

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

(21) **PI0610829-6 A2**

(22) Data de Depósito: 08/05/2006
(43) Data da Publicação: 27/07/2010
(RPI 2064)



(51) *Int.Cl.:*
C09B 67/26
C09B 67/34
D21H 21/28

(54) Título: **SOLUÇÕES AQUOSAS DE CORANTES DIRETOS**

(30) Prioridade Unionista: 18/05/2005 EP 05 104137.4

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC

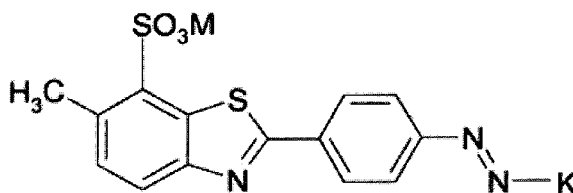
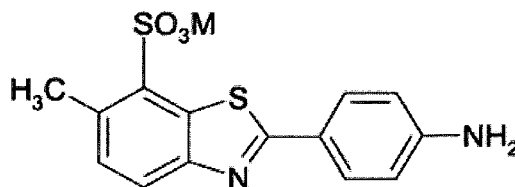
(72) Inventor(es): Adolf Käser, Holger Lautenbach

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006062115 de 08/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/122891 de 23/11/2006

(57) Resumo: SOLUÇÕES AQUOSAS DE CORANTES DIRETOS. A invenção refere-se a uma solução aquosa de corante, que compreende a) 5 a 30% em peso de um corante çlireto aniônico ou catiônico, b) 0,01 a 5% em peso do composto da fórmula onde M representa hidrogênio, um metal alcalino ou um metal alcalinoterroso, amônio ou amônio dissubstituído, trissubstituído ou tetrassubstituído com alquila de C₁-C₄ ou hidróxi-alquila de C₂-C₄, ou misturas deles, c) 0 a 10% em peso de um ácido inorgânico ou orgânico, d) 0 a 20% em peso de outros aditivos, e e) água para completar até 100%, desde que os corantes diretos da fórmula onde K é um resíduo de um componente acoplador da série de aceto-acetanilidas, piridonas, pirazonas ou pirimidinas, e M é definido como acima, estejam excluídos, um processo para sua preparação, e seu uso para tingir papel.





PI0610829-6

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SOLUÇÕES AQUOSAS DE CORANTES DIRETOS**".

A presente invenção refere-se a soluções aquosas concentradas, estáveis durante a estocagem, de corantes diretos, tanto corantes aniônicos como corantes catiônicos ou básicos, um processo para sua preparação e seu uso para tingir papel.

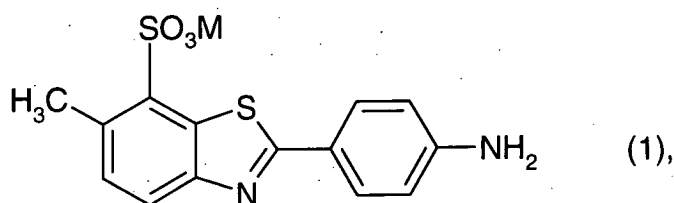
No documento nº WO 03/064539 A1, estão descritas formulações líquidas estáveis na estocagem, de azocorantes específicos baseados em ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico como o componente diazo. O componente principal destas formulações é, na realidade, este componente diazo, que aparentemente funciona protegendo a formulação cristalina líquida, senão ocorreria a precipitação subsequente do corante da solução. Seria esperado, assim, que a adição do ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico, como um auxiliar de formulação, para produzir soluções de corantes estáveis na estocagem, pudesse funcionar apenas quando esta unidade estrutural também estivesse presente no corante em questão.

Surpreendentemente, entretanto, descobriu-se que este não é o caso, e que o ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico realmente funciona como um auxiliar de formulação extremamente eficiente na preparação de formulações estáveis na estocagem de uma vasta série de corantes aparentemente não-relacionados. Além da sua estabilidade na estocagem, as soluções resultantes apresentam uma viscosidade dinâmica surpreendentemente baixa, propriedade esta que recomenda ainda mais seu uso, especialmente no tingimento de papel.

