



\*PI 04032250\*

\*PI 04032250\*

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0403225-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0403225-0

(22) Data do Depósito: 12/08/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/05/2005

(51) Classificação Internacional: C09B 67/24; C09B 67/36; C09B 67/26; D06P 1/382; D06P 1/04

(30) Prioridade Unionista: 16/08/2003 DE 103 37 636.4

(54) Título: MISTURAS DE CORANTES REATIVOS, PRODUTO LÍQUIDO AQUOSO, E TINTAS DE IMPRESSÃO AQUOSAS PARA ESTAMPAGEM TÊXTIL

(73) Titular: DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: INDUSTRIEPARK HÖCHST, GEBÄUDE B 598, 65926 FRANKFURT AM MAIN, Alemanha (DE).

(72) Inventor: JOACHIM EICHHORN; WERNER RUSS; STEFAN MEIER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 06/01/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 6 de Janeiro de 2015.

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**  
Diretora de Patentes Substituta



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURAS DE CORANTES REATIVOS, PRODUTO LÍQUIDO AQUOSO, E TINTAS DE IMPRESSÃO AQUOSAS PARA ESTAMPAGEM TÊXTIL"**.

5 A invenção se refere ao campo técnico de corantes azo reativos com fibras.

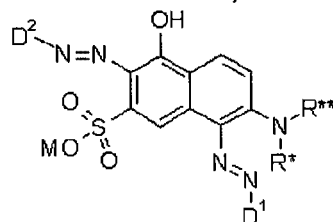
As misturas de corantes azo reativos com fibras e seu uso para tingir materiais que contêm hidroxila e/ou carboxamida em matizes de laranja a vermelho são conhecidas, por exemplo, através dos documentos n<sup>os</sup> EP 0 681 007, EP 1 013 729, EP 0 957 137 e EP 0 719 841. Entretanto, elas  
10 têm certos defeitos de desempenho, como por exemplo, o rendimento da cor tem uma excessiva dependência dos parâmetros do tingimento em mudança na operação de tingimento, ou acúmulo insuficiente ou desigual da cor sobre algodão (um bom acúmulo de cor advém da capacidade de um corante produzir o tingimento correspondentemente mais intenso a partir de uma con-  
15 centração aumentada de corante no banho de tingimento). As conseqüências possíveis destes defeitos são, por exemplo, reprodutibilidades deficientes para os tingimentos que são obteníveis, o que no final compromete a economia da operação de tingimento.

Consequentemente, continua havendo uma demanda por coran-  
20 tes reativos, ou misturas de corantes reativos, inovadores, que têm melhores propriedades, tais como alta afinidade combinada com boa remoção por lavagem das partes que não foram fixadas. Eles devem, além disso, proporcionar também bons rendimentos do tingimento e possuir alta reatividade e devem mais particularmente proporcionar tingimentos com altos graus de  
25 fixação.

A presente invenção fornece então misturas de corantes que possuem estas propriedades supradescritas em um alto grau. As misturas de corantes inovadoras são excelentes particularmente para altos rendimen-  
30 tos de fixação e pronta remoção por lavagem das partes não-fixadas sobre a fibra. Além disso, os tingimentos apresentam boa firmeza geral, como por exemplo, alta firmeza contra a luz e firmeza contra umidade muito boa, e têm também baixa tendência a manchar poliamida no caso de tecidos

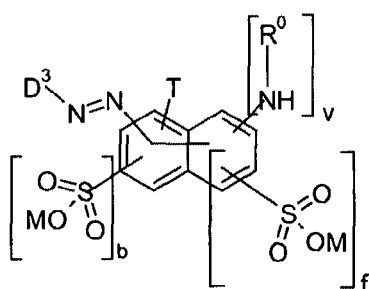
de mesclas de algodão e poliamida.

A invenção conseqüentemente fornece misturas de corantes que compreendem um ou mais, tal como dois ou três, de preferência 1 ou 2, dos corantes aqui indicados e definidos abaixo, da fórmula (I)



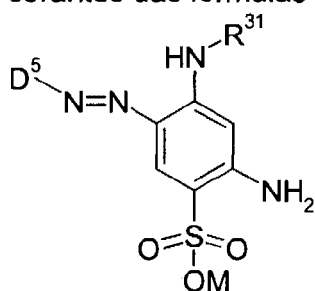
(I)

- 5 e um ou mais, tal como dois ou três, de preferência 1 ou 2, corantes da fórmula geral (II) aqui abaixo indicada e definida

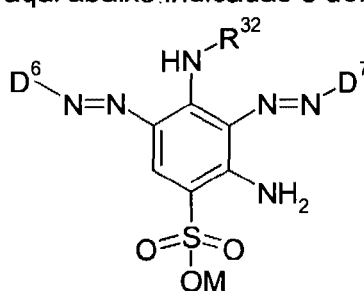


(II)

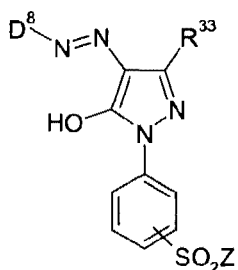
e também opcionalmente um ou mais, tal como dois ou três, de preferência 1 ou 2, corantes das fórmulas gerais (Ga) a (Gf) aqui abaixo indicadas e definidas



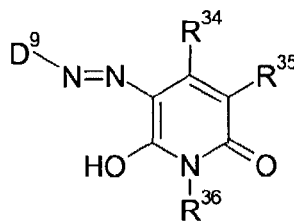
(Ga)



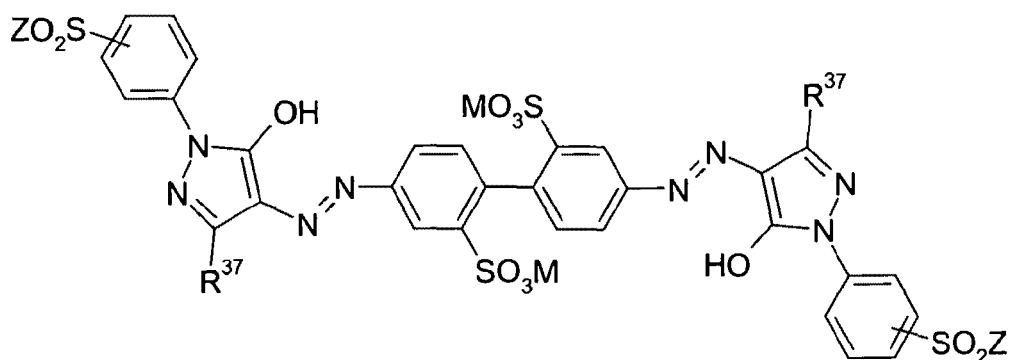
(Gb)



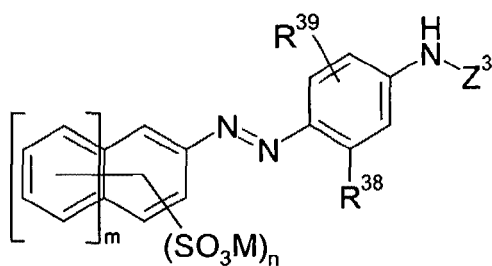
(Gc)



(Gd)



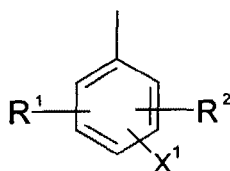
(Ge)



(Gf)

onde

D<sup>1</sup> a D<sup>3</sup> e D<sup>5</sup> a D<sup>9</sup> são independentemente um grupo da fórmula (1)



(1)

onde

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são independentemente hidrogênio, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcóxi

5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureido ou halogênio; e

X<sup>1</sup> é hidrogênio ou um grupo da fórmula -SO<sub>2</sub>-Z,

onde

Z é -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> ou hidroxila,

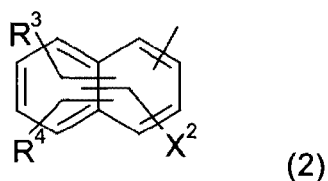
onde

10 Z<sup>1</sup> é hidroxila ou um grupo álcali destável,

ou

D<sup>1</sup> a D<sup>3</sup> e D<sup>5</sup> a D<sup>9</sup> são independentemente um grupo naftila da fórmula geral

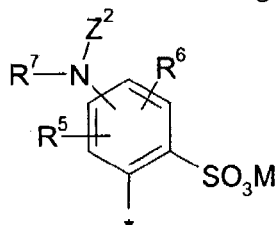
(2)



onde

$R^3$  e  $R^4$  são independentemente hidrogênio, alquila de  $C_1$ - $C_4$ , alcóxi  $C_1$ - $C_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido ureído ou halogênio; e

- 5  $X^2$  tem um dos significados de  $X^1$ ; ou  
 $D^1$  a  $D^3$  e  $D^5$  a  $D^9$  são independentemente um grupo da fórmula geral (3)



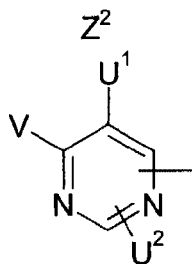
(3)

onde

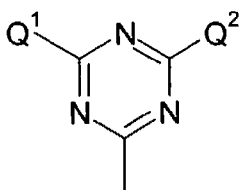
$R^5$  e  $R^6$  têm independentemente um dos significados de  $R^1$  e  $R^2$ ;

- 10  $R^7$  é hidrogênio, alquila  $C_1$ - $C_4$ , fenila não-substituída ou substituída com alquila  $C_1$ - $C_4$ , alcóxi  $C_1$ - $C_4$ , sulfo, halogênio ou carboxila; e

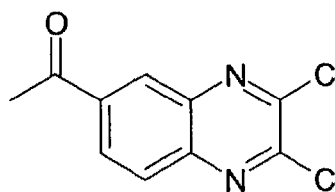
$Z^2$  é um grupo da fórmula geral (4) ou (5) ou (6)



(4)



(5)



(6)

onde

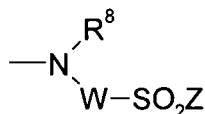
V é flúor ou cloro;

$U^1$  e  $U^2$  são independentemente flúor, cloro ou hidrogênio;

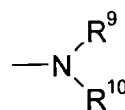
- 15 e

$Q^1$  e  $Q^2$  são independentemente cloro, flúor, cianamido, hidroxila, alcóxi  $C_1$ - $C_6$ , fenóxi, sulfofenóxi, mercapto, alquil( $C_1$ - $C_6$ )-mercapto, piridino, carbóxi-piridino, carbamoil-piridino ou um grupo da fórmula geral (7) ou

(8)



(7)



(8)

onde

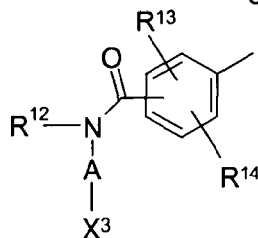
$\text{R}^8$  é hidrogênio ou alquila  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , sulfo-alquila  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ou fenila não-substituída ou substituída com alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcóxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , sulfo, halogênio ou carboxila, acetamido, ureído;

$\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  têm independentemente um dos significados de  $\text{R}^8$  ou combinam-se para formar um sistema anelar cíclico da fórmula  $\text{-(CH}_2\text{)}_j\text{-}$ , onde  $j$  é 4 ou 5, ou alternativamente,  $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-E-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ , onde E é oxigênio, enxofre, sulfonila,  $\text{-NR}^{11}$  onde  $\text{R}^{11}$  é alquila  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ;

W é fenileno não substituído ou substituído com 1 ou 2 substituintes, tais como alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcóxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , carboxila, sulfo, cloro, bromo, ou é alquileno( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-arileno ou alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , que pode ser interrompido por oxigênio, enxofre, sulfonila, amino, carbonila, carboxamido, ou é fenileno-CONH-fenileno não-substituído ou substituído com alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcóxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, amido, ureído ou halogênio, ou é naftileno não-substituído ou substituído com um ou dois grupos sulfo; e

Z é como definido acima; ou

$\text{D}^1$  a  $\text{D}^3$  e  $\text{D}^5$  a  $\text{D}^9$  são independentemente um grupo da fórmula geral (9)



(9)

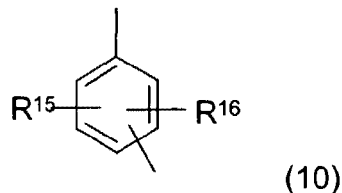
onde

$\text{R}^{12}$  é hidrogênio, alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , arila ou um radical arila substituído;

$\text{R}^{13}$  e  $\text{R}^{14}$  são independentemente hidrogênio, alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcóxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio;

nio; e

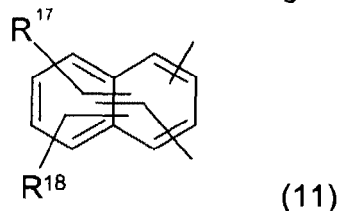
A é um grupo fenileno de fórmula geral (10)



onde

5  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são independentemente hidrogênio, alquila  $C_1-C_4$ , alcóxi  $C_1-C_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio; ou

A é um grupo naftileno da fórmula geral (11)



onde

10  $R^{17}$  e  $R^{18}$  são independentemente hidrogênio, alquila  $C_1-C_4$ , alcóxi  $C_1-C_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio; ou

A é um grupo polimetileno da fórmula geral (12)



onde

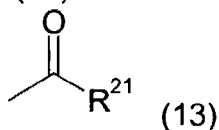
15  $k$  é um número inteiro maior do que 1 e

$R^{19}$  e  $R^{20}$  são independentemente hidrogênio, alquila  $C_1-C_4$ , alcóxi  $C_1-C_4$ , hidroxila, ciano, amido, halogênio ou arila; e

$X^3$  tem um dos significados de  $X^1$ ; e

$R^0$  é hidrogênio ou um grupo da fórmula geral (4) ou (5) ou

20  $R^0$  é um grupo da fórmula geral (13)



onde

$R^{21}$  é alquila  $C_1-C_6$ , sulfo-alquila  $C_1-C_6$ , carbóxi-alquila  $C_1-C_6$  ou



$Z^3$  tem um dos significados de  $Z^2$ , e

M é hidrogênio, um metal alcalino ou um equivalente de um metal alcalino-terroso,

onde

- 5 os corantes das fórmulas gerais (I), (II) e (Ga)-(Gf) contêm pelo menos um grupo reativo com fibras da fórmula  $-SO_2-Z$  ou  $-Z^2$ .

Os símbolos individuais nas fórmulas gerais acima e abaixo podem ter significados iguais ou diferentes sob sua definição, independentemente de se os símbolos portam a mesma designação ou uma designação diferente.

10

O radical R alquila  $C_1-C_4$  pode ter cadeia linear ou ramificada, e é particularmente metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila ou t-butila. Metila e etila são preferidos. A mesma lógica aplica-se aos grupos alcóxi  $C_1-C_4$ .

15

O radical R arila é particularmente fenila. As arilas substituídas  $R^8$  a  $R^{10}$ ,  $R^{12}$  ou  $R^{21}$  são particularmente fenila substituída com um, dois ou três grupos selecionados independentemente no grupo que consiste em alquila  $C_1-C_4$ , alcóxi  $C_1-C_4$ , hidroxila, sulfo, carboxila, amido e halogênio.

20

O radical R halogênio é particularmente flúor, cloro ou bromo, sendo flúor e cloro preferidos.

25

Os radicais  $Z^1$  elimináveis por álcali na posição  $\beta$  do grupo etila de Z incluem, por exemplo, átomos de halogênio tais como cloro e bromo, grupos éster de ácidos orgânicos carboxílicos e sulfônicos, tais como ácidos alquil-carboxílicos, ácidos benzeno-carboxílicos substituídos ou não-substituídos, e ácidos benzeno-sulfônicos substituídos ou não-substituídos, tais como alcanoilóxi com 2 a 5 átomos de carbono, especialmente acetilóxi, benzoilóxi, sulfobenzoilóxi, fenil-sulfonilóxi ou tolil-sulfonilóxi, e também grupos éster ácidos de ácidos inorgânicos, tais como ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido tiosulfúrico (grupos fosfato, sulfato e tiosulfato), similarmente grupos dialquil-amino que têm grupos alquila com 1 a 4 átomos de carbono em cada caso, tais como dimetil-amino e dietil-amino.

30

Z é de preferência vinila,  $\beta$ -cloro-etila, e particularmente, de

preferência,  $\beta$ -sulfato-etila.

Os grupos "sulfo", "carboxila", "tiosulfato", "fosfato" e "sulfato" incluem não somente sua forma de ácido, mas também sua forma de sal. Conseqüentemente, os grupos sulfo são grupos que obedecem à fórmula  
 5 geral  $-\text{SO}_3\text{M}$ , os grupos tiosulfato são grupos que obedecem à fórmula geral  $-\text{S}-\text{SO}_3\text{M}$ , os grupos carboxila são grupos que obedecem à fórmula geral  $-\text{COOM}$ , os grupos fosfato são grupos que obedecem à fórmula geral  $-\text{OPO}_3\text{M}_2$  e os grupos sulfato são grupos que obedecem à fórmula geral  $-\text{OSO}_3\text{M}$ , em cada um dos quais M é como definido acima.

10 Os corantes das fórmulas gerais (I), (II) e (Ga)-(Gf) podem possuir grupos reativos com fibras,  $-\text{SO}_2\text{Z}$ , dentro do significado de Z. Mais particularmente, os grupos  $-\text{SO}_2\text{Z}$  reativos com fibras podem ser, por um lado, grupos vinil-sulfonila, e por outro lado, grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}^1$ , de preferência grupos  $\beta$ -sulfato-etil-sulfonila. Caso os corantes das fórmulas gerais (I), (II) e  
 15 (Ga)-(Gf) contenham grupos vinil-sulfonila em alguns casos, então a fração do corante respectivo com o grupo vinil-sulfonila é até cerca de 30 % em mol, baseado na quantidade respectiva do corante total.

O álcali M é particularmente lítio, sódio ou potássio. M é de preferência hidrogênio ou sódio.

20 Os radicais  $\text{R}^*$  e  $\text{R}^{**}$  na fórmula geral (I) são independentemente, de preferência, hidrogênio, metila ou um grupo da fórmula (14), sendo hidrogênio ou um grupo da fórmula (14) particularmente preferido.

$\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  são, de preferência, hidrogênio, grupos alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , grupos alcóxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , sulfo ou carboxila, e mais preferivelmente, hidrogênio,  
 25 metila, metóxi ou sulfo.

$\text{R}^3$  a  $\text{R}^6$  e  $\text{R}^{12}$  a  $\text{R}^{20}$  são, de preferência, hidrogênio,  $\text{R}^3$  a  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{17}$  e  $\text{R}^{18}$  são também, de preferência, sulfo.

$\text{R}^7$  a  $\text{R}^{10}$  são, de preferência, hidrogênio ou metila,  $\text{R}^7$  e  $\text{R}^8$  são também, de preferência, fenila, e  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  são, de preferência, 2-sulfo-etila,  
 30 2-, 3- ou 4-sulfo-fenila, ou  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  combinam-se para formar um sistema anelar cíclico que obedece de preferência à fórmula  $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2-$ .

Os exemplos de grupos  $\text{D}^1$  a  $\text{D}^9$  das fórmulas gerais (1) e (2) são

2-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 3-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-carbóxi-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-cloro-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-cloro-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-bromo-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-sulfo-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-sulfo-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-etóxi-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2,5-dimetóxi-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-metil-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metil-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-, 3- ou 4-( $\beta$ -tiosulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-( $\beta$ -tiosulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-sulfo-4-( $\beta$ -tiosulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2- ou 3- ou 4-  
 10 vinil-sulfonil-fenila, 2-sulfo-4-vinil-sulfonil-fenila, 2-cloro-4-( $\beta$ -cloro-etil-sulfonil)-fenila, 2-cloro-5-( $\beta$ -cloro-etil-sulfonil)-fenila, 3- ou 4-( $\beta$ -acetóxi-etil-sulfonil)-fenila, 6- ou 8-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-naft-2-ila, 6-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-1-sulfo-naft-2-ila e 8-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-6-sulfo-naft-2-ila, de preferência, 3-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-sulfo-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2,5-dimetóxi-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-metil-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, e 3- ou 4-vinil-sulfonil-fenila, ou D<sup>1</sup> a D<sup>9</sup> equivalem a um grupo da fórmula geral (3) ou (9), onde R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> e R<sup>12</sup> a R<sup>14</sup> têm os significados preferidos descritos acima.

