

(11) Número de Publicação: **PT 2251387 E**

(51) Classificação Internacional:

C09B 35/31 (2011.01) **C09D 11/00** (2011.01)
D06P 3/14 (2011.01) **D06P 3/24** (2011.01)
C09B 29/36 (2011.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2009.05.14**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2010.11.17**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.02.29**
073/2012

(73) Titular(es):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
ROTHAUSSTRASSE 61 4132 MUTTENZ 1 CH

(72) Inventor(es):

RAINER NUSSER DE
LUDWIG HASEMANN DE
ULRICH GEIGER DE

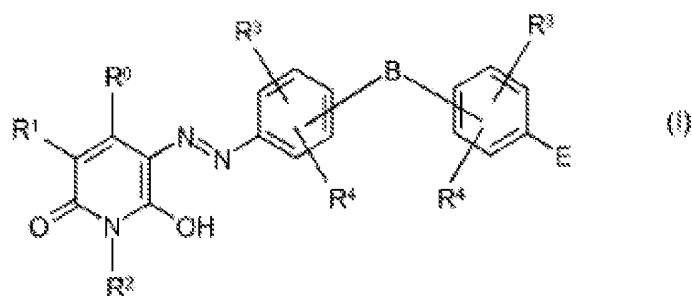
(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **CORANTES AZO ÁCIDOS**

(57) Resumo:

CORANTES ÁCIDOS, UM PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E A SUA UTILIZAÇÃO PARA CORAR SUBSTRATOS ORGÂNICOS, COM A FÓRMULA GERAL (I), EM QUE OS SUBSTITUINTES TÊM OS SIGNIFICADOS INDICADOS NAS REIVINDICAÇÕES.

RESUMO**"CORANTES AZO ÁCIDOS"**

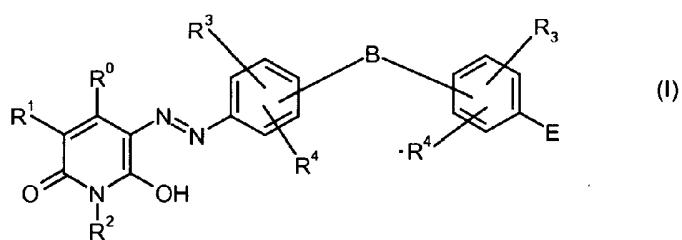
Corantes ácidos, um processo para a sua preparação e a sua utilização para corar substratos orgânicos, com a fórmula geral (I), em que os substituintes têm os significados indicados nas reivindicações.

DESCRIÇÃO**"CORANTES AZO ÁCIDOS"**

A invenção diz respeito a novos corantes ácidos, a um processo para a sua preparação e à sua utilização para corar substratos orgânicos.

Os corantes ácidos são conhecidos. No entanto, ainda existe uma necessidade de corantes ácidos com melhores propriedades. Nas GB 1 272 043, EP 0 185 620, GB 1 458 295 e no WO 92/14.791 descrevem-se corantes mono-azo relevantes.

A invenção proporciona compostos com a fórmula geral (I)



E significa NH₂ ou OH

R⁰ significa um grupo alquilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₄ não substituído,

R^1 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₄ não substituído, um grupo sulfo, -CO-NH₂, -CO-NH-(alquilo C₁ a C₄) ou CN,

R^2 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₄ não substituído,

R^3 significa H, um grupo sulfo, um grupo alquilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₄ não substituído, um grupo alcoxilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alcoxilo C₁ a C₄ não substituído,

R^4 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₄ não substituído, um grupo alcoxilo C₁ a C₄ substituído ou um grupo alcoxilo C₁ a C₄ não substituído,

B um grupo com a fórmula -SO₂-, -NH-CO-NH-, -CR⁵R⁶-, em que

R^5 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não substituído,

R^6 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não

substituído, um grupo arilo não substituído ou um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel cicloalifático com cinco ou com seis membros, em que

os anéis com cinco ou com seis membros sejam substituídos com um grupo alquilo C_1 a C_4 , ou os anéis com cinco ou com seis membros não sejam mais substituídos.

É preferível que a soma dos átomos de carbono de R^5 e R^6 , em conjunto, seja de pelo menos 4 átomos de carbono, mais preferivelmente R^5 e R^6 possuem em conjunto pelo menos 5 átomos de carbono. Ainda mais preferivelmente a soma dos átomos de carbono de R^5 e R^6 , em conjunto, é de 5 ou 6 ou 7 ou 8 ou 9 átomos de carbono.

Os compostos preferidos com a fórmula (I) são portadores de pelo menos um substituinte aniónico, preferivelmente 1 ou 2 ou 3 substituintes aniónicos, dos quais é muito especialmente preferido existirem 2 substituintes aniónicos.

O substituinte aniónico de que existe pelo menos um nos compostos com a fórmula (I) localiza-se de preferência num dos substituintes R^1 e/ou R^3 , mais preferivelmente, o substituinte aniónico de que existe pelo menos um localiza-se num dos substituintes R^2 . A localização preferida num dos substituintes também pode significar que este substituinte é o grupo aniónico.

Os substituintes aniónicos preferidos são grupos carboxilo e/ou sulfo, e são especialmente preferidos os grupos sulfo.

