

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

(21) **PI0614295-8 A2**

(22) Data de Depósito: 02/08/2006
(43) Data da Publicação: 22/03/2011
(RPI 2098)



(51) *Int.Cl.:*
C09B 62/04
C09B 62/515
C09D 11/02

(54) Título: **CORANTES REATIVOS, SUA PREPARAÇÃO E USO**

(30) Prioridade Unionista: 09/08/2005 EP 05107317.9

(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 EP2006064937 de 02/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/017425 de 15/02/2007

(57) Resumo: CORANTES REATIVOS, SUA PREPARAÇÃO E USO. A presente invenção refere-se a corantes reativos da fórmula: em que: B é um elemento de ligação em ponte alifático, R¹ é C₁-C₄alquila, halogênio ou um radical -SO₂-Z, R² e R³ são independentemente C₁-C₄alcóxi, R⁴, R⁵ e R⁶ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄alquila substituída ou não substituída, k e q são independentemente o número 0 ou 1, p é o número 0, 1 ou 2, X₁ e X₂ são independentemente halogênio, e T é halogênio, um substituinte não reativo em fibra ou um radical reativo em fibra da fórmula: -NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (2a), -NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (2b). em que: (R₇)₀₋₂ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi e sulfo, Z é vinila ou um radical -CH₂-CH₂-U e U é um grupo que é removível sob condições alcalinas, é um grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal ou -C(Hal)=CH₂ e Hal é halogênio, ou T é um radical da fórmula: em que: R₁, R₂, R₃, R₄, k, p e q possuem independentemente as definições fornecidas acima, sendo especialmente apropriados para tingir algodão e rendendo tingimentos possuindo boas propriedades de fixação total.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CORANTES REATIVOS, SUA PREPARAÇÃO E USO**".

5 A presente invenção refere-se aos novos corantes reativos, a um processo para sua preparação e a seu uso no tingimento ou impressão de materiais de fibra têxtil.

10 A prática de tingimento usando corantes reativos conduziu as recentes demandas de alta qualidade dos tingimentos e eficiência econômica dos processos de tingimento. Como resultado, continua a necessidade de novos corantes reativos possuindo propriedades aperfeiçoadas, especialmente com relação à sua aplicação.

15 O tingimento, atualmente, requer corantes reativos que tenham substantividade suficiente e ao mesmo tenham boa facilidade de retirada de água do corante não fixado. Além disso, eles devem exibir bom rendimento de cor e alta reatividade, o objetivo sendo especialmente prover tingimentos possuindo alto grau de fixação. Os corantes conhecidos não satisfazem os requisitos citados em todas as propriedades.

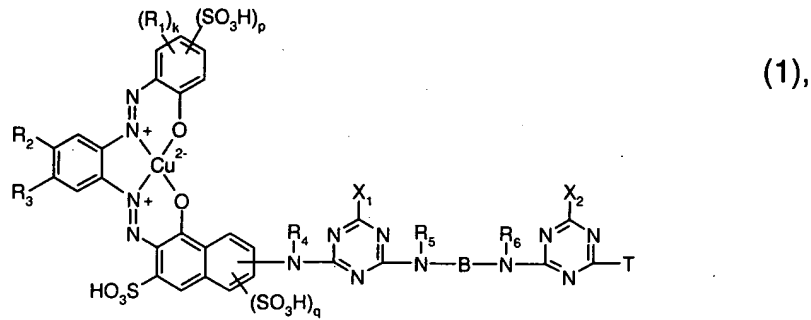
Os corantes descritos na técnica anterior, tais como, por exemplo, os corantes da US-A-4 772 687 e do WO-A-02/08342, ainda possuem determinadas desvantagens com relação às propriedades necessárias.

20 O problema enfrentado pela presente invenção é consequentemente obter para o tingimento e impressão de materiais fibrosos, corantes reativos aperfeiçoados que possuam as qualidades descritas acima em um alto grau. Os novos corantes seriam distinguidos especialmente por rendimentos de fixação altos e propriedades de estabilidade de ligação de fibra-
25 corante altas, além disso, deve ser possível para o corante que não é fixado nas fibras ser retirado com facilidade. Os corantes devem também render tingimentos possuindo boas propriedades de fixação total, por exemplo, fixação em luz e a úmido.

30 Foi verificado que o problema proposto é amplamente solucionado pelos novos corantes definidos aqui a seguir.

A presente invenção se refere, consequentemente, aos corantes

reativos da fórmula:



onde:

B é um elemento de ligação em ponte alifático,

R₁ é C₁-C₄ alquila, halogênio ou um radical -SO₂-Z,

R₂ e R₃ são independentemente C₁-C₄ alcóxi,

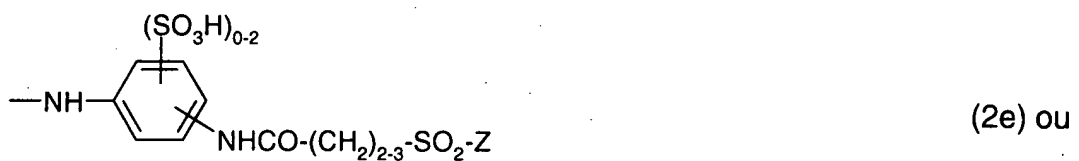
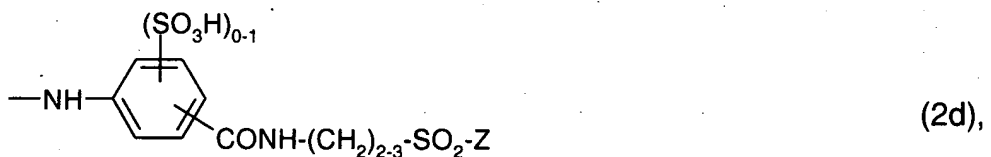
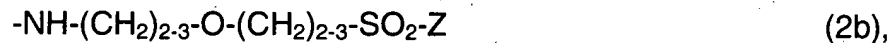
R₄, R₅ e R₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄ alquila substituída ou não substituída,

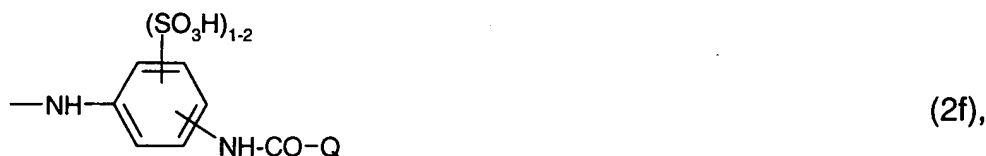
k e q são independentemente o número 0 ou 1,

p é o número 0, 1 ou 2,

X₁ e X₂ são independentemente halogênio, e

T é halogênio, um substituinte não reativo em fibra ou um radical reativo em fibra da fórmula





onde

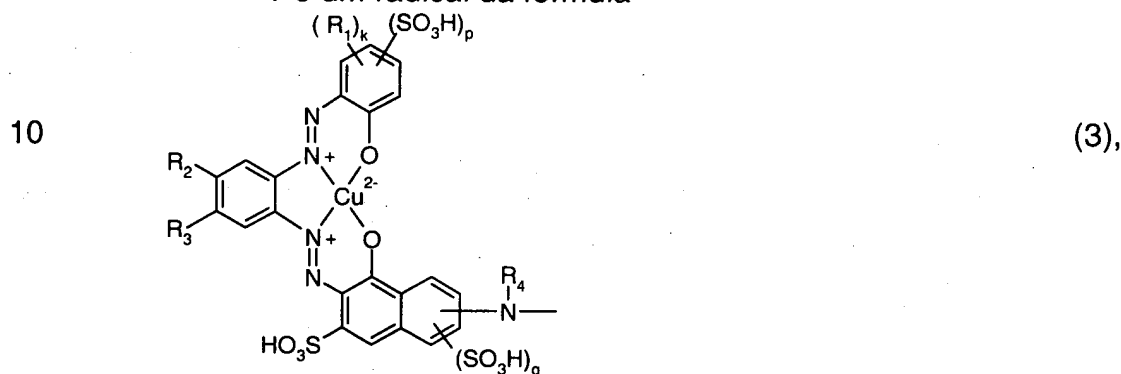
$(R_7)_0$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi e sulfo,

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

Q é um grupo $-CH(Hal)-CH_2-Hal$ ou grupo $-C(Hal)=CH_2$ e

Hal é halogênio, ou

T é um radical da fórmula



onde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , k , p e q são cada um conforme definido acima.