Conseqüentemente, a presente invenção refere-se a uma solução aquosa de corante, compreendendo

a) 5 a 30%, de preferência 10 a 25% em peso de um corante direto aniônico ou catiônico,

b) 0,01 a 5%, de preferência 0,1 a 2% em peso do composto da fórmula



onde

M representa hidrogênio, um metal alcalino ou alcalino-terroso, amônio ou amônio monossustituído, dissustituído, trissustituído ou tetrassustituído com alquila de C₁-C₄ ou hidróxi-alquila de C₂-C₄ ou misturas dos mesmos,

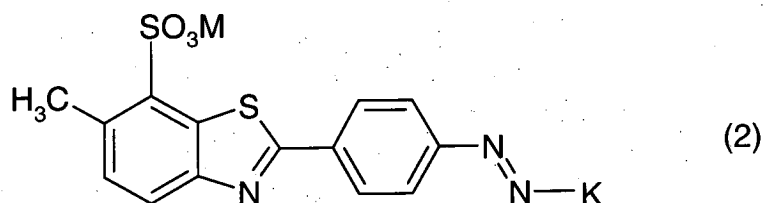
5

c) 0 a 10% em peso de um ácido inorgânico ou um ácido orgânico,

d) 0 a 20% em peso de outros aditivos, e

e) água até completar 100%, desde que os corantes diretos da

10 fórmula



onde

K é um resíduo de um componente acoplador da série de acetanilidas, piridonas, pirazonas ou pirimidinas, e

M é como definido acima, estejam excluídos.

15

Quando as soluções da invenção são soluções de corantes aniônicos, estes corantes diretos são, de preferência, selecionados entre os corantes que contêm pelo menos um grupo de ácido sulfônico e/ou ácido carboxílico, e são derivados a partir das seguintes classes de corantes: monoazo, disazo e poliazocorantes metálicos ou isentos de metais, corantes de pirazolona, tioxantona, oxazina, estilbeno, formazano, antraquinona, nitro, metina, trifenil-metano, xantona, naftazarina, estirila, azastirila, naftoperinona, quinoftalona, e ftalocianina.

20

Os exemplos típicos de corantes diretos aniônicos estão listados no Colour Index International, Quarta Edição On-line (url: <http://www.colour-index.org>) e podem ser selecionados entre C.I. Direct Yellows 1-177, C.I.

25

Direct Oranges 1-122, C.I. Direct Reds 1-277, C.I. Direct Violets 1-108 and C.I. Direct Blues 1-313, desde que os corantes da fórmula (2) estejam excluídos.

Quando as soluções da invenção são soluções de corantes catiônicos, estes corantes diretos catiônicos são corantes básicos. Estes corantes assim denominados básicos são selecionados entre as seguintes classes: derivados de acridina, antraquinona, azina, azometina, azoestirila, mono-, bis- e poliazos, benzimidazol, benzotiazol, cianina, di- e triaril-metano, cetona-imina, metano e polimetina, naftoestirila, nitro, oxazina e dioxazina, ftalocianina, quinolina, quinoftalona, tiazina, tiazol e xanteno.

Os exemplos típicos de corantes diretos catiônicos estão listados no Colour Index International, Quarta Edição On-line (url: <http://www.colour-index.org>) e podem ser selecionados entre C.I. Basic Yellows 1-108, C.I. Basic Oranges 1-69, C.I. Basic Reds 1-118, C.I. Basic Violets 1-51 and C.I. Basic Blues 1-164.

A invenção é especialmente útil para soluções de corantes específicos, tais como C.I. Basic Yellow 99 e 106, C.I. Basic Red 111, C.I. Basic Blue 100 e 153, C.I. Direct Yellow 11, 50 e 84, C.I. Direct Orange 29 e 102, C.I. Direct Red 23, 80, 81, 239, 254 e 262, C.I. Direct Violet 9, 35 e 51, e C.I. Direct Blue 75, 86, 87, 199, 290 e 301.

Quando a composição da invenção contém um ácido orgânico ou inorgânico, os ácidos particularmente apropriados podem ser selecionados entre, por exemplo, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido glicólico, ácido glicônico, ácido metanossulfônico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido láctico, ácido glutâmico, ácido adípico, ou ácido mandélico. Qualquer um destes ácidos pode ser usado isoladamente, ou em uma mistura de ácidos, embora o ácido fórmico seja mais preferido.

Embora a adição de um ácido à composição da invenção seja opcional, de preferência o ácido está presente em uma quantidade entre 1 e 10% em peso, mais preferivelmente entre 1 e 5%, baseado no peso total da composição.

As soluções de corantes de acordo com a invenção podem conter, além disso, outros aditivos como componente (d), tais como auxiliares de solubilização orgânicos solúveis em água, cujos exemplos são uréia, formamida, ϵ -caprolactama, açúcares, tais como dextrina, maltose ou lactose, carbóxi-celuloses, tais como xantana, dimetil-formamida, 1,2-diaminopropano, 1-fenóxi-2-propanol e álcoois poli-hidroxi-lados, tais como etilenoglicol ou glicerina, onde a ϵ -caprolactama e 1-fenóxi-2-propanol são preferidos. Outros aditivos que podem estar presentes nas soluções da invenção são, por exemplo, agentes hidrotrópicos, reguladores de viscosidade, agentes dispersantes, microbiocidas e agentes ajustadores do pH.