20 Quando D<sup>1</sup> a D<sup>9</sup> é um grupo da fórmula geral (1) e X<sup>1</sup> é -SO<sub>2</sub>Z, o grupo SO<sub>2</sub>Z está de preferência colocado na posição "meta" ou "para" em relação ao grupo diazo, e quando D<sup>1</sup> a D<sup>9</sup> é um grupo da fórmula (2), a ligação que leva ao grupo diazo está de preferência anexada ao núcleo naftaleno na posição  $\beta$ .

25 Quando A é fenileno e X<sup>3</sup> é -SO<sub>2</sub>Z, o grupo SO<sub>2</sub>Z está de preferência colocado na posição "meta" ou "para" em relação ao átomo de nitrogênio. No grupo da fórmula geral (9), o grupo carboxamida está de preferência colocado na posição "para" ou "meta" em relação ao grupo diazo. Quando A é naftileno, a ligação que leva ao átomo de nitrogênio está de preferência  
 30 anexada ao núcleo naftaleno na posição  $\beta$ .

Os exemplos de substituintes A são particularmente 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-cloro-1,4-fenileno, 2-cloro-1,5-fenileno, 2-bromo-

1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-sulfo-1,5-fenileno, 2-metóxi-1,5-fenileno, 2-etóxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetóxi-1,4-fenileno, 2-metóxi-5-metil-1,4-fenileno, 2-metil-1,4-fenileno, 2,6-naftileno, 2,8-naftileno, 1-sulfo-2,6-naftileno, 6-sulfo-2,8-naftileno ou 1,2-etileno e 1,3-propileno.

5 A é particularmente, de preferência, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-metóxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetóxi-1,4-fenileno, 2-metóxi-5-metil-1,4-fenileno, ou 1,2-etileno e 1,3-propileno, e no caso dos dois grupos alquilenos mencionados por último, R<sup>12</sup> é de preferência fenila ou 2-sulfo-fenila.

10 k é de preferência 2 ou 3.

W é, de preferência, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2-sulfo-1,4-fenileno, 2-metóxi-1,5-fenileno, 2,5-dimetóxi-1,4-fenileno, 2-metóxi-5-metil-1,4-fenileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno.

Os exemplos dos grupos Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup> na fórmula geral (5) são independentemente flúor, cloro, hidroxila, metóxi, etóxi, fenóxi, 3-sulfo-fenóxi, 4-sulfo-fenóxi, metil-mercapto, cianamido, amino, metil-amino, etil-amino, morfolino, piperidino, fenil-amino, metil-fenil-amino, 2-sulfo-fenil-amino, 3-sulfo-fenil-amino, 4-sulfo-fenil-amino, 2,4-dissulfo-fenil-amino, 2,5-dissulfo-fenil-amino, 2-sulfo-etil-amino, N-metil-2-sulfo-etil-amino, piridino, 3-carbóxi-piridino, 4-carbóxi-piridino, 3-carbamoil-piridino, 4-carbamoil-piridino, 2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, N-etil-3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, N-etil-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-carbóxi-5-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-cloro-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-cloro-5-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-bromo-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-sulfo-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-sulfo-5-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-metóxi-5-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2,5-dimetóxi-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-metóxi-5-metil-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-metil-4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 2-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 3-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, N-etil-3-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, N-etil-4-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 6-(2-sulfato-etil-sulfonil)-naft-2-il-amino, 8-(2-sulfato-etil-sulfonil)-naft-2-il-amino, 8-(2-sulfato-etil-sulfonil)-

6-sulfo-naft-2-il-amino, 3-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(2-(vinil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(2-(2-vinil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(N-metil-2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(N-fenil-2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-propil-amino, N-metil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-propil)-amino.

De preferência, os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  na fórmula geral (5) são independentemente flúor, cloro, cianamido, morfolino, 2-sulfo-fenil-amino, 3-sulfo-fenil-amino, 4-sulfo-fenil-amino, N-metil-2-sulfo-etil-amino, 3-carbóxi-piridino, 4-carbóxi-piridino, 3-carbamoil-piridino, 4-carbamoil-piridino, 3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 3-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 4-(4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, 3-(4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-carbamoil)-fenil-amino, N-metil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-propil)-amino.

Mais preferivelmente, os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  na fórmula geral (5) são independentemente flúor, cloro, cianamido, morfolino, 2-sulfo-fenil-amino, 3-sulfo-fenil-amino, 4-sulfo-fenil-amino, 3-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(2-sulfato-etil-sulfonil)-fenil-amino, 3-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, 4-(vinil-sulfonil)-fenil-amino, N-metil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino, N-fenil-N-(2-(2-sulfato-etil-sulfonil)-etil)-amino.

Os exemplos dos grupos  $Z^2$  e  $Z^3$  são 2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 4,6-diflúor-pirimidin-2-ila, 5-cloro-2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-4,6-diflúor-pirimidin-2-ila, 4,5-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-4-flúor-pirimidin-6-ila, 2,4,5-tricloro-pirimidin-6-ila, 4,5-dicloro-pirimidin-6-ila, 2,4-dicloro-pirimidin-6-ila, 4-flúor-pirimidin-6-ila, 4-cloro-pirimidin-6-ila, ou um grupo da fórmula geral (5)

que tem os exemplos indicados acima de  $Q^1$  e  $Q^2$  ou um grupo da fórmula (6).

De preferência,  $Z^2$  e  $Z^3$  são 2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 4,6-diflúor-pirimidin-2-ila, 5-cloro-2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-4,6-diflúor-pirimidin-2-ila, ou um grupo da fórmula geral (5) que tem os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  preferidos indicados acima.

Mais preferivelmente,  $Z^2$  e  $Z^3$  são 2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, ou um grupo da fórmula geral (5) que tem os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  particularmente preferidos indicados acima.

T na fórmula geral (II) é, de preferência, hidroxila ou amino anexo ao núcleo naftaleno na posição  $\alpha$ , sendo hidroxila particularmente preferida.

Mais particularmente, b é 1, v é 1 e f é 0 ou 1.

$R^0$  é mais preferivelmente hidrogênio, acetila, 2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, ou um grupo da fórmula geral (5) com os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  particularmente preferidos indicados acima, ou é um grupo da fórmula geral (100), em cujo caso o grupo X é de preferência flúor, cloro ou hidroxila, e mais preferivelmente, cloro;

d é mais preferivelmente 1.

$R^{31}$  na fórmula (Ga) é de preferência hidrogênio, acetila, 2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, 5-cloro-2,4-diflúor-pirimidin-6-ila, ou um grupo da fórmula geral (5) com os grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  particularmente preferidos indicados acima;

$R^{32}$  na fórmula (Gb) é de preferência hidrogênio;

$R^{33}$  e  $R^{37}$  nas fórmulas (Gc) e (Ge) são, cada um, de preferência, carboxila ou metila;

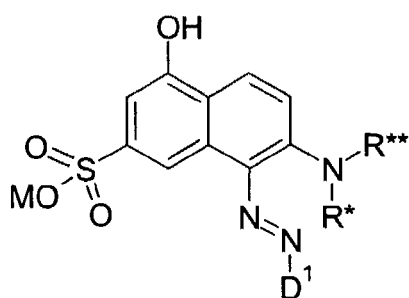
Os significados preferidos na fórmula (Gd) são  $R^{34}$ : metila;  $R^{35}$ : ciano, carbamoila ou um grupo da fórmula (14); e  $R^{36}$ : metila ou etila;

Os significados preferidos na fórmula (Gf) são m: 1; e n: 1 ou 2.

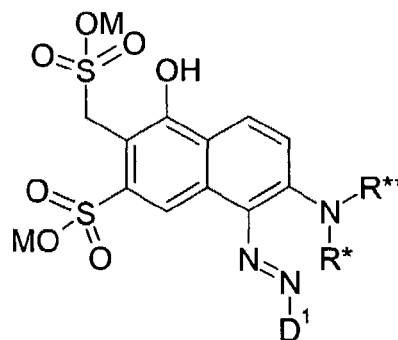
As misturas de corantes da presente invenção compreendem bis-corantes azo da fórmula geral (I) em uma quantidade entre 1% e 99% em peso, e de preferência, 10% a 90% em peso, e os corantes da fórmula geral

(II) e também opcionalmente (Ga)-(Gf), cada um independentemente, em uma quantidade entre 1% e 99% em peso, e de preferência, entre 10% e 90% em peso.

Além disso, as misturas de corantes de acordo com a presente invenção podem compreender ainda um ou mais corante monoazos da fórmula geral (15) e (16) em uma quantidade de até 10% em peso, e de preferência, até 5% em peso.



(15)

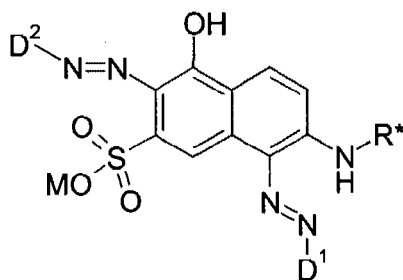


(16)

onde  $D^1$ , M,  $R^*$  e  $R^{**}$  são cada um como definidos acima.

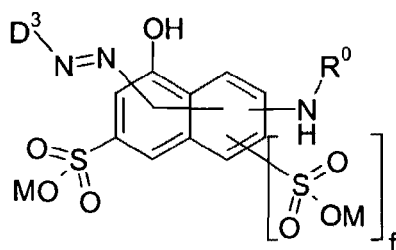
De preferência,  $D^1$  é 3-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-sulfo-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2,5-dimetóxi-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 2-metóxi-5-metil-4-( $\beta$ -sulfato-etil-sulfonil)-fenila, 3- ou 4-vinil-sulfonil-fenila, 2-sulfo-4-vinil-sulfonil-fenila, 2-metóxi-5-(vinil-sulfonil)-fenila, 2,5-dimetóxi-5-(vinil-sulfonil)-fenila, ou 2-metóxi-6-metil-4-(vinil-sulfonil)-fenila.

As misturas de corantes preferidas compreendem um ou mais, tal como dois ou três, de preferência 1 ou 2, corantes da fórmula geral (I-a) indicada e definida.



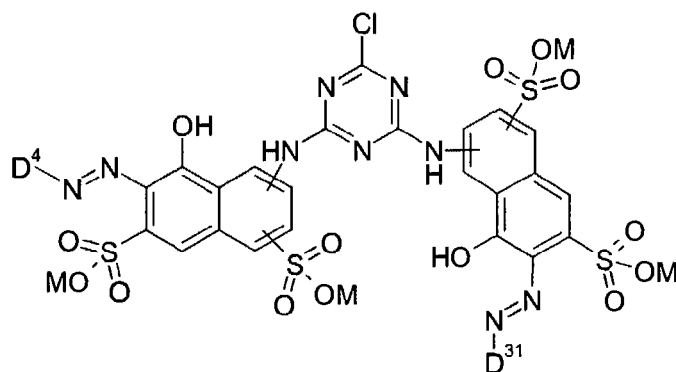
(I-a)

um ou mais corantes da fórmula geral (II-a) aqui abaixo indicada e definida



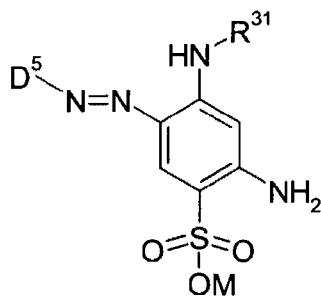
(II-a)

e/ou um ou mais corantes da fórmula geral (II-b) aqui abaixo indicada e definida

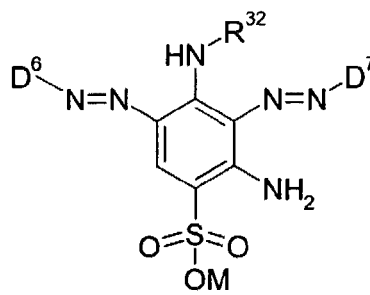


(II-b)

e opcionalmente um ou mais corantes das fórmulas gerais (Ga), (Gb), (Ge) e (Gf)

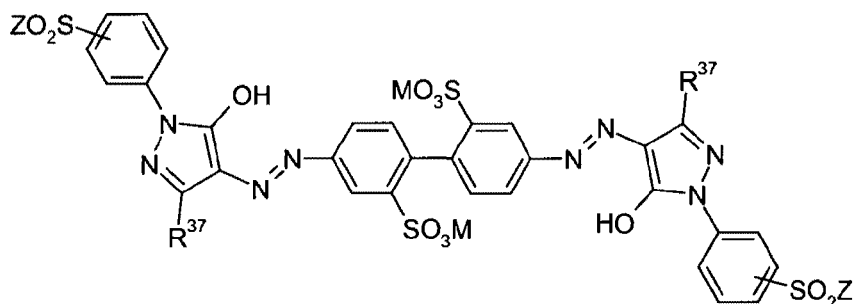


(Ga)

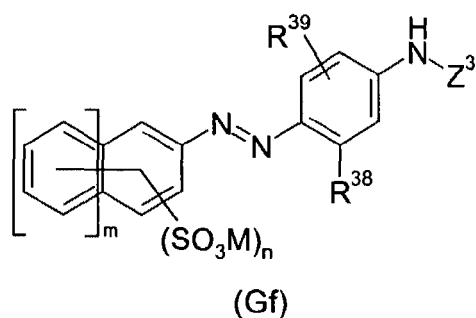


(Gb)

5

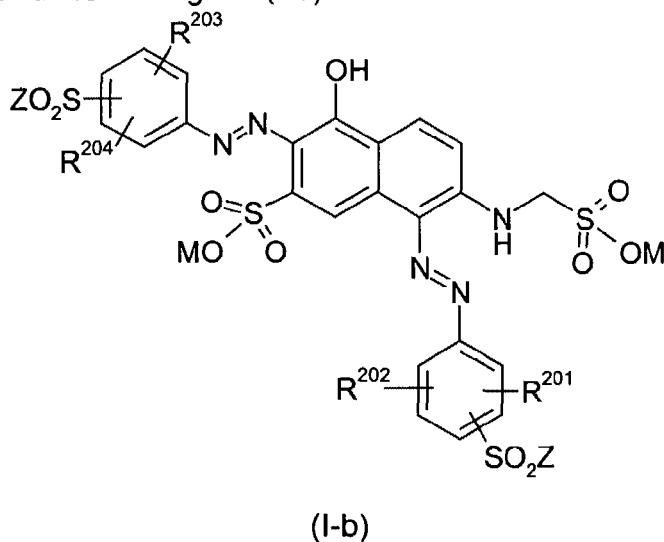


(Ge)

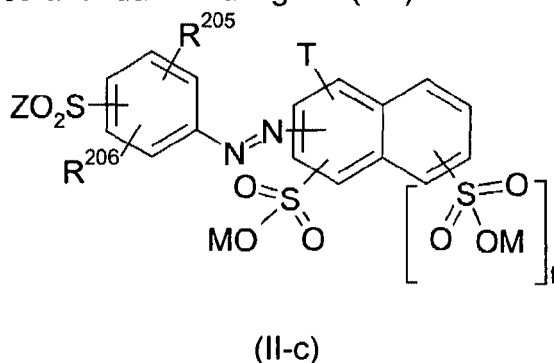


em cada uma das quais  $D^1$  a  $D^7$ ,  $R^*$ ,  $R^0$ ,  $f$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{37}$ ,  $R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $Z$ ,  $Z^3$ ,  $m$ ,  $n$  e  $M$  são cada um como definido acima e  $D^{31}$  tem um dos significados de  $D^1$  a  $D^7$ .

Outras misturas de corantes preferidas compreendem pelo menos um corante da fórmula geral (I-b)

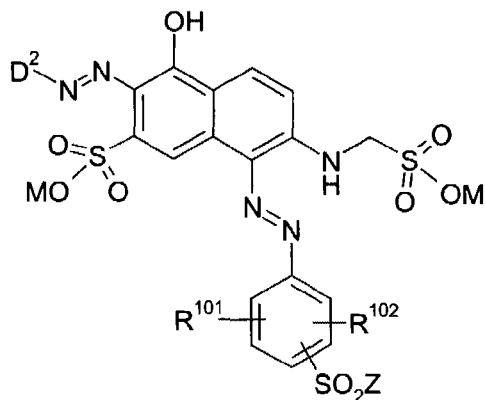


e pelo menos um corante da fórmula geral (II-c)



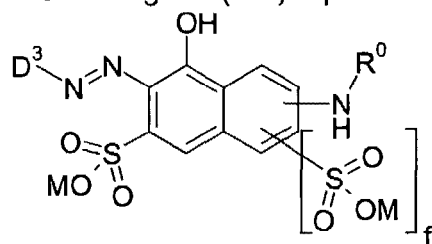
10 e opcionalmente pelo menos um corante das fórmulas gerais (Ga), (Gb), (Ge) e (Gf), onde  $D^5$  a  $D^7$ ,  $T$ ,  $f$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{37}$ ,  $R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $Z$ ,  $Z^3$ ,  $m$ ,  $n$  e  $M$  são cada um como definido acima e  $R^{201}$  a  $R^{206}$  são independentemente hidrogênio, metila, metóxi ou sulfo.

As misturas de corantes particularmente preferidas compreendem um ou mais, tal como dois ou três, de preferência 1 ou 2, corantes da fórmula geral (I-c) indicada e definida



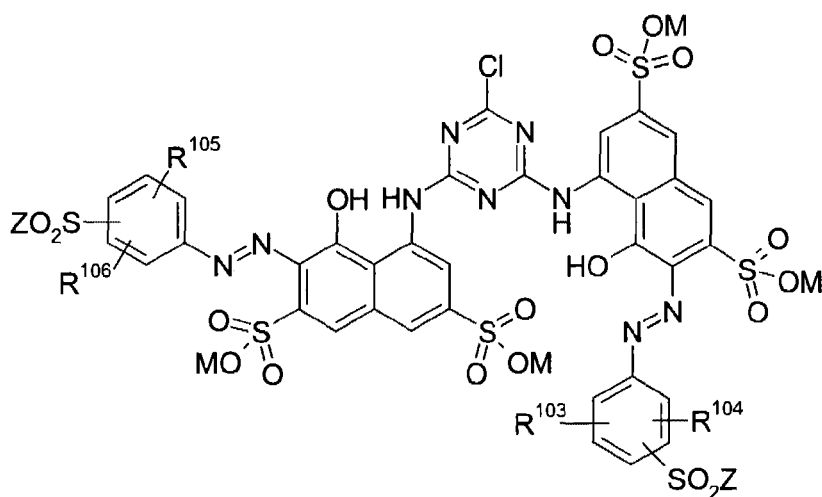
(I-c)

um ou mais corantes da fórmula geral (II-d) aqui abaixo indicada e definida



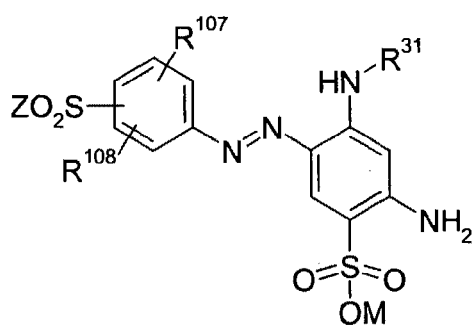
(II-d)

- 5 e/ou um ou mais corantes da fórmula geral (II-e) aqui abaixo indicada e definida

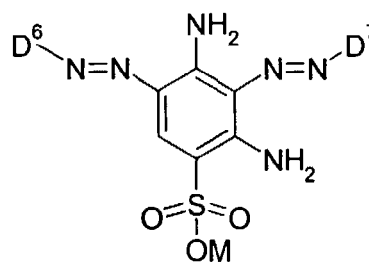


(II-e)

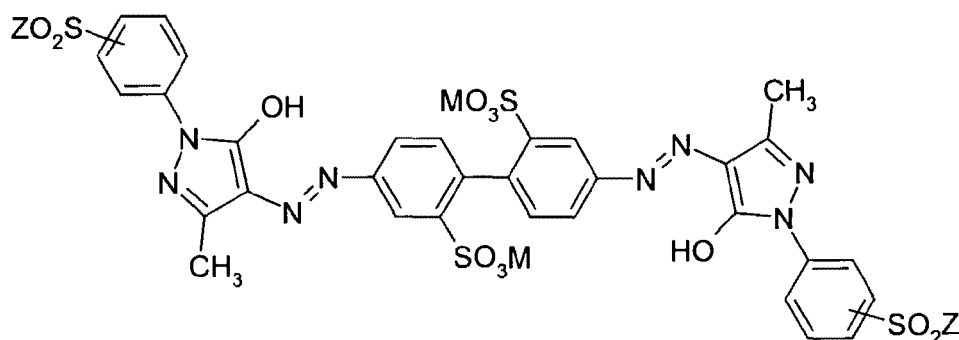
e opcionalmente um ou mais corantes das fórmulas gerais (Ga-a), (Gb-a) e (Ge-a)



(Ga-a)



(Gb-a)



(Ge-a)

onde  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^6$ ,  $D^7$ ,  $R^0$ ,  $f$ ,  $R^{31}$ ,  $Z$  e  $M$  são como definidos acima.

