INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 712905 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C09B062/01 A D06P001/38 B

(12) ***FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO***

(22) ***Data de depósito:*** 1995.11.08

(30) ***Prioridade:*** 1994.11.17 CH 346894

(43) ***Data de publicação do pedido:***
1996.05.22

(45) ***Data e BPI da concessão:***
2001.08.29

(73) ***Titular(es):***
CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
KLYBECKSTRASSE 141 4057 BASEL CH

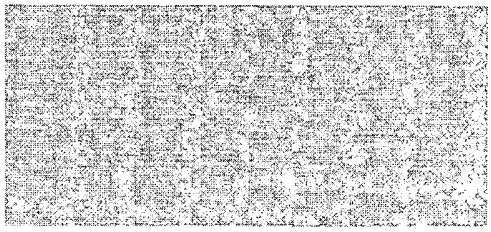
(72) ***Inventor(es):***
ATHANASSIOS TZIKAS CH
BERNHARD MULLER, DR. DE
ROLF DEITZ DE

(74) ***Mandatário(s):***
MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA
RUA DO ARCO DA CONCEIÇÃO 3, 1° AND. 1100 LISBOA PT

(54) ***Epígrafe:*** CORANTES REACTIVOS SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO

(57) ***Resumo:***

CORANTES REACTIVOS SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO



DESCRIÇÃO

CORANTES REACTIVOS, SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO

A presente invenção refere-se a novos corantes reactivos, a processos para a sua preparação e sua utilização.

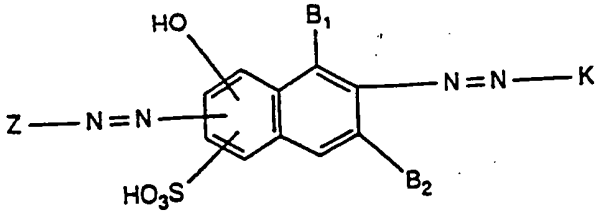
A prática da coloração com corantes reactivos tem conduzido, nos últimos tempos, a uma maior exigência quanto à qualidade da coloração e rentabilidade do processo de coloração. Como resultado, persiste ainda a necessidade de novos corantes reactivos que apresentem propriedades melhoradas, em especial no que respeita à aplicação.

Para a coloração, são hoje necessários corantes reactivos que sejam suficientemente eficazes e que apresentem igualmente uma boa lavabilidade das partes não fixadas. Devem além disso apresentar um bom efeito de coloração e ter uma reactividade elevada, devendo proporcionar, em especial, uma coloração com graus de fixação elevados. Os corantes conhecidos não satisfazem estas exigências em todas as propriedades.

A presente invenção tem assim por objectivo, encontrar novos corantes reactivos, melhorados, para a coloração e impressão de materiais à base de fibras, que possuam as qualidades acima caracterizadas com valores elevados. Os novos corantes deverão acima de tudo ser caracterizados por uma maior capacidade de fixação e maior estabilidade de ligação fibra-corante e, além disso, não deverão ser facilmente laváveis da parte fixada à fibra. Eles deverão ainda resultar em colorações com boas propriedades gerais, por exemplo em termos de estabilidade à luz e humidade.

Verificou-se que utilizando os novos corantes reactivos a seguir definidos é possível alcançar o objectivo proposto.

O objecto da presente invenção são compostos de fórmula

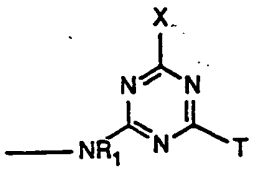


(1)

em que um dos resíduos B_1 e B_2 é hidrogénio e o outro é sulfo, K é o resíduo de um componente de acoplamento da série naftilo ou série heterocíclica e Z é o resíduo de um componente diazo isento de grupos hidroxi, da série benzeno ou naftalina ou o resíduo de um composto monoazo e em que pelo menos um dos resíduos K ou Z apresenta um grupo que reage com fibras, seleccionado do grupo

$-SO_2Y$ (2a)

$-CONR_1-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (2b) e



(2c)

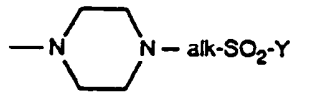
em que X é halogéneo, 3-carboxipiridin-1-ilo ou 3-carbamoilpiridin-1-ilo, T, independentemente, tem o significado de X ou é hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, fenoxi, alquilo-C_1-C_4, morfolino, amino eventualmente substituído com um resíduo não reactivo, ou um resíduo reactivo de fórmula