Na qualidade de agentes ajustadores de pH, é possível usar ácidos, bases ou tampões convencionais e usados usualmente para o ajuste do pH de formulações de corantes, como por exemplo, ácidos minerais, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, ácidos carboxílicos alifáticos de baixo peso molecular, tendo, por exemplo, 1 a 6 átomos de carbono, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico ou ácido cítrico, ou bases, tais como hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, ou também aminas alifáticas de baixo peso molecular, tais como aquelas que podem ser usadas para a formação de sais correspondentes dos grupos ácidos supra-mencionados, dos quais a amônia ou trietanol-amina são preferidas. Na qualidade de tampões, é possível empregar, por exemplo, fosfato monossódico ou dissódico, acetato de sódio ou sulfato de amônio.

O pH das soluções concentradas de corantes pode ser, assim, ajustado conforme necessário, dependendo do corante específico em questão. De preferência, entretanto, o pH das soluções fica genericamente dentro da faixa entre 3 e 11, com o que, no caso de corantes catiônico, prefere-se uma faixa entre 4 e 6, enquanto que, no caso de corantes aniônicos, um valor de pH entre 6 e 8 é preferível.

De preferência, as soluções aquosas contêm também produtos conhecidos empregados usualmente para proteção contra o efeito nocivo de microorganismos, principalmente produtos que inibem o crescimento de microorganismos, ou também microbiocidas, particularmente fungicidas. Eles

podem ser empregados em baixas concentrações, por exemplo, na faixa entre 0,01 a 1%, especialmente entre 0,05 a 0,5%.

Embora a adição de tais aditivos à composição da invenção seja opcional, de preferência, eles estão presentes em uma quantidade entre 1 e 20% em peso, mais preferivelmente entre 1 e 10%, baseado no peso total da composição.

Em um outro aspecto, a invenção refere-se a um processo para a preparação da solução de corante de acordo com a invenção, processo este que compreende agitar o corante com uma mistura de água, o composto da fórmula (1) e, caso desejado, os componentes (c) e (d), em uma temperatura entre a temperatura ambiente e 90 °C, de preferência entre 30 e 60 °C, e caso necessário, filtrar.

De preferência, os corantes da invenção são primeiramente purificados, depois da fabricação, lavando a torta do filtro bruta para remover sais inorgânicos, ou por técnicas de separação com membranas, tais como microfiltração ou ultrafiltração.

De preferência, os corantes aniônicos estão presentes na forma de sais facilmente solúveis em água. Conseqüentemente, os sais apropriados são os sais de metais alcalinos, tais como lítio, potássio ou, especialmente, sais de sódio, ou sais de amônio, tais como mono-, di-, tri- or tetraquil(C₁-C₄)-amônio ou sais de hidróxi-álquil(C₂-C₄)-amônio, ou misturas dos mesmos.

Similarmente, no caso dos corantes catiônicos, o contra-íon deve ser tal de modo a assegurar suficiente solubilidade em água. Os sais preferidos neste caso são, por exemplo, halogenetos, especialmente cloretos, sulfatos, metossulfatos e, particularmente, carboxilatos alifáticos inferiores, tais como formiatos, acetatos e lactatos.

A formulação da invenção é apropriada para tingir materiais naturais ou sintéticos, particularmente materiais celulósicos, em qualquer matiz desejável. Particularmente, as formulações são apropriadas para tingir papel e papelão.

Conseqüentemente, em outro aspecto, a invenção refere-se ao

uso das soluções para o tingimento de papel, tratando o papel com uma composição líquida como definida anteriormente. A preparação é usada, opcionalmente depois de diluição com água, para o tingimento de papel ou papelão, e assim sendo, os materiais podem ser tingidos, por exemplo, na

5 polpa, por escovação ou imersão, ou aplicando à superfície do papel por revestimento ou aspersão, ou para aplicação em um processo de tingimento contínuo, e desta forma, o papel ou papelão que foi tingido com a composição líquida da invenção constitui ainda outro aspecto da invenção.

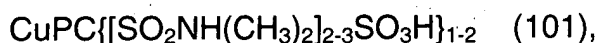
Os exemplos que se seguem servem para ilustrar a invenção, sem pretender ser de natureza restritiva. As partes e porcentagens são em peso, a menos que diferentemente especificado.