Os substituintes preferidos dos grupos alquilo C₁ a C₄ substituídos são seleccionados de entre os seguintes substituintes -OH, -O(alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(alquilo C₁ a C₄). Os substituintes mais preferidos do grupos alquilo C₁ a C₄ substituídos são seleccionados de entre os seguintes substituintes -OH, -O(alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(alquilo C₁ a C₄). Os grupos alquilo são ramificados ou lineares. Os grupos alquilo mais preferidos de todos são metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo (2-metilpropilo), pentilo, iso-pentilo (2-metilbutilo), hexilo, heptilo, octilo, ou nonilo.

Os substituintes preferidos dos grupos alcoxilo C₁ a C₄ substituídos são seleccionados de entre os seguintes substituintes -OH, -O(alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, -COOH, -NH(alquilo C₁ a C₄). Os grupos alcoxilo são ramificados ou lineares.

Os substituintes preferidos dos grupos arilo substituídos são seleccionados de entre os seguintes substituintes -OH, -O(alquilo C₁ a C₄), -SO₃H, grupos alquilo C₁ a C₄ substituídos, grupos alquilo não substituídos, um grupo alcoxilo C₁ a C₄ substituído e um grupo alcoxilo C₁ a C₄ não substituído.

Na forma de realização preferida, E significa -
 NH_2 .

Nos compostos preferidos com a fórmula geral (I)

E significa NH_2 ou OH

R^0 significa um grupo alquilo C_1 a C_2 não substituído,

R^1 significa um grupo alquilo C_1 a C_2 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_2 não substituído, um grupo sulfo, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ (alquilo C_1 a C_2) ou CN ,

R^2 significa um grupo alquilo C_1 a C_3 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_3 não substituído,

R^3 significa H, um grupo sulfo, um grupo alquilo C_1 a C_2 não substituído, ou um grupo alcoxilo C_1 a C_2 não substituído,

R^4 significa H, um grupo alquilo C_1 a C_2 não substituído, ou um grupo alcoxilo C_1 a C_2 não substituído,

B um grupo com a fórmula $-\text{SO}_2-$, $-\text{CR}^5\text{R}^6-$, em que

R^5 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não substituído,

R^6 significa H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não substituído, um grupo arilo não substituído ou um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel cicloalifático com cinco ou com seis membros, em que os anéis com cinco ou com seis membros seja substituídos com um grupo alquilo C₁ a C₄, ou os anéis com cinco ou com seis membros não sejam mais substituídos.

Em compostos ainda mais preferidos com a fórmula geral (I):

E significa NH₂ ou OH

R^0 significa um grupo metilo,

R^1 significa -CH₂-SO₃H, -CONH₂ ou -CN,

R^2 significa um grupo etilo, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, ou -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₃

R^3 significa H, ou um grupo metilo, metoxilo ou sulfo

R^4 significa H, um grupo metilo ou metoxilo

B um grupo com a fórmula $-SO_2-$ ou $-CR^5R^6-$, em que

R^5 significa H, um grupo metilo ou etilo,

R^6 significa um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído, um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel cicloalifático com seis membros, em que os anéis com seis membros não sejam mais substituídos.

Nos compostos mais preferidos de todos com a fórmula geral (I)

E significa NH_2 ou OH

R^0 significa um grupo metilo,

R^1 significa $-CH_2-SO_3H$, $-CONH_2$ ou $-CN$, preferivelmente um grupo $-CH_2-SO_3H$,

R^2 significa um grupo etilo, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-COOH$, ou $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$, preferivelmente um grupo etilo,

R^3 significa H, um grupo metilo, metoxilo ou sulfo, preferivelmente H, metilo,

R^4 significa H, um grupo metilo ou metoxilo, preferivelmente H,

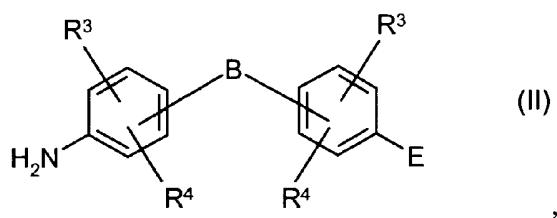
B um grupo com a fórmula $-SO_2-$ ou $-CR^5R^6-$, em que

R^5 significa H,

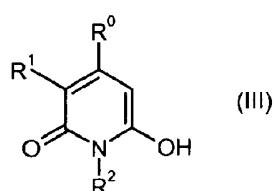
R^6 significa um grupo arilo não substituído ou um grupo arilo substituído, preferivelmente um grupo arilo não substituído em que o grupo arilo seja um grupo fenilo.

A invenção também proporciona um processo para se prepararem compostos com a fórmula (I). Os compostos com a fórmula (I) da invenção presente podem ser preparados em condições convencionais e por processos convencionais.

Nestes processos, tanto as funções amina como a função amina dos compostos com a fórmula (II)



que já são conhecidas da literatura, são convencionalmente diazotizadas e acopladas com no total um equivalente de um composto com a fórmula (III)



na qual os substituintes são todos consoante foram definidos acima.

Nestes processos, o composto específico com a fórmula (II) é arrefecido a 0-10°C ou preferivelmente a 0-5°C e diazotizado adicionando ácido nitrosilsulfúrico ou nitrito de sódio. Em seguida, deixa-se a amina diazotizada ou bis-diazotizada reagir com o composto (III), preferivelmente numa solução aquosa.

Os corantes com a fórmula (I) podem ser isolados do meio reaccional por processos convencionais, por exemplo salgando o meio com um sal de um metal alcalino, filtrando e secando, caso seja apropriado sob pressão reduzida e a uma temperatura elevada.