No radical da fórmula (2c), Me é o radical metila e Et é o radical etila. Os radicais mencionados, além do hidrogênio, são substituintes possíveis no átomo de nitrogênio.

O significado do radical R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , k , p ou q na fórmula (1) e o significado do radical correspondente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , k , p ou q no radical T da fórmula (3) são tanto idênticos quanto diferentes.

Como C_1 - C_4 alquila são levados em consideração para R_1 e R_7 , independentemente, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, t-butila e isobutila, preferivelmente metila e etila e especialmente metila.

Os radicais R_4 , R_5 e R_6 como radicais alquila são de cadeia linear ou ramificada. Os radicais alquila podem ser adicionalmente 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, t-butila e isobutila, e também os radicais correspondentes substituídos por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Substituintes preferidos são

5 hidróxi, sulfo ou sulfato, especialmente hidróxi ou sulfato e mais especialmente hidróxi.

Como C₁-C₄ alcóxi são levados em consideração para R₂, R₃ e R₇, independentemente, por exemplo metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi e isobutóxi, preferivelmente metóxi e etóxi e especialmente metóxi.

10 Como halogênio são levados em consideração para R₁ e R₇, independentemente, por exemplo, flúor, cloro e bromo, preferivelmente cloro.

Preferivelmente, R₁ é metila, cloro ou um radical -SO₂-Z, especialmente um radical -SO₂-Z, onde Z é conforme definido acima.

Preferivelmente, R₂ e R₃ são metóxi.

15 Preferivelmente, R₄ é hidrogênio ou C₁-C₄ alquila, especialmente hidrogênio.

Preferivelmente, R₅ e R₆ são independentemente, hidrogênio ou C₁-C₄ alquila que é substituída ou não substituída por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. De acordo com uma concretização de interesse, um

20 dos radicais R₅ e R₆ é C₁-C₄ alquila substituída por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi, e o outro dos radicais R₅ e R₆ é hidrogênio ou C₁-C₄ alquila, especialmente hidrogênio.

Especial e preferivelmente, R₅ e R₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄ alquila, especialmente hidrogênio.

25 Em uma concretização importante da presente invenção, R₄, R₅ e R₆ são hidrogênio.

Preferivelmente, (R₇)₀₋₂ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi e sulfo, especialmente metila, metóxi e sulfo.

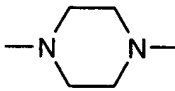
30 R₇ é especial e preferivelmente hidrogênio.

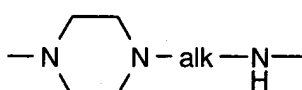
B como um elemento de ligação em ponte alifático é por exemplo, um radical de C₂-C₁₂ alquilenos de cadeia linear ou ramificada, especial-

mente um radical C₂-C₆ alquilenos de cadeia linear ou ramificada, especialmente um radical que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 elementos do grupo -NH-, -N(CH₃)- e especialmente -O- e que é substituído ou não substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Hidróxi, sulfo ou sulfato, especialmente hidróxi ou sulfato são preferidos como substituinte dos radicais alquilenos mencionados para B.

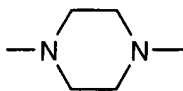
Como elementos de ligação em ponte alifáticos para B são também levados em consideração, por exemplo, radicais C₅-C₉-cicloalquilenos, especialmente radicais cicloexileno. Os radicais cicloalquilenos mencionados podem ser substituídos ou não substituídos por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi, C₂-C₄ alcanoilamino, sulfo, halogênio ou por carbóxi, especialmente por C₁-C₄ alquila. Elementos de ligação em ponte alifáticos para B que também podem ser mencionados são radicais metilenocicloexileno, etilenocicloexileno e metilenocicloexilenometileno que são substituídos ou não substituídos no anel cicloexileno por C₁-C₄ alquila, especialmente metila.

Para o radical da fórmula $\begin{array}{c} \text{---N---B---N---} \\ | \quad | \\ R_5 \quad R_6 \end{array}$, é levado em consi-

deração, por exemplo, também um radical da fórmula  ou

 , onde alk é C₁-C₄ alquilenos, por exemplo etileno.

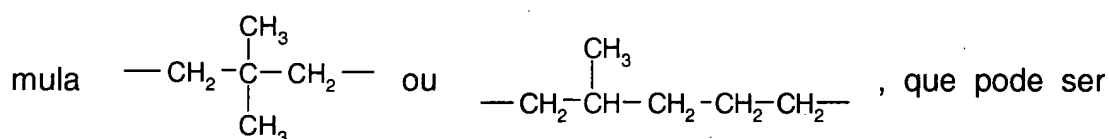
Preferivelmente, B é um radical C₂-C₁₂ alquilenos que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 elementos do grupo -NH-, -N(CH₃)- e -O- e que é substituído ou não substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi; um radical C₅-C₉ cicloalquilenos substituído ou não substituído por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi, C₂-C₄ alcanoilamino, sulfo, halogênio ou por carbóxi; ou o radical da fórmula $\begin{array}{c} \text{---N---B---N---} \\ | \quad | \\ R_5 \quad R_6 \end{array}$ é um radical da fórmula



Especial e preferivelmente, B é um radical C₂-C₁₂ alquilenos que

pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 elementos -O- e que é substituído ou não substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi.

Muito especial e preferivelmente, B é um radical C₂-C₁₂ alquileno, especialmente um radical C₂-C₆ alquileno, tal como, por exemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno ou um radical da fórmula



interrompido por 1, 2 ou 3 elementos -O- elementos e que é substituído ou não substituído por hidróxi ou por sulfato, porém é preferivelmente não substituído e não interrompido por -O-.

Elementos B de ligação em ponte muito especialmente importantes são elementos de ligação em ponte da fórmula -CH₂-CH(R₈)- onde R₈ é C₁-C₄ alquila, especialmente metila, e, especialmente, 1,2-propileno.

Como halogênio são levados em consideração, X₁, X₂ e T, cada um independente do outro por exemplo, flúor, cloro ou bromo, preferivelmente flúor ou cloro.

Especial e preferivelmente, X₂ é flúor.

Muito especial e preferivelmente, X₁ e X₂ são flúor.