- 5 Os significados preferidos nas fórmulas gerais (I-c), (II-e) e (Ga-a) são  $R^{101}$  a  $R^{108}$  independentemente: hidrogênio, alquila  $C_1$ - $C_4$ , alcóxi  $C_1$ - $C_4$ , sulfo, carboxila ou halogênio; e  $Z$ : vinila ou  $\beta$ -sulfato-etila, e muito particularmente, os significados preferidos nas fórmulas (I-c), (II-e) e (Ga-a) são  $R^{101}$  a  $R^{108}$  independentemente: hidrogênio, metila, metóxi ou sulfo; e  $Z$ : vinila ou  $\beta$ -sulfato-etila.
- 10

As misturas de corantes de acordo com a invenção podem estar presentes como uma preparação na forma sólida ou líquida (dissolvidas). Na forma sólida, elas contêm, até o grau necessário, os sais de eletrólitos costumeiros no caso de corantes solúveis em água e especialmente reativos com fibras, tais como cloreto de sódio, cloreto de potássio e sulfato de sódio, e podem conter ainda os auxiliares costumeiros em corantes comerciais, tais como substâncias tampão capazes de estabelecer um pH na solução aquosa entre 3 e 7, como por exemplo, acetato de sódio, citrato de sódio, borato de sódio, bicarbonato de sódio, fosfato diácido de sódio e fosfato ácido disódico, também auxiliares de tingimento, agentes repelentes de poeira e pe-

15

20

quenas quantidades de secantes; quando elas estão presentes em uma solução líquida aquosa (inclusive um teor de espessantes do tipo costumeiro em pastas de impressão), elas podem conter também substâncias que asseguram um prazo de validade (vida útil) para estas preparações, como por exemplo, preventivos de mofo.

Na forma sólida, as misturas de corantes de acordo com a invenção estão presentes genericamente como pós ou grânulos que contêm sal de eletrólito e que serão aqui doravante referidos genericamente como uma preparação com ou sem um ou mais dos auxiliares supramencionados.

Nas preparações, a mistura de corantes está presente em uma quantidade de 20 a 90% em peso, baseado na preparação que a contém. As substâncias tampão estão presentes genericamente em uma quantidade total de até 5% em peso, baseado na preparação.

Quando as misturas de corantes de acordo com a invenção estão presentes em uma solução aquosa, o teor total de corantes destas soluções aquosas é de até cerca de 50% em peso, como por exemplo, entre 5 e 50% em peso, o teor de sal eletrólito destas soluções aquosas sendo de preferência abaixo de 10% em peso, baseado na solução aquosa; as soluções aquosas (preparações líquidas) podem conter as substâncias tampão supramencionadas em uma quantidade que é genericamente até 5% em peso, e de preferência, até 2% em peso.

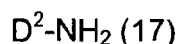
Os corantes da fórmula geral (I) estão descritos no documento nº DE 196 00 765 A1 e os corantes da fórmula geral (II) estão descritos no documento nº DE 2748965, e também extensamente na literatura, e são obteníveis por intermédio de métodos de síntese padronizados.

Os corantes das fórmulas gerais (15) e (16) são, em alguns casos, formados durante a síntese de corantes da fórmula geral (I).

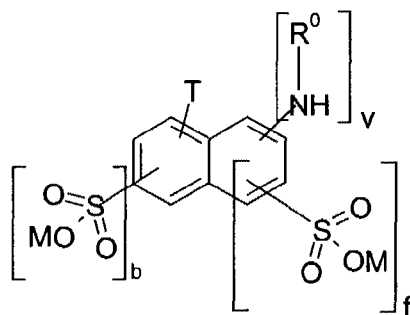
As misturas de corantes de acordo com a invenção podem ser preparadas de uma maneira convencional, tal como misturando mecanicamente os corantes individuais, seja na forma de seus pós ou grânulos secos, ou suas soluções conforme sintetizadas, ou na forma de soluções aquosas dos corantes individuais genericamente, que podem conter adicionalmente

auxiliares costumeiros, ou por diazotação e acoplamento convencionais de misturas apropriadas de componentes diazo e de acoplamento nas razões quantitativas desejadas.

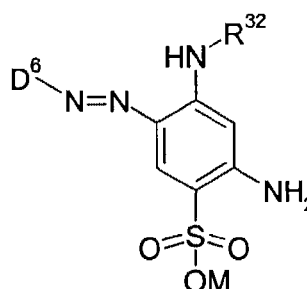
Por exemplo, quando os componentes diazo, que têm os grupos  $D^2$  e  $D^3$  e, caso apropriado,  $D^4$  e opcionalmente  $D^7$  conforme as fórmulas gerais (I) e (II), e caso apropriado, (100) e (Gb) tiverem o mesmo significado, é possível que uma amina da fórmula geral (17)



onde  $D^2$  é como definido acima, seja diazotada de uma maneira convencional, e o composto de diazônio obtido sendo subseqüentemente reagido com uma solução ou suspensão aquosa de uma mistura que tem uma razão fixa de um corante monoazo conforme a fórmula geral (15) e de um acoplador conforme a fórmula geral (18), e opcionalmente, de um corante monoazo conforme a fórmula geral (19)



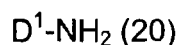
(18)



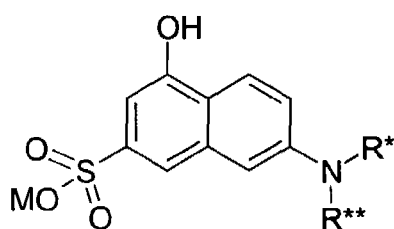
(19)

onde  $D^1$ ,  $D^6$ ,  $R^*$ ,  $R^{**}$ ,  $R^0$ ,  $R^{32}$ ,  $T$ ,  $b$ ,  $f$ ,  $v$  e  $M$  são cada um como definidos acima.

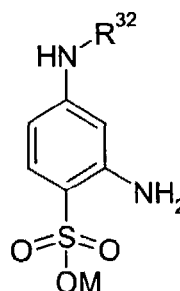
Alternativamente, a mistura de corantes de acordo com a presente invenção pode ser preparada, quando os grupos  $D^1$ ,  $D^2$  e  $D^3$ , e caso apropriado,  $D^4$  e opcionalmente  $D^6$ ,  $D^7$ , conforme as fórmulas gerais (I) e (II), e caso apropriado, (100) e (Gb) tiverem o mesmo significado, que compreende uma amina da fórmula geral (20)



onde  $D^1$  é como definido acima, sendo diazotada de uma maneira convencional e acoplada em uma mistura de, neste caso, pelo menos um componente acoplador (21) e (18) e também opcionalmente (22)



(21)



(22)

onde  $R^*$ ,  $R^{**}$ ,  $R^0$ ,  $R^{32}$ , T, b, f, v e M são cada um como definidos acima, primeiramente em um pH abaixo de 3 em um primeiro estágio, e subseqüentemente acoplado adicionalmente por um aumento no pH, para formar uma mistura dos corantes das fórmulas gerais (I) e II), e opcionalmente (Gb).

A mistura de corantes de acordo com a presente invenção é isolada de uma maneira convencional por precipitação de sal, como por exemplo, com cloreto de sódio ou cloreto de potássio, ou por secagem por atomização ou evaporação.

Similarmente, as soluções produzidas no curso da síntese dos corantes das fórmulas gerais (I) e (II), e opcionalmente (Ga) a (Gf), podem ser usadas diretamente como produtos líquidos em tingimento, caso apropriado após a adição de uma substância tampão, e caso apropriado, depois de concentrar.

As misturas de corantes, que além de grupos  $\beta$ -cloro-etilsulfonila ou  $\beta$ -tiosulfatoetilsulfonila ou  $\beta$ -sulfatoetilsulfonila contêm também grupos vinilsulfonila como radicais reativos, podem ser sintetizadas não somente partindo de vinilsulfonilanilinas ou naftilaminas adequadamente substituídas, mas também pela reação de uma mistura de corantes, onde Z é  $\beta$ -cloroetila ou  $\beta$ -tiosulfatoetila ou  $\beta$ -sulfatoetila, com uma quantidade de álcali necessária para a fração desejada, e convertendo os grupos etilsulfonila  $\beta$ -substituídos mencionados em grupos vinilsulfonila. Esta conversão é efetuada de uma maneira familiar para os versados nessas técnicas.

As misturas de corantes de acordo com a invenção têm propriedades aplicativas úteis. Elas são usadas para tingir ou estampar materiais que contêm hidroxila e/ou carboxamida, como por exemplo, na forma de es-

truturas similares a folhas, tais como papel e couro, ou de filmes, como por exemplo, compostas de poliamida, ou a granel, tal como por exemplo, poli-  
amida e poliuretana, mas especialmente para tingir estes materiais na forma  
de fibras. Similarmente, as soluções das misturas de corantes, conforme  
5 sintetizadas, de acordo com a invenção, podem ser usadas diretamente  
como uma preparação líquida para tingimento, caso apropriado após a adi-  
ção de uma substância tampão, e caso apropriado, depois de concentrar ou  
diluir.

A presente invenção fornece assim também o uso das misturas  
10 de corantes de acordo com a invenção, para tingir ou estampar esses mate-  
riais, ou em vez disso, processos para tingir ou estampar esses materiais, de  
uma maneira convencional, usando uma mistura de corantes de acordo com  
a invenção ou seus componentes (corantes) individuais individualmente  
juntos como um colorante. Os materiais são, de preferência, empregados na  
15 forma de materiais fibrosos, especialmente na forma de fibras têxteis, tais  
como panos tecidos ou fios, como na forma de novelos ou fardos bobinados.

Os materiais que contêm hidroxila são aqueles de origem natural  
ou sintética, como por exemplo, materiais de fibras celulósicas ou seus pro-  
dutos regenerados, e álcoois polivinílicos. Os materiais de fibras celulósicas  
20 são, de preferência, algodão, mas também outras fibras vegetais, tais como  
fibras de linho, cânhamo, juta e rami; as fibras de celulose regeneradas são,  
por exemplo, viscose em fio bobinado ou viscose em filamentos, e também  
fibras de celulose quimicamente modificadas, tais como fibras de celulose  
aminadas ou fibras conforme descritas, por exemplo, nos documentos n<sup>os</sup>  
25 WO 96/37641 e WO 96/37642, e também EP-A-0 538 785 e EP-A-0 692  
559.

Os materiais que contêm carboxamida são, por exemplo, polia-  
midas e poliuretanas sintéticas e naturais, especialmente na forma de fibras,  
como por exemplo, lã e outros pêlos de animais, seda, couro, *nylon-6,6*,  
30 *nylon-6*, *nylon-11* e *nylon-4*.

As misturas de corantes de acordo com a invenção podem ser  
aplicadas e fixadas sobre os substratos mencionados, especialmente os

materiais fibrosos mencionados, pelas técnicas de aplicação conhecidas para corantes solúveis em água, e especialmente para corantes reativos com fibras. Por exemplo, sobre fibras de celulose, elas produzem, pelo método de esgotamento a partir de um licor de cadeia longa e também a partir

5 de um licor de cadeia curta, como por exemplo, em uma razão de licor para produtos de 5:1 a 100:1, de preferência 6:1 a 30:1, usando vários agentes ligantes de ácido, e opcionalmente, sais neutros conforme necessário, tais como cloreto de sódio ou sulfato de sódio, tingimentos que têm rendimentos de cor muito bons. A aplicação é, de preferência, a partir de um banho aquo-

10 so em temperaturas entre 40 e 105 °C, opcionalmente em uma temperatura de até 130 °C, sob uma pressão abaixo da pressão atmosférica, porém de preferência em uma temperatura entre 30 e 95 °C, especialmente 45 a 65 °C, na presença ou ausência de auxiliares de tingimento costumeiros. Um procedimento possível neste caso é introduzir o material dentro do banho

15 morno e aquecer gradualmente o banho até a temperatura de tingimento desejada e completar o processo de tingimento nesta temperatura. Os sais neutros que aceleram o esgotamento dos corantes podem ser também, caso desejado, adicionados ao banho somente depois que a temperatura real de tingimento tenha sido atingida.

20                    Processos de impregnação proporcionam da mesma forma excelentes rendimentos de cores e um acúmulo de cores muito bom sobre fibras de celulose, sendo os corantes fixáveis de uma maneira convencional em batelada à temperatura ambiente ou em temperatura elevada, como por exemplo, até 60 °C, ou de uma maneira contínua, como por exemplo, por

25 meio de um processo de impregnação a vapor, secagem, impregnação, por tratamento com vapor d'água ou usando calor seco.

                      Similarmente, os processos de estampagem costumeiros para fibras de celulose, que podem ser conduzidos em uma etapa, como por exemplo, estampando com uma pasta de impressão que contém bicarbonato

30 de sódio ou algum outro agente ligante de ácido, e por um tratamento subsequente com vapor d'água a 100-103 °C, ou em duas etapas, como por exemplo, estampando com uma cor de estampagem ácida fraca e depois

fixando, seja passando o material estampado através de um licor de impregnação contendo eletrólito alcalino e subsequente em batelada, ou tratamento com vapor d'água ou calor seco do material superimpregnado com álcali, produzem estampagens de cores fortes com contornos bem definidos e um  
5 fundo branco claro. O resultado das estampagens é pouco afetado, se tanto, por variações nas condições de fixação.

Quando se fixa por meio de calor seco de acordo com processos de termofixação costumeiros, usa-se ar seco a 120-200 °C. Além do vapor d'água costumeiro a 101-103 °C, é possível também usar vapor superaquecido e vapor sob alta pressão em temperaturas de até 160 °C.  
10

Os agentes ligantes de ácidos que efetuam a fixação dos corantes das misturas de corantes de acordo com a invenção sobre fibras de celulose são, por exemplo, sais básicos solúveis em água de metais alcalinos, e similarmente, metais alcalino-terrosos, de ácidos ou compostos inorgânicos ou orgânicos que liberam álcali sob calor, e também silicatos de  
15 metais alcalinos. Especialmente apropriados são os hidróxidos de metais alcalinos e sais de metais alcalinos de ácidos inorgânicos ou orgânicos fracos a médios, os compostos de metais alcalinos preferidos sendo os compostos de sódio e potássio. Tais agentes ligantes de ácidos são, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de potássio, formiato de sódio, dihidrogenofosfato de sódio, hidrogenofosfato de sódio, tricloroacetato de sódio, fosfato trissódico ou silicato de sódio, ou misturas deles, como por exemplo, misturas de  
20 solução aquosa de hidróxido de sódio e silicato de sódio.

A presente invenção refere-se ainda ao uso das misturas de corantes da presente invenção em tintas de impressão para estampagem digital de produtos têxteis pelo processo de jato de tinta.  
25

As tintas de impressão da presente invenção compreendem as misturas de corantes reativos da presente invenção, por exemplo, em quantidades entre 0,1% em peso e 50% em peso, de preferência em quantidades  
30 entre 1% em peso e 30% em peso, e mais preferivelmente, em quantidades entre 1% em peso e 15% em peso, baseado no peso total da tinta. Elas po-

dem incluir também combinações das misturas de corantes reativos supra-mencionadas com outros corantes reativos usados na estampagem têxtil. Para as tintas a serem usadas no processo de fluxo contínuo, uma condutividade de 0,5 a 25 mS/m pode ser ajustada adicionando um eletrólito.

- 5 Os eletrólitos úteis incluem, por exemplo, nitrato de lítio e nitrato de potássio. As tintas de impressão da presente invenção podem incluir solventes orgânicos em um nível total de 1-50%, e de preferência, 5-30% em peso.

- Os solventes orgânicos apropriados são, por exemplo,
- 10 álcoois, como por exemplo, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, t-butanol, álcool pentílico, álcoois poliidroxilados, como por exemplo: 1,2-etanodiol, 1,2,3-propanotriol, butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-propanodiol, pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, D,L-1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-
- 15 ocatanodiol, polialquilenoglicóis, como por exemplo: polietilenoglicol, polipropilenoglicol, alquilenoglicóis com 2 a 8 grupos alquilenos, como por exemplo, monoetilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, tioglicol, tiodiglicol, butiltriglicol, hexilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol,
- 20 éteres de alquilas inferiores de álcoois poliidroxilados, como por exemplo: etilenoglicol-monometil-éter, etilenoglicol-monoetil-éter, etilenoglicol-monobutil-éter, dietilenoglicol-monometil-éter, dietilenoglicol-monoetil-éter, dietilenoglicol-monobutil-éter, dietilenoglicol-mono-hexil-éter, trietilenoglicol-monometil-éter, trietilenoglicol-monobutil-éter, tripropilenoglicol-monometil-éter, tetraetilenoglicol-monometil-éter, tetraetilenoglicol-monobutil-éter, tetraetilenoglicol-dimetil-éter, propilenoglicol-monometil-éter, propilenoglicol-monoetil-éter, propilenoglicol-monobutil-éter, tripropilenoglicol-isopropil-éter, éteres de polialquilenoglicóis, tais como por exemplo: polietilenoglicol-monometil-éter, polipropilenoglicol-glicerol-éter, polietilenoglicol-tridecil-éter, polietilenoglicol-
- 25 nonil-fenil-éter,
- 30 aminas, tais como, por exemplo: metilamina, etilamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, trimetilamina, dibutilamina, dietanolamina, trietanolamina,

N-acetiletanolamina, N-formiletanolamina, etilenodiamina, derivados de uréia, tais como, por exemplo: uréia, tiouréia, N-metiluréia, N,N'-dimetiluréia, etilenouréia, 1,1,3,3-tetrametil-uréia, amidas, tais como, por exemplo: dimetilformamida, dimetilacetamida, acetamida, 5 cetonas ou cetoálcoois, tais como, por exemplo: acetona, diacetona-álcool, éteres cíclicos, tais como, por exemplo: tetraidrofurano, trimetilol-etano, trimetilolpropano, 2-butoxietanol, álcool benzílico,  $\gamma$ -butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactama, e ainda sulfolano, dimetilsulfolano, metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, dimetil-sulfona, butadieno-sulfona, sulfóxido de dimetila, sulfóxido de dibutila, N-ciclo-hexilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona, 2-pirrolidona, 1-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona, 1-(3-hidroxipropil)-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-bismetoximetilimidazolidina, 15 2-(2-metoxietóxi)-etanol, 2-(2-etóxi-etóxi)-etanol, 2-(2-butóxi-etóxi)-etanol, 2-(2-propoxietóxi)-etanol, piridina, piperidina, butirolactona, trimetilolpropano, 1,2-dimetoxipropano, dioxano, acetato de etila, etileno-diamino-tetracetato, etil-pentil-éter.

As tintas de impressão da invenção podem incluir ainda aditivos 20 costumeiros, como por exemplo, moderadores de viscosidade para ajustar viscosidades na faixa entre 1,5 e 40,0 mPas em uma faixa de temperatura entre 20 e 50 °C. As tintas preferidas têm uma viscosidade de 1,5 a 20 mPas, e as tintas particularmente preferidas têm uma viscosidade de 1,5 a 15 mPas. Os moderadores de viscosidade úteis incluem aditivos reológicos, 25 como por exemplo: poli(vinilcaprolactama), poli(vinilpirrolidona), e seus copolímeros com polióis poliéteres, espessantes associativos, poliuréia, poliuretana, alginatos de sódio, galactomananas modificadas, polieteruréia, éteres de celulose não-iônicos.

Como outros aditivos, as tintas da invenção podem incluir substâncias tensoativas para ajustar as tensões superficiais de 20 para 65 30 mN/m, que são adaptadas, caso necessário, em função do processo usado (térmico ou piezotecnológico).

As substâncias tensoativas úteis incluem, por exemplo: todos tensoativos, de preferência tensoativos não-iônicos, butildiglicol, 1,2-hexanodiol.