Consoante as condições reaccionais e/ou do seu isolamento, podem obter-se os corantes com a fórmula (I) como ácidos livres, sob a forma de sais ou de sais mistos que contém por exemplo um ou mais catiões seleccionados de

entre iões de metais alcalinos, por exemplo o ião sódio, ou um ião amónio ou um catão alquilamónio, por exemplo catiões mono-, di- ou trimetilamónio ou -etilamónio. Pode então transformar-se o corante por processos convencionais de um ácido livre para um sal ou para um sal misto ou vice-versa ou ainda de uma forma salina noutra. Caso tal se pretenda, podem purificar-se mais os corantes por diafiltração, caso em que os sais indesejáveis e os produtos secundários da síntese são separados do corante aniónico em bruto.

A remoção dos sais que são indesejáveis e dos produtos secundários da síntese, bem como a remoção parcial da água a partir da solução de corante em bruto pode ser levada a cabo recorrendo a uma membrana semipermeável, aplicando uma pressão que permite obter-se o corante sem os sais indesejáveis e sem os produtos secundários da síntese, sob a forma de uma solução e caso seja necessário a de um material sólido, de um modo convencional.

Os corantes com a fórmula (I) e os seus sais são especialmente adequados para tingir ou para imprimir material fibroso constituído por poliamidas naturais ou sintéticas, com tons amarelos a esverdeados. Os corantes com a fórmula (I) e os seus sais são adequados para produzir tintas para impressão de tipo jacto de tinta (*Inkjet*) e para utilizar estas tintas para impressão em jacto para imprimir material fibroso constituído por amidas naturais ou sintéticas, ou por celulose (por exemplo papel).

A invenção proporciona portanto num outro seu aspecto a utilização dos corantes com a fórmula (I), dos seus sais e de misturas para tingir e/ou imprimir materiais fibrosos constituídos por poliamidas naturais ou sintéticas. Um aspecto adicional é a produção de tintas para impressão em jacto e a sua utilização para imprimir materiais fibrosos constituídos por poliamidas naturais ou sintéticas.

O tingimento é levado a cabo de acordo com processos conhecidos, vejame-se por exemplo os processos de tingimento descritos na Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4^a Edição, 1982, Volume 22, páginas 658-673, ou no livro por M. Peter e H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13^a Edição, 1989, páginas 535-556 e 566-574. Dá-se preferência a tingimentos pelo processo de esgotamento, a uma temperatura de 30 a 140°C, mais preferivelmente a entre 80 e 120°C e de preferência a uma temperatura de 80 a 100°C, a uma razão entre licores de entre 3:1 e 40:1.

O substrato a tingir pode estar presente por exemplo sob a forma de um fio, de um tecido, de uma malha ou de um tapete. É possível obter tingimentos completamente definidos, de uma forma permanente, sobre substratos delicados, sendo exemplos a malha de lã, cachemira, alpaca e pelo de cabra angora. Os corantes da invenção são especialmente úteis para tingir fibras extremamente finas (microfibras).

Os corantes de acordo com a invenção presente e os seus sais são fortemente compatíveis com as tintas ácidas conhecidas. Portanto, os corantes com a fórmula (I), os seus sais ou as misturas podem ser utilizados por si sós num processo de tingimento ou de impressão, ou então a título de uma componente de um tingimento ou impressões com uma combinação de matizes, em conjunto com outros corantes ácidos da mesma classe, isto é, com corantes ácidos possuindo propriedades de tingimento comparáveis, tais como por exemplo propriedades de fixação da cor e taxas de esgotamento do banho corante para o substrato. Os corantes da invenção presente podem ser usados em especial em conjunto com determinados outros corantes que apresentem cromóforos adequados. A razão à qual os corantes estão presentes num tingimento com uma combinação de matizes ou numa composição para impressão é ditada pelo tom que se pretenda obter.

Os novos corantes com a fórmula (I), tal como se afirmou acima, são muito úteis para tingir poliamidas naturais e sintéticas, isto é, lã, seda e todos os tipos de nylon, em cada um dos quais tingimentos com bons níveis de solidez da cor, em particular boa resistência à luz e boa resistência em húmido (lavagem, transpiração alcalina) sejam obtidas. Os corantes com a fórmula (I) e os seus sais apresentam uma taxa de esgotamento elevada. A capacidade dos corantes com a fórmula (I) e dos seus sais para se adicionarem é de igual modo muito boa. Os tingimentos com o

tom pretendido para os substratos identificados apresentam uma qualidade que sobressai. Para além disto todos os tingimentos apresentam tons constantes quando iluminados sob luz artificial. Além disto, a resistência ao lustro e à ebulação é boa.

Uma vantagem decisiva destes novos corantes é serem isentos de metais e proporcionarem tingimentos muito uniformes.

Os compostos de acordo com a invenção podem ser utilizados a título de corantes individuais, ou então, devido à sua boa compatibilidade, a título de elementos de combinações com outros corantes da mesma classe que apresentem propriedades de tingimento semelhantes, por exemplo no que toca à sua resistência em geral, aos seus valores de esgotamento, etc. Os tons dos tingimentos com combinações apresentam resistências semelhantes aos dos obtidos com o corante individual.