Quando T indica um substituinte não reativo em fibra o mesmo pode ser, por exemplo, hidróxi; C₁-C₄ alcóxi; C₁-C₄ alquiltio substituído ou não substituído, por exemplo, por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; amino; amino mono ou dissubstituído por C₁-C₈ alquila, onde alquila não é substituída ou é adicionalmente substituída, 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-C₄ alquil-N-fenilamino ou fenilamino ou naftilamino, onde a fenila ou naftila é substituída ou não substituída, por exemplo, por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi, C₁-C₄ alcanoilamino, carbóxi, sulfo ou por halogênio e a alquila é substituída ou não substituída, por exemplo, por hidróxi, sulfo ou por sulfato.

Exemplos de substituintes não reativos em fibras T apropriado

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 um substituinte não reativo em fibra, T preferivelmente possui a definição C₁-C₄ alcóxi; C₁-C₄ alquiltio que é substituído ou não substituído por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; hidróxi; amino; N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄ alquilamino que é substituído ou não substituído na fração/frações alquila por hidróxi, sulfato ou por sulfo; morfolino; fenilamino que é substituído ou não substituído no anel fenila por sulfo, carbóxi, acetilamino, cloro, metila ou por metóxi; ou N-C₁-C₄ alquil-N-fenilamino que é substituído ou não substituído do mesmo modo, onde a alquila é substituída ou não substituída por hidróxi, sulfo ou por sulfato; ou naftilamino que é substituído ou não substituído por de 1 a 3 grupos sulfo.

Substituintes não reativos em fibra T aos quais é dada preferência especial são 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-carbóxi-fenilamino, 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 reativo em fibra da fórmula (2f) é preferivelmente cloro ou bromo, especialmente bromo.

Como o grupo abandonador U são levados em consideração, por exemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄ alquila e -OSO₂-N(C₁-C₄ alquil)₂. Preferivelmente, U é um grupo da fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ ou -OPO₃H₂, especialmente -Cl ou -OSO₃H.

Exemplos de radicais Z apropriados são consequentemente vini-

la, β -bromo- ou β -cloro-etila, β -acetoxietila, β -benzoiloxietila, β -fosfatoetila, β -sulfatoetila e β -tiosulfatoetila. Z é preferivelmente vinila, β -cloroetila ou β -sulfatoetila e especialmente β -sulfatoetila ou vinila.

T é preferivelmente um substituinte não reativo em fibra, um dos radicais reativos em fibra mencionados acima da fórmula (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) ou (2f), ou um radical da fórmula (3) acima, as definições e significados preferidos fornecidos acima se aplicando aos radicais mencionados.

Quando T é um radical reativo em fibra, o mesmo é preferivelmente um radical da fórmula (2c), (2d), (2e) ou (2f), especialmente da fórmula (2c) ou (2d) e mais especialmente da fórmula (2c).

Preferivelmente, k é o número 0.

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

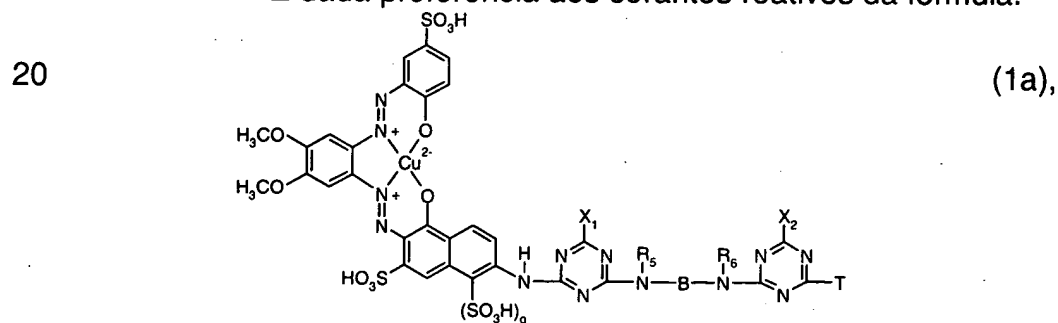
Preferivelmente, q é o número 0.

O radical da fórmula (2c) é preferivelmente um radical da fórmula



onde Z possui a definição e significados preferidos fornecidos acima.

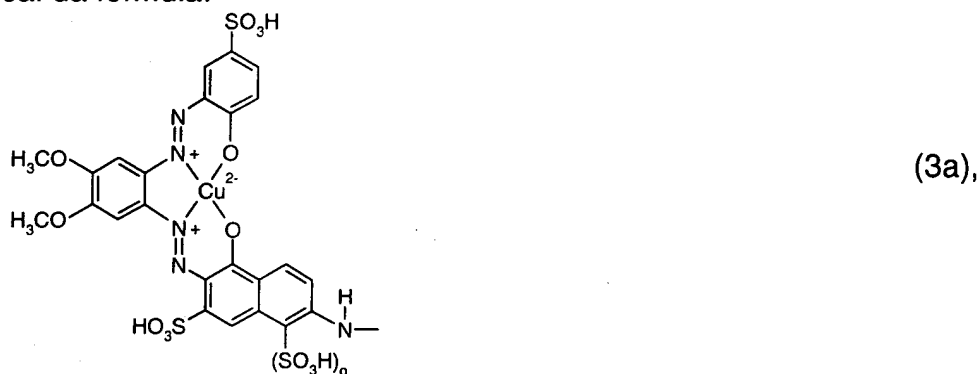
É dada preferência aos corantes reativos da fórmula:



onde

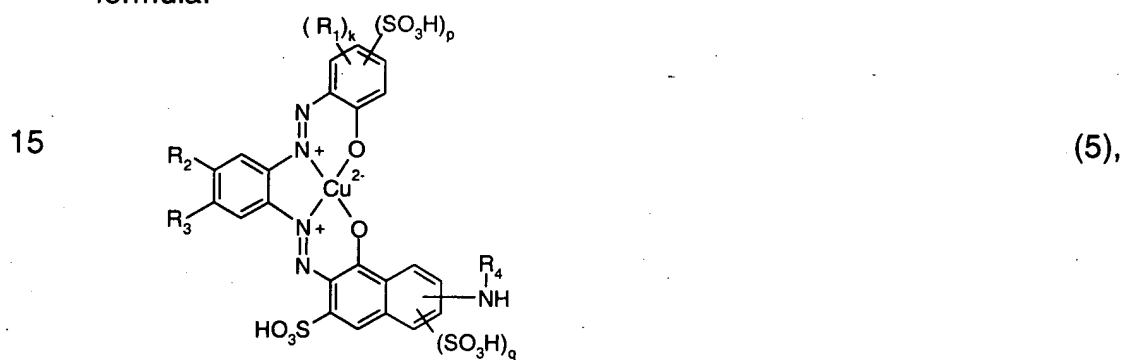
B, X₁, X₂, R₅, R₆, T e q possuem, independentemente, as definições e significados preferidos fornecidos acima,

T, quando indica um radical da fórmula (3), correspondendo ao radical da fórmula:

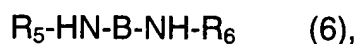


e, especialmente, B é um radical C₂-C₆alquilenos, R₅ e R₆ são
 5 hidrogênio, X₁ é flúor ou cloro, X₂ é flúor, q é o número 0 ou 1, e T é amino,
 N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino,
 N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, morfo-
 lino, 2-, 3- ou 4-carbóxilfenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-
 dissulfofenilamino, 4,8-dissulfo-2-naftilamino, um radical reativo em fibra da
 10 fórmula (2c) mencionada acima ou um radical da fórmula (3a) mencionada
 acima.