5 As tintas podem incluir ainda aditivos costumeiros, como por exemplo, substâncias para inibir o crescimento fúngico e bacteriano, em quantidades entre 0,01 e 1% em peso, baseado no peso total da tinta.

As tintas podem ser preparadas de uma maneira convencional, misturando os componentes em água.

10 As tintas da invenção são úteis em processos de estampagem a jato de tinta, para estampar uma ampla série de materiais pré-tratados, tais como seda, couro, lã, fibras de poliamida e poliuretanas, e especialmente materiais de fibras celulósicas de qualquer tipo. Tais materiais fibrosos são, por exemplo, as fibras naturais de celulose, tais como algodão, linho e cânhamo, e também polpa e celulose regenerada. As tintas de impressão da  
15 invenção são úteis também para estampar fibras pré-tratadas que contêm hidroxila ou amino, presentes em tecidos mesclados, como por exemplo, mesclas de algodão, seda, lã com fibras de poliéster ou fibras de poliamida.

Em contraste com a estampagem têxtil convencional, onde a tinta de impressão já contém todos os compostos químicos de fixação e es-  
20 pessantes para um corante reativo, na estampagem a jato de tinta os auxiliares devem ser aplicados ao substrato têxtil em uma etapa de pré-tratamento separada. O pré-tratamento do substrato têxtil, como por exemplo, fibras de celulose e celulose regenerada, e também seda e lã, é efetuado com um licor aquoso alcalino antes da estampagem. Para fixar corantes reativos há a  
25 necessidade de um álcali, como por exemplo, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, acetato de sódio, fosfato trissódico, silicato de sódio, hidróxido de sódio, doadores de álcalis, tais como, por exemplo, cloroacetato de sódio, formiato de sódio, substâncias hidrotrópicas, tal como por exemplo, uréia, inibidores de redução, como por exemplo, nitrobenzenosulfonatos de sódio,  
30 e também espessantes para impedir o escorrimento dos padrões quando a tinta de impressão é aplicada, como por exemplo, alginatos de sódio, poliacrilatos modificados ou galactomananas altamente eterificadas. Estes rea-

gentes de pré-tratamento são aplicados uniformemente sobre o substrato têxtil em uma quantidade definida, usando aplicadores apropriados, como por exemplo, usando um coxim com 2 ou 3 rolos, tecnologias de aspersão sem contato, por meio de aplicação de espuma, ou usando tecnologias de jato de tinta adequadamente adaptadas, e subseqüentemente secos. Depois da estampagem, o material fibroso têxtil é seco a 120-150 °C e subseqüentemente fixado.

A fixação das estampagens a jato de tinta, preparadas com corantes reativos, pode ser efetuada à temperatura ambiente ou com vapor saturado, com vapor superaquecido, com ar quente, com microondas, com radiação infravermelha, com laser ou feixes de elétrons, ou com outras técnicas de transferência de energia.

Faz-se uma distinção entre processos de fixação com uma e duas fases:

Na fixação em uma fase, os produtos químicos de fixação necessários já estão sobre o substrato têxtil.

Na fixação em duas fases, este pré-tratamento é desnecessário. A fixação requer somente álcali, o qual, após a estampagem a jato de tinta, é aplicado antes do processo de fixação, sem secagem intermediária. Não há necessidade de outros aditivos, tais como uréia ou espessante. Após a fixação, ocorre o pós-tratamento da estampagem, que é um prerequisite para boa firmeza, alto brilho e um fundo branco impecável.

As misturas de corantes de acordo com a invenção são notáveis para excelente intensidade da cor quando aplicadas a materiais de fibras celulósicas, por tingimento ou estampagem, na presença ou não de quantidades muito pequenas de álcali ou compostos de metais alcalino-terrosos. Nestes casos especiais, por exemplo, nenhum sal de eletrólito é necessário para uma penetração rasa do matiz, não mais do que 5 g/l de sal eletrólito são necessários para uma penetração média do matiz, e não mais do que 10 g/l são necessários para uma penetração profunda dos matizes.

De acordo com a invenção, uma penetração rasa do matiz refere-se ao uso de 2% em peso de corante, baseado no substrato a ser tingido,

uma penetração média do matiz refere-se ao uso de 2 a 4% em peso de corante, baseado no substrato a ser tingido, e uma penetração profunda do matiz refere-se ao uso de 4 a 10% em peso de corante, baseado no substrato a ser tingido.

5 Os tingimentos e estampagens obteníveis com as misturas de corantes de acordo com a invenção possuem matizes brilhantes; mais particularmente, os tingimentos e estampagens sobre materiais de fibras celulósicas possuem boa firmeza contra luz e especialmente boa firmeza contra  
10 umidade, tal como firmeza contra lavagem, fiação, água, água do mar, tingimento cruzado, e transpiração ácida e alcalina, e também boa firmeza contra franzimento, passar a quente, e esfregamento. Além disso, os tingimentos de celulose obtidos após o pós-tratamento costumeiro de enxaguar para remover partes não fixadas de corantes apresentam excelente firmeza contra  
15 umidade, particularmente porque as partes não fixadas dos corantes são removidas facilmente por lavagem por causa da sua boa solubilidade em água fria.

Além disso, as misturas de corantes de acordo com a invenção podem ser usadas também para o tingimento reativo com fibra de lã. Além disso, a lã que recebeu um acabamento não feltrante ou de baixa feltragem  
20 (vide, por exemplo, H. Rath, "Lehrbuch der Textilchemie", Springer-Verlag, 3ª edição (1972), páginas 295-299, especialmente com acabamento pelo processo de Hercosett (página 298); *J. Soc. Dyers and Colorists* 1972, 93-99, e 1975, 33-44), pode ser tingida para ter boas propriedades de firmeza. O processo de tingir sobre lã é aqui conduzido de uma maneira convencional  
25 a partir de um meio ácido. Por exemplo, ácido acético e/ou sulfato de amônio, ou ácido acético e acetato de amônio ou acetato de sódio, podem ser adicionados ao banho de tingimento, para obter o pH desejado. Para obter um tingimento com uniformidade aceitável, é aconselhável adicionar um agente equalizador costumeiro, como por exemplo, um agente equalizador  
30 baseado em um produto da reação de cloreto cianúrico com três vezes a quantidade molar de um ácido aminobenzenosulfônico e/ou de um ácido aminonaftalenosulfônico, ou baseado em um produto da reação de, por

exemplo, estearilamina com óxido de etileno. Por exemplo, a mistura de corantes de acordo com a invenção é, de preferência, submetida ao processo de esgotamento inicialmente a partir de um banho de tingimento ácido, tendo um pH de cerca de 3,5 a 5,5 sob controle de pH, e o pH é então, ao final do tempo de tingimento, deslocado para dentro da faixa de neutro e opcionalmente fracamente alcalino até um pH de 8,5, para gerar, especialmente para tingimentos muito profundos, a completa ligação reativa entre os corantes da mistura de corantes de acordo com a invenção e a fibra. Ao mesmo tempo, a parte do corante não ligada reativamente é removida.

O procedimento aqui descrito aplica-se também para a produção de tingimentos sobre materiais fibrosos compostos de outras poliamidas naturais ou poliamidas e poliuretanas sintéticas. Geralmente, o material a ser tingido é introduzido dentro do banho em uma temperatura de cerca de 40 °C, agitado dentro dele por algum tempo, o banho de tingimento é então ajustado para o pH fracamente ácido, ou de preferência fracamente ácido acético, desejado, e o tingimento real é conduzido em uma temperatura entre 60 e 98 °C. Entretanto, os tingimentos podem ser conduzidos também na fervura ou em aparelhos de tingimento vedados em temperaturas de até 106 °C. Como a solubilidade em água das misturas de corantes de acordo com a invenção é muito boa, eles podem ser usados também com vantagens em processos de tingimento contínuos costumeiros. A intensidade da cor das misturas de corantes de acordo com a invenção é muito alta.

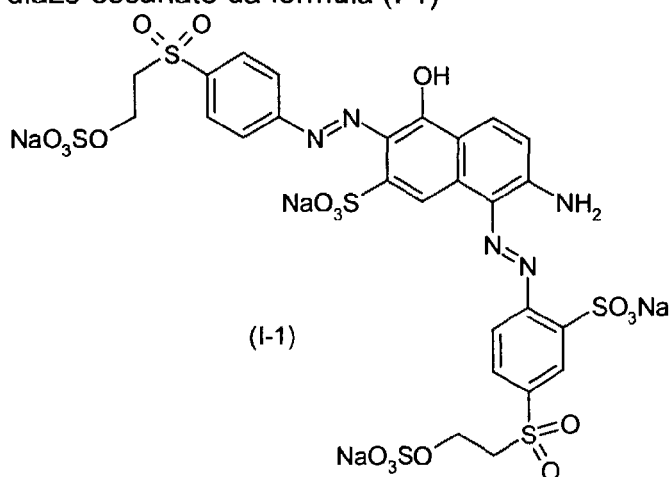
As misturas de corantes de acordo com a invenção tingem os materiais mencionados, de preferência materiais fibrosos, em tons de laranja a vermelho, tendo propriedades muito boas de firmeza.

Os exemplos que se seguem aqui abaixo servem para ilustrar a invenção. As partes e porcentagens são em peso, a menos que diferentemente indicado. As partes em peso referem-se a partes em volume como o quilograma em relação ao litro. Os compostos descritos nos exemplos em termos de uma fórmula estão indicados na forma dos sais de sódio, pois eles são preparados e isolados geralmente na forma de seus sais, de preferência, sais de sódio ou potássio, e usados para tingir na forma de seus sais.

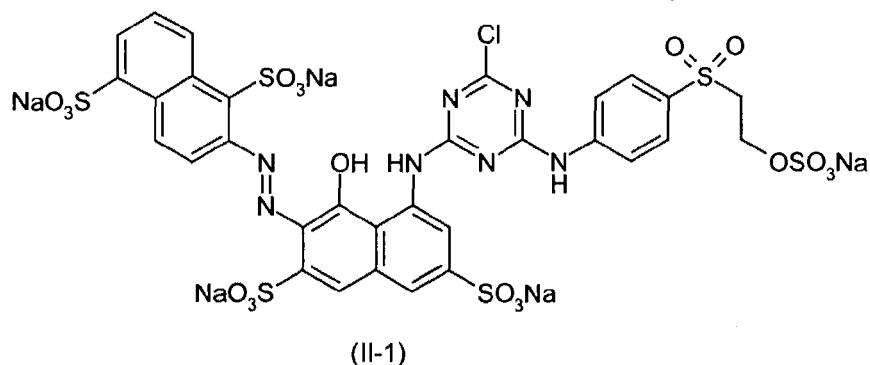
Os compostos de partida descritos nos exemplos abaixo, especialmente os exemplos da tabela, podem ser usados na síntese, na forma do ácido livre ou similarmente na forma de seus sais, de preferência sais de metais alcalinos, tais como sais de sódio ou potássio.

5 Exemplo 1

Trinta partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo escarlate da fórmula (I-1)



em uma fração de 75%, e 70 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante azo vermelho da fórmula (II-1)

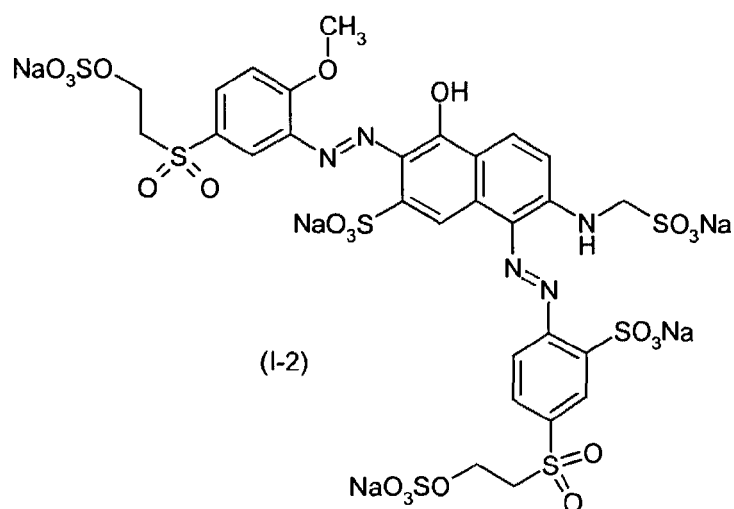


10 em uma fração de 70%, são misturadas mecanicamente entre si.

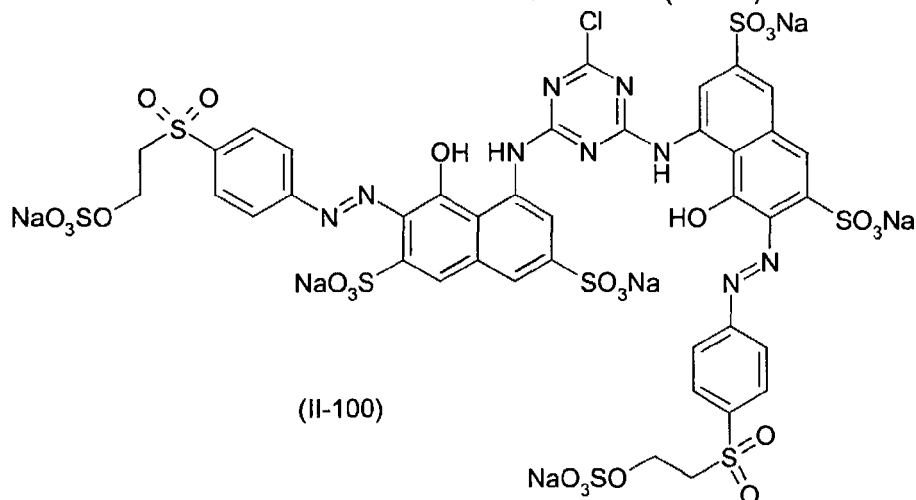
A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, produz tingimentos e estampagens vermelhas sobre algodão, por exemplo, sob condições de tingimento costumeiras para corantes reativos.

Exemplo 2

15 Quarenta partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho da fórmula (I-2)



em uma fração de 75%, e 60 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho da fórmula (II-100)

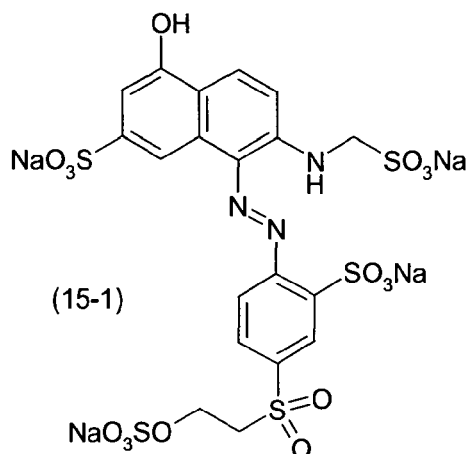


em uma fração de 70%, são dissolvidas em 500 partes de água, e a solução de corantes resultante é ajustada para pH 5,5-6,5. A evaporação desta solução de corantes dá uma mistura de corantes que proporciona tingimentos e estampagens vermelhas sobre algodão, sob as condições de tingimento costumeiras para corantes reativos.

### Exemplo 3

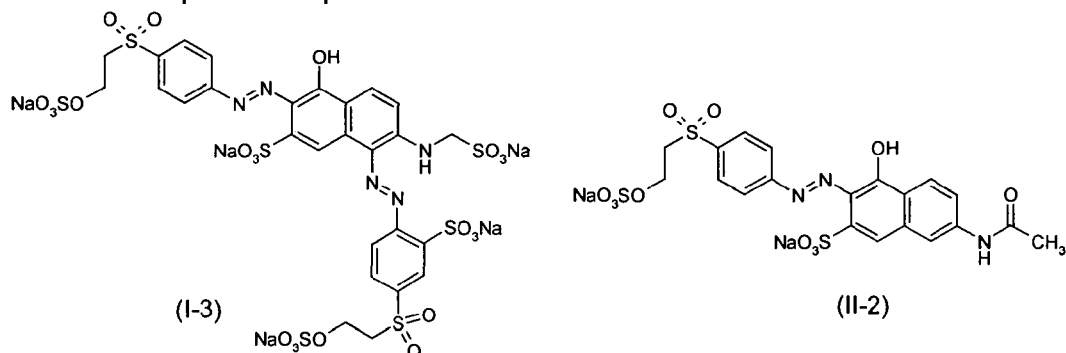
Colocou-se 281 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina em suspensão em 700 partes de gelo/água e 180 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 173 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com solução de ácido sulfâmico, a suspensão diazotada obtida é bombeada para dentro de uma solução aquosa de 397 partes do corante monoazo escarlata da fór-

mula (15-1)



que foi obtido diazotando 180,5 partes de ácido 2-amino-5-(β-sulfatoetilsul-  
fonil)-benzenosulfônico com 87 partes de solução de nitrito de sódio a 40%  
em um meio ácido, e subseqüentemente acoplado a 166,5 partes de ácido  
5 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico em pH 1,5. Depois, adici-  
onou-se 140,5 partes de ácido 7-acetil-amino-4-hidróxinaftaleno-2-sulfônico  
como um segundo componente de acoplamento, e ajustou-se o pH em 5-6  
abaixo de 25 °C, e manteve-se o pH com carbonato de sódio.

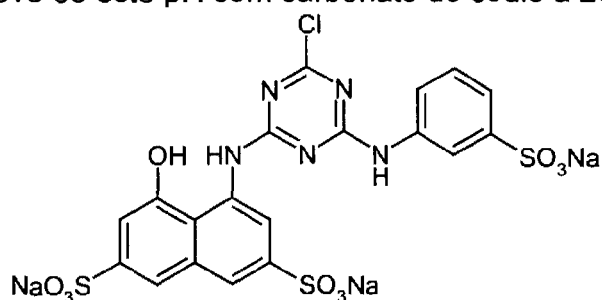
A mistura 65:35 dos dois corantes, (I-3) e (II-2), formada depois  
10 que a reação de acoplamento terminou, pode ser isolada por evaporação  
sob pressão reduzida ou secagem por atomização; alternativamente, a solu-  
ção de corantes obtida pode ser também tamponada em pH 5,5-6 pela adi-  
ção de um tampão de fosfato, e ser diluída ou concentrada ainda mais, para  
fornecer um produto líquido com intensidade definida.



15 A mistura de corantes obtida de acordo com a presente invenção  
tinge algodão em tons laranja-avermelhados.

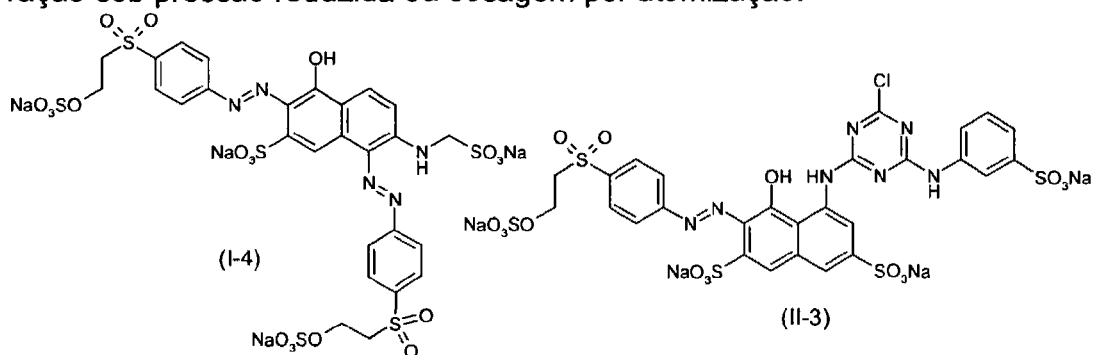
Exemplo 4

Colocou-se 422 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina em suspensão em 1.000 partes de gelo/água e 270 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 260 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com solução de ácido sulfâmico, a suspensão diazotada obtida é misturada com uma solução aquosa de 166,5 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico (obtido pela reação de 119,5 partes de ácido 7-amino-4-hidróxinaftaleno-2-sulfônico com 75 partes de bissulfito de sódio formaldeído em um meio aquoso em pH 5,5-6 e a 45 °C), e ajustou-se o pH para 1,5 com bicarbonato de sódio sólido. Depois de terminado o acoplamento ácido, adicionou-se a esta mistura de reação uma solução aquosa de 335 partes do segundo componente de acoplamento (18-1), e ajustou-se o pH para 5-6 e manteve-se este pH com carbonato de sódio a 25 °C.