Os corantes da invenção com a fórmula (I) podem também ser utilizados a título de componentes amarelas no tingimento ou na impressão tricromáticos. O tingimento ou na impressão tricromáticos podem ser utilizados em todos os processos habituais e conhecidos de tingimento e impressão, tais como por exemplo o processo contínuo, o processo de esgotamento, o processo de tingimento com espumas e o processo com jacto de tinta.

A composição das componentes do corante individual na mistura de corantes tricromática que se utiliza no processo da invenção depende da tonalidade pretendida. Uma tonalidade castanha utiliza por exemplo preferivelmente 20 - 40% em peso de uma componente amarela, 40 - 60% em peso da componente cor-de-laranja ou vermelha da invenção, e 10 - 20% em peso de uma componente azul.

A componente amarela, tal como se descreve acima, pode ser constituída por uma única componente ou por uma mistura de diferentes componentes individuais cor-de-laranja de acordo com a fórmula (I). Preferem-se combinações com duas ou com três componentes.

São descritas respectivamente componentes especialmente preferidas vermelhas e/ou azuis, no WO 2002/46.318 ou no WO 99/51.681.

Os exemplos que se seguem servem para ilustrar melhor a invenção. Nos Exemplos todas as partes e todas as percentagens são em peso ou em volume, e as temperaturas apresentadas são em graus Celsius, a não ser quando se indicar algo em contrário.

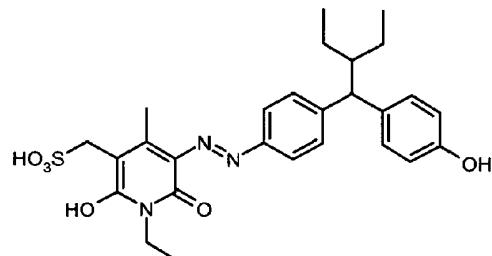
Exemplo 1:

Tetra-azotizam-se 26,8 Partes (0,1 mol) de 1,1-bis-(4-aminofenil)-2-etil-butano recorrendo a métodos conhecidos, com 13,8 partes (0,2 mol) de nitrito de sódio,

a 0-5°C em 200 partes de água e 60 partes de ácido clorídrico (a cerca de 30%). Adicionam-se ao longo de 30 minutos à solução tetra-azotizada e gelada, 24,7 partes (0,1 mol) de um composto com a fórmula



dissolvidos em 250 partes de água. Por adição de uma solução de NaOH a 30% leva-se o pH a 3-4,5 obtendo-se um corante com a fórmula



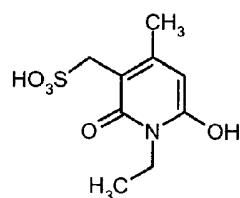
e o corante estará em solução. $\lambda_{\max} = 447$ nm.

Pode isolar-se o corante por concentração em vazio ou por precipitação em acetona/álcool. No entanto pode utilizar-se directamente a mistura para tingir o produto, sem qualquer isolamento prévio. O corante apresenta de forma surpreendente uma solubilidade muito elevada em água e proporciona tingimentos amarelos com propriedades de solidez e resistência da cor que são muito boas.

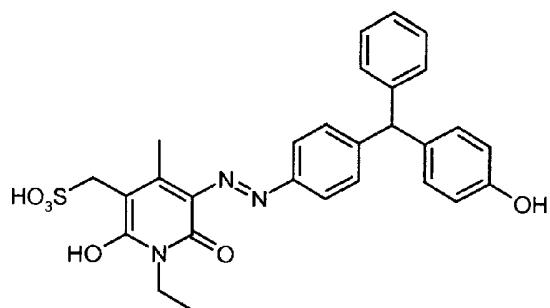
Exemplo 2:

Tetra-azotizam-se 27,4 Partes (0,1 mol) de Bis-(4-aminofenil)-fenilmetano de acordo com métodos conhecidos com 13,8 partes (0,2 mol) de nitrito de sódio a 0-5°C em 200 partes de água e 60 partes de ácido clorídrico (ca. 30%).

Adicionam-se 24,7 partes (0,1 mol) de um composto com a fórmula



dissolvidos em 250 partes de água, ao longo de 30 minutos, à solução tetra-azotizada gelada. Por adição de uma solução a 30% de NaOH leva-se o pH a 3-4,5 obtendo-se um corante com a fórmula



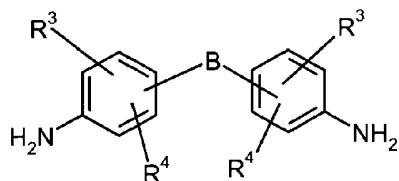
estando o corante em solução. $\lambda_{\max} = 459$ nm.

Pode isolar-se o corante por concentração em vazio ou por precipitação a partir de acetona/álcool.

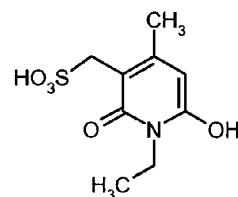
No entanto pode utilizar-se directamente a mistura reaccional para tingir sem se isolar o produto. O corante tem uma elevada solubilidade em água e proporciona tingimentos amarelos com propriedades surpreendentes de muito boa solidez e estabilidade da cor.

