



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

(21) **PI0612760-6 A2**

(22) Data de Depósito: 28/06/2006
(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) *Int.Cl.:*
C09B 62/44

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

(30) Prioridade Unionista: 08/07/2005 EP 05 106239.6

(73) Titular(es): HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GmbH

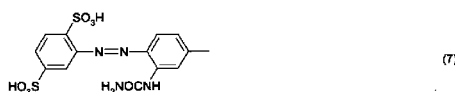
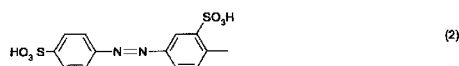
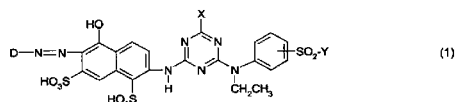
(72) Inventor(es): DRAGANA MUMALO, GEORG ROENTGEN, LASZLO FEKETE

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063639 de 28/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/006653 de 18/01/2007

(57) **Resumo:** CORANTES REATIVOS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E SEU USO. Corantes de fórmula em que D é um radical de fórmula R₁, é hidrogênio, acetila, sulfo, α, β-dibromopropionilamino, α-bromoacrilolamino, β-cloroetilsulfonilbutirilamino, β-sulfatoetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino, R₂ é metila ou metóxi, X é halogênio, Y é vinila ou β-sulfatoetila e Z é hidróxi, vinila ou β-sulfatoetila, são adequados especialmente para tingimento de algodão e fornecimento de materiais tingidos com boas propriedades globais de solidez.





PI0612760-6

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

A presente invenção refere-se a novos corantes reativos, a um processo para sua preparação e a seu uso no tingimento ou estampagem de
5 materiais de fibras têxteis.

A prática de tingimento usando corantes reativos levou recentemente a maiores queixas de qualidade dos materiais tingidos e da eficiência econômica do processo de tingimento. Em resultado disso, continua a haver necessidade de novos corantes reativos com propriedades melhoradas, especialmente com relação à sua aplicação.
10

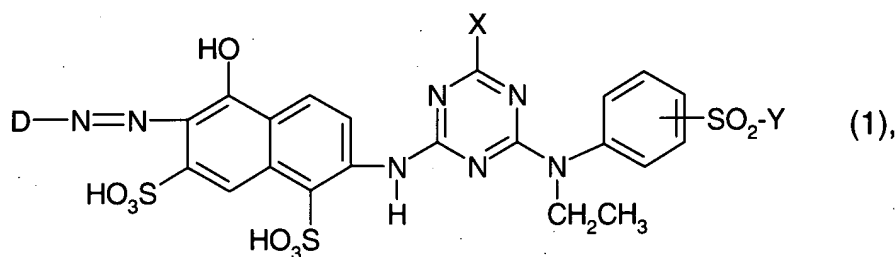
O processo de tingimento exige hoje corantes reativos que possuam suficiente substantividade e, ao mesmo tempo, possam ser facilmente retirados, por lavagem, os corantes não fixados. Além disso, devem exibir bom rendimento de cor e alta reatividade, sendo o objetivo principal prover
15 materiais tingidos com altos graus de fixação. Os corantes conhecidos não satisfazem estas exigências em todas as propriedades.

Os corantes descritos na técnica anterior, como, por exemplo, os corantes da US 4 841 031, US 4 937 326 e JP 61-272 269, ainda possuem certas desvantagens com relação às propriedades exigidas.

O problema subjacente à presente invenção é descobrir, assim, para tingimento e estampagem de materiais de fibras, corantes reativos melhorados que possuam, em alto grau, as qualidades acima mencionadas. Os novos corantes devem se distinguir especialmente por altos rendimentos de fixação e boas propriedades de estabilidade da ligação fibra-corante, e além
20 disso, deve ser possível retirar facilmente, por lavagem, o corante que não se fixar nas fibras. Os corantes devem também produzir materiais tingidos com boas propriedades globais de solidez, por exemplo solidez à luz e ao molhamento.
25

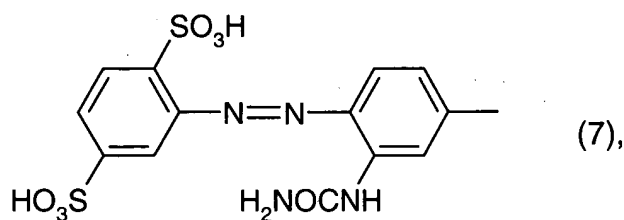
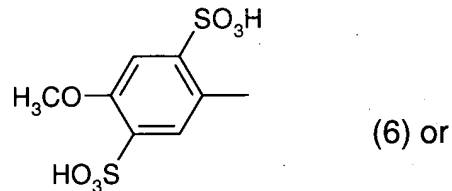
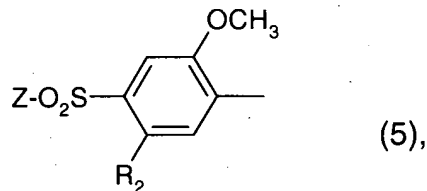
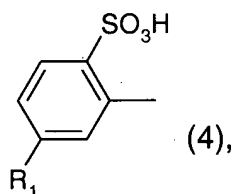
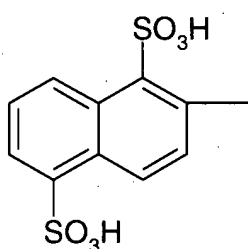
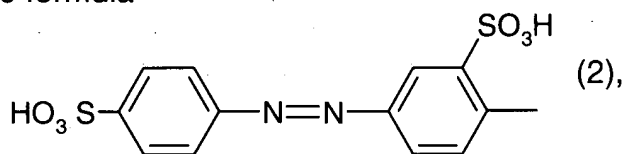
Foi verificado que o problema é bem resolvido pelos corantes definidos abaixo.
30