Os corantes reativos da fórmula (1) podem ser obtidos, por e-
 xemplo, por reação entre si, em qualquer ordem, de um composto amino da
 fórmula:

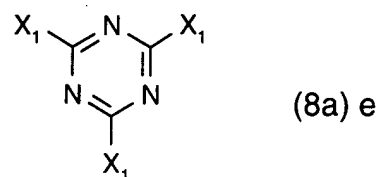


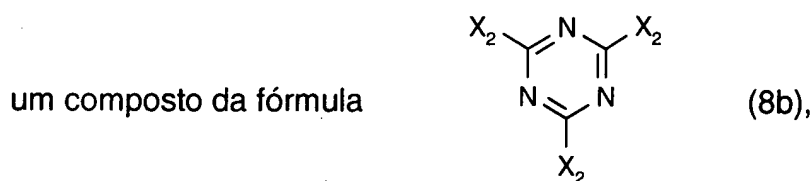
uma diamina da fórmula
 um composto da fórmula



T-H (7),

um composto da fórmula





onde B, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X₁, X₂, T, k, p e q possuem, independentemente, definições e significados preferidos fornecidos acima.

Uma variante do processo compreende primeiro a condensação de um dos compostos das fórmulas (5) e (7) com um composto da fórmula (8a) ou (8b), condensação do produto de condensação com uma diamina da fórmula (6) e reação do produto de reação resultante com o outro composto da fórmula (5) ou (7) que foi condensado previamente com o composto da fórmula (8a) ou (8b). Uma variante adicional do processo compreende primeiro condensação do composto da fórmula (5) com um composto da fórmula (8a) ou (8b), condensação do produto de condensação com uma diamina da fórmula (6) e reação do produto de reação resultante com o composto da fórmula (5) novamente, o composto da fórmula (5) tendo sido condensado previamente com o composto da fórmula (8a) ou (8b).

Na preparação de um corante reativo da fórmula (1) onde T é um radical da fórmula (3), o composto da fórmula (7) corresponde a um composto amino adicional da fórmula (5), o significado do radical R₁, R₂, R₃, R₄, k, p ou q no composto amino da fórmula (5) e o significado do radical correspondente R₁, R₂, R₃, R₄, k, p ou q no composto amino adicional da fórmula (5) sendo tanto idêntico ou diferente um do outro.

Na preparação de um corante reativo da fórmula (1), é dada preferência ao uso de quantidades equimolares de cada um dos compostos das fórmulas (5), (6), (7), (8a) e (8b).

As reações de condensação entre os compostos das fórmulas (5), (6), (7), (8a) e (8b) são geralmente realizadas analogamente aos métodos conhecidos, geralmente na solução aquosa, a temperaturas de, por exemplo, de 0 a 50°C e um valor de pH por exemplo, de 4 a 10. Os compostos das fórmulas (5), (6), (7) e os haletos cianúricos das fórmulas (8a) e (8b) são conhecidos ou podem ser preparados de modo análogo aos compostos

conhecidos.

A preparação dos compostos da fórmula (5) é descrita, por exemplo, no US-A-4 772 687.

O produto final pode ser submetido, opcional e adicionalmente, a uma reação de conversão. Tal reação de conversão é, por exemplo, a conversão de um grupo reativo T que pode ser transformado em vinila (Z ou Q) em sua forma vinila, por tratamento com solução de hidróxido de sódio diluída, tal como, por exemplo, a conversão de um grupo β -sulfatoetilssulfonila ou β -cloroetilssulfonila em um radical vinilssulfonila ou a conversão de um grupo α,β -dihalopropionilamino em um radical α -haloacrililamino. Tais reações são apropriadamente conhecidas per se. A reação de conversão é geralmente realizada em um meio neutro a alcalino, a uma temperatura, por exemplo, de 20 a 70°C, em um valor de pH por exemplo de 6 a 14.

Haletos cianúricos apropriados das fórmulas (8a) e (8b) são, por exemplo, cloreto cianúrico ou fluoreto cianúrico. Um haleto cianúrico apropriado da fórmula (8b) é, especialmente, fluoreto cianúrico.

Os corantes reativos da fórmula (1) de acordo com a invenção estão tanto na forma do ácido livre ou, preferivelmente, na forma de um sal do mesmo. Os sais que são levados em consideração são, por exemplo, metal alcalino, metal alcalino-terroso e sais de amônio e sais de aminas orgânicas. Sais de sódio, lítio, potássio e amônio e sais de mono, di e trietanolamina podem ser mencionados como exemplos.

Os compostos da fórmula (1) de acordo com a invenção são apropriados como corantes para tingimento e impressão de uma variedade extremamente ampla de materiais, tais como, materiais de fibra contendo grupo hidroxila ou contendo nitrogênio. Exemplos de materiais de fibra contendo nitrogênio que podem ser mencionados são seda, couro, lã, fibras de poliamida e poliuretanos. Os corantes reativos de acordo com a invenção são apropriados especialmente para tingimento e impressão de materiais de fibra contendo celulose de todos os tipos. Os materiais de fibra contendo celulose são, por exemplo, as fibras celulósicas naturais, tais como, algodão, linho e cânhamo e também celulose e celulose regenerada, preferivelmente

algodão. Os corantes reativos de acordo com a invenção são também apropriados para tingimento ou impressão de tecidos de combinação celulósica, por exemplo, misturas de algodão com fibras de poliamida ou especialmente fibras de combinação de algodão/poliéster.

5 Os corantes reativos de acordo com a invenção podem ser aplicados ao material de fibra e fixados à fibra de vários modos, especialmente na forma de soluções de corante aquosas e pastas para impressão de corante. Eles são apropriados para o método de exaustão e para o tingimento de acordo com o método de tingimento com almofada, de acordo com o qual
10 os artigos são impregnados com soluções corantes aquosas opcionalmente contendo sal e após o tratamento com álcali ou na presença de um álcali, os corantes são fixados, quando apropriado, com a ação de aquecimento ou por armazenamento à temperatura ambiente por várias horas. Após fixação, os corantes ou impressões são enxaguados completamente com água fria e
15 quente, opcionalmente com a adição de um agente que possui uma ação de dispersão e promove a difusão do corante não fixado.

Os corantes reativos de acordo com a invenção são distinguidos pela reatividade alta, propriedades de fixação boas e comportamento de formação muito bom. Consequentemente, eles podem ser usados de acordo
20 com o método de exaustão em temperaturas de tingimento baixas e requerem apenas tempos de vaporização curtos no processo de vaporização com tampão. Os graus de fixação são altos e o corante não fixado pode ser facilmente retirado por lavagem, a diferença entre o grau de exaustão e o grau de fixação sendo notavelmente pequena, isto é, a perda no ensaboamento é
25 muito baixa. Os corantes de acordo com a invenção são também apropriados especialmente para impressão, mais especialmente no algodão, porém são igualmente apropriados também para impressão em fibras contendo nitrogênio, por exemplo, lã ou seda ou tecidos combinados que incluem lã ou seda.

30 Os tingimentos e impressões produzidos usando os corantes reativos de acordo com a invenção possuem uma resistência tintorial alta e uma estabilidade de ligação de fibra-corante alta nas faixas ácida e alcalina,

e adicionalmente possuem boa fixação à luz e propriedades de fixação a úmido muito boas, tais como, fixação resistente à lavagem, à água, à água do mar, ao tingimento cruzado e à transpiração, bem como boa fixação em cloro, preeamento, em prensagem a quente e em fricção.

