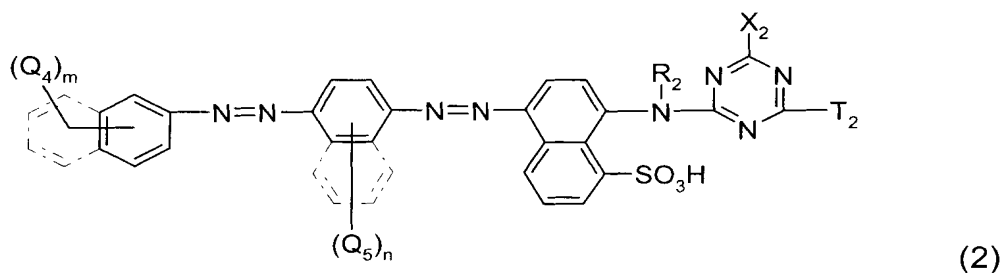
X_3 e T_3 são cada como definido nas reivindicação 1.

10

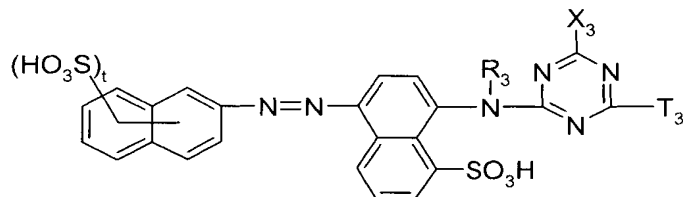
8. Método para o tingimento ou impressão dicromática ou tricromática de materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidróxi, método o qual compreende utilizando pelo menos um corante de fórmula



junto com pelo menos um corante do grupo de fórmula e



e

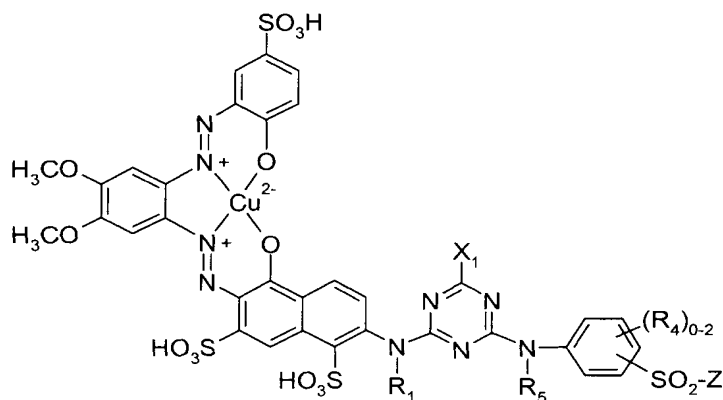


(3),

em que $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, R_1, R_2, R_3, X_1, X_2, X_3, T_1, T_2, T_3, k, m, n, p, q$ e t são cada como definido nas reivindicação 1.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, em que material de fibra celulósica, especialmente material de fibra contendo algodão, é tingido ou impresso.

10. Corante reativo de fórmula



(1b),

em que

R_1 é hidrogênio ou substituída ou não-substituída C_1 - C_4 alquila,

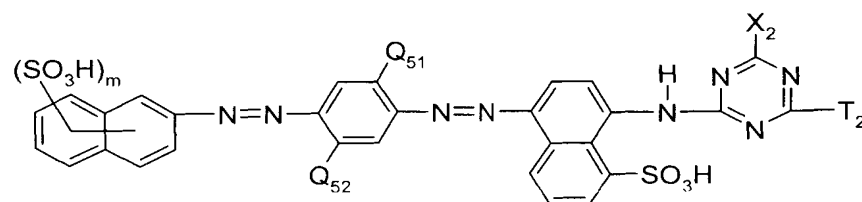
$(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

R_5 é hidrogênio, metila ou etila,

X_1 é halogênio, e

Z é vinila ou um radical $-CH_2-CH_2-U$ e U é um grupo removível sob condições alcalinas.

15 11. Corante reativo de fórmula



(2a),

em que

Q_{51} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, halogênio ou sulfo, e

Q_{52} é C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcanoilamino ou ureído,

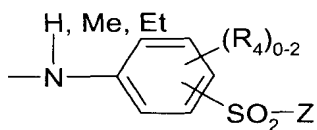
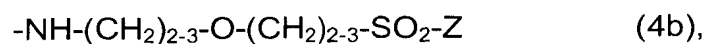
m é o número 1, 2 ou 3,