A presente invenção refere-se, assim, a corantes reativos de fórmula



em que

D é um radical de fórmula



R_1 é hidrogênio, acetila, sulfo, α,β -dibromopropionilamino, α -bromoacrililamino, β -cloroetilsulfonilbutirilamino, β -sulfatoetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino,

R_2 é metila ou metóxi,

X é halogênio,

Y é vinila ou β -sulfatoetila e

Z é hidróxi, vinila ou β -sulfatoetila.

10 R_1 é preferivelmente hidrogênio, acetila, α,β -dibromopropionilamino, α -bromoacrililamino, β -cloroetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino.

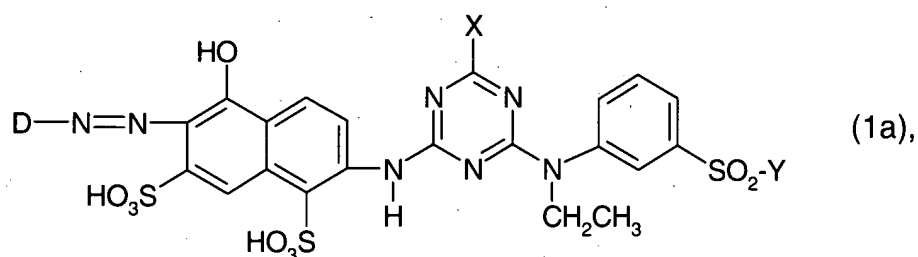
R_1 é com especial preferência hidrogênio.

D é preferivelmente um radical de fórmula (2), (3) ou (4).

D é com especial preferência, um radical de fórmula (2).

Para X, podem ser considerados, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, preferivelmente flúor ou cloro e especialmente cloro.

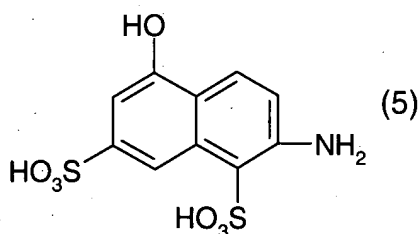
O corante de fórmula (1) é preferivelmente um corante de fórmula



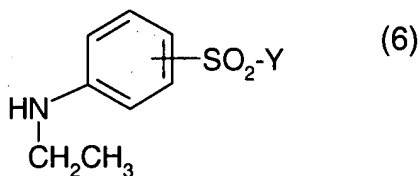
em que D, X e Y, cada, possuem as definições e significados preferidos fornecidos acima.

10 A presente invenção refere-se também a um processo para a preparação dos corantes reativos de acordo com a invenção em que

(i) um composto de fórmula

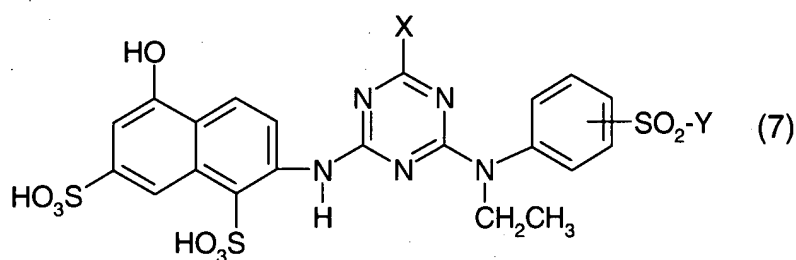


e um composto de fórmula

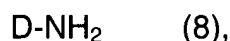


são reagidos em qualquer ordem com halogeneto cianúrico e

15 (ii) é acoplada ao composto resultante de fórmula

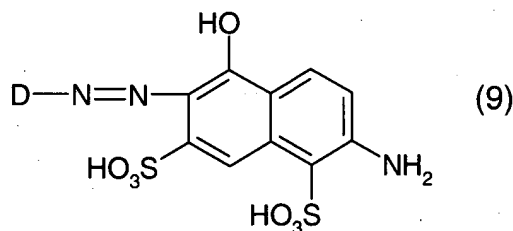


uma amina de fórmula



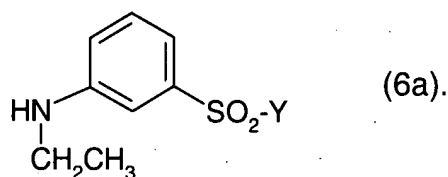
em que D, X e Y, cada, possuem as definições e significados preferidos fornecidos acima.