Exemplos 3-20:

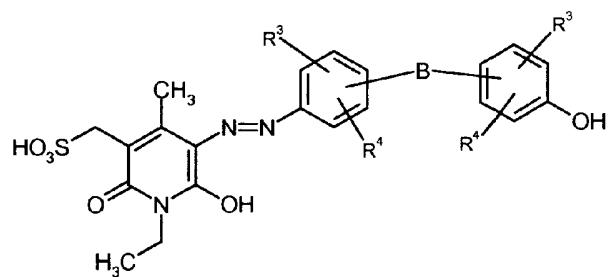
Sintetizaram-se os compostos seguintes listados na tabela 1 de acordo com o exemplo 1 ou o 2, utilizando a diamina



a título de componente diazo, que se fez reagir com uma componente de acoplamento



em que se obteve um composto com a seguinte fórmula:

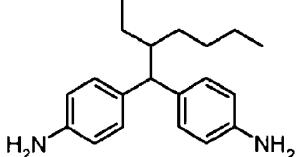
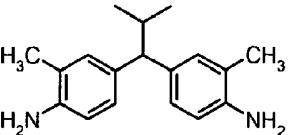
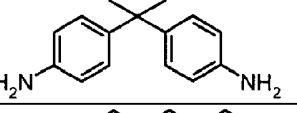
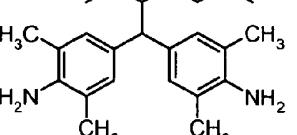
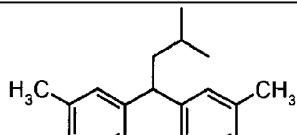
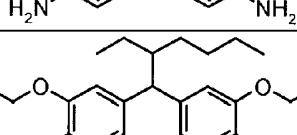
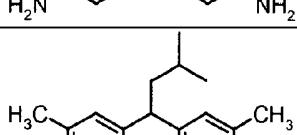
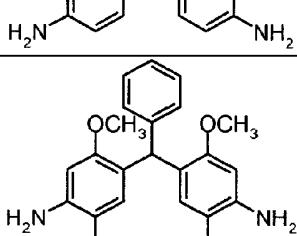
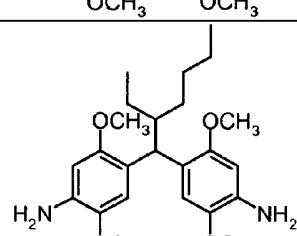


O valor de λ_{\max} (lambda máximo) está indicado em nm (nanómetros; medido numa solução em ácido acético a 1%).

Tabela 1:

| Exemplo | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|---------|---------|-----------------------|
| 3 | | 448 |
| 4 | | 449 |
| 5 | | 445 |
| 6 | | 459 |
| 7 | | 457 |
| 8 | | 457 |
| 9 | | 448 |

(continuação)

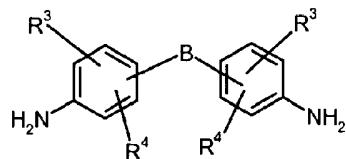
| Exemplo | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|---------|---|-----------------------|
| 10 |  | 454 |
| 11 |  | 456 |
| 12 |  | 458 |
| 13 |  | 453 |
| 14 |  | 459 |
| 15 |  | 457 |
| 16 |  | 446 |
| 17 |  | 445 |
| 18 |  | 449 |

(continuação)

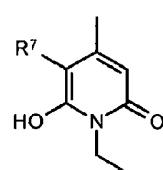
| Exemplo | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|---------|---------|-----------------------|
| 19 | | 449 |
| 20 | | 452 |

Exemplos 21 - 26:

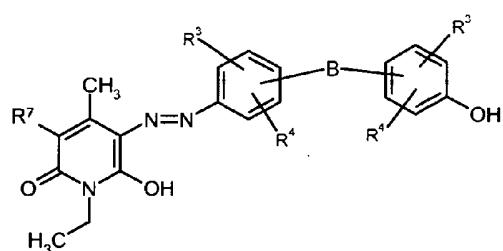
Sintetizaram-se os seguintes compostos listados na Tabela 2 de acordo com os exemplos 1 ou 2, utilizando a diamina



a título de componente diazo e fez-se reagir com uma componente de acoplamento



obtendo-se deste modo um composto com a seguinte fórmula:



O valor de λ_{\max} (lambda máximo) está indicado em nm (nanómetros; medido numa solução em ácido acético a 1%).

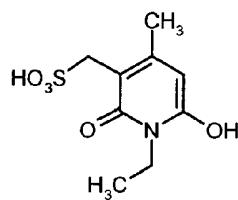
Tabela 2:

| Exemplo | R⁷ | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|----------------|----------------------|----------------|---|
| 21 | -CN | | 458 |
| 22 | Dto. | | 453 |
| 23 | -CONH ₂ | Dto. | 459 |
| 24 | Dto. | | 457 |
| 25 | -SO ₃ H | Dto. | 457 |
| 26 | Dto. | | 449 |

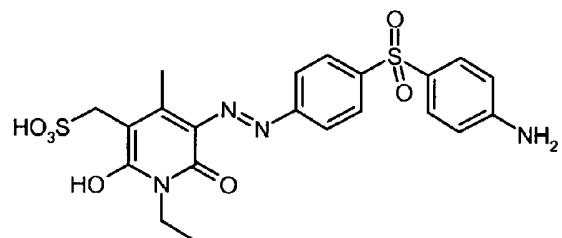
Exemplo 27:

Diazotizam-se 27,4 partes (0,1 mol) de 4,4'-diamino-difenilsulfona de acordo com métodos conhecidos, com 6,9 partes (0,1 mol) de nitrito de sódio a 0-5°C em 200 partes de água e 60 partes de ácido clorídrico (ca. 30%).