(18-1)

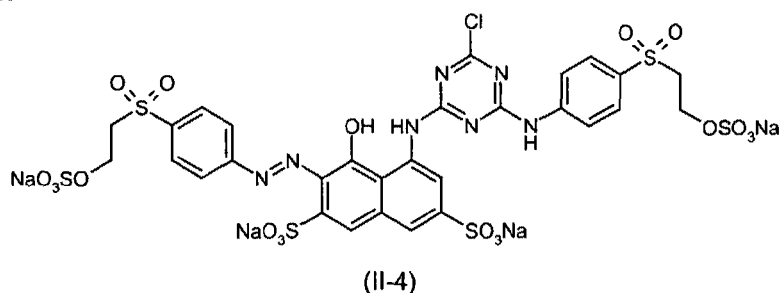
A mistura 50:50 dos dois corantes, (I-4) e (II-3), que se formou depois que a reação de acoplamento terminou, pode ser isolada por evaporação sob pressão reduzida ou secagem por atomização.



A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, tingem algodão em matizes vermelhos.

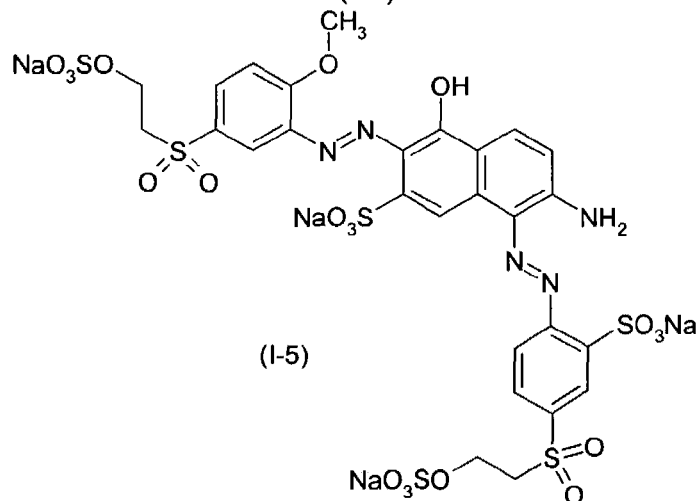
#### Exemplo 5

Uma mistura binária, preparada de maneira similar àquela do procedimento descrito no Exemplo 3, a partir de 554 partes do corante diazo escarlate da fórmula (I-3) e 277 partes do corante vermelho da fórmula (II-4), é misturada com 277 partes do corante diazo vermelho da fórmula (II-100),  
 5 teve seu pH ajustado para pH 5,5-6,5, e isolada por evaporação da solução aquosa. A mistura 50:25:25 resultante dos três corantes, (I-3), (II-4) e (II-100), que está de acordo com a invenção, tingem algodão em tonalidades vermelhas.



#### Exemplo 6

10 25 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho da fórmula (I-5)

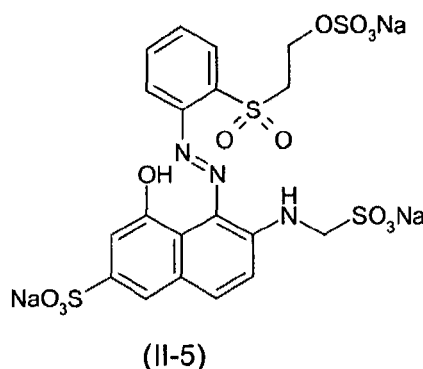
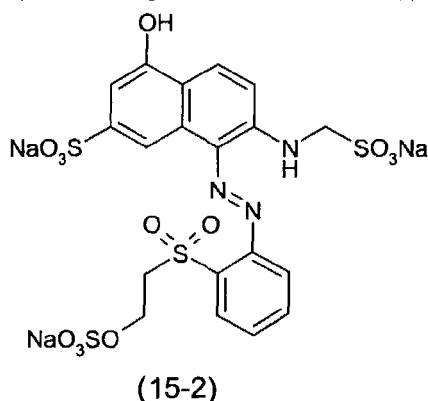


em uma fração de 75%, e 75 partes de uma mistura 1:1 de corantes contendo eletrólito, que contém os dois corantes azo vermelhos das fórmulas (II-3) e (II-4) em uma fração de 70%, são misturadas mecanicamente entre si.

15 A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, fornece tingimentos e estampagens vermelhas sobre algodão, por exemplo, sob as condições de tingimento costumeiras para corantes reativos.

## Exemplo 7

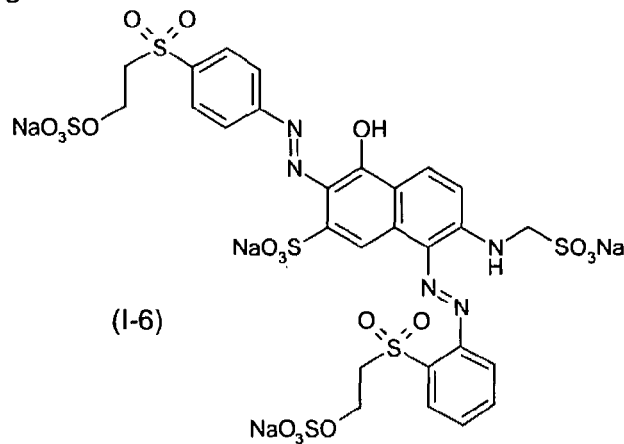
a) Colocou-se 312 partes de 2-(β-sulfatoetilsulfonyl)-anilina em suspensão em 800 partes de gelo/água, pela adição de 165 partes de ácido sulfúrico concentrado, e diazotou-se pela adição de 195 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com ácido sulfâmico, uma mistura de 250 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometil-amino)-naftaleno-2-sulfônico e 120 partes de ácido 4-hidróxi-6-(sulfometil-amino)-naftaleno-2-sulfônico (preparado pela reação de 179 partes de ácido 7-amino-4-hidroxi-naftaleno-2-sulfônico com 86 partes de bissulfito de sódio formaldeído em um meio aquoso em pH 5,5-6 e a 45 °C), é adicionada e acoplada em um primeiro estágio em pH 1 a 2 abaixo de 20 °C, para formar uma mistura de dois corante monoazos das fórmulas (15-2) e (II-5). A dita faixa de pH é ajustada (e mantida durante a reação de acoplamento) pela adição de bicarbonato de sódio sólido.



b) Separadamente, 211 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonyl)-anilina são colocadas em suspensão em 520 partes de gelo/água e 137 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 132 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com ácido sulfâmico, esta suspensão diazotada é adicionada em gotas à mistura do primeiro estágio de acoplamento do item (a) e o pH é ajustado para 5,5-6,5 em uma temperatura abaixo de 25 °C com carbonato de sódio. A mistura 3:1 dos dois corantes azo, (I-6) e (II-5), que se formou depois de terminada a segunda reação de acoplamento, é subsequenteemente isolada por secagem por atomização.

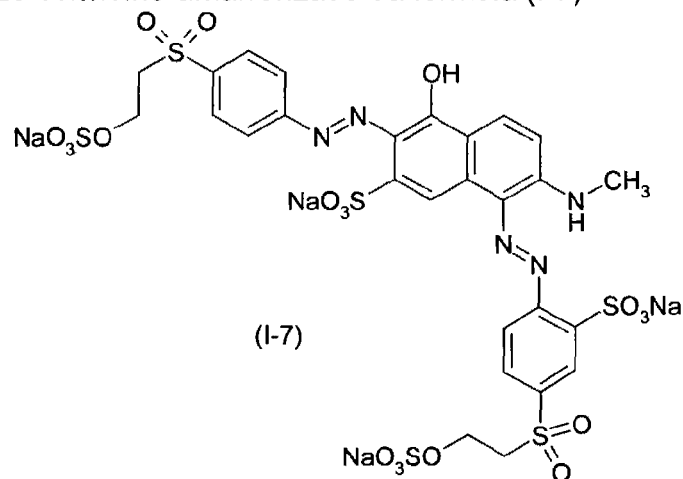
A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente in-

venção, tingem algodão em tons vermelho-amarronzados.



### Exemplo 8

25 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho-amarronzado da fórmula (I-7)

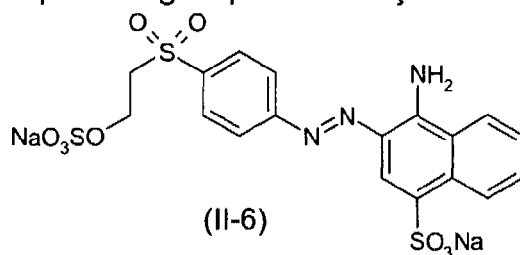


- 5 em uma fração de 75%, 35 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho da fórmula (II-1) novamente em uma fração de 75%, e 40 partes de um corante em pó contendo eletrólito, que contém o corante diazo vermelho da fórmula (II-3) em uma fração de 70%,
- 10 são dissolvidas em 500 partes de água e a solução de corantes obtida tem seu pH ajustado para 5,5-6,5. A evaporação ou secagem por atomização desta solução de corantes fornece uma mistura de corantes que proporciona tingimentos e estampagens marrom-avermelhadas sobre algodão, sob as condições de tingimento costumeiras para corantes reativos.

### Exemplo 9

- 15 326 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina são colocadas em

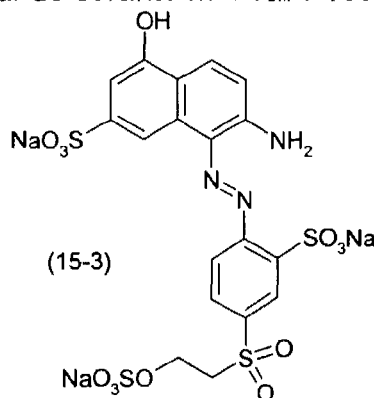
suspensão em 800 partes de gelo/água e 212 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 204 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com ácido sulfâmico, esta suspensão diazotada é adicionada em gotas a uma solução aquosa de 397 partes do corante monoazo escarlate da fórmula (15-1) (preparado como descrito no Exemplo 3), e 147 partes de ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico são adicionadas como um segundo componente de acoplamento, e um pH de 5,5-6,5 é ajustado com carbonato de sódio em uma temperatura abaixo de 25 °C. A mistura 60:40 dos dois corantes azo, (I-3) e (II-6), que se formou depois de terminada a reação de acoplamento, é subsequentemente isolada por secagem por atomização.



A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, tingem algodão em tonalidades laranja-avermelhadas.

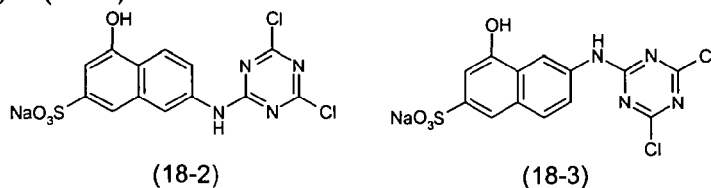
#### Exemplo 10

333 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina são colocadas em suspensão em 850 partes de gelo/água e 214 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 205 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com ácido sulfâmico, a suspensão diazotada obtida é bombeada para dentro de uma solução aquosa de 339 partes do segundo corante monoazo escarlate da fórmula (15-3)



que foi obtido pela diazotação de 180,5 partes do ácido 2-amino-5-(β-sulfato-etilsulfonil)-benzenosulfônico com 87 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em um meio ácido e subsequente acoplamento a 119 partes de ácido 7-amino-4-hidróxi-naftaleno-2-sulfônico em pH 1,5 a 2. Segue-se a isto a

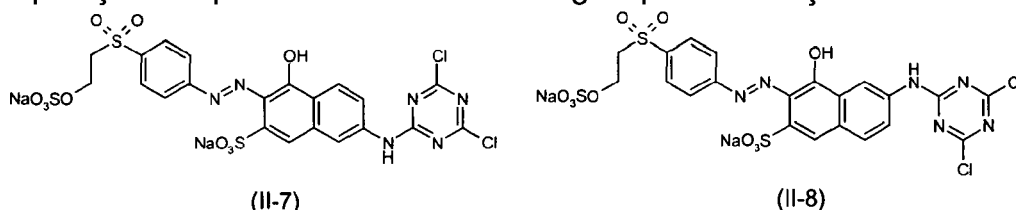
5 adição de 140 partes de cada um dos dois outros componentes de acoplamento (18-2) e (18-3)



e o pH é ajustado para 5-6 e mantido com carbonato de sódio em uma temperatura abaixo de 25 °C.

A mistura 50:25:25 dos três corantes, (I-1), (II-7) e (II-8), que se

10 formou depois de terminada a reação de acoplamento, pode ser isolada por evaporação sob pressão reduzida ou secagem por atomização.



A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, tingem algodão em matizes laranja-avermelhados.

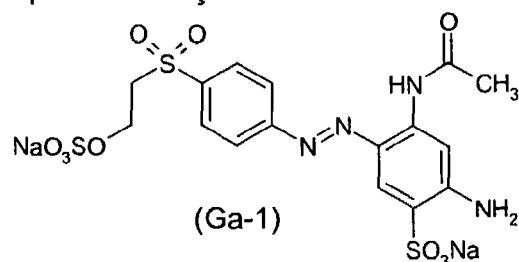
#### Exemplo 11

15 Colocou-se 281 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina em suspensão em 700 partes de gelo/água e 180 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 173 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com solução de ácido sulfâmico, a suspensão diazo obtida é misturada com uma solução aquosa

20 sa de 83 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico (obtido pela reação de 60 partes de ácido 7-amino-4-hidroxinaftaleno-2-sulfônico com 37,5 partes de bissulfito de sódio formaldeído em um meio aquoso em pH 5,5-6 e a 45 °C), e ajustou-se o pH para 1,5 com bicarbonato de sódio sólido. Depois de terminado o acoplamento ácido, adicionou-se a

25 esta mistura de reação uma solução aquosa de 111 partes de ácido 4-

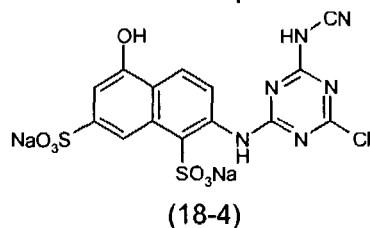
amino-naftaleno-1-sulfônico como segundo componente de acoplamento, e ajustou-se o pH para 5-6 e manteve-se este pH com carbonato de sódio a 25 °C. Depois de terminada a reação de acoplamento, a mistura da reação é misturada com 73 partes do corante azo amarelo-ouro da fórmula (Ga-1), e a  
5 mistura 42:46:12 resultante dos três corantes azo, (I-4), (II-6) e (Ga-1), é isolada por secagem por atomização.



A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, proporciona tingimentos e estampagens cor-de-laranja sobre algodão, por exemplo, sob as condições de tingimento costumeiras para corantes reativos.  
10

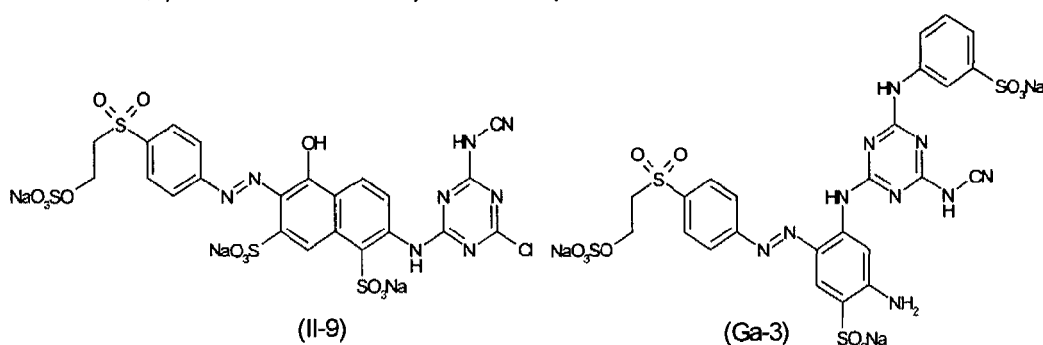
#### Exemplo 12

Colocou-se 281 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina em suspensão em 700 partes de gelo/água e 180 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 173 partes de solução de nitrito de sódio a 40%  
15 em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com solução de ácido sulfâmico, a suspensão diazotada obtida é adicionada uma solução aquosa de 397 partes do corante monoazo escarlate da fórmula (15-1), que foi obtido pela diazotação de 180,5 partes do ácido 2-amino-5-(β-sulfatoetilsulfonil)-benzenossulfônico com 87 partes de solução de nitrito de sódio a  
20 40% em um meio ácido, e subsequente acoplamento a 166,5 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico em pH 1,5. Em seguida, adicionou-se 258 partes de outro componente de acoplamento (18-4)



na forma de uma solução aquosa, ajusta-se pH para 5-6, e este pH é manti-

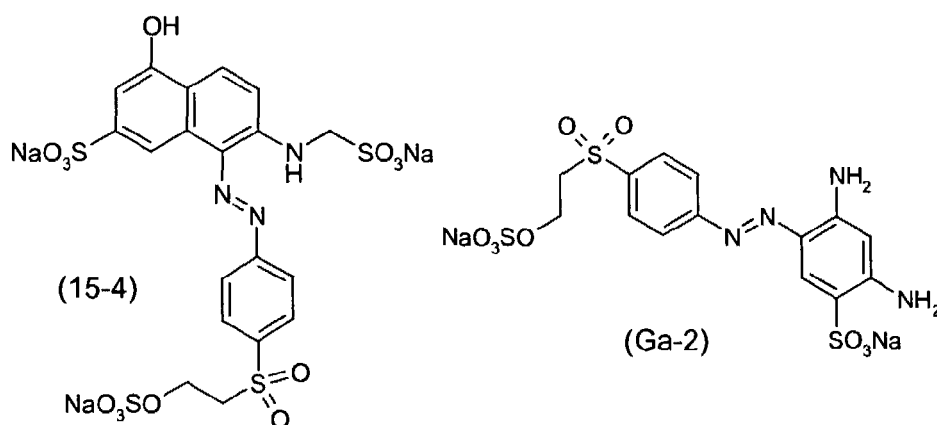
do também com carbonato de sódio em uma temperatura abaixo de 25 °C. Depois de terminada a reação de acoplamento, a mistura da reação é misturada com 242 partes do corante azo amarelo-ouro da fórmula (Ga-3), e a mistura 46:34:20 resultante dos três corantes azo, (I-3), (II-9) e (Ga-3), é isolada por evaporação sob pressão reduzida ou secagem por atomização. Alternativamente, a solução de corantes obtida pode ser também tamponada em pH 5,5-6 pela adição de um tampão de fosfato e diluída ou concentrada ainda mais, para fornecer um produto líquido com intensidade definida.



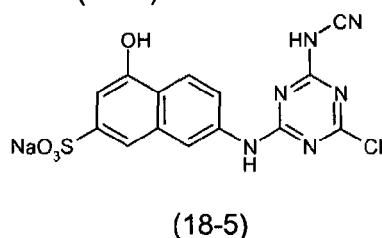
A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, tingem algodão em matizes cor-de-laranja.

#### Exemplo 13

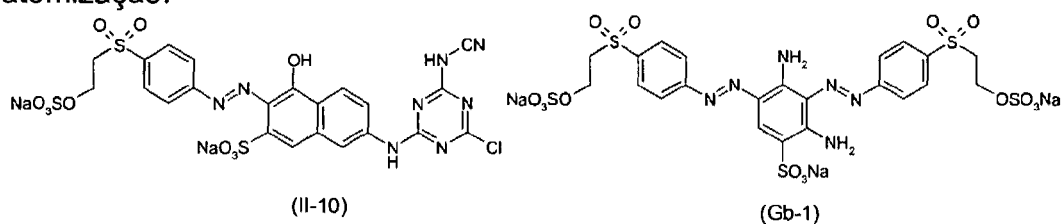
Colocou-se 200 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonyl)-anilina em suspensão em 500 partes de gelo/água e 129 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 125 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com ácido sulfâmico, adicionou-se 67 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico (preparado pela reação de 48 partes de ácido 7-amino-4-hidroxinaftaleno-2-sulfônico com 32 partes de bissulfito de sódio formaldeído em um meio aquoso em pH 5,5-6 e a 45 °C), e também 23 partes de ácido 2,4-diaminobenzenossulfônico, e inicialmente acoplou-se em um primeiro estágio em pH 1 a 2, abaixo de 20 °C, para formar uma mistura de dois corantes monoazos conforme as fórmulas (15-4) e (Ga-2). A dita faixa de pH é ajustada e mantida durante a reação de acoplamento pela adição de bicarbonato de sódio sólido.