- 5 Já que a etapa de processo (i) indicada acima pode ser realizada em uma ordem diferente, duas variantes de processo diferentes são possíveis. Assim, por exemplo, aproximadamente um equivalente molar de um composto de fórmula (6) é reagido com aproximadamente um equivalente molar de halogeneto cianúrico, e o produto obtido é, então, condensado com
- 10 aproximadamente um equivalente molar de um composto de fórmula (5). Em uma variante de processo preferida, aproximadamente um equivalente molar de um composto de fórmula (5) é reagido com aproximadamente um equivalente molar de halogeneto cianúrico e o produto de condensação obtido é, então condensado com aproximadamente um equivalente molar de um
- 15 composto de fórmula (6). Em vez do composto de fórmula (5), é também possível usar o produto de acoplamento do mesmo de fórmula,



caso em que a etapa de processo (ii) é omitida. O composto de fórmula (9) pode ser obtido por diazotização de uma amina de fórmula (8) e acoplamento do sal diazônio a um composto de fórmula (5).

- 20 Um composto adequado de fórmula (6) é preferivelmente o composto de fórmula



Um halogeneto cianúrico adequado é, por exemplo, cloreto cianúrico ou fluoreto cianúrico, especialmente cloreto cianúrico.

As reações individuais de condensação são realizadas, por exemplo, de acordo com processos conhecidos *per se*, usualmente em solução aquosa, em uma temperatura de, por exemplo, 0 a 50°C, especialmente de 0 a 30°C, e a um valor de pH de, por exemplo, 2 a 10, especialmente de 2 a 6.

A diazotização da amina de fórmula (8) é realizada de maneira usual, usando, por exemplo, um nitrito, por exemplo, um nitrito de metal alcalino, como nitrito de sódio, em um meio de ácido mineral, por exemplo um meio de ácido clorídrico, em temperaturas de, por exemplo, -5 a 40°C, preferivelmente em temperatura de 0 a 25°C.

O acoplamento ao componente de acoplamento de fórmula (5) ou (7) é realizado de maneira conhecida *per se* em valores de pH neutros a fracamente alcalinos, por exemplo em um pH de 1 a 10, com vantagem em um pH de 3 a 7, e em temperaturas de, por exemplo, -5 a 40°C, preferivelmente de 0 a 35°C.

O produto final pode, opcionalmente, além disso, ser submetido a uma reação de conversão. Essa reação de conversão é, por exemplo, a conversão de um grupo reativo passível de ser transformado em vinila presente em Y em sua forma vinílica por tratamento com solução diluída de hidróxido de sódio, como a conversão do grupo β-sulfatoetilsulfonila no radical vinilsulfonila. Tais reações são conhecidas *per se*.

Os compostos de fórmula (5), (6) e (8) são conhecidos ou podem ser preparados em analogia com compostos conhecidos.

Os corantes reativos de fórmula (1) de acordo com a invenção estão na forma do ácido livre ou, preferivelmente, na forma de um sal do mesmo. Sais considerados são, por exemplo, sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos e sais de amônio, e sais de aminas orgânicas.

Sais de sódio, lítio, potássio e amônio e sais de mono-, di- e trietanolamina podem ser mencionados como exemplos.

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

Os corantes reativos de acordo com a invenção podem ser aplicados ao material de fibra e fixados à fibra de várias maneiras, especialmente na forma de soluções aquosas de corante e pastas de corante para estampagem. Eles são adequados tanto para o método de exaustão, quanto para tingimento de acordo com o método de foulardagem, de acordo com o qual os produtos são impregnados com soluções aquosas de corante, opcionalmente contendo sal e, após tratamento com álcali ou na presença de álcali, os corantes são fixados, onde apropriado, com a ação de calor ou por estocagem por várias horas em temperatura ambiente. Após fixação, os materiais tingidos ou estampagens são enxaguados completamente com água fria e quente, opcionalmente com a adição de um agente que tem uma ação de dispersão e promove a difusão de corante não fixado.

Os corantes reativos de acordo com a invenção são distinguidos por alta reatividade, boa capacidade de fixação e um comportamento de formação muito bom. Eles podem, assim, ser usados de acordo com o método de tingimento de exaustão em temperaturas de tingimento baixas e re-

querem somente tempos curtos de vaporização no método de foulardagem com subsequente vaporização para impregnação. Os graus de fixação são altos e corante não fixado pode ser retirado por lavagem facilmente, a diferença entre o grau de exaustão e o grau de fixação sendo notavelmente pequena, isto é a perda por ensaboamento sendo muito pequena. Os corantes de acordo com a invenção são também adequados, especialmente para estampagem, mais especialmente em algodão, mas são igualmente adequados também para estampagem de fibras contendo nitrogênio, por exemplo lã ou seda ou tecidos mistos que incluem lã ou seda.

10 Os materiais tingidos e estampagens produzidos usando os corantes reativos de acordo com a invenção possuem uma força tintorial alta e uma alta estabilidade de ligação fibra-corante tanto na faixa ácida quanto na faixa alcalina, e, além disso, possuem boa solidez à luz e propriedades muito boas de solidez em molhamento, como solidez a lavagem, a água, a água do mar, "cross-dyeing" e a transpiração, bem como boa solidez a cloro, a plissamento, a estampagem a quente, e a esfregamento.