Adicionaram-se 24,7 partes (0,1 mol) de um composto com a fórmula



dissolvidos em 250 partes de água, ao longo de 30 minutos, à solução diazotizada gelada. Por adição de uma solução de NaOH a 30% leva-se o pH a 3-4,5, obtendo-se um corante com a fórmula



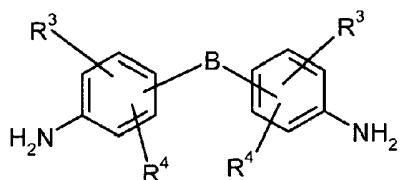
ficando o corante em solução. $\lambda_{\max} = 462$ nm.

Pode isolar-se o corante por concentração em vazio ou por precipitação a partir de acetona/álcool.

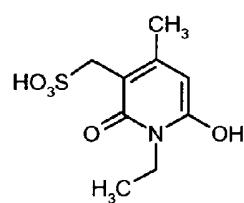
Pode no entanto utilizar-se a mistura reaccional directamente para tingir o produto sem isolamento. O corante tem uma solubilidade muito elevada em água e proporciona tingimentos em amarelo com propriedades surpreendentemente muito boas de solidez e estabilidade.

Exemplos 28-32:

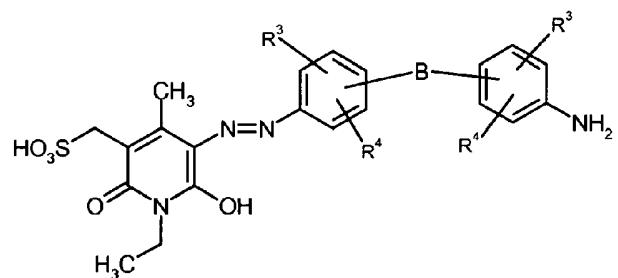
Sintetizaram-se os seguintes compostos listados na tabela 1 de acordo com o exemplo 27, partindo da diamina



a título de componente diazo, e fez-se reagir com uma componente de acoplamento



em que se obtém um composto com a fórmula seguinte:

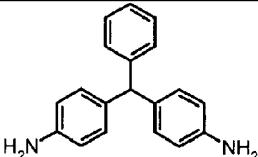
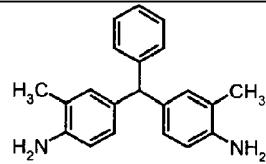
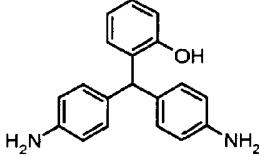
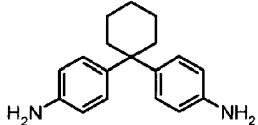


O valor de λ_{\max} (lambda máximo) está indicado em nm (nanómetros; medido numa solução em ácido acético a 1%).

Tabela 3:

| Exemplo | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|----------------|----------------|---|
| 28 | | 456 |

(continuação)

| Exemplo | Diamina | λ_{\max} [nm] |
|---------|--|-----------------------|
| 29 |  | 447 |
| 30 |  | 441 |
| 31 |  | 450 |
| 32 |  | 447 |

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO A

Num banho do tingimento a 40°C, constituído por 2.000 partes de água, 1 parte de um agente nivelador fracamente activo para catiões e que é baseado numa amida de um ácido gordo aminopropiletoxilado e que tem afinidade para o corante, 0,25 parte do corante do Exemplo de Preparação 1 ajustado a pH 5 com 1-2 partes de ácido acético a 40%, colocam-se 100 partes de tecido de nylon-6. Passados 10 minutos a 40°C, aquece-se o banho de tingimento a 98°C a uma taxa de 1°C por minuto, e depois deixa-se à fervura durante 45-60 minutos. Em seguida arrefece-se até 70°C ao longo de 15 minutos. Remove-se a mistura de tingimento do banho, lava-se com água quente e depois fria

e seca-se. O resultado obtido é um corante amarelo para poliamidas possuindo boa solidez à luz e em húmido.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO B

Num banho do tingimento a 40°C, constituído por 2.000 partes de água, 1 parte de um agente nivelador fracamente activo para catiões e que é baseado numa amida de um ácido gordo aminopropiletoxilado e que tem afinidade para o corante, 0,3 parte do corante do Exemplo de Preparação 1 a pH ajustado a 5 com 1-2 partes de ácido acético a 40%, colocam-se 100 partes de um tecido de nylon-6,6. Passados 10 minutos a 40°C, aquece-se o banho de tingimento a 120°C a uma taxa de 1,5°C por minuto e depois deixa-se a esta temperatura durante 15-25 minutos. Em seguida arrefece-se até 70°C ao longo de 25 minutos. Retira-se o material do banho de tingimento, lava-se com água quente e depois com água fria e seca-se. O resultado obtido é um corante amarelo para poliamida com boas propriedades de nivelamento e com boa solidez e estabilidade à luz e em húmido.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO C

Num banho de tingimento a 40°C, constituído por 4.000 partes de água, 1 parte de um agente nivelador fracamente anfotérico baseado numa amida de um ácido gordo sulfatado e etoxilado e que tem afinidade para o corante, 0,4 partes do corante do Exemplo de Preparação 1 e

com o pH ajustado a 5 com 1-2 partes de ácido acético a 40%, colocam-se 100 partes de tecido em lã. Passados 10 minutos a 40°C, aquece-se o banho de tingimento à fervura a uma taxa de 1°C por minuto e deixa-se à fervura durante 40-60 minutos. Em seguida arrefece-se até 70°C ao longo de 20 minutos. Remove-se o tecido tingido do banho, lava-se com água quente e depois fria, e seca-se. O resultado obtido é uma lã tingida de amarelo possuindo boa resistência à luz e à água.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO D