$-N(R_3)-alq-SO_2-Y$ (3a),
$|$
R_2

$-N(R_1)-alq-Q-alq'-SO_2-Y$ (3b),

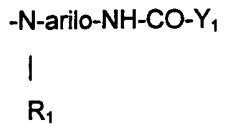
$-N(R_1)-arilo-SO_2-Y$ (3c),

$-N(R_1)-arilo-(alq)_m-W-alq'-SO_2-Y$ (3d),



(3e)

ou



(3f),

R_2 é hidrogénio, alquilo-C_1-C_4 eventualmente substituído com hidroxi, sulfo, sulfato,



carboxi ou ciano ou um resíduo -alq-SO_2-Y,

R_3 é hidrogénio, hidroxi, sulfo, sulfato, carboxi, ciano, halogéneo, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, alcanoiloxi-C_1-C_4, carbamoilo ou o grupo -SO_2-Y,

alq e alq', independentemente um do outro, são alquilo-C_1-C_6,

arilo é um resíduo de fenilo ou naftilo não substituído, ou substituído com sulfo, carboxi, alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4 ou halogéneo,

Y_1 é um grupo CHX_2-CH_2X_2 ou -CX_2=CH_2 e X_2 é cloro ou bromo,

Q é o resíduo -O- ou -NR_1-,

W é um grupo -SO_2-NR_2-, -$CONR_2$ ou -NR_2CO-,

m é o número 0 ou 1

R_1 é hidrogénio ou alquilo-C_1-C_4,

Y é vinilo ou um resíduo -CH_2-CH_2-U e U é um grupo que se despede, cindível, alcalino, e

n é um número inteiro de 1 a 6.

A CH-A-487 987 descreve corantes azo, que contêm um grupo hidroxilo no componente diazo e que na presença de meios dadores de metais formam corantes azo de complexos metálicos.

Os compostos de fórmula (1) apresentam pelo menos dois grupos sulfo, que podem existir, cada um, tanto na forma do ácido livre -SO_3H, como na forma de quaisquer sais, por exemplo, na forma de sais de alcalinos, alcalino-terrosos ou sais de amónio, ou na

forma de um sal de uma amina orgânica. Exemplos são o sal de sódio, potássio, lítio ou amónio, o sal de mono-, di- ou trietanolamina, ou qualquer sal misto Na/Li ou $Na/Li/NH_4$.

Alquilo-C_1-C_4 significa em geral metilo, etilo, n- ou iso-propilo ou n-, iso-, sec- ou tert.-butilo. Alcoxi-C_1-C_4 significa em geral metoxi, etoxi, n- ou iso-propoxi ou n-, iso-, sec.- ou tert.-butoxi e de preferência metoxi ou etoxi. Halogéneo significa em geral, por exemplo bromo ou cloro. Exemplos de alcanoiloxi-C_2-C_4 são acetilo ou propionilo, exemplos de alcoxi-C_1-C_4 são metoxicarbonilo ou etoxicarbonilo. O termo alquileno-C_1-C_6 significa em geral alquileno-C_1-C_6 de cadeia linear, ou de algum modo ramificado; exemplos são metileno, 1,1 ou 1,2-etileno, 1,2 ou 1,3-propileno, 1,2-, 1,3-, 1,4- ou 2,3-butileno, 1,4-, 2,3- ou 2,4-pentileno, 2-metil-1,5-pentileno e 1,6-hexileno, em que estes resíduos podem ser substituídos como indicado, ou interrompidos, com excepção do metileno, com um heteroátomo -O-, ou -NR_1.

Por grupos que reagem com fibras devem entender-se aqueles que são capazes de reagir com grupos hidroxilo da celulose, os grupos amino-, carboxi-, hidroxi- e tiol da lã e seda, ou com os grupos amino- e eventualmente carboxi de poliamidas sintéticas, com a formação de ligações covalentes. Os grupos que reagem com fibras de fórmulas (2a), (2b) e (2c) estão em regra ligados directamente, ou através de um membro de ponte, ao resíduo de corante.

Grupos que se despedem, cindíveis, alcalinos, U, adequados, são por exemplo, halogéneo, como cloro ou bromo, aciloxi, como acetoxi ou benziloxi, fosfato, sulfato ou tiosulfato.