Os corantes reativos de acordo com a invenção são também adequados como colorantes para uso em sistemas de registro. Tais sistemas de registro são, por exemplo, impressoras a jato de tinta comerciais para impressão de papel ou têxtil, ou instrumentos de escrita, como canetas-tinteiro ou canetas esferográficas, e especialmente impressoras a jato de tinta. Para essa finalidade, o corante reativo de acordo com a invenção é primeiramente levado a uma forma adequada para uso em sistemas de registro. Uma forma adequada é, por exemplo, uma tinta aquosa que inclui os corantes reativos de acordo com a invenção como colorante. As tintas podem ser preparadas de maneira usual misturando os componentes individuais comuns na impressão a jato de tinta no montante desejado de água.

Substratos que são levados em consideração para a impressão a jato de tinta incluem, além de papel e filmes plásticos, por exemplo os materiais de fibra contendo grupo hidroxila ou nitrogênio, especialmente materiais de fibra contendo celulose. Os materiais de fibra são preferivelmente materiais de fibras têxteis.

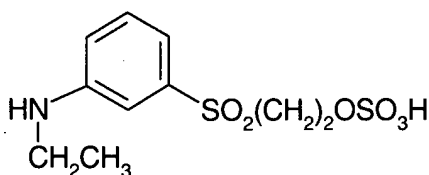
Os Exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção. A não ser que indicado o contrário, as temperaturas são fornecidas em graus Celsius, partes são partes em peso e percentagens referem-se a percentagens em peso. Partes em peso se relacionam com partes em volume em uma razão de quilogramas para litros.

5

Exemplo 1:

a) 94,5 partes de cloreto cianúrico são agitados vigorosamente em 750 partes de uma mistura de água-gelo com a adição de um agente umectante e 0,5 parte de fosfato ácido dissódico, e a mistura é ajustada a pH 2,5 usando ácido clorídrico a 32%. Uma solução neutra de 160 partes de ácido 2-amino-5-naftol-1,7-dissulfônico em 600 partes de água é, então, adicionada a essa mistura, sendo mantida a temperatura da mistura de reação em uma faixa de 0 a 2°C e o valor de pH a 2,5. O pH da mistura de reação é, então, aumentado para 4 usando solução de hidróxido de sódio (30%).

15 b) Uma solução neutra de 162 partes do composto de fórmula



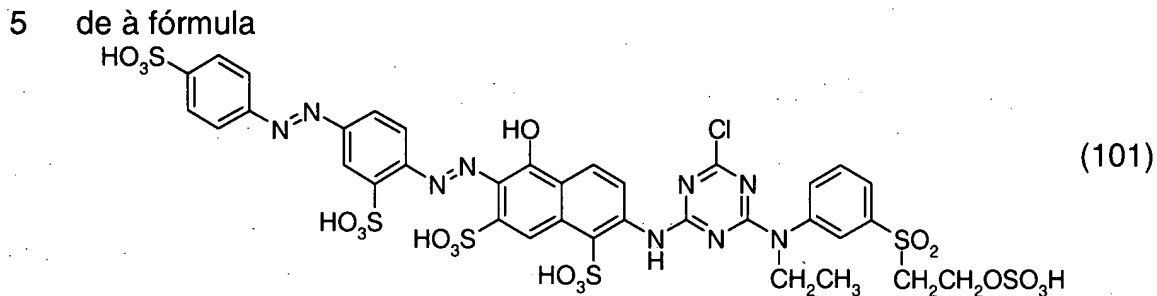
em 800 partes de água é acrescentada a 8°C à mistura de reação obtida de acordo com a), o pH sendo mantido a aproximadamente 4,5 por adição de uma solução de carbonato de sódio (20%). Após a adição, a mistura de reação é aquecida a 30°C e agitada de um dia para o outro.

20 c) 179 partes de ácido 4-aminoazobenzol-3,4'-dissulfônico são agitados em 750 partes de água, e 170 partes de gelo e 139,2 partes de ácido clorídrico a 32% são acrescentados à mistura. 113 partes por volume de solução de nitrito de sódio 4N são, então, adicionadas em gotas à mistura e a agitação é subsequente realizada por um breve período para completar a reação.