5

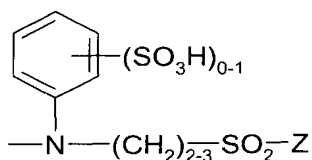
X_2 é halogênio, e

T_2 é um substituinte de fibra não-reativa ou um radical de fibra

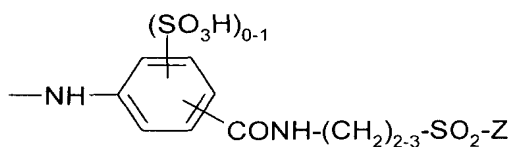
reativa de fórmula



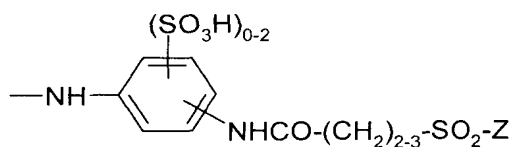
(4c),



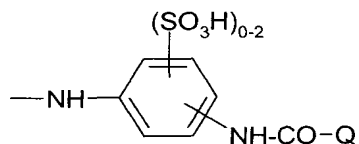
(4d),



(4e),



(4f) ou



(4g),

10 em que

$(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

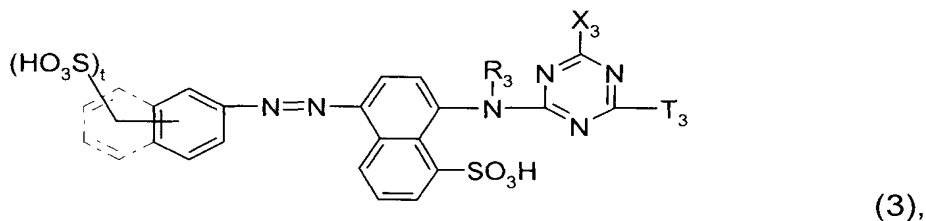
Z é vinila ou um radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ e U é um grupo removível sob condições alcalinas,

Q é um grupo $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ ou $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$, e

Hal é halogênio.

5

12. Corante reativo de fórmula



em que

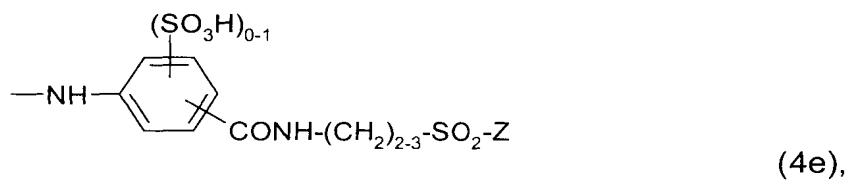
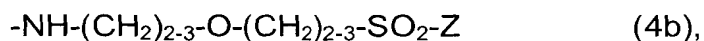
R_3 é hidrogênio ou substituída ou não-substituída $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila,

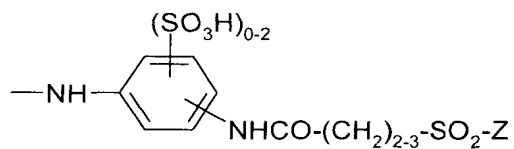
t é o número 1, 2 ou 3,

X_3 é halogênio, e

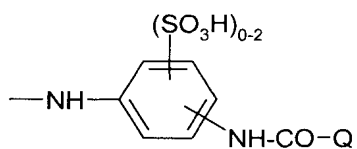
10

T_3 é um substituinte de fibra não-reativa ou um radical de fibra reativa de fórmula





(4f) ou



(4g),

em que

$(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

5 Z é vinila ou um radical $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—U}$ e U é um grupo removível sob condições alcalinas,

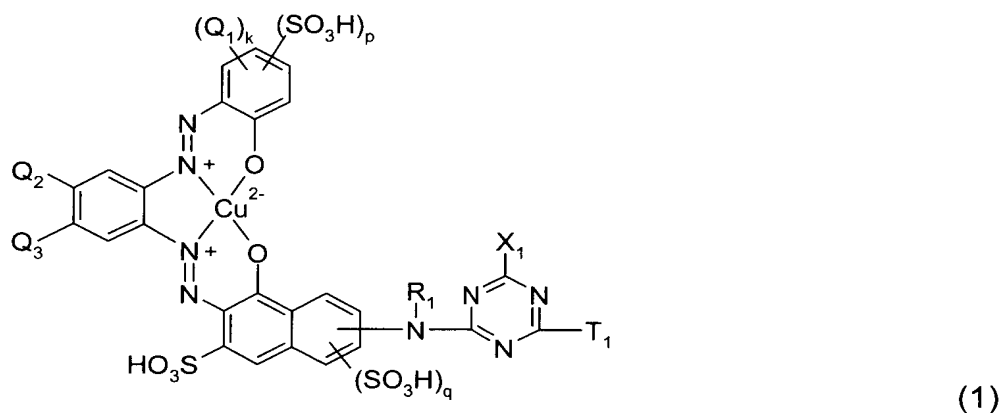
Q é um grupo $\text{—CH(Hal)—CH}_2\text{—Hal}$ ou —C(Hal)=CH_2 , e

Hal é halogênio.