5 Os corantes reativos de acordo com a invenção são também apropriados como corantes para uso nos sistemas de impressão. Tais sistemas de impressão são, por exemplo, as impressoras de jato de tinta comercialmente disponíveis para impressão em papel ou têxteis ou instrumentos para escrita, tais como, canetas tinteiro ou canetas esferográficas e especialmente impressoras de jato de tinta. Para tal finalidade, o corante reativo de acordo com a invenção é primeiro colocado em uma forma apropriada para uso nos sistemas de impressão. Uma forma apropriada é, por exemplo, uma tinta aquosa que compreende os corantes reativos de acordo com a invenção como corante. As tintas podem ser preparadas da maneira habitual por mistura, em conjunto, de componentes individuais e habituais na impressão de jato de tinta na quantidade desejada de água.

Os substratos que são levados em consideração para a impressão a jato de tinta incluem, além de papel ou películas plásticas, por exemplo, os materiais de fibra contendo hidroxila ou contendo nitrogênio mencionados acima, especialmente os materiais de fibra contendo celulose. Os materiais de fibra são preferivelmente materiais de fibra têxtil.

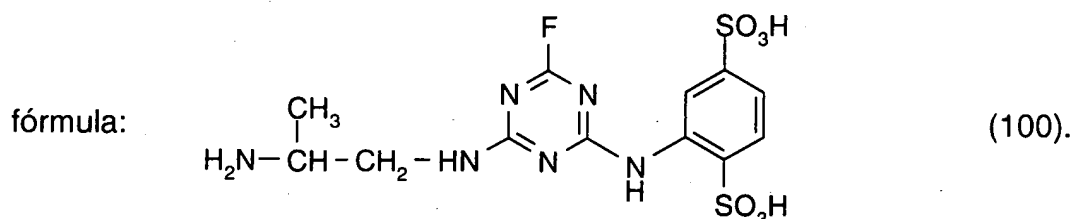
Os exemplos que se seguem servem para ilustrar a invenção. A menos que de outra forma indicado, as temperaturas são fornecidas em graus Celsius, partes são partes em peso e as porcentagens se referem à porcentagem em peso. As partes em peso se referem às partes em volume em uma razão de quilogramas para litros.

EXEMPLO 1:

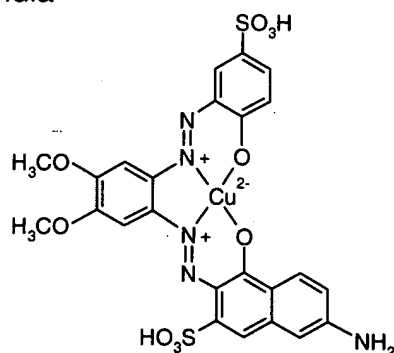
(a) 101 partes de anilina-2,5-ácido dissulfônico são suspensas em 350 partes de água e dissolvidas por adição de uma solução de hidróxido de sódio aquosa (30%) até neutralidade. 750 partes de gelo e 2 partes de carbonato hidrogenado de sódio são adicionadas àquela solução e é realizado o resfriamento para -2°C. Naquela temperatura, 63,2 partes de fluoreto

cianúrico são adicionadas lentamente, o pH sendo mantido em 6 usando solução de hidróxido de sódio aquosa. A reação é completada por agitação da mistura de reação de 0 a 2°C.

(b) 92,6 partes de solução de 1,2-propilenodiamina a 40% são ajustadas para pH 7 a 7,5 usando ácido clorídrico (32%). A solução é adicionada a 10°C, com agitação, a uma mistura de reação obtida de acordo com (a), o pH sendo mantido em 6 usando solução de hidróxido de sódio aquosa. Quando a adição está completa, a mistura de reação é ajustada para pH 7. A mistura de reação é então tamponada por meio de tripolifosfato de sódio e um produto de reação é precipitado por adição de cloreto de sódio, em partes. O precipitado é isolado por filtração e o resíduo é lavado. É obtido um produto de condensação que, em sua forma de ácido livre, corresponde à



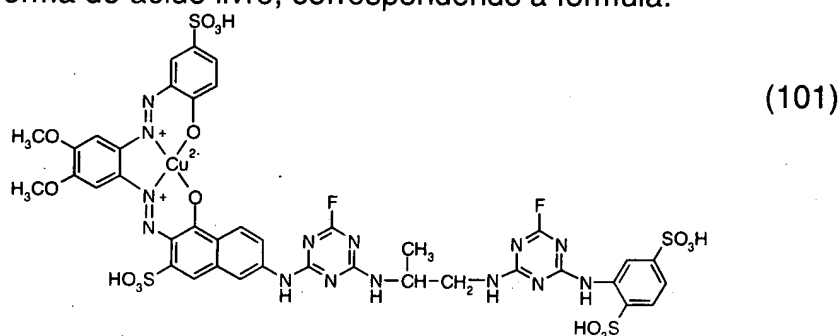
(c) 4.870 partes de uma solução aquosa contendo 166,3 partes de um composto da fórmula



são resfriadas para 0°C, e 400 partes de gelo são adicionadas. Naquela temperatura, 38,5 partes de fluoreto cianúrico são adicionadas lentamente, o pH sendo mantido em 6,5 usando solução de hidróxido de sódio aquosa. A reação é completada por agitação da mistura de reação a 0°C.

(d) 225 partes do produto de condensação obtido de acordo com (b) (contendo aproximadamente 51% do composto da fórmula (100)) são moídas em 3.700 partes de água usando um agitador de alta velocidade. A

mistura resultante é adicionada à mistura de reação obtida de acordo com (c), que foi ajustada para pH 4 usando ácido clorídrico (32%). A mistura de reação é então ajustada para pH 9,5 usando solução de hidróxido de sódio aquosa (30%) e a reação é completada por agitação em 5 a 10°C. A mistura de reação é então ajustada para pH 7 usando ácido clorídrico, filtrada até limpidez, dialisada para retirada do sal e concentrada. É obtido um composto que, na forma de ácido livre, correspondendo a fórmula:

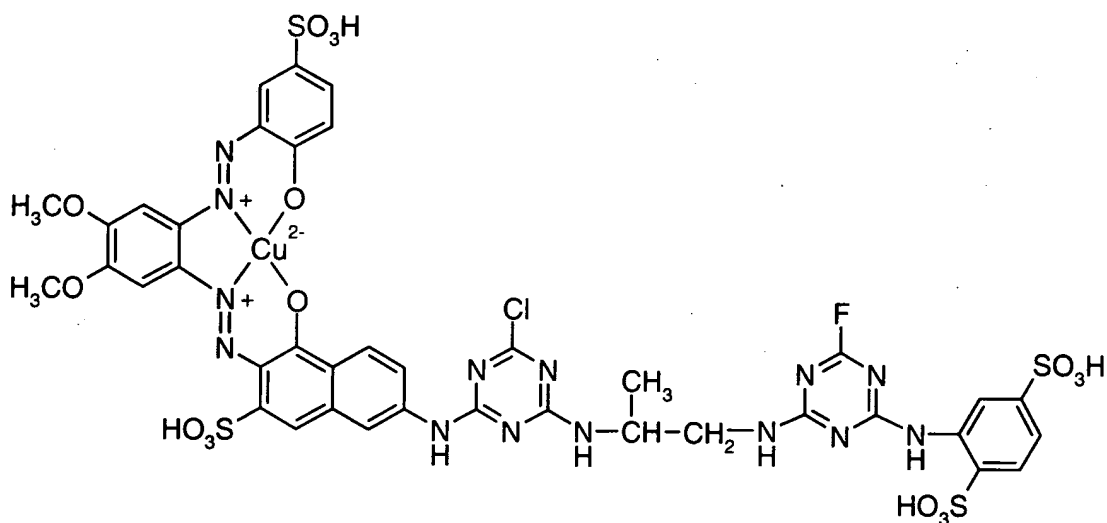


(λ_{\max} : 462 nm) e tingem algodão em um tom de verde oliva possuindo boas propriedades de fixação total.