10

Exemplo 1

Uma mistura que compreende 100 partes de ϵ -caprolactama, 10 partes de ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico, 30 partes

15 de ácido fórmico e 260 partes de água, é agitada e aquecida até 40 °C. 600 partes de uma torta de filtro úmida, que foi previamente precipitada em pH 9,0 e lavada para remover os sais inorgânicos, contendo 37,5% do corante C.I. Basic Blue 100 da fórmula



20 onde PC representa ftalocianina, são então adicionadas. Depois de agitar por 2 horas a 60 °C, a mistura é resfriada e filtrada, para produzir uma solução que contém 22,5% do corante da fórmula (101), 10% de ϵ -caprolactama, 1% do ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico e 3% de ácido fórmico.

25 A solução resultante apresenta uma viscosidade dinâmica de 300 mPas a 5°C, é estável na estocagem durante um período de vários meses a -10 a 50 °C e é facilmente diluível com água.

Para obter uma viscosidade e estabilidade na estocagem comparáveis no exemplo acima, a quantidade de 1% de ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico precisaria ser substituída por 5% de álcool benzílico.

30

Exemplo 2

Um concentrado isento de sais do corante C.I. Direct Orange 102, obtido por ultrafiltração do produto resultante diretamente da síntese, é tratado com quantidade suficiente de ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfônico, de tal modo que, depois da diluição até 15%, seja obtida uma solução que contém 0,3%. A viscosidade dinâmica é desta forma reduzida de 175 para 36 mPas a 25°C, e a formulação resultante não apresenta qualquer sinal de sedimentação durante a estocagem a -10 a 50°C durante um período maior do que 6 meses.

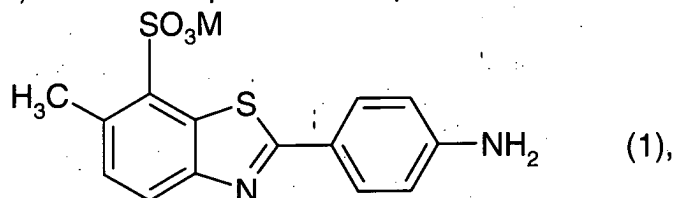
Em comparação, quando o mesmo concentrado é tratado com 5% de ϵ -caprolactama e diluído correspondentemente, a solução resultante, embora apresentando uma viscosidade dinâmica comparável, apresenta claros sinais de sedimentação depois da estocagem por apenas 1 semana.

REIVINDICAÇÕES

1. Solução aquosa de corante, compreendendo

a) 5 a 30% em peso de um corante direto aniônico ou catiônico,

b) 0,01 a 5% em peso do composto da fórmula



5 onde

M representa hidrogênio, um metal alcalino, ou metal alcalino-terroso, amônio ou amônio mono-, di-, tri- ou tetrassubstituído com alquila de C₁-C₄ ou hidróxi-alquila de C₂-C₄ ou misturas dos mesmos,

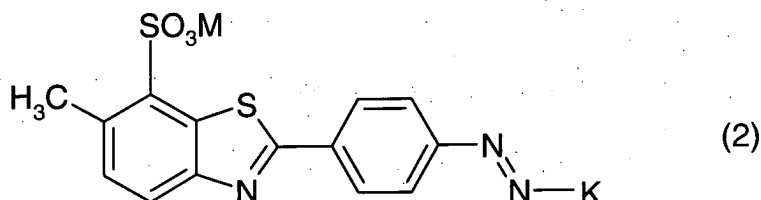
c) 0 a 10% em peso de um ácido inorgânico ou orgânico,

10

d) 0 a 20% em peso de outros aditivos, e

e) água até completar 100%, desde que os corantes diretos da

fórmula



onde

15 K é um resíduo de um componente acoplador da série de acetanilidas, piridonas, pirazolonas ou pirimidinas, e

M é como definido acima, estejam excluídos.

2. Solução aquosa de corante, de acordo com a reivindicação 1, em que o corante direto aniônico é selecionado entre corantes que contêm pelo menos um grupo de ácido sulfônico e/ou ácido carboxílico, e é derivado das seguintes classes de corantes: monoazo, disazo e poliazo corantes metálicos ou isentos de metais, corantes de pirazolona, tioxantona, oxazina, estilbena, formazano, antraquinona, nitro, metina, trifenil-metano, xantona, naftazarina, estilira, azastirila, naftoperinona, quinoftalona, e ftalocianina.