Depois de terminado o primeiro acoplamento, 27 partes do outro componente de acoplamento (18-5)



são adicionadas, e o pH é subsequentelemente ajustado para 5,5-6,5 com carbonato de sódio em uma temperatura abaixo de 25 °C. A mistura  
5 58:13:29 dos três corantes azo, (I-4), (II-10) e (Gb-1), que se formou depois de terminada a segunda reação de acoplamento, é isolada por secagem por atomização.

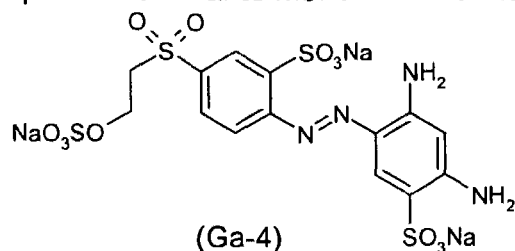


A mistura de corantes resultante, de acordo com a presente invenção, tingem algodão em tons cor-de-laranja.

#### 10 Exemplo 14

Colocou-se 169 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)-anilina em suspensão em 430 partes de gelo/água e 109 partes de ácido clorídrico a 30%, e diazotou-se pela adição de 105 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em gotas. Depois que o excesso de nitrito foi removido com solução de ácido  
15 sulfâmico, a suspensão diazotada obtida é bombeada para dentro de uma solução aquosa de uma mistura de 159 partes do corante monoazo escarlata da

fórmula (15-1) e 188 partes do corante monoazo amarelo da fórmula (Ga-4)

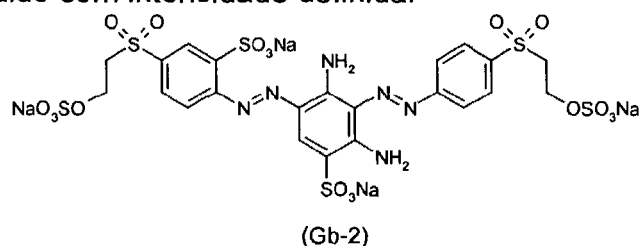


que foi formado diazotando 180,5 partes de ácido 2-amino-5-(β-sulfatoetil-sulfonil)-benzenossulfônico com 87 partes de solução de nitrito de sódio a 40% em um meio de ácido sulfúrico, e subseqüentemente acoplado a uma

5 mistura de 66,5 partes de ácido 4-hidróxi-7-(sulfometilamino)-naftaleno-2-sulfônico e 56,5 partes de ácido 2,4-diaminobenzenossulfônico em pH 1,5 a 2. Depois, adicionou-se 22,5 partes de ácido 4-amino-naftaleno-1-sulfônico como um outro componente de acoplamento, e ajustou-se o pH em 5-6

10 abaixo de 25 °C, e manteve-se o pH com carbonato de sódio. A mistura 40:10:50 dos três corantes, (I-3) e (II-6) e (Gb-2), que se formou depois de completada a reação de acoplamento, pode ser isolada por evaporação sob pressão reduzida ou secagem por atomização. Alternativamente, a solução de corantes obtida pode ser tamponada em pH 5,5-6 pela adição de um tampão de fosfato, e ser diluída ou concentrada ainda mais, para fornecer

15 um produto líquido com intensidade definida.



A mistura de corantes obtida de acordo com a presente invenção tingem algodão em tons laranja-avermelhados.

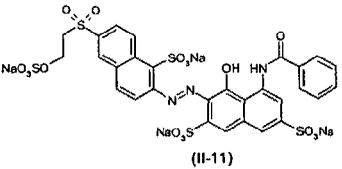
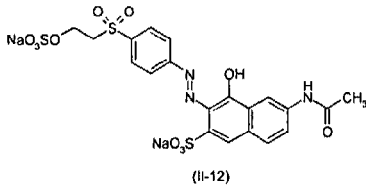
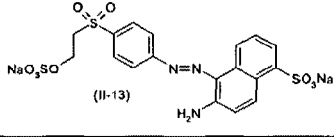
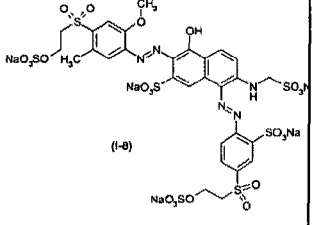
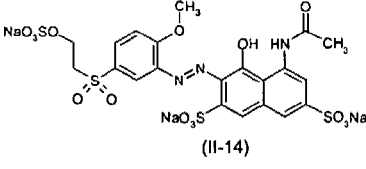
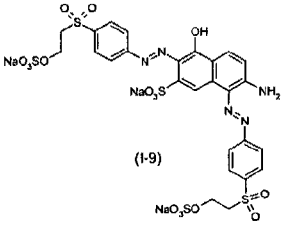
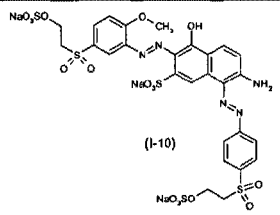
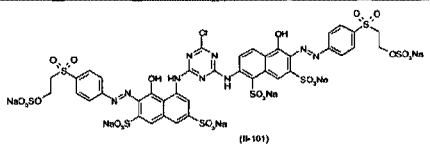
Exemplos 15 a 163

Os exemplos da tabela que se segue descrevem outras misturas

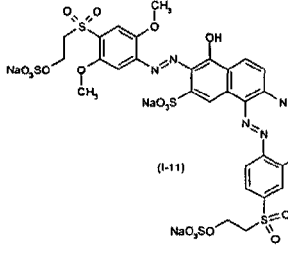
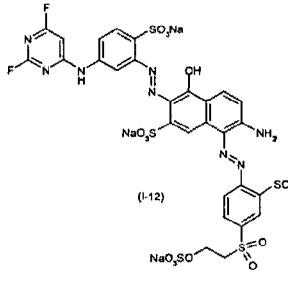
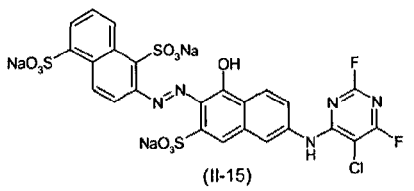
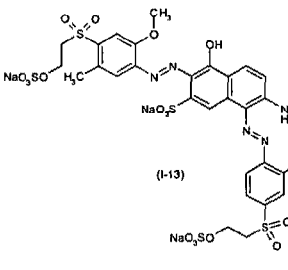
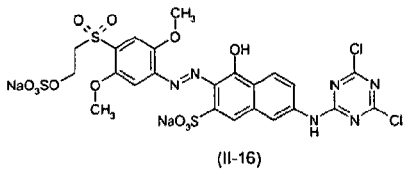
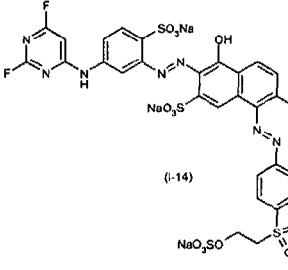
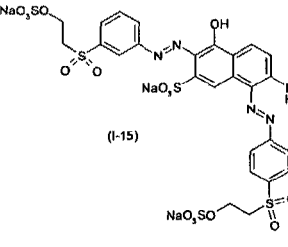
20 inventivas dos corantes das fórmulas gerais (I) e (II), e caso apropriado, (Ga)-(Gf), que estão, cada um, listados na forma dos sais de sódio. As razões das misturas estão relatadas em porcentagem em peso. As misturas de corantes proporcionam tingimentos laranja/escarlata a vermelho-

amarronzados sobre algodão, por exemplo, pelos métodos de tingimento costumeiros para corantes reativos.

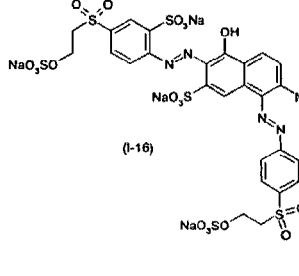
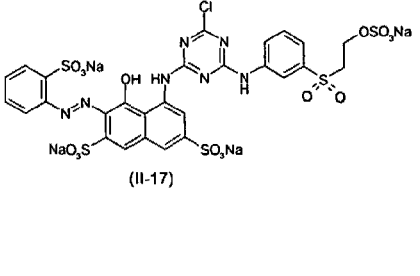
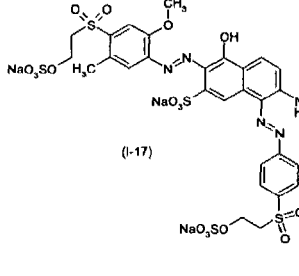
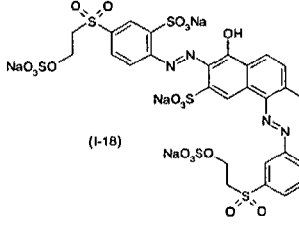
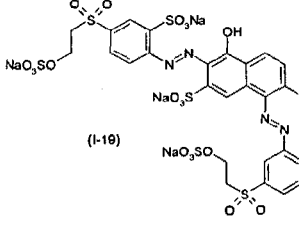
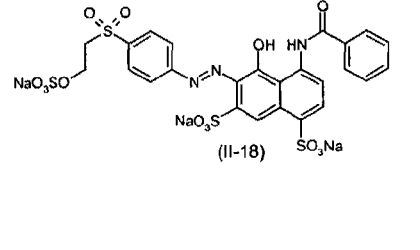
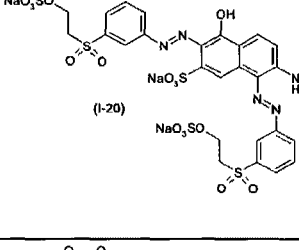
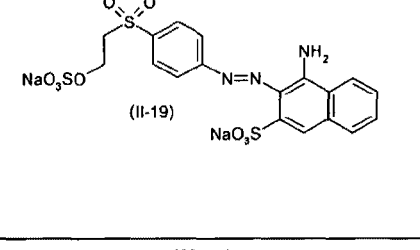
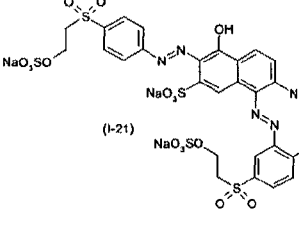
Misturas de Corantes Conforme Exemplos 1 ou 2

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
15	(I-1)	(II-4)	30 : 70
16	(I-2)	 (II-11)	75 : 25
17	(I-3)	(II-7)	60 : 40
18	(I-4)	 (II-12)	50 : 50
19	(I-5)	(II-3)	25 : 75
20	(I-6)	 (II-13)	67 : 33
21	(I-7)	(II-1)	10 : 90
22	 (I-8)	 (II-14)	45 : 55
23	 (I-9)	(II-8)	40 : 60
24	 (I-10)	 (II-101)	30 : 70

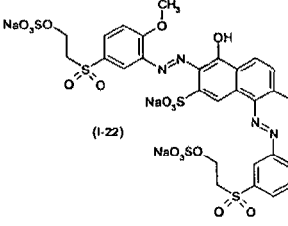
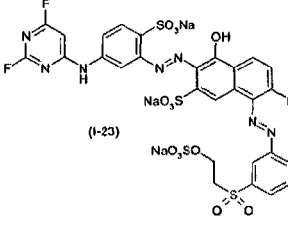
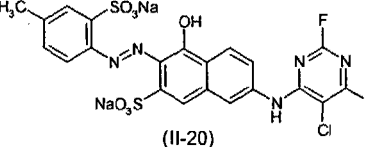
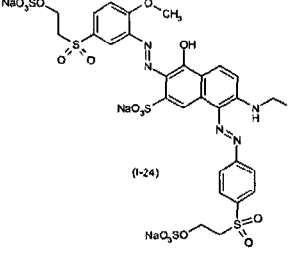
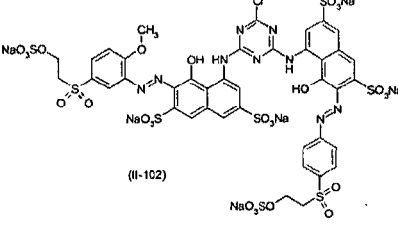
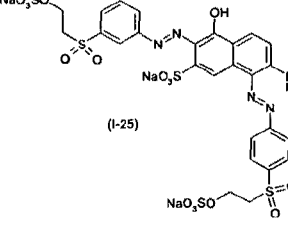
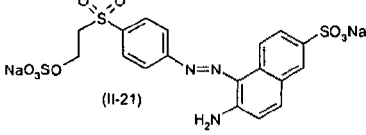
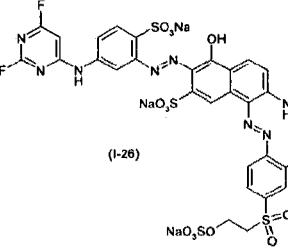
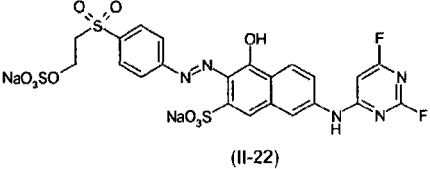
## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
25	 <p>(I-11)</p>	(II-100)	8 : 92
26	 <p>(I-12)</p>	 <p>(II-15)</p>	70 : 30
27	 <p>(I-13)</p>	 <p>(II-16)</p>	65 : 35
28	 <p>(I-14)</p>	(I-13)	62 : 38
29	 <p>(I-15)</p>	(II-2)	50 : 50

## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
30	 <p>(I-16)</p>	 <p>(II-17)</p>	60 : 40
31	 <p>(I-17)</p>	(II-12)	25 : 75
32	 <p>(I-18)</p>	(II-11)	15 : 85
33	 <p>(I-19)</p>	 <p>(II-18)</p>	40 : 60
34	 <p>(I-20)</p>	 <p>(II-19)</p>	85 : 15
35	 <p>(I-21)</p>	(II-6)	60 : 40

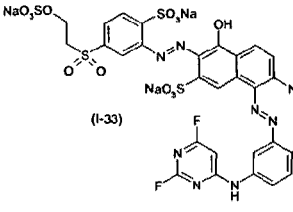
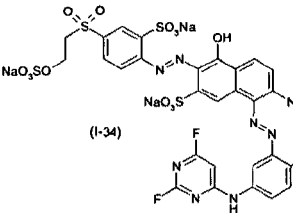
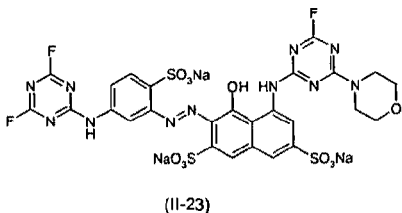
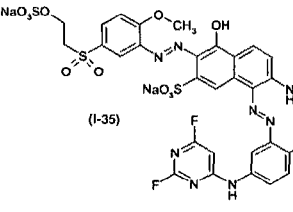
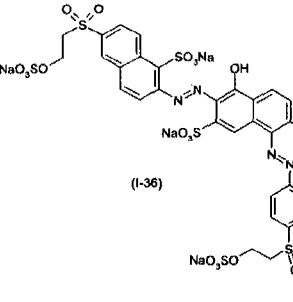
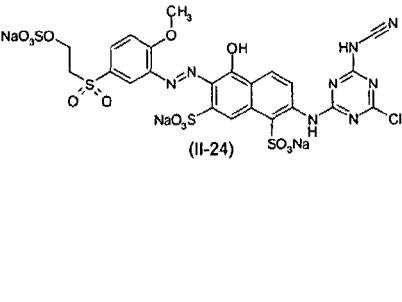
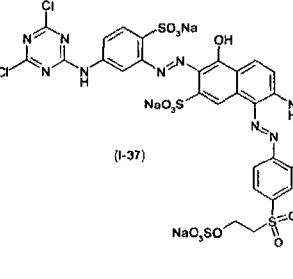
## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
36	 <p>(I-22)</p>	(II-5)	12 : 88
37	 <p>(I-23)</p>	 <p>(II-20)</p>	40 : 60
38	 <p>(I-24)</p>	 <p>(II-102)</p>	45 : 55
39	 <p>(I-25)</p>	 <p>(II-21)</p>	80 : 20
40	 <p>(I-26)</p>	 <p>(II-22)</p>	50 : 50

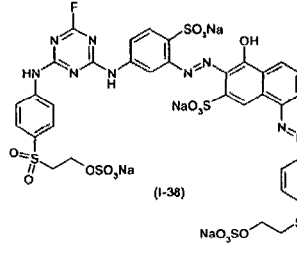
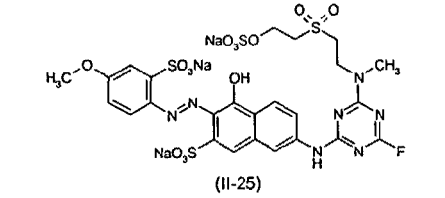
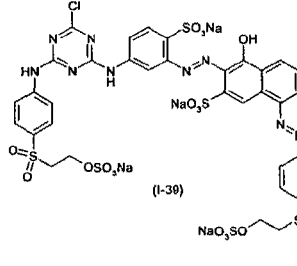
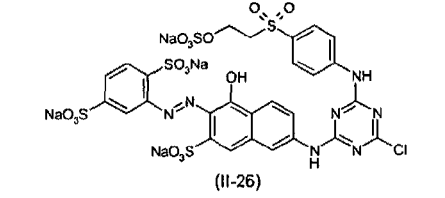
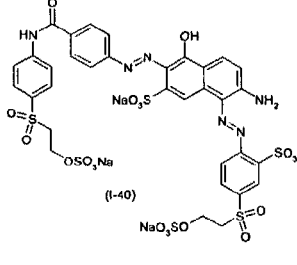
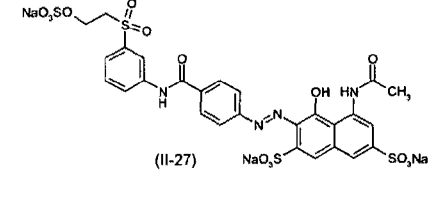
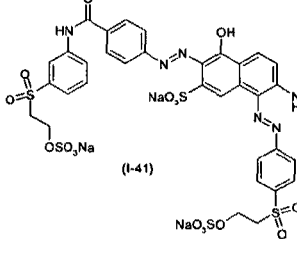
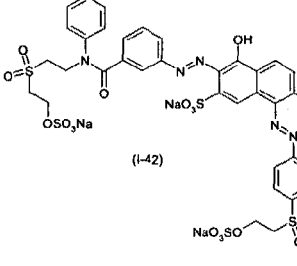
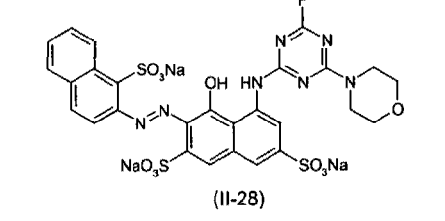
## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
41	<p>(I-27)</p>	(II-16)	70 : 30
42	<p>(I-28)</p>	(II-14)	5 : 95
43	<p>(I-29)</p>	(II-9)	20 : 80
44	<p>(I-30)</p>	(I-3)	25 : 75
45	<p>(I-31)</p>	(II-22)	55 : 45
46	<p>(I-32)</p>	(II-20)	30 : 70