EXEMPLOS 2 A 10:

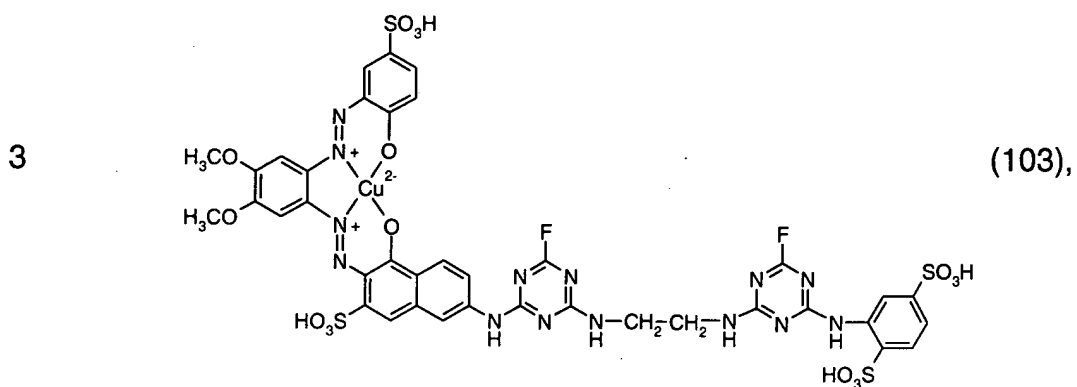
Os corantes indicados a seguir, que tingem algodão em tons de verde oliva possuindo boas propriedades de fixação total, podem ser obtidos de modo análogo ao descrito no Exemplo 1.

15 2

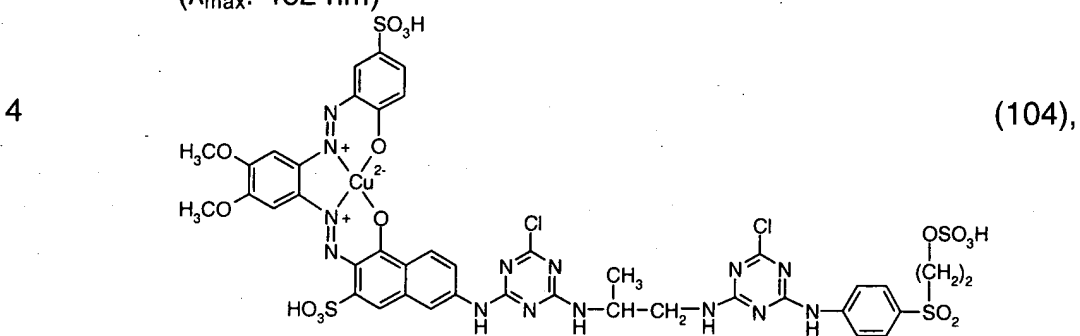


(102),

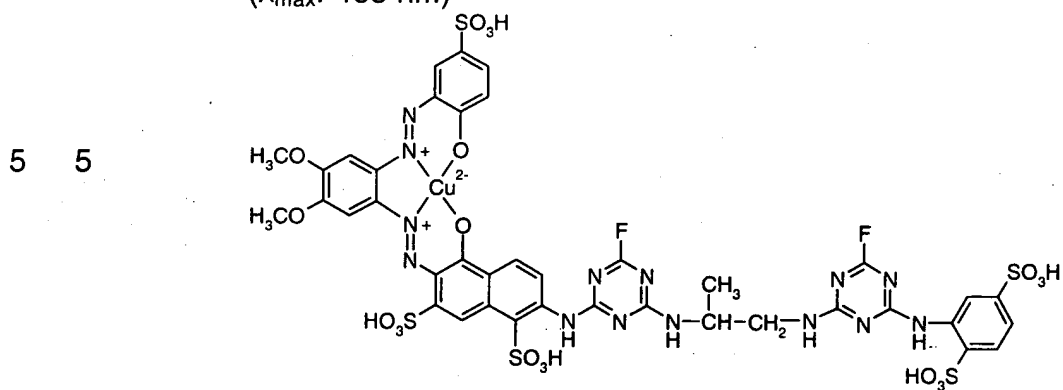
(λ_{\max} : 463 nm)



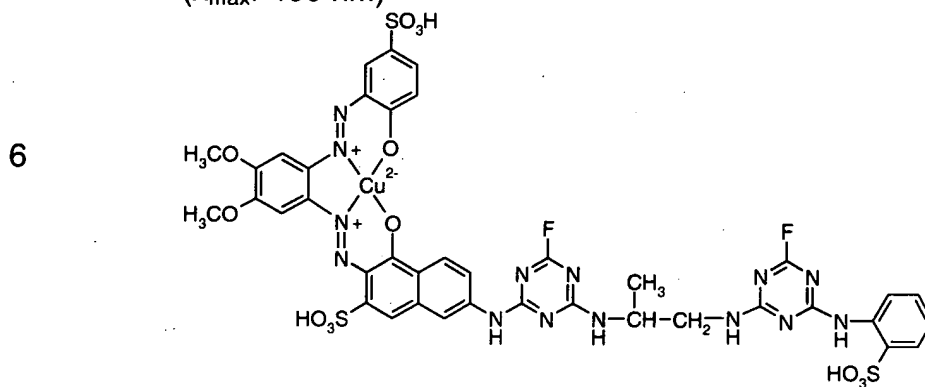
(λ_{\max} : 462 nm)



(λ_{\max} : 463 nm)



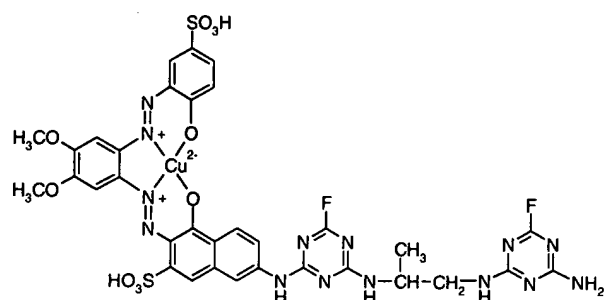
(λ_{\max} : 460 nm)



(106),

(λ_{\max} : 464 nm)