Exemplos para resíduos Y adequados são, em conformidade, vinilo, β-bromo ou β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo e β-tiosulfatoetilo. Y designa de preferência vinilo ou β-sulfatoetilo.

R_1 significa de preferência hidrogénio, metilo ou etilo e especialmente de preferência hidrogénio.

n designa de preferência o número 2 ou 3 e especialmente de preferência o número 2. m significa de preferência o número 0.

Quando T é amino eventualmente substituído com resíduos não reactivos, então este pode ser, por exemplo, amino, N-alquil-C_1-C_4-amino ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é eventualmente substituído com sulfo, sulfato, hidroxi, carboxi ou fenilo, ciclohexilamino, N-alquil-C_1-C_4 -N-fenilamino ou fenilamino ou naftilamino, em que o fenilo ou naftilo é eventualmente substituído com alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4, alcanoil-C_1-C_4-amino, carboxi, sulfo ou halogéneo.

Exemplos de resíduos amino T, não reactivos, são amino, metilamino, etilamino, β-hidroxietilamino, N,N-Di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, N-metil-N-β-sulfoetilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, ciclohexilamino, morfolino, o-, m- ou p-clorofenilamino, o-, m- ou p-metilfenilamino, o-, m- ou p-metoxifenilamino, o-, m- ou p-sulfofenilamino, disulfofenilamino, o-carboxifenilamino, 1- ou 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metoxi, etoxi, n- ou iso-propoxi, bem como hidroxi.

Como resíduo não reactivo, T é de preferência alcoxi-C_1-C_4, hidroxi, amino, N-mono- ou N,N-di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi.

Especialmente de preferência, T como resíduo não reactivo é amino, N-mono ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi.

Especialmente preferidos para resíduos T não reactivos, são amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-sulfoetilamino, N-metil-N-β-sulfoetilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, morfolino, fenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino.

X designa de preferência halogéneo, por exemplo flúor, cloro ou bromo e especialmente de preferência cloro ou flúor. X_2 significa de preferência bromo.

alq e alq' significam, independentemente um do outro, por exemplo, um resíduo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno ou 1,6-hexileno ou os seus isómeros ramificados.

De preferência, alq e alq' são, independentemente um do outro, um resíduo alquilo-C_1-C_4 e especialmente de preferência um resíduo de etileno ou propileno.

Arileno é de preferência um resíduo de 1,3- ou 1,4-fenileno não substituído ou substituído com sulfo, metilo, metoxi ou carboxi e especialmente de preferência é um resíduo de 1,3- ou 1,4-fenileno.

R_2 é de preferência hidrogénio ou alquilo-C_1-C_4, especialmente de preferência hidrogénio, metilo ou etilo e especialmente de preferência hidrogénio.

R_3 significa de preferência hidrogénio.

Q designa de preferência -NH- ou -O- e especialmente de preferência -O-.

W significa de preferência um grupo de fórmula -CONH- ou -NHCO-, em especial um grupo de fórmula -CONH.

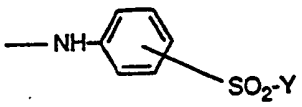
Preferidos como resíduos reactivos de fórmula (3a) a (3f) são aqueles em que W é um grupo de fórmula -CONH- ou -NHCO-, R_1, R_2 e R_3 são, cada um hidrogénio, Q é o resíduo -O- ou -NH-, alq e alq', independentemente um do outro são, cada um etileno ou propileno, arileno, fenileno não substituído ou substituído com metilo, metoxi, carboxi ou sulfo, Y é vinilo ou β-sulfatoetilo, Y_1-$CHBr$-CH_2Br ou -CBr=CH_2 e m é o número 0.

Quando Z tem um grupo que reage com fibras, este corresponde de preferência à fórmula (2a), (2b) ou (2c) anteriormente descrita, em que Y é vinilo, β-bromo- ou β-cloroteilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo ou β-tiosulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, metilo ou etilo, n é o número 2 ou 3, X é halogéneo e T alcoxi-C_1-C_4, hidroxi, amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o alquilo é eventualmente substituído com hidroxi, sulfo ou sulfato e o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi.