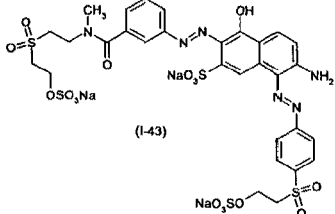
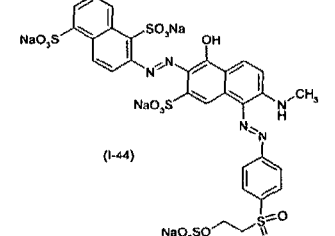
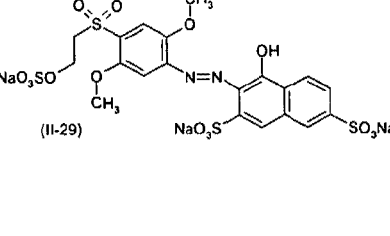
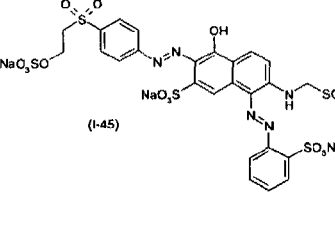
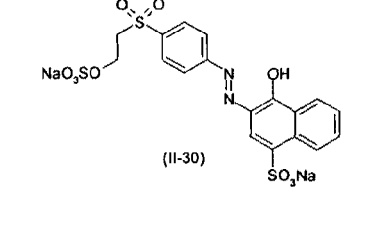
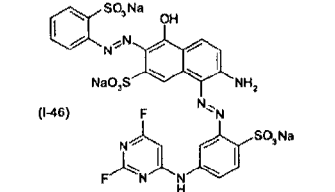
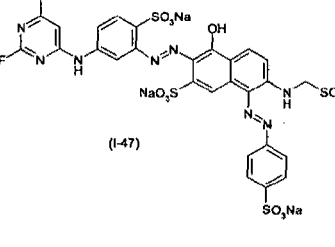
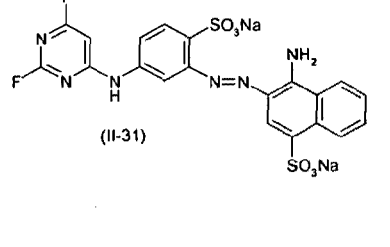
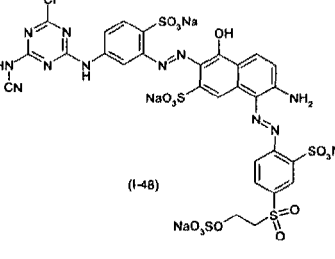
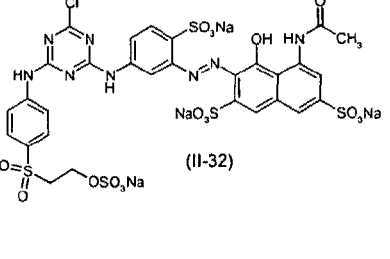
## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
47	 <p>(I-33)</p>	(II-15)	35 : 65
48	 <p>(I-34)</p>	 <p>(II-23)</p>	65 : 35
49	 <p>(I-35)</p>	(II-100)	20 : 80
50	 <p>(I-36)</p>	 <p>(II-24)</p>	15 : 85
51	 <p>(I-37)</p>	(II-7)	55 : 45

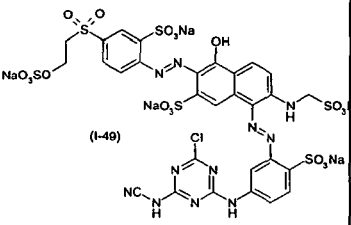
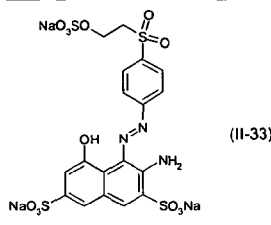
## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
52	 <p>(I-38)</p>	 <p>(II-25)</p>	75 : 25
53	 <p>(I-39)</p>	 <p>(II-26)</p>	30 : 70
54	 <p>(I-40)</p>	 <p>(II-27)</p>	35 : 65
55	 <p>(I-41)</p>	(II-10)	40 : 60
56	 <p>(I-42)</p>	 <p>(II-28)</p>	20 : 80

## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
57	 <p>(I-43)</p>	(II-26)	30 : 70
58	 <p>(I-44)</p>	 <p>(II-29)</p>	70 : 30
59	 <p>(I-45)</p>	 <p>(II-30)</p>	55 : 45
60	 <p>(I-46)</p>	(II-24)	30 : 70
61	 <p>(I-47)</p>	 <p>(II-31)</p>	60 : 40
62	 <p>(I-48)</p>	 <p>(II-32)</p>	40 : 60

## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
63	 <p>(I-49)</p>	 <p>(II-33)</p>	30 : 70
64	(I-2)	(II-1)	25 : 75
65	(I-2)	(II-3)	20 : 80
66	(I-2)	(II-4)	30 : 70
67	(I-3)	(II-1)	20 : 80
68	(I-3)	(II-3)	25 : 75
69	(I-3)	(II-4)	15 : 85
70	(I-3)	(II-100)	25 : 75
71	(I-5)	(II-1)	20 : 80
72	(I-5)	(II-4)	30 : 70
73	(I-5)	(II-100)	33 : 67
74	(I-7)	(II-3)	15 : 85
75	(I-7)	(II-4)	20 : 80
76	(I-7)	(II-100)	22 : 78

## Misturas de Corantes Conforme Exemplos 3, 4 ou 9

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
77	(I-1)	(II-22)	70 : 30
78	(I-2)	(II-24)	50 : 50
79	(I-3)	(II-9)	65 : 35
80	(I-4)	(II-4)	30 : 70
81	(I-5)	(II-24)	20 : 80
82	(I-6)	(II-2)	60 : 40
83	(I-7)	(II-22)	25 : 75
84	(I-9)	(II-13)	20 : 80

(Continuação)

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
85	(I-26)	(II-31)	40 : 60
86	(I-36)	(II-11)	45 : 55
87	(I-39)	(II-32)	50 : 50
88	(I-41)	(II-27)	60 : 40
89	(I-45)	(II-7)	70 : 30
90	(I-47)	(II-23)	35 : 65

Misturas de Corantes Conforme Exemplos 6 ou 8

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	1º Corante de fórmula geral (II)	2º Corante de fórmula geral (II)	Razão
91	(I-1)	(II-9)	(II-10)	30 : 35 : 35
92	(I-2)	(II-1)	(II-3)	26 : 37 : 37
93	(I-2)	(II-3)	(II-4)	20 : 40 : 40
94	(I-2)	(II-4)	(II-100)	24 : 38 : 38
95	(I-3)	(II-1)	(II-3)	20 : 40 : 40
96	(I-3)	(II-3)	(II-4)	22 : 39 : 39
97	(I-3)	(II-3)	(II-100)	25 : 50 : 25
98	(I-4)	(II-2)	(II-12)	30 : 50 : 20
99	(I-5)	(II-1)	(II-3)	20 : 40 : 40
100	(I-5)	(II-4)	(II-100)	24 : 38 : 38
101	(I-5)	(II-9)	(II-10)	16 : 42 : 42
102	(I-6)	(II-4)	(II-100)	30 : 35 : 35
103	(I-7)	(II-3)	(II-4)	20 : 40 : 40
104	(I-7)	(II-4)	(II-100)	15 : 50 : 35
105	(I-9)	(II-1)	(II-4)	10 : 45 : 45
106	(I-26)	(II-15)	(II-23)	30 : 35 : 35
107	(I-36)	(II-1)	(II-3)	22 : 39 : 39
108	(I-39)	(II-2)	(II-3)	25 : 50 : 25
109	(I-40)	(II-22)	(II-27)	20 : 20 : 60
110	(I-41)	(II-27)	(II-100)	25 : 45 : 30
111	(I-45)	(II-4)	(II-6)	30 : 50 : 20
112	(I-47)	(II-8)	(II-22)	35 : 15 : 50

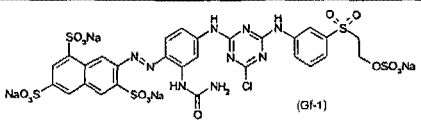
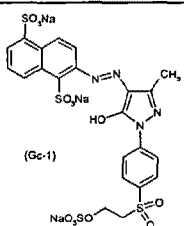
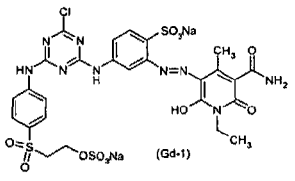
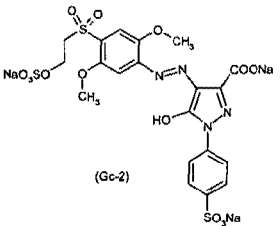
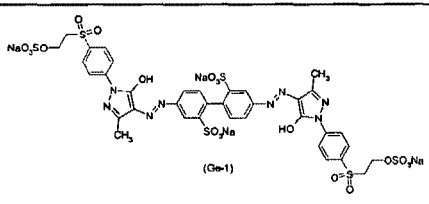
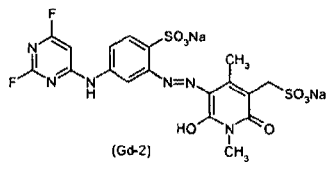
## Misturas de Corantes Conforme Exemplo 10

Exemple	Corante de fórmula geral (I)	1º Corante de fórmula geral (II)	2º Corante de fórmula geral (II)	Razão
113	(I-1)	(II-3)	(II-4)	30 : 35 : 35
114	(I-2)	(II-14)	(II-24)	40 : 40 : 20
115	(I-3)	(II-9)	(II-10)	24 : 38 : 38
116	(I-4)	(II-2)	(II-12)	30 : 40 : 30
117	(I-5)	(II-14)	(II-24)	40 : 35 : 25
118	(I-6)	(II-6)	(II-13)	50 : 25 : 25
119	(I-7)	(II-7)	(II-22)	25 : 30 : 45
120	(I-9)	(II-3)	(II-100)	10 : 45 : 45
121	(I-26)	(II-23)	(II-31)	35 : 45 : 20
122	(I-45)	(II-2)	(II-3)	25 : 40 : 35
123	(I-47)	(II-23)	(II-31)	30 : 50 : 20

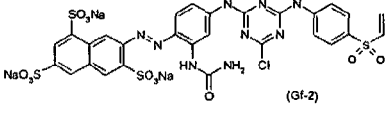
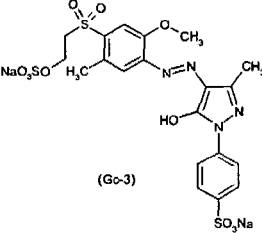
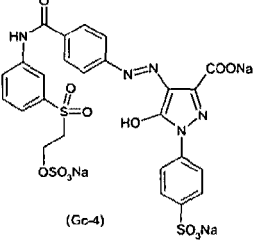
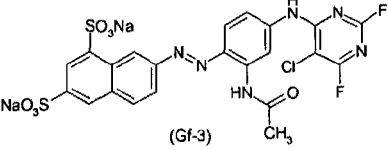
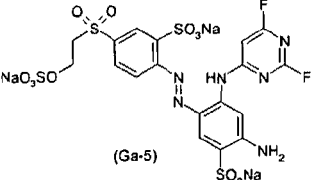
## Misturas de Corantes Conforme Exemplo 7

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Razão (I) : (II)
124	(I-9)	(II-33)	30 : 70
125	(I-10)	(II-33)	20 : 80
126	(I-14)	(II-33)	25 : 75
127	(I-15)	(II-33)	50 : 50
128	(I-16)	(II-33)	60 : 40
129	(I-17)	(II-33)	33 : 67
130	(I-24)	(II-33)	70 : 30
131	(I-38)	(II-33)	15 : 85
132	(I-41)	(II-33)	65 : 35
133	(I-43)	(II-33)	25 : 75
134	(I-44)	(II-33)	60 : 40

## Misturas de Corantes Conforme Exemplos 11 ou 12

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Corante de fórmula geral (G)	Razão (I) : (II) : (G)
135	(I-1)	(II-6)	(Ga-2)	50 : 30 : 20
136	(I-2)	(II-24)	(Ga-1)	45 : 40 : 15
137	(I-3)	(II-3)	 (Gf-1)	40 : 10 : 50
138	(I-3)	(II-7)	(Ga-2)	60 : 15 : 25
139	(I-3)	(II-22)	(Ga-2)	60 : 30 : 10
140	(I-4)	(II-100)	(Ga-2)	30 : 50 : 20
141	(I-5)	(II-14)	 (Gc-1)	60 : 20 : 20
142	(I-6)	(II-2)	 (Gd-1)	55 : 25 : 20
143	(I-7)	(II-13)	 (Gc-2)	50 : 20 : 30
144	(I-9)	(II-4)	 (Ge-1)	10 : 55 : 35
145	(I-26)	(II-23)	 (Gd-2)	30 : 55 : 15

## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Corante de fórmula geral (G)	Razão (I) : (II) : (G)
146	(I-36)	(II-11)	 (Gf-2)	35 : 30 : 35
147	(I-39)	(II-32)	 (Gc-3)	25 : 50 : 25
148	(I-41)	(II-27)	 (Gc-4)	30 : 45 : 25
149	(I-41)	(II-27)	 (Gf-3)	25 : 50 : 25
150	(I-45)	(II-12)	(Gb-2)	20 : 45 : 35
151	(I-47)	(II-31)	 (Ga-5)	40 : 20 : 40

## Misturas de Corantes Conforme Exemplos 13 ou 14

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Corante de fórmula geral (G)	Razão (I) : (II) : (G)
152	(I-4)	(II-6)	(Gb-1)	55 : 35 : 10
153	(I-4)	(II-7)	(Gb-1)	60 : 25 : 15
154	(I-4)	(II-13)	(Gb-1)	60 : 30 : 10
155	(I-4)	(II-100)	(Gb-1)	30 : 60 : 10
156	(I-9)	(II-10)	(Gb-1)	20 : 60 : 20

## Continuação

Exemplo	Corante de fórmula geral (I)	Corante de fórmula geral (II)	Corante de fórmula geral (G)	Razão (I) : (II) : (G)
157	(I-9)	(II-8)	(Gb-1)	55 : 25 : 20
158	(I-1)	(II-3)	(Gb-2)	35 : 50 : 15
159	(I-1)	(II-4)	(Gb-2)	35 : 45 : 20
160	(I-3)	(II-2)	(Gb-2)	50 : 30 : 20
161	(I-3)	(II-9)	(Gb-2)	30 : 50 : 20
162	(I-7)	(II-12)	(Gb-2)	20 : 30 : 50
163	(I-7)	(II-22)	(Gb-2)	25 : 50 : 25

## Exemplo de Uso 1

Duas partes de uma mistura de corantes obtida conforme os Exemplos 1-14 e 50 partes de cloreto de sódio são dissolvidas em 999 partes de água, e adiciona-se 5 partes de carbonato de sódio, 0,7 parte de hidróxido de sódio (na forma de uma solução aquosa a 32,5%) e, caso apropriado, 1 parte de um agente umectante. Este banho de corantes recebe 100 g de um pano de algodão tecido. A temperatura do banho de corantes é inicialmente mantida em 25 °C por 10 min, e depois elevada até a temperatura final (40-80 °C) em 30 min, e mantida na temperatura final por mais 60-90 min. Depois disso, o pano tingido é inicialmente enxaguado com água encanada por 2 min e depois com água desmineralizada por 5 min. O pano tingido é neutralizado a 40 °C em 1.000 partes de uma solução aquosa que contém 1 parte de ácido acético a 50% por 10 min. Ele é enxaguado novamente com água desmineralizada a 70 °C e depois exaurido na fervura com um detergente para lavagem de roupa por 15 min, enxaguado mais uma vez e seco, para proporcionar um tingimento intenso laranja-avermelhado a vermelho-amarronzado que tem propriedades muito boas de firmeza.

## Exemplo de Uso 2

Quatro partes de uma mistura de corantes obtida conforme os Exemplos 1-14 e 50 partes de cloreto de sódio são dissolvidas em 998 partes de água, e adiciona-se 5 partes de carbonato de sódio, 2 partes de hidróxido de sódio (na forma de uma solução aquosa a 32,5%) e, caso apro-

priado, 1 parte de um agente umectante. Este banho de corantes recebe 100 g de um pano de algodão tecido. O resto do processamento é conduzido como relatado no exemplo de uso 1, para proporcionar um tingimento es-carlate que tem propriedades muito boas de firmeza.

#### 5 Exemplo de Uso 3

Um pano têxtil que consiste em algodão mercerizado é impreg-nado com um licor que contém 35 g/l de carbonato de sódio anidro, 50 g/l de uréia e 150 g/l de uma solução de alginato de sódio (6%) de baixa viscosi-dade e depois seco. A captação úmida é de 70%. O produto têxtil assim pré-  
10 tratado é estampado com uma tinta aquosa que contém  
8% de uma mistura de corantes conforme qualquer um dos Exemplos 1-14,  
20% de 1,2-propanodiol,  
0,01% de Mergal K9N, e  
71,99% de água,  
15 usando um cabeçote de estampagem a jato de tinta (jato de bolhas) com  
dosagem sob demanda. A estampagem é seca completamente. Ela é fixada  
por meio de vapor saturado a 102 °C por 8 min. A estampagem é então en-  
xaguada morna, submetida a uma lavagem de firmeza com água quente a  
95 °C, enxaguada morna, e depois seca. O resultado é uma estampagem  
20 laranja a vermelha que tem excelente firmeza em uso.

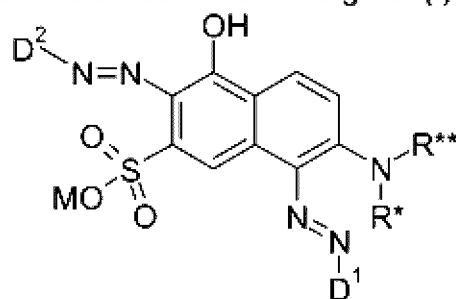
#### Exemplo de Uso 4

Um pano têxtil que consiste em algodão mercerizado é impreg-nado com um licor que contém 35 g/l de carbonato de sódio anidro, 100 g/l  
de uréia e 150 g/l de uma solução de alginato de sódio (6%) de baixa visco-  
25 sidade e depois seco. A captação úmida é de 70%. O produto têxtil assim  
pré-tratado é estampado com uma tinta aquosa que contém  
8% de uma mistura de corantes conforme qualquer um dos Exemplos 1-14,  
15% de N-metil-pirrolidona,  
0,01% de Mergal K9N, e  
30 76,99% de água,  
usando um cabeçote de estampagem a jato de tinta (jato de bolhas) com  
dosagem sob demanda. A estampagem é seca completamente. Ela é fixada

por meio de vapor saturado a 102 °C por 8 min. A estampagem é então é enxaguada morna, submetida a uma lavagem de firmeza com água quente a 95 °C, enxaguada morna, e depois seca. O resultado é uma estampagem laranja a vermelha que tem excelente firmeza em uso.