25 Excesso de nitrito de sódio é destruído usando ácido sulfâmico.

d) A suspensão do sal diazônio obtida de acordo com c) é adicionada com medição na mistura de reação obtida de acordo com b), sendo o pH da mistura ajustado a 7 por adição de solução de carbonato de sódio (20%), a temperatura da mistura de reação sendo mantida em 16°C e o pH sendo manti-

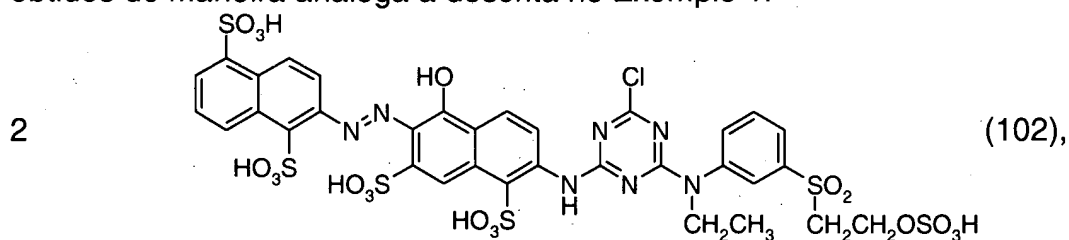
do em 7 por adição de uma solução de carbonato de sódio (20%). O valor de pH é, então, ajustado a 6,3 usando ácido clorídrico, e a mistura de reação obtida é filtrada até ficar clara, isenta de sal por diálise e concentrada. São obtidas 780 partes de um composto que, na forma do ácido livre correspondente à fórmula



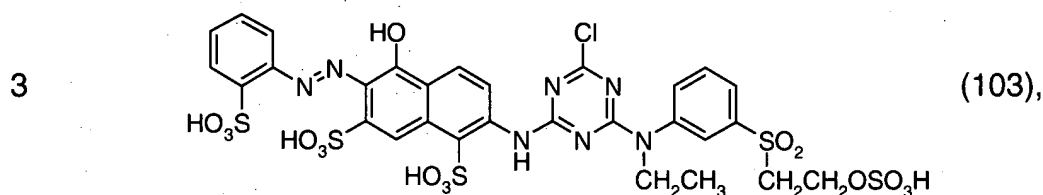
(λ_{\max} : 508 nm) e que tingem algodão em um tom vermelho tendo boas propriedades globais de solidez.

Exemplos 2 a 11: Os corantes indicados abaixo, que tingem algodão em tons de vermelho tendo boas propriedades globais de solidez, podem ser obtidos de maneira análoga à descrita no Exemplo 1.

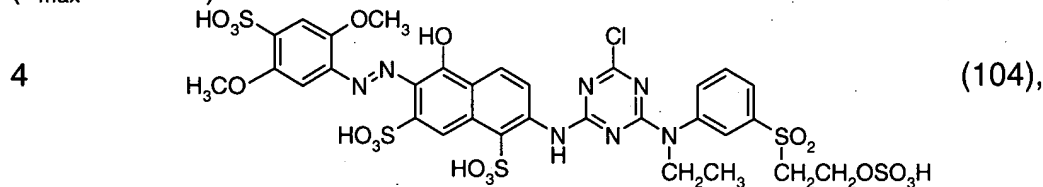
10



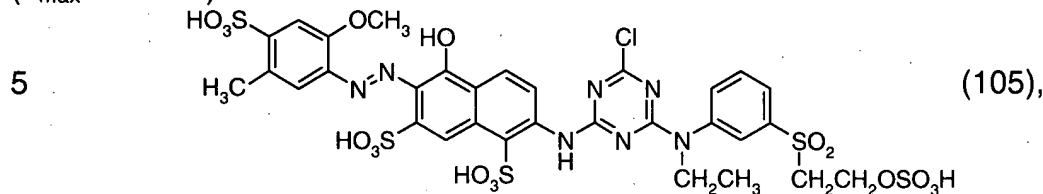
(λ_{\max} : 486 nm)



(λ_{\max} : 482 nm)

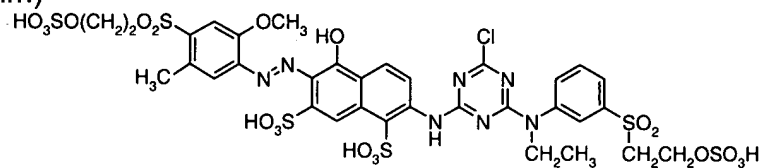


(λ_{\max} : 520 nm)