Tratam-se 100 partes de um material tecido em nilon-6 com um licor a 50°C constituído por

40 partes do corante do Exemplo de Preparação 1,
100 partes de ureia,
20 partes de um solubilizador não iónico baseado em butildiglicol,
15-20 partes de ácido acético (para ajustar o pH a 4),
10 partes de um agente nivelante fracamente activo para catiões que é baseado numa aminopropilamida etoxilada de um ácido gordo e que tem afinidade para o corante, e
810- partes de água (para completar 1.000 partes de licor d tratamento).

O material impregnado deste modo é enrolado e deixado permanecer numa câmara de vapor em condições de

vapor saturado, a 85-98°C durante 3-6 horas, para fixação. Lava-se então o material tingido com água quente e fria, e seca-se. O resultado obtido é um nylon amarelo tingido com boa uniformidade e com resistência boa à luz e à água.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO E

Um fardo de material têxtil cortado constituído por nylon-6 e com um tecido sintético na base é tratado com um licor contendo, por 1.000 partes

1 Parte do corante do Exemplo de Preparação 1
4 partes de um espessante comercialmente disponível, baseado em éter de farinha de alfarroba
2 partes de um composto não iônico de adição de óxido de etileno a um alquilfenol superior
1 parte de ácido acético a 60%.

Isto é seguido por uma impressão com uma pasta que contém, em 1.000 partes, as seguintes componentes:

20 partes de uma alquilamina gorda alcoxilada comercialmente disponível (produto de substituição)
20 partes de um espessante comercialmente disponível, baseado em éter de farinha de alfarroba.

Ajusta-se a impressão para 6 minutos e vapor saturado a 100°C, lava-se e seca-se. O resultado obtido é um material de cobertura uniformemente corado com um desenho branco e amarelo.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO F

Tingem-se 100 partes de um couro curtido a crómio com nova curtimenta sintética, de grão rapado em húmido, durante 30 minutos num banho contendo 300 partes de água e 2 partes do corante do Exemplo de Preparação 1, a 55°C. Depois de se adicionarem 4 partes de uma emulsão a 60% de um óleo de peixe sulfitado, trata-se o couro com o licor gordo durante 45 minutos. Em seguida acidifica-se com ácido fórmico a 8,5% e mói-se durante 10 minutos (pH final do banho 3,5-4,0). Lava-se então o couro, deixa-se escorrer até secar e acaba-se tal como habitualmente. O resultado obtido é um couro tingido com um tom cor-de-laranja uniforme com boas resistências.

Os Exemplos de Utilização A a F também podem ser levados a cabo com os corantes 2 a 32, com resultados semelhantes.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO G

Dissolvem-se 3 partes do Exemplo de Preparação 1 em 82 partes de água desmineralizada e 15 partes de dietilenoglicol a 60°C. Arrefece-se até à temperatura ambiente para se obter uma tinta cor-de-laranja para impressão que é muito adequada para impressão por jacto de tinta, sobre papel, ou para têxteis em poliamida e em lã.

Também se pode levar a cabo o Exemplo de Utilização G com os corantes 2 a 26, com resultados semelhantes.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO H

Aquece-se até 80°C no decurso de 10 minutos um banho de tingimento constituído por 1.000 partes de água, 80 partes sal de Glauber calcinado, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato de sódio e 1 parte do corante do Exemplo 1. Em seguida, adicionam-se 100 partes de algodão Mercerizado. Em seguida tinge-se a 80°C durante 5 minutos e depois aquece-se a 95°C no decurso de 15 minutos. Passados 10 minutos a 95°C, adicionam-se 3 partes de carbonato de sódio, e em seguida mais 7 partes de carbonato de sódio, após 20 minutos, e outras 10 partes de carbonato de sódio ao fim de 30 minutos a 95°C. Continua-se subsequentemente a tingir durante 60 minutos a 95°C. Retira-se então o material tingido do banho de tingimento e lava-se em água desmineralizada corrente durante 3 minutos. Seguem-se duas lavagens de 10 minutos cada uma em 5.000 partes de água desmineralizada à fervura e depois uma lavagem com água desmineralizada corrente durante a 60°C durante 3 minutos e com água da torneira fria durante um minuto. Por secagem obtém-se um algodão amarelo brilhante com boas resistências.

EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO I

Dissolvem-se 0,2 partes do corante do Exemplo de

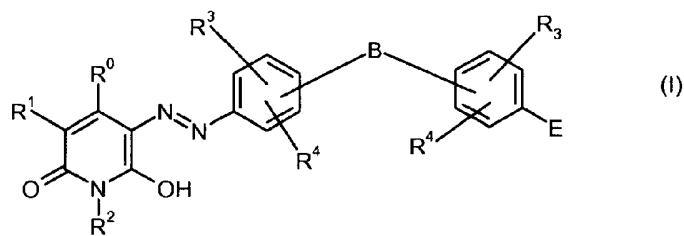
Preparação 1 em 100 partes de água quente, e arrefece-se a solução até à temperatura ambiente. Adiciona-se esta solução a 100 partes de polpa bissulfítica quimicamente branqueada em 2.000 partes de água, num Hollander. Passados 15 minutos de mistura, adiciona-se cola de resina e sulfato de alumínio para precipitar o produto do modo habitual. O papel produzido a partir desta polpa tratada tem um tom amarelo com boas resistências em meio húmido.