25 3. Solução aquosa de corante, de acordo com a reivindicação 1, em que o corante direto catiônico é um assim denominado corante básico e

é selecionado entre as seguintes classes: derivados de acridina, antraquina, azina, azometina, azoestirila, mono-, bis- e poliazol, benzimidazol, benzotiazol, cianina, di- e triaril-metano, cetona-imina, metano e polimetina, naftoestirila, nitro, oxazina e dioxazina, ftalocianina, quinolina, quinoftalona, tiazina, tiazol e xanteno.

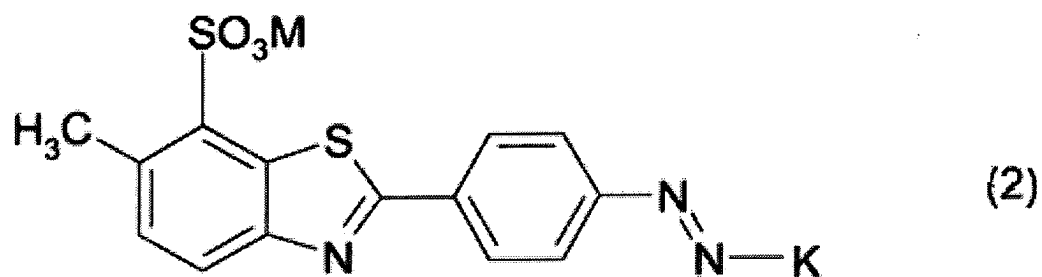
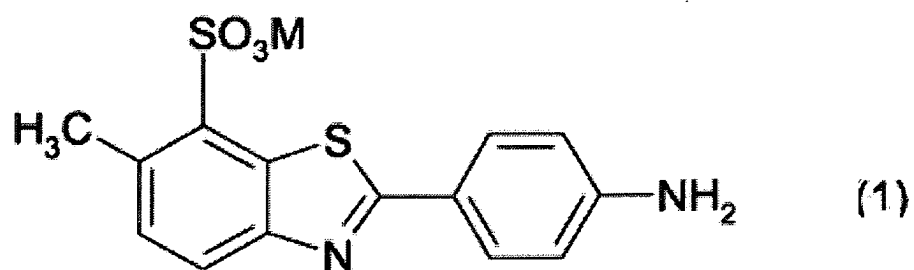
5

4. Processo para a preparação de uma solução de corante como definida na reivindicação 1, processo este que compreende agitar o corante com uma mistura de água, o composto da fórmula (1) e, caso desejado, os componentes (c) e (d), de acordo com a reivindicação 1, e, caso necessário, filtrar.

10

5. Uso de uma solução aquosa de corante de acordo com a reivindicação 1, para tingir papel.

6. Papel que foi tingido com uma solução aquosa de corante de acordo com a reivindicação 1.

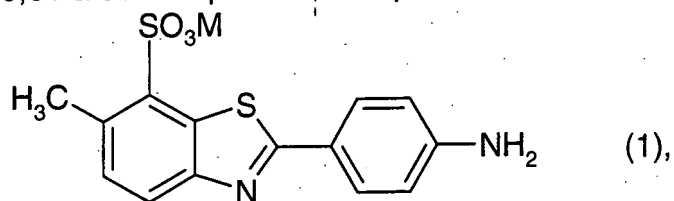


RESUMO

Patente de Invenção: "SOLUÇÕES AQUOSAS DE CORANTES DIRETOS".

A invenção refere-se a uma solução aquosa de corante, que compreende

- 5 a) 5 a 30% em peso de um corante direto aniônico ou catiônico,
b) 0,01 a 5% em peso do composto da fórmula

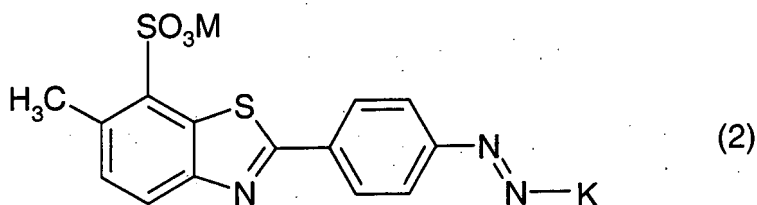


onde

- M representa hidrogênio, um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso, amônio ou amônio dissubstituído, trissubstituído ou tetrassubstituído com alquila de C₁-C₄ ou hidróxi-alquila de C₂-C₄, ou misturas deles,

- 10 c) 0 a 10% em peso de um ácido inorgânico ou orgânico,
d) 0 a 20% em peso de outros aditivos, e
e) água para completar até 100%, desde que os corantes diretos

da fórmula



15 onde

K é um resíduo de um componente acoplador da série de acetanilidas, piridonas, pirazonas ou pirimidinas, e

M é definido como acima, estejam excluídos,

um processo para sua preparação, e seu uso para tingir papel.