$(\lambda_{\max}: 512 \text{ nm})$

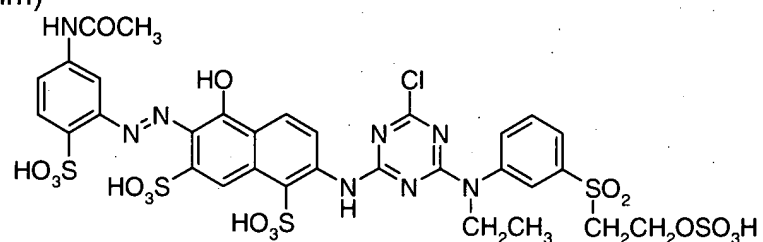
6



(106),

 $(\lambda_{\max}: 502 \text{ nm})$

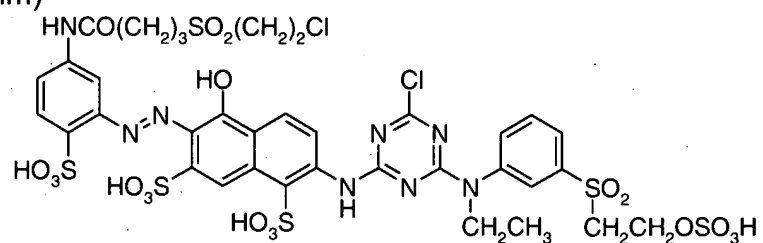
7



(107),

 $(\lambda_{\max}: 484 \text{ nm})$

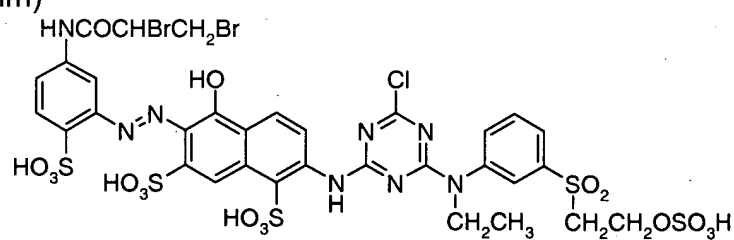
8



(108),

 $(\lambda_{\max}: 482 \text{ nm})$

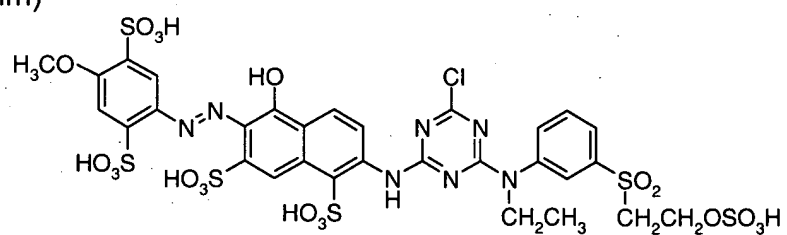
9



(109),

5 $(\lambda_{\max}: 482 \text{ nm})$

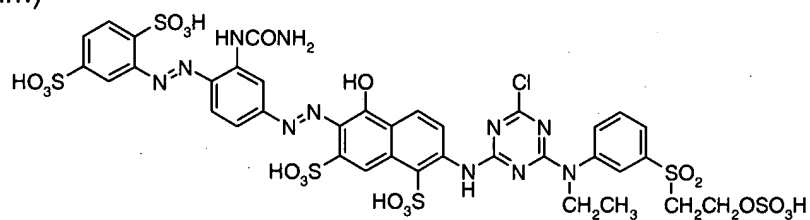
10



(110),

 $(\lambda_{\max}: 498 \text{ nm})$

11



(111).

 $(\lambda_{\max}: 530 \text{ nm})$ Procedimento de Tingimento I

100 partes de tecido de algodão são introduzidos a 60°C em

1500 partes de um banho de corante contendo 45 g/l de cloreto de sódio e 2 partes do corante reativo obtido de acordo com o Exemplo 1. Após 45 minutos a 60°C, 20 g/l de carbonato de sódio anidro são adicionados. O tingimento continua por mais 45 minutos nessa temperatura. Os produtos tingidos são, então, enxaguados, ensaboados em fervura por 15 minutos com um detergente não iônico, novamente enxaguados e secos.

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

Procedimento de Tingimento II

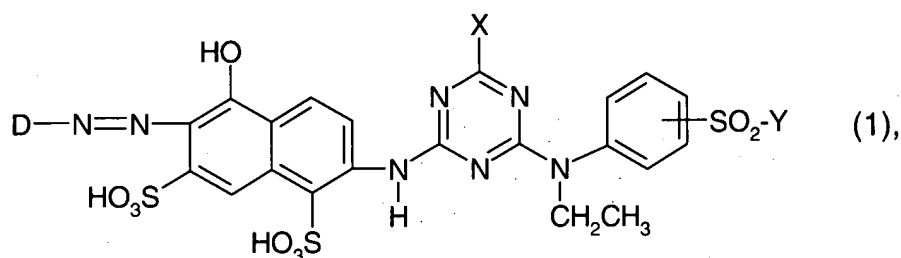
0,1 parte do corante de acordo com o Exemplo 1 é dissolvida em 200 partes de água, e 0,5 parte de sulfato de sódio, 0,1 parte de um auxiliar de nivelamento (baseado no produto de condensação de uma amina alifática superior com óxido de etileno) e 0,5 parte de acetato de sódio é acrescentada. O pH é, então, ajustado a um valor de 5,5 usando ácido acético (80%). O banho de corante é aquecido a 50°C por 10 minutos e, então, 10 partes de um tecido de lã são adicionadas. É, então, realizado aquecimento, durante um período de aproximadamente 50 minutos, a uma temperatura de 100°C e o tingimento é realizado nessa temperatura por 60 minutos, após o que o banho de corante é deixado esfriar a 90°C e os materiais tingidos são removidos. O tecido de lã é lavado com água fria e quente e é então fiado e seco.

Procedimento de Estampagem

3 partes do corante obtido de acordo com o Exemplo 1 são borri-fadas, com agitação rápida, em 100 partes de um espessante de estoque contendo 50 partes de espessante alginato de sódio a 5%, 27,8 partes de água, 20 partes de uréia, 1 parte de m-nitrobenzenossulfonato de sódio e 1,2 parte de bicarbonato de sódio. A pasta de estampagem assim obtida é usada para estampar tecido de algodão, e o material estampado resultante é seco e tratado com vapor saturado por 2 minutos a 102°C. O tecido estampado é, então, enxaguado, se desejado ensaboado em fervura e novamente enxaguado, e subsequente-mente seco.