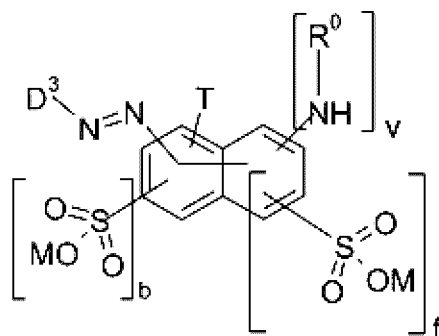
## REIVINDICAÇÕES

1. Misturas de corantes reativos, caracterizadas pelo fato de que compreende um ou mais corantes da fórmula geral (I) aqui abaixo indicada



(I)

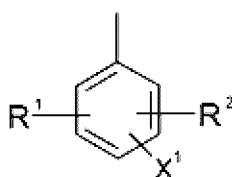
5 e um ou mais corantes da fórmula geral (II) aqui abaixo indicada e definida



(II)

na qual

D<sup>1</sup> a D<sup>3</sup> são independentemente um grupo da fórmula (1)



(1)

na qual

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são independentemente hidrogênio, alquila (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcóxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), hidroxila, sulfô, carboxila, ciano, nitro, amido ureído ou halogênio; e

X<sup>1</sup> é hidrogênio ou um grupo da fórmula -SO<sub>2</sub>-Z,

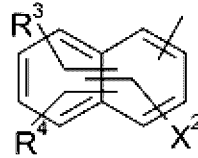
na qual

Z é -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> ou hidroxila, na qual

$Z^1$  é hidroxila ou um grupo álcali destável,

ou

$D^1$  a  $D^3$  são independentemente um grupo naftila da fórmula geral (2)



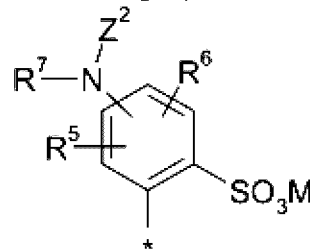
(2)

na qual

5  $R^3$  e  $R^4$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $C_1$ - $C_4$ ), alcóxi ( $C_1$ - $C_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido ureído ou halogênio; e

$X^2$  tem um dos significados de  $X^1$ ; ou

$D^1$  a  $D^3$  são independentemente um grupo da fórmula geral (3)



(3)

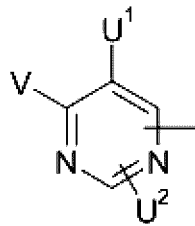
10 na qual

$R^5$  e  $R^6$  têm independentemente um dos significados de  $R^1$  e  $R^2$ ;

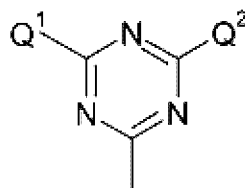
$R^7$  é hidrogênio, alquila ( $C_1$ - $C_4$ ), fenila não-substituída ou substituída com alquila ( $C_1$ - $C_4$ ), alcóxi ( $C_1$ - $C_4$ ), sulfo, halogênio ou carboxila;

e

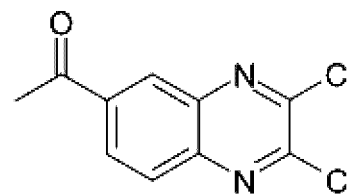
15  $Z^2$  é um grupo da fórmula geral (4) ou (5) ou (6)



(4)



(5)



(6)

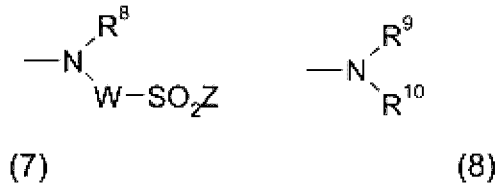
na qual

$V$  é flúor ou cloro;

$U^1$  e  $U^2$  são independentemente flúor, cloro ou hidrogênio;

e

$Q^1$  e  $Q^2$  são independentemente cloro, flúor, cianamido, hidroxila, alcóxi ( $C_1-C_6$ ), fenóxi, sulfofenóxi, mercapto, alquil( $C_1-C_6$ )-mercapto, piridino, carboxipiridino, carbamoilpiridino ou um grupo da fórmula geral (7) ou (8)



na qual

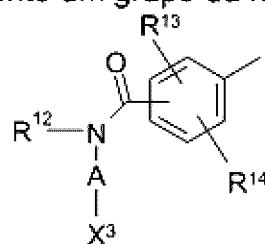
$R^8$  é hidrogênio ou alquila ( $C_1-C_6$ ), sulfo-alquila ( $C_1-C_6$ ) ou fenila não-substituída ou substituída com alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), sulfo, halogênio ou carboxila, acetamido, ureído;

$R^9$  e  $R^{10}$  têm independentemente um dos significados de  $R^8$  ou combinam-se para formar um sistema anelar cíclico da fórmula  $-(CH_2)_j-$ , na qual  $j$  é 4 ou 5, ou alternativamente,  $-(CH_2)_2-E-(CH_2)_2-$ , na qual  $E$  é oxigênio, enxofre, sulfonila,  $-NR^{11}$  na qual  $R^{11}$  é alquila ( $C_1-C_6$ );

$W$  é fenileno não substituído ou substituído com 1 ou 2 substituintes, tais como alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), carboxila, sulfo, cloro, bromo, ou é alquileno( $C_1-C_4$ )-arileno ou alquileno de  $C_2-C_6$ , que pode ser interrompido por oxigênio, enxofre, sulfonila, amino, carbonila, carboxamido, ou é fenileno-CONH-fenileno não-substituído ou substituído com alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, amido, ureído ou halogênio, ou é naftileno não-substituído ou substituído com um ou dois grupos sulfo; e

$Z$  é como definido acima; ou

$D^1$  a  $D^3$  são independentemente um grupo da fórmula geral (9)

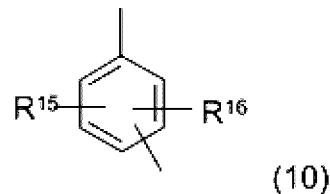


na qual

$R^{12}$  é hidrogênio, alquila ( $C_1-C_4$ ), arila ou um radical arila substituído;

$R^{13}$  e  $R^{14}$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio; e

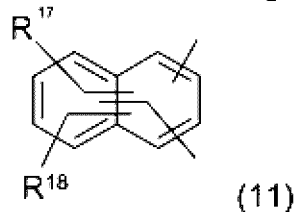
A é um grupo fenileno de fórmula geral (10)



na qual

$R^{15}$  e  $R^{16}$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio; ou

A é um grupo naftileno da fórmula geral (11)



na qual

$R^{17}$  e  $R^{18}$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, ciano, nitro, amido, ureído ou halogênio; ou

A é um grupo polimetileno da fórmula geral (12)



na qual

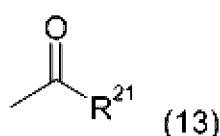
$k$  é um número inteiro maior do que 1 e

$R^{19}$  e  $R^{20}$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $C_1-C_4$ ), alcóxi ( $C_1-C_4$ ), hidroxila, ciano, amido, halogênio ou arila; e

$X^3$  tem um dos significados de  $X^1$ ; e

$R^0$  é hidrogênio ou um grupo da fórmula geral (4) ou (5) ou

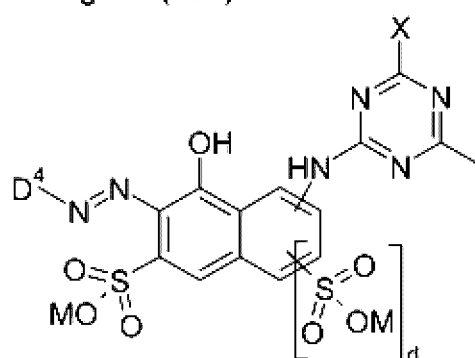
$R^0$  é um grupo da fórmula geral (13)



na qual

$\text{R}^{21}$  é alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), sulfo-alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), carbóxi-alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) ou fenila não-substituída ou substituída com alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alcóxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), sulfo, halogênio, carboxila, acetamido, ureido; ou

5  $\text{R}^0$  é um grupo da fórmula geral (100)



(100)

na qual

$\text{D}^4$  tem um dos significados de  $\text{D}^1$  a  $\text{D}^3$ ,

$\text{X}$  é halogênio ou hidroxila,

$d$  é 0 ou 1; e

10  $\text{R}'$  e  $\text{R}''$  são independentemente hidrogênio, alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ou um grupo da fórmula (14)



$b$ ,  $f$  e  $v$  são independentemente 0 ou 1; e

$\text{T}$  é hidroxila ou  $\text{NH}_2$ , sendo que  $v$  é 0 quando  $\text{T}$  é  $\text{NH}_2$ ;

15  $\text{M}$  é hidrogênio, um metal alcalino ou um equivalente de um metal alcalino-terroso,

sendo que os corantes das fórmulas gerais (I) e (II) contêm pelo menos um grupo reativo com fibra da fórmula  $-\text{SO}_2\text{-Z}$  ou  $-\text{Z}^2$ .

2. Misturas de corantes reativos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que  $\text{R}''$  na fórmula geral (I) é hidrogênio.

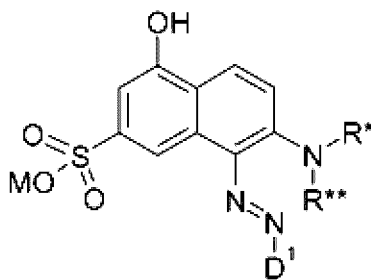
3. Misturas de corantes reativos, de acordo com a reivindicação 2, caracterizadas pelo fato de que  $\text{R}'$  na fórmula geral (I) é um grupo da fór-

mula geral (14)

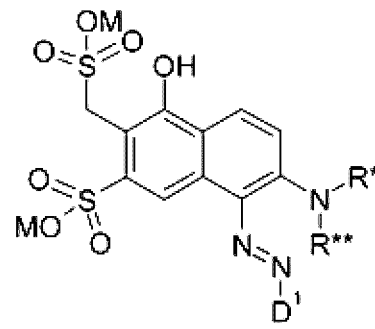


e M é como definido na reivindicação 1.

4. Misturas de corantes reativos, de acordo qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizadas pelo fato de que compreendem um ou mais corante monoazos das fórmulas gerais (15) a (16), cada um em uma quantidade de 0-10% em peso



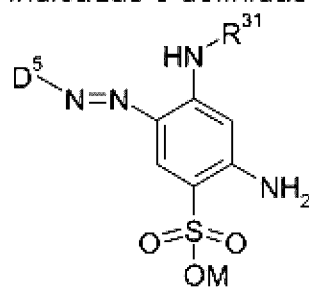
(15)



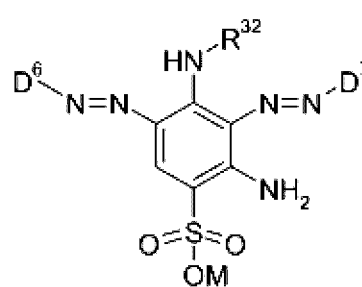
(16)

nas quais M, R\* e R\*\* e D<sup>1</sup> são cada um como definidos na reivindicação 1.

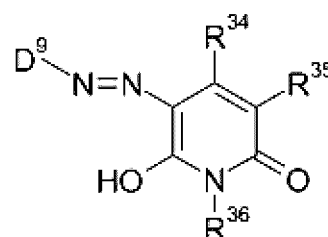
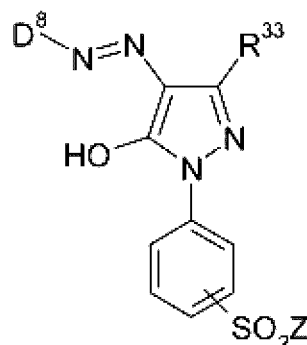
5. Misturas de corantes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizadas pelo fato de que compreendem ainda, como outro componente de mesclagem ou matização, pelo menos um corante que obedece às fórmulas gerais (Ga), (Gb), (Gc), (Gd), (Ge) e (Gf) aqui abaixo indicadas e definidas



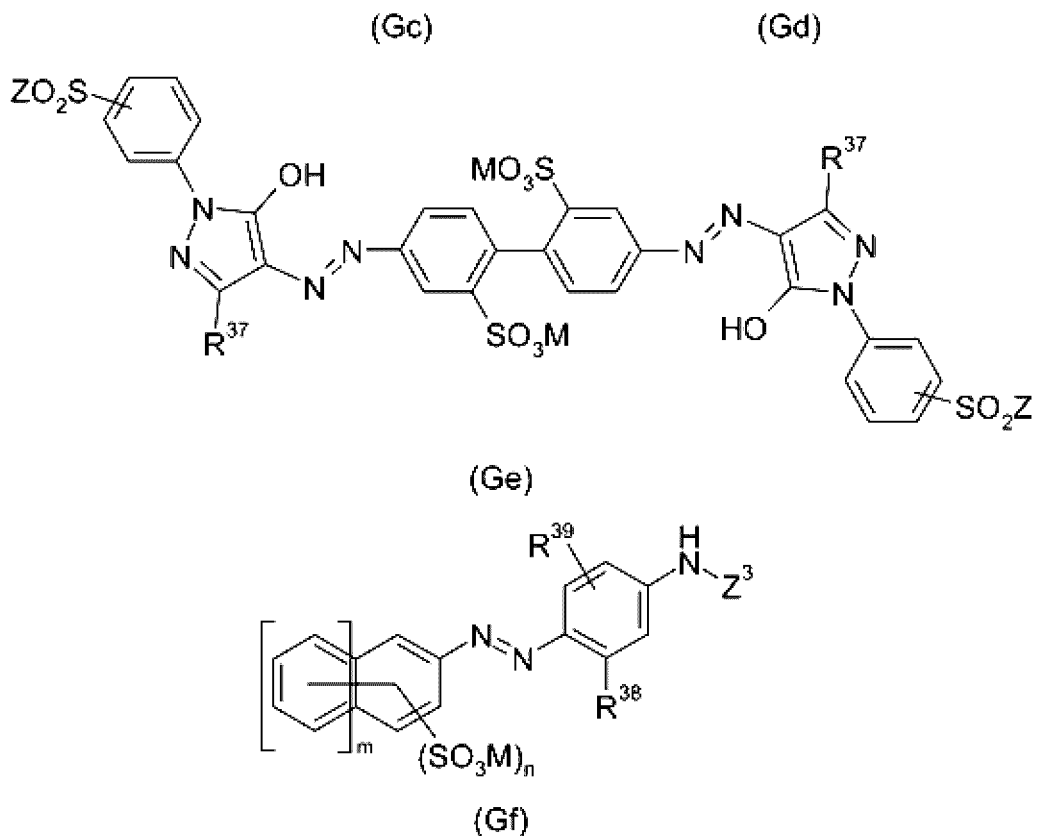
(Ga)



(Gb)



15



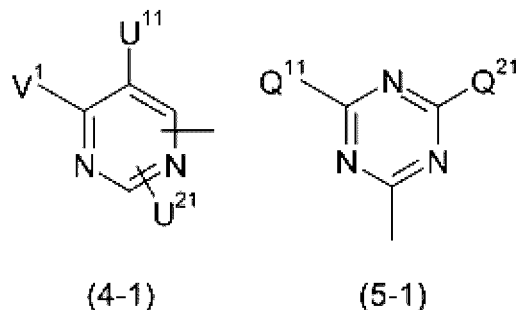
5

nas quais

$D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$ ,  $D^8$  e  $D^9$  têm um dos significados de  $D^1$ ,  $D^2$  ou  $D^3$ , em que  $D^5$  quando  $R^{31}$  não é um grupo da fórmula geral (4) ou (5), e também  $D^6$  ou  $D^7$  e  $D^9$  contêm pelo menos um grupo reativo com fibra da fórmula  $-SO_2Z$  ou  $-Z^2$ ;

10

$R^{31}$  é hidrogênio, acetila, carbamoíla ou um grupo da fórmula geral (4-1) ou (5-1)



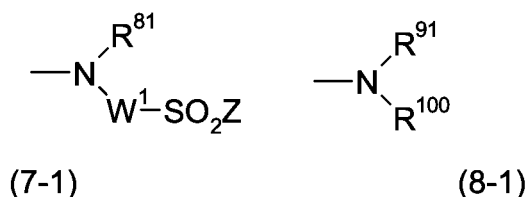
nas quais

$V^1$  é flúor ou cloro;

15  $U^{11}$  e  $U^{21}$  são independentemente flúor, cloro ou hidrogênio; e

$Q^{11}$  e  $Q^{21}$  são independentemente cloro, flúor, cianamido, hidroxila, alcóxi ( $C_1-C_6$ ), fenóxi, sulfofenóxi, mercapto, alquil( $C_1-C_6$ )-mercapto,

piridino, carbóxi-piridino, carbamoil-piridino ou um grupo da fórmula geral (7-1) ou (8-1)



nas quais

$\text{R}^{81}$  é hidrogênio ou alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), sulfo-alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) ou fenila não-substituída ou substituída com alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alcóxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), sulfo, halogênio ou carboxila, acetamido, ureído;

$\text{R}^{91}$  e  $\text{R}^{100}$  têm independentemente um dos significados de  $\text{R}^{81}$  ou combinam-se para formar um sistema anelar cíclico da fórmula  $\text{---}(\text{CH}_2)_j\text{---}$ , na qual  $j$  é 4 ou 5, ou alternativamente,  $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---E---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ , na qual  $\text{E}$  é oxigênio, enxofre, sulfonila,  $\text{---NR}^{11}$  na qual  $\text{R}^{11}$  é alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ );

$\text{W}^1$  é fenileno não substituído ou substituído com 1 ou 2 substituintes, tais como alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alcóxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), carboxila, sulfo, cloro, bromo, ou é alquilenos( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-arileno ou alquilenos de  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , que pode ser interrompido por oxigênio, enxofre, sulfonila, amino, carbonila, carboxamido, ou é fenileno-CONH-fenileno não-substituído ou substituído com alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alcóxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), hidroxila, sulfo, carboxila, amido, ureído ou halogênio, ou é naftileno não-substituído ou substituído com um ou dois grupos sulfo; e

$\text{Z}$  é como definido na reivindicação 1,

- $\text{R}^{32}$  é hidrogênio ou sulfometila,
- 20  $\text{R}^{33}$  é metila, carboxila ou carbóxi-alquila com alquila ( $\text{C}_1\text{-aC}_4$ ),
- $\text{R}^{34}$  é hidrogênio ou metila,
- $\text{R}^{35}$  é hidrogênio, ciano, carbamoila, carboxila ou sulfometila,
- $\text{R}^{36}$  é metila, etila ou  $\beta$ -sulfoetila,
- $\text{R}^{37}$  é metila, carboxila ou carbóxi-alquila com alquila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ),
- 25  $\text{R}^{38}$  é acetamido, ureído, ou metila,
- $\text{R}^{39}$  é hidrogênio, metila ou metóxi,
- $m$  é 0 ou 1,
- $n$  é 1, 2 ou 3,
- $\text{Z}^3$  tem um dos significados de  $\text{Z}^2$ , e

M e Z são, cada um, como definido na reivindicação 1.

6. Misturas de corantes reativos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizadas pelo fato de que Z é vinila,  $\beta$ -cloroetila ou  $\beta$ -sulfatoetila.

5 7. Misturas de corantes reativos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizadas pelo fato de que Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup> na fórmula geral (5) são independentemente flúor, cloro, cianamido, morfolino, 2-sulfofenilamino, 3-sulfofenil-amino, 4-sulfofenilamino, 3-(2-sulfatoetilsulfonyl)-fenilamino, 4-(2-sulfatoetilsulfonyl)-fenilamino, 3-  
10 (vinilsulfonyl)-fenilamino, 4-(vinilsulfonyl)-fenilamino, N-metil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonyl)-etil)-amino, ou N-fenil-N-(2-(2-sulfatoetilsulfonyl)-etil)-amino.

8. Misturas de corantes reativos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizadas pelo fato de que com-  
15 preendem um ou mais corantes da fórmula (I) em uma fração entre 1% e 99% em peso, e um ou mais corantes da fórmula (II) em uma fração entre 1% e 99% em peso.

9. Misturas de corantes reativos, de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas pelo fato de que compreendem um ou mais corantes da  
20 fórmula (I) em uma fração entre 1% e 98% em peso, e um ou mais corantes das fórmulas (II) e (G) independentemente, cada um, em uma fração entre 1% e 98% em peso.

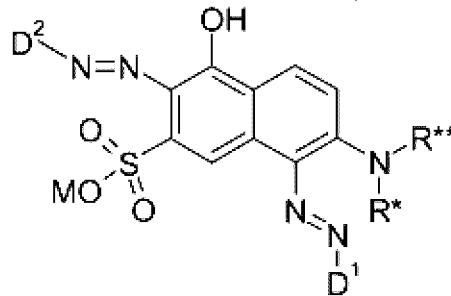
10. Produto líquido aquoso, caracterizado pelo fato de que com-  
25 preende uma mistura de corantes, como definida qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, tendo um teor total de corantes de 5-50% em peso.

11. Tintas de impressão aquosas para estampagem têxtil pelo processo de jato de tinta, caracterizadas pelo fato de que compreendem as misturas de corantes como definidas em qualquer uma das reivindicações 1,  
30 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, em quantidades entre 0,01% em peso e 40% em peso, baseado no peso total das tintas.

## RESUMO

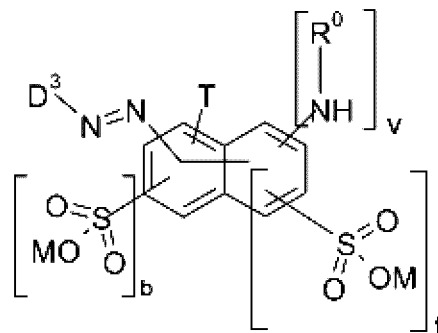
Patente de Invenção: "MISTURAS DE CORANTES REATIVOS, PRODUTO LÍQUIDO AQUOSO, E TINTAS DE IMPRESSÃO AQUOSAS PARA ESTAMPAGEM TÊXTIL".

5 A presente invenção se refere a misturas de corantes reativos que compreendem um ou mais corantes da fórmula geral (I) indicada



(I)

e um ou mais corantes da fórmula geral (II) aqui abaixo indicada e definida



(II)

nas quais D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, R<sup>0</sup>, R\*, R<sup>\*\*</sup>, T, b, f, v e M são, cada um, como definido na reivindicação 1, os corantes das fórmulas gerais (I) e (II) contendo pelo menos um grupo reativo com fibras da fórmula -SO<sub>2</sub>-Z ou -Z<sup>2</sup>, sua preparação e seu uso para tingir e estampar materiais fibrosos que contêm hidroxila e/ou carboxamida.

10