Os Exemplos de Utilização H e I também podem ser levados a cabo com os corantes 2 a 32, com resultados semelhantes.

Lisboa, 3 de Abril de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos com a fórmula geral (I)



na qual

E significa NH_2 ou OH

R^0 significa um grupo alquilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído,

R^1 significa H , um grupo alquilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído, um grupo sulfo, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ (alquilo C_1 a C_4) ou CN ,

R^2 significa H , um grupo alquilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído,

R^3 significa H , um grupo sulfo, um grupo alquilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alquilo C_1 a

C_4 não substituído, um grupo alcoxilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alcoxilo C_1 a C_4 não substituído,

R^4 significa H, um grupo alquilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído, um grupo alcoxilo C_1 a C_4 substituído ou um grupo alcoxilo C_1 a C_4 não substituído,

B um grupo com a fórmula $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^5R^6-$, em que

R^5 significa H, um grupo alquilo C_1 a C_9 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_9 não substituído,

R^6 significa H, um grupo alquilo C_1 a C_9 substituído ou um grupo alquilo C_1 a C_9 não substituído, um grupo arilo não substituído ou um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel cicloalifático com cinco ou com seis membros, em que os anéis com cinco ou com seis membros seja substituídos com um grupo alquilo C_1 a C_4 , ou os anéis com cinco ou com seis membros não sejam mais substituídos.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1,

caracterizados por os compostos com a fórmula (I) serem portadores de pelo menos um substituinte aniónico.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 2, **caracterizados por**

E significar NH₂ ou OH

R⁰ significar um grupo alquilo C₁ a C₂ não substituído,

R¹ significar um grupo alquilo C₁ a C₂ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₂ não substituído, um grupo sulfo, -CO-NH₂, -CO-NH-(alquilo C₁ a C₂) ou CN,

R² significar um grupo alquilo C₁ a C₃ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₃ não substituído,

R³ significar H, um grupo sulfo, um grupo alquilo C₁ a C₂ não substituído, ou um grupo alcoxilo C₁ a C₂ não substituído,

R⁴ significar H, um grupo alquilo C₁ a C₂ não substituído, ou um grupo alcoxilo C₁ a C₂ não substituído,

B ser um grupo com a fórmula -SO₂- , -CR⁵R⁶- , em que

R^5 significar H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não substituído,

R^6 significar H, um grupo alquilo C₁ a C₉ substituído ou um grupo alquilo C₁ a C₉ não substituído, um grupo arilo não substituído ou um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel cicloalifático com cinco ou com seis membros, em que os anéis com cinco ou com seis membros seja substituídos com um grupo alquilo C₁ a C₄, ou os anéis com cinco ou com seis membros não sejam mais substituídos.

4. Compostos de acordo com a reivindicação 3,
caracterizados por

E significar NH₂ ou OH

R^0 significar um grupo metilo,

R^1 significar -CH₂-SO₃H, -CONH₂ ou -CN,

R^2 significar um grupo etilo, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, ou -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₃

R^3 significar H, ou um grupo metilo, metoxilo ou sulfo

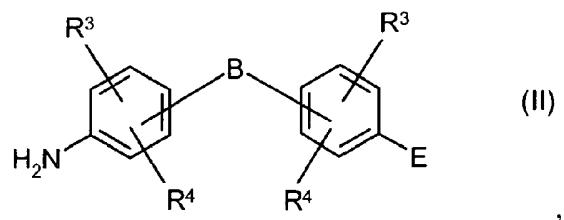
R^4 significar H, um grupo metilo ou metoxilo

B ser um grupo com a fórmula $-SO_2-$ ou $-CR^5R^6-$, em que

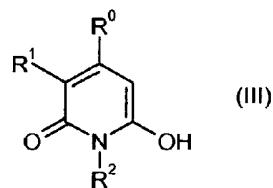
R^5 significar H, um grupo metilo ou etilo,

R^6 significar um grupo alquilo C_1 a C_4 não substituído, um grupo arilo substituído, ou R^5 e R^6 formam em conjunto um anel ciclalifático com seis membros, em que os anéis com seis membros não sejam mais substituídos.

5. Processo para preparar compostos com a fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** as funções amina dos compostos com a fórmula (II)



serem diazotizadas e acopladas totalmente com um equivalente de um composto com a fórmula (III)



em que os substituintes sejam cada um deles tal como se definiram acima.

6. Utilização dos compostos com a fórmula (I) de acordo com a Reivindicação 1 para tingir e/ou imprimir substratos orgânicos.

7. Utilização de compostos com a fórmula (I) de acordo com a Reivindicação 1 para tingir e/ou imprimir lã, seda e poliamidas sintéticas.

8. Utilização de compostos com a fórmula (I) de acordo com a Reivindicação 1 para preparar tintas de impressão para um processo por jacto de tinta.

Lisboa, 3 de Abril de 2012

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- * GB 1272043 A
- * EP 0185626 A
- * GB 1458285 A
- * WO 8214781 A
- * WO 200246318 A
- * WO 9951681 A

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- * Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 1982, vol. 22, 658-673
- * M. Peter; H.K. Rouette. Grundlagen der Textilveredlung. 1989, 525-555586-574