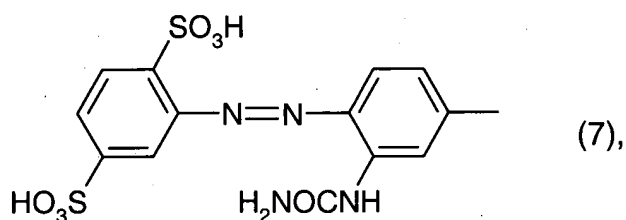
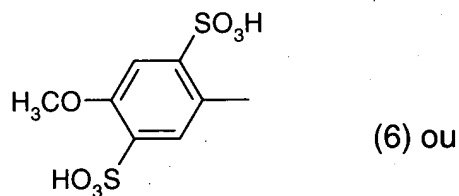
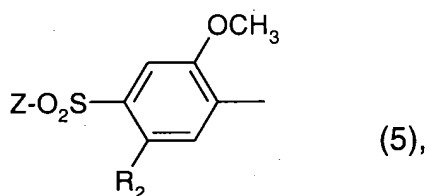
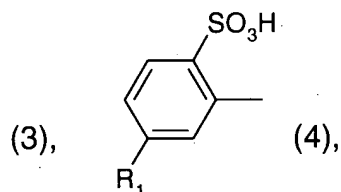
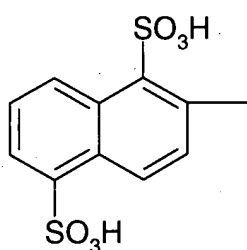
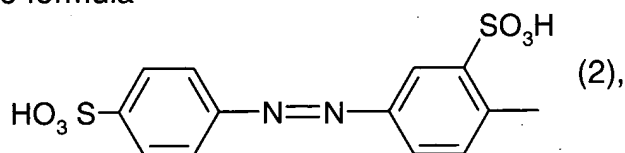
REIVINDICAÇÕES

1. Corante reativo de fórmula



em que

D é um radical de fórmula



- 5 R_1 é hidrogênio, acetila, sulfato, α,β -dibromopropionilamino, α -bromoacrililamino, β -cloroetilsulfonilbutirilamino, β -sulfatoetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino,
 R_2 é metila ou metóxi,
 X é halogênio,
- 10 Y é vinila ou β -sulfatoetila e
 Z é hidróxi, vinila ou β -sulfatoetila.

2. Corante reativo de acordo com a reivindicação 1, em que:

R₁ é hidrogênio, acetila, α,β-dibromopropionilamino, α-bromoacrililamino, β-cloroetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino.

3. Corante reativo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que

5 R₁ é hidrogênio.

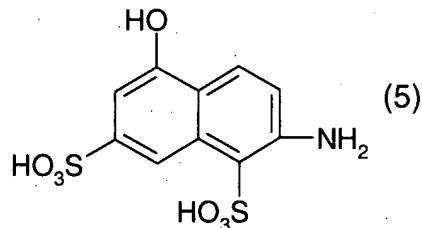
4. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que D é um radical de fórmula (2), (3) ou (4).

5. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que D é um radical de fórmula (2).

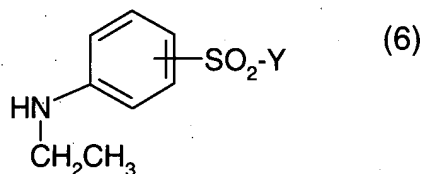
10 6. Corante reativo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que X é cloro.