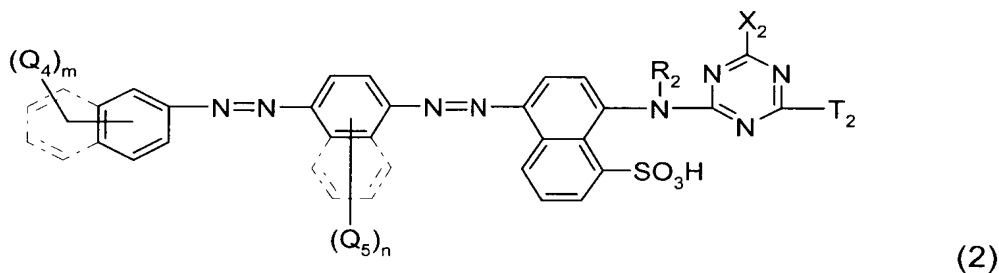
RESUMO

Patente de Invenção: "MISTURAS DE CORANTES REATIVOS E SUA UTILIZAÇÃO EM UM MÉTODO PARA TINGIMENTO OU IMPRESSÃO TRICROMÁTICA".

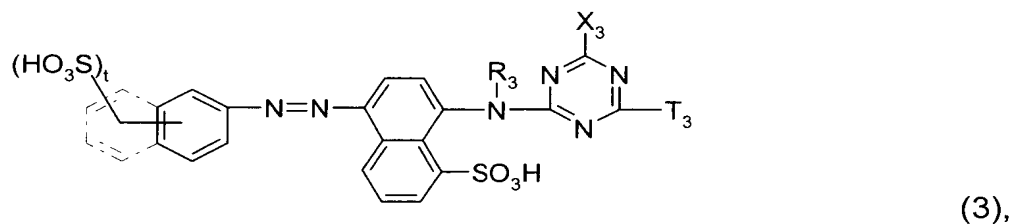
5 A presente invenção refere-se a mistura de corante, compreendendo pelo menos um corante de fórmula



e pelo menos um corante do grupo de fórmula e



e



em que

- 10 Q₁ é C₁-C₄alquila, halogênio ou um radical -SO₂-Z,
 Q₂ e Q₃ são cada independentemente do outro C₁-C₄alcóxi,
 Q₄ é C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquila, halogênio ou sulfo,
 Q₅ é C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcanoilamino, ureído, halogênio ou sulfo,

R_1 , R_2 e R_3 são cada independentemente dos outros, hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila substituída ou não-substituída,

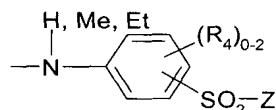
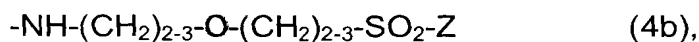
k e Q são cada independentemente do outro o número 0 ou 1,

n e p são cada independentemente do outro o número 0, 1 ou 2,

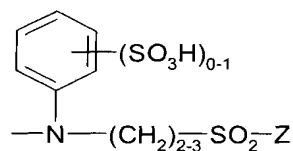
5 m é o número 0, 1, 2 ou 3, t é o número 1, 2 ou 3,

X_1 , X_2 e X_3 são cada independentemente dos outros halogênio, 3-carboxipiridin-1-ila, 3-carbamoilpiridin-1-ila ou um substituinte de fibra não-reativa, e

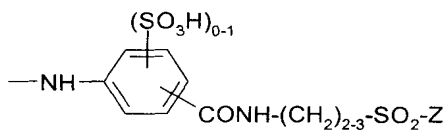
10 T_1 , T_2 e T_3 são cada independentemente dos outros um substituinte de fibra não-reativa ou um radical de fibra reativa de fórmula



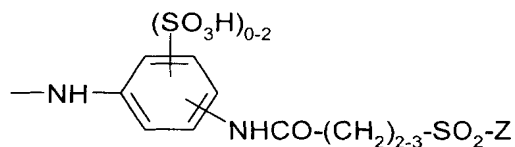
(4c),



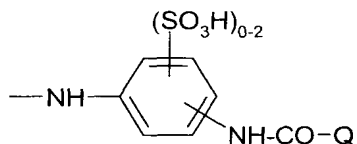
(4d),



(4e),



(4f) ou



(4g),

em que

$(R_4)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

Z é vinila ou um radical $-CH_2-CH_2-U$ e U é um grupo removível sob condições alcalinas, Q é um grupo $-CH(Hal)-CH_2-Hal$ ou $-C(Hal)=CH_2$, e

- 5 Hal é halogênio, são adequados especialmente para o tingimento ou impressão dicromática ou tricromática de materiais de fibra celulósica e produzem tingimento ou impressões tendo boa reproducibilidade e boas propriedades de firmeza de amplo espectro.