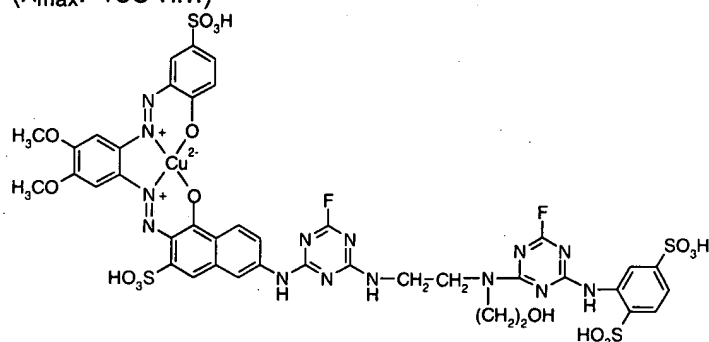
7



(107),

 $(\lambda_{\max}: 463 \text{ nm})$

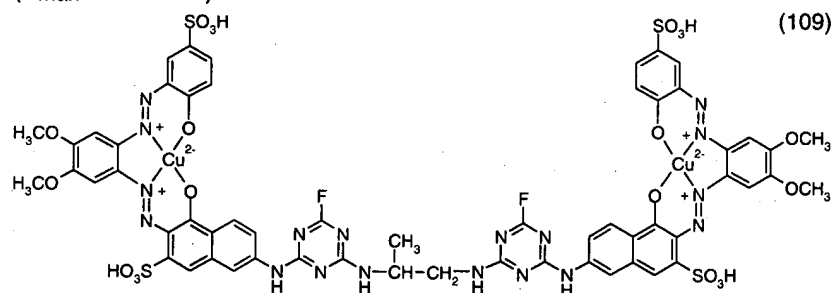
8



(108),

 $(\lambda_{\max}: 463 \text{ nm})$

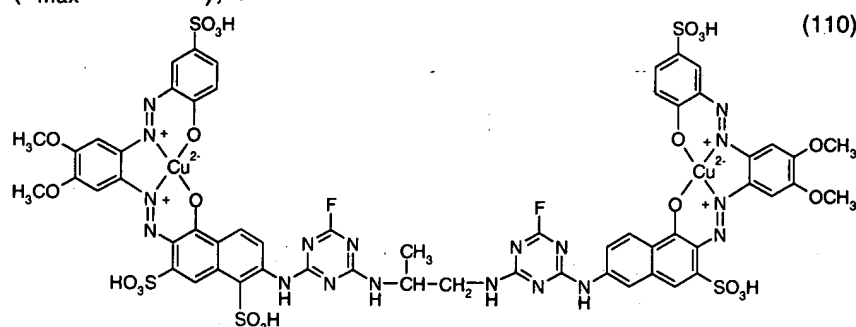
5 9



(109)

 $(\lambda_{\max}: 467 \text{ nm}), e$

10



(110)

 $(\lambda_{\max}: 461 \text{ nm})$

PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO I

10

100 partes de tecido de algodão são introduzidas a 60°C em 1.500 partes de um banho de corante contendo 45 g/L de cloreto de sódio e 2 partes do corante reativo obtido de acordo com Exemplo 1. Após 45 minutos a 60°C, 20 g/L de carbonato de sódio anidro são adicionados. O tingimento continua por mais 45 minutos naquela temperatura. Os artigos tingi-

dos são então enxaguados, ensaboados na caldeira por 15 minutos com um detergente não iônico, enxaguados novamente e secos.

Como uma alternativa ao procedimento acima, o tingimento pode ser realizado a 80°C ao invés de à 60°C.

5 PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO II

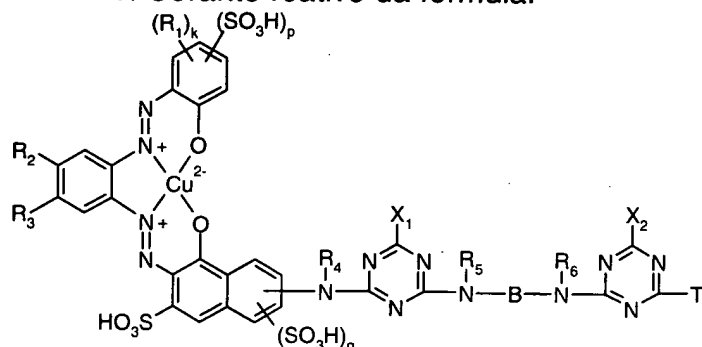
0,1 parte do corante de acordo com Exemplo 1 é dissolvida em 200 partes de água, e 0,5 parte de sulfato de sódio, 0,1 parte de um adjuvante de nivelamento (com base no produto de condensação de uma amina alifática e óxido de etileno superiores) e também 0,5 parte de acetato de sódio é adicionada. O pH é então ajustado para um valor de 5,5 empregando ácido acético (80%). O banho de corante é aquecido a 50°C por 10 minutos e então são adicionadas 10 partes de um tecido de lã. O aquecimento é então realizado, no curso de aproximadamente 50 minutos a uma temperatura de 100°C e o tingimento é realizado naquela temperatura por 60 minutos, após o que o banho de corante é deixado esfriar para 90°C e os artigos tingidos são removidos. O tecido de lã é lavado com água quente e fria e então esticado e seco.

PROCEDIMENTO DE IMPRESSÃO

3 partes do corante obtido de acordo com Exemplo 1 são aspergidas, com agitação rápida, em 100 partes de um espessante de estoque contendo 50 partes de espessante de alginato de sódio a 5%, 27,8 partes de água, 20 partes de uréia, 1 parte de m-nitrobenzenossulfonato de sódio e 1,2 parte de hidrogeno carbonato de sódio. A pasta de impressão assim obtida é usada para impressão em um tecido de algodão e o material impresso resultante é seco e vaporizado em vapor saturado por 2 minutos a 102°C. O tecido impresso é então enxaguado, caso desejado ensaboado na cadeira e enxaguado novamente e subseqüentemente seco.

REIVINDICAÇÕES

1. Corante reativo da fórmula:



(1),

onde:

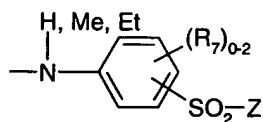
- 5 B é um elemento de ligação em ponte alifático,
 R₁ é C₁-C₄ alquila, halogênio ou um radical -SO₂-Z,
 R₂ e R₃ são independentemente C₁-C₄ alcóxi,
 R₄, R₅ e R₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄ alquila substituída ou não substituída,
- 10 k e q são independentemente o número 0 ou 1,
 p é o número 0, 1 ou 2,
 X₁ e X₂ são independentemente halogênio, e
 T é halogênio, um substituinte não reativo em fibra ou um radical reativo em fibra das fórmulas:

15 -NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z

(2a),

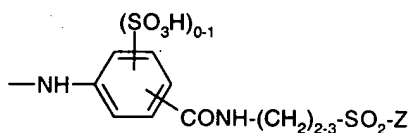
-NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z

(2b),

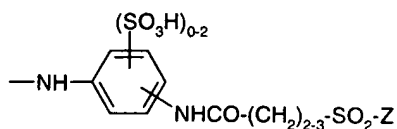


(2c),

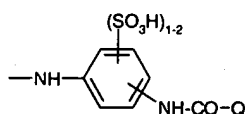
20



(2d),



(2e) ou



(2f),

onde

$(R_7)_{0-2}$ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi e sulfo,

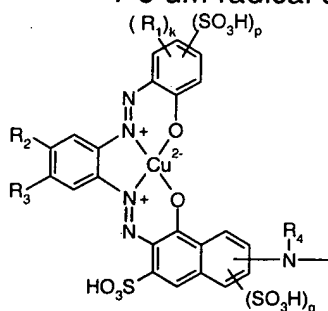
5 Z é vinila ou um radical $-CH_2-CH_2-U$ e U é um grupo que é removível sob condições alcalinas,

Q é um grupo $-CH(Hal)-CH_2-Hal$ ou $-C(Hal)=CH_2$ e

Hal é halogênio, ou

T é um radical da fórmula:

10



(3),

onde

R_1, R_2, R_3, R_4, k, p e q são cada um conforme definido acima.

2. Corante reativo de acordo com a reivindicação 1, em que R_2 e R_3 são metóxi.

15 3. Corante reativo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que R_4 é hidrogênio ou C_1-C_4 alquila, especialmente hidrogênio.