7. Processo para a preparação de um corante reativo de como definido na reivindicação 1, em que

(i) um composto de fórmula

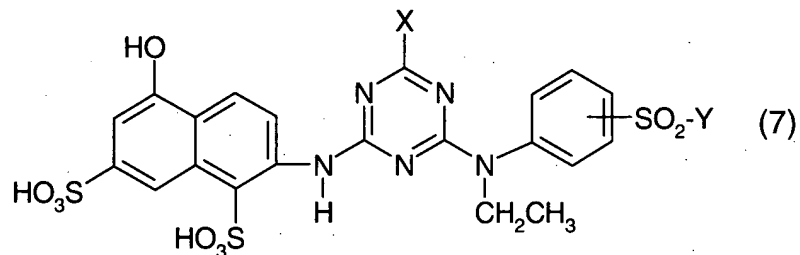


15 e um composto de fórmula

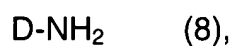


são reagidos em qualquer ordem com halogeneto cianúrico e

(ii) é acoplada ao composto resultante de fórmula



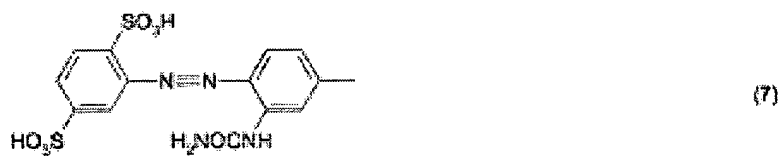
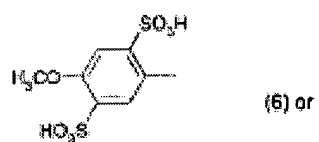
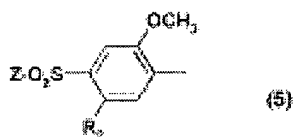
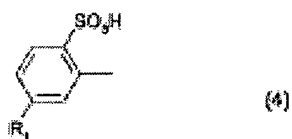
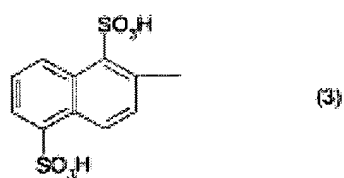
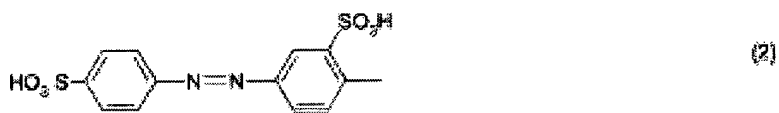
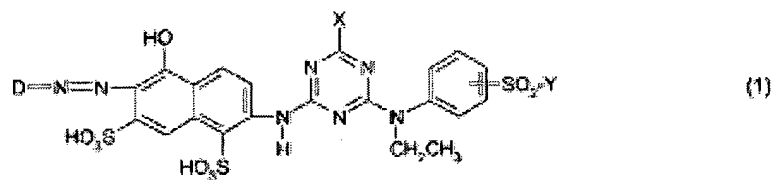
uma amina de fórmula



em que D, X e Y são, cada um, como definidos na reivindicação 1.

8. Uso de um corante reativo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 ou de um corante reativo preparado como definido na reivindicação 7 no tingimento ou estampagem de material de fibra con-
5 tendo grupo hidroxila ou nitrogênio.

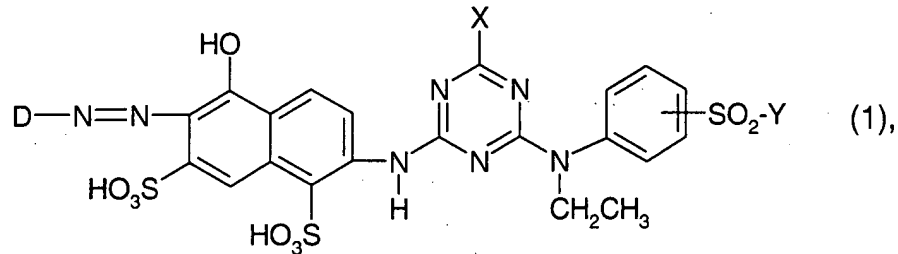
9. Uso de acordo com a reivindicação 8, em que o material de fibra contendo celulose, especialmente material de fibra contendo algodão, é tingido ou estampado.



RESUMO

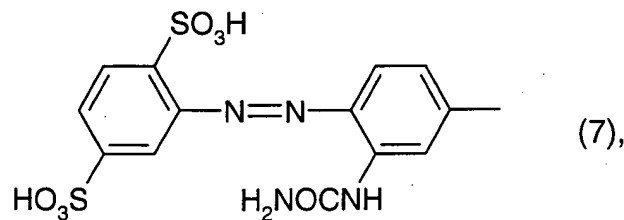
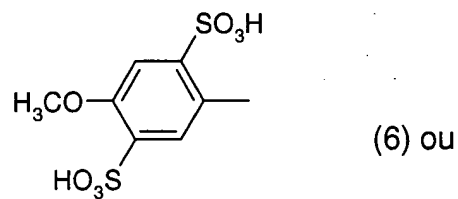
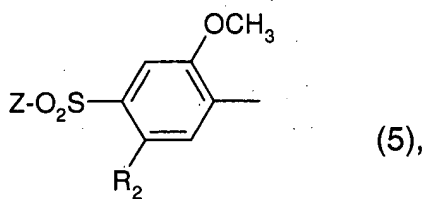
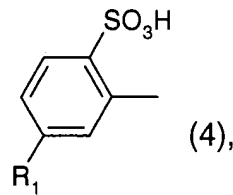
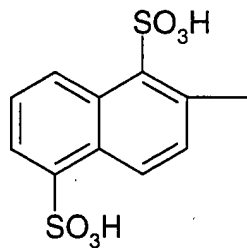
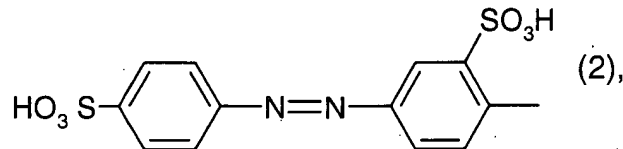
Patente de Invenção: "CORANTES REATIVOS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E SEU USO".

Corantes reativos de fórmula



5 em que

D é um radical de fórmula



R_1 é hidrogênio, acetila, sulfo, α,β -dibromopropionilamino, α -bromoacrililamino, β -cloroetilsulfonilbutirilamino, β -sulfatoetilsulfonilbutirilamino ou vinilsulfonilbutirilamino,

10 R_2 é metila ou metóxi,

X é halogênio,