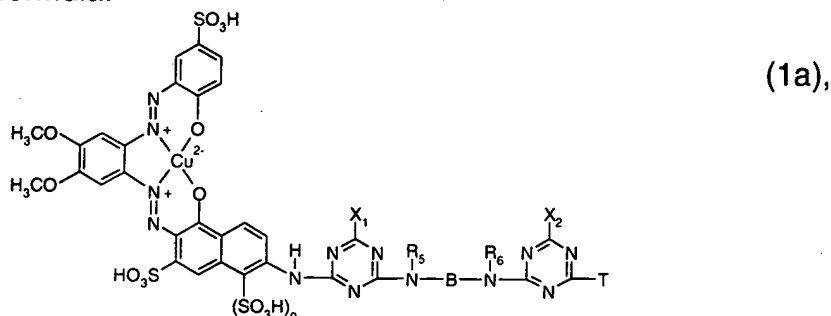
4. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que R_5 e R_6 são independentemente hidrogênio ou C_1-C_4 alquila, especialmente hidrogênio.

20 5. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que B é um radical C_2-C_{12} alquileno que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 -O- elementos e que é substituído ou não substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi.

25 6. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que X_1 e X_2 são independentemente flúor ou cloro.

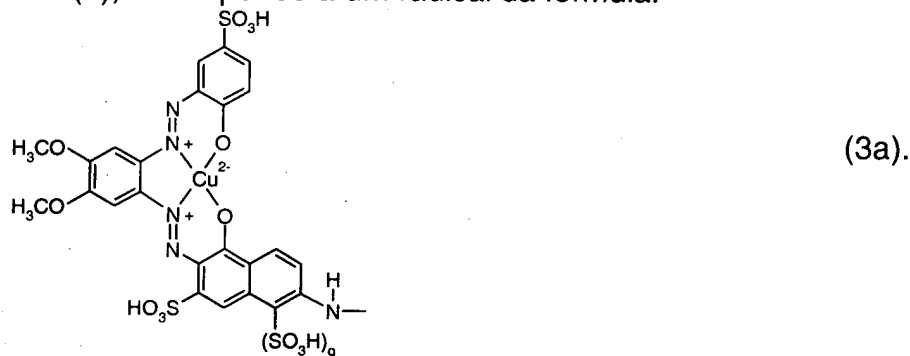
7. Corante reativo de acordo com a reivindicação 1, que corres-

ponde à fórmula:



em que:

- B, X₁, X₂, R₅, R₆, T e q são independentemente conforme definido de acordo com a reivindicação 1, T, quando o mesmo indica um radical da fórmula (3), corresponde a um radical da fórmula:



8. Corante reativo de acordo com a reivindicação 7, em que B é um radical C₂-C₆ alquilenos, R₅ e R₆ são hidrogênio, X₁ é flúor ou cloro, X₂ é flúor, q é o número 0 ou 1, e T é amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxi-etilamino, N-metil-N-β-hidroxi-etilamino, N-etil-N-β-hidroxi-etilamino, N,N-di-β-hidroxi-etilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino, 4,8-dissulfo-2-naftilamino, um radical reativo em fibra da fórmula (2c) mencionada acima ou um radical da fórmula (3a) mencionada acima.

9. Processo para preparação de um corante reativo da fórmula (1) como definido na reivindicação 1, que compreende reação de um com o outro, em qualquer ordem:

um composto amino da fórmula



uma diamina da fórmula $R_5\text{-HN-B-NH-R}_6$ (6),

um composto da fórmula T-H (7),

um composto da fórmula



um composto da fórmula



B, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X_1 , X_2 , T, k, p e q são independentemente conforme definido de acordo com a reivindicação 1.

10 10. Uso de um corante reativo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 ou de um corante reativo preparado de acordo com a reivindicação 9 no tingimento ou impressão do material de fibra contendo grupo hidroxila ou contendo nitrogênio.

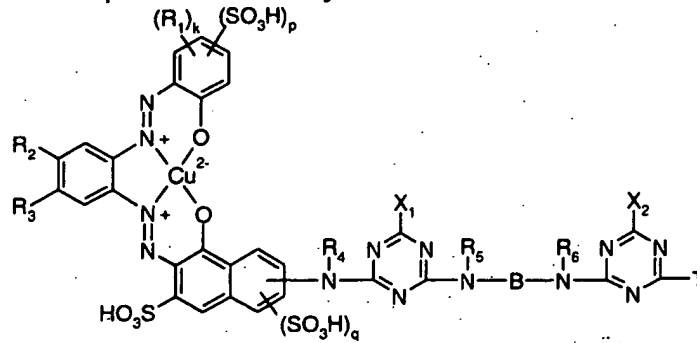
15 11. Uso de acordo com a reivindicação 10, em que o material de fibra contendo celulose, especialmente material de fibra contendo algodão é tingido ou impresso.

RESUMO

Patente de Invenção: "CORANTES REATIVOS, SUA PREPARAÇÃO E USO".

A presente invenção refere-se a corantes reativos da fórmula:

5



(1),

em que:

B é um elemento de ligação em ponte alifático,

R₁ é C₁-C₄ alquila, halogênio ou um radical -SO₂-Z;

R₂ e R₃ são independentemente C₁-C₄ alcóxi,

10

R₄, R₅ e R₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄ alquila substituída ou não substituída,

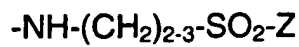
k e q são independentemente o número 0 ou 1,

p é o número 0, 1 ou 2,

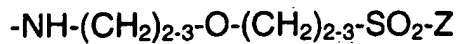
X₁ e X₂ são independentemente halogênio, e

15

T é halogênio, um substituinte não reativo em fibra ou um radical reativo em fibra da fórmula:

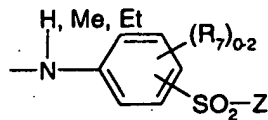


(2a),

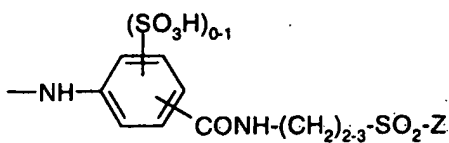


20

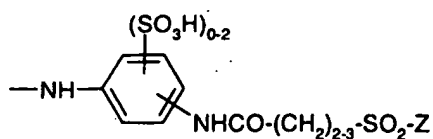
(2b),



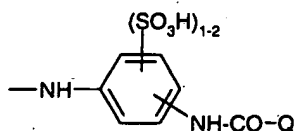
(2c),



(2d),



(2e) ou



(2f),

em que:

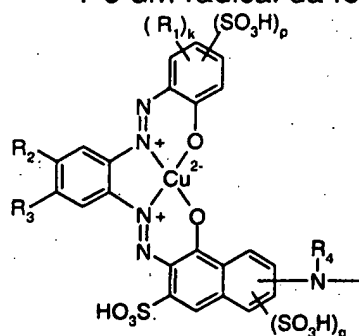
(R₇)₀₋₂ indica de 0 a 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi e sulfo,

Z é vinila ou um radical -CH₂-CH₂-U e U é um grupo que é removível sob condições alcalinas,

Q é um grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal ou -C(Hal)=CH₂ e

Hal é halogênio, ou

T é um radical da fórmula:



(3),

em que:

R₁, R₂, R₃, R₄, k, p e q possuem independentemente as definições fornecidas acima, sendo especialmente apropriados para tingir algodão e rendendo tingimentos possuindo boas propriedades de fixação total.