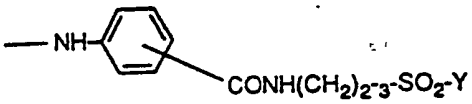
Um resíduo reactivo contido em Z corresponde, de preferência, à fórmula (2a) ou (2c) anteriormente descrita, em que Y é vinilo ou β-sulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, X é cloro ou flúor e T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não

substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi.

Quando o resíduo K tem um resíduo reactivo, este é, de preferência, um resíduo de fórmula (2a), (2b) ou (2c) anteriormente descrita, em que Y é vinilo, β-bromo ou β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo ou β-tiosulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, metilo ou etilo, n é o número 2 ou 3, X é halogéneo e T alcoxi-C_1-C_4, hidroxi, amino, N-mono ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o alquilo é eventualmente substituído com hidroxi, sulfo ou sulfato e o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi, ou um resíduo que reage com fibras, de fórmula



(3c') ou



(3d'),

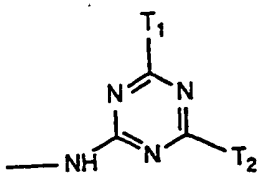
em que Y tem o significado anteriormente indicado.

Os resíduos K e Z podem apresentar um ou mais grupos que reagem com fibras, iguais ou diferentes.

K significa, por exemplo o resíduo de um componente de acoplamento da série naftalina, fenilazonaftalina, 4-alquil-6-hidroxipiridon(2)-, 2,5-diamino-4-alquilpiridin-, 1-arilpirazolon-(5)- ou 1-aril-5-aminopirazol, em que estes corantes podem conter os substituintes usuais e eventualmente um ou mais grupos que reagem com fibras.

Da série de substituintes referem-se, como exemplo, grupos alquilo com 1 a 12 átomos de carbono, em especial 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n- ou iso-propilo, ou n-,

iso-, sec.- ou tert.-butilo, grupos alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, em especial 1 a 4 átomos de carbono, como metoxi, etoxi, n- ou iso-propoxi, ou n-, iso-, sec.- ou tert.-butoxi, alcoxi-C_1-C_4 substituído na porção alquilo, por exemplo com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4 ou sulfato, como, por exemplo, 2-hidroxietoxi, 3-hidroxipropoxi, 2-sulfatoetoxi, 2-metoxietoxi ou 2-etoxietoxi, grupos acilamino com 2 a 8 átomos de carbono, em especial grupos alcanoil-C_2-C_4-amino, como acetilamino ou propionilamino, benzoilamino ou grupos alcoxi-C_2-C_4-carbonilamino, como metoxicarbonilamino ou etoxicarbonilamino, amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino eventualmente substituído na porção alquilo com hidroxi, sulfo, sulfato ou alcoxi-C_1-C_4, por exemplo, metilamino, etilamino, N,N-dimetil ou N,N-dietilamino, sulfometilamino, β-hidroxietilamino, N,N-Di-(2-hidroxietilamino), N-β-sulfatoetilamino, fenilamino, eventualmente substituído na porção fenilo com metilo, metoxi, halogéneo ou sulfo, N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino eventualmente substituído na porção alquilo com hidroxi, sulfo ou sulfato, ou eventualmente substituído na porção fenilo com metilo, metoxi, halogéneo ou sulfo, por exemplo N-metil-N-fenilamino, N-etil-N-fenilamino, N-β-hidroxietil-N-fenilamino ou N-β-sulfoetil-N-fenilamino, naftilamino eventualmente substituído com sulfo, grupos alcanoilo com 2 a 8 átomos de carbono, em especial 2 a 4 átomos de carbono, por exemplo acetilo ou propionilo, benzoilo, alcoxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono no resíduo alcoxi, como metoxicarbonilo ou etoxicarbonilo, alquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono, como metilsulfonilo ou etilsulfonilo, fenil- ou naftilsulfonilo, trifluorometilo, nitro, ciano, hidroxilo, halogéneo, como flúor, cloro ou bromo, carbamoilo, N-alquil-C_1-C_4-carbamoilo, como N-metilcarbamoilo ou N-etilcarbamoilo, sulfamoilo, N-alquil-C_1-C_4-sulfamoilo como N-metilsulfamoilo, N-etilsulfamoilo, N-propilsulfamoilo, N-isopropilsulfamoilo ou N-butilsulfamoilo, N-(β-hidroxietil)-sulfamoilo, N,N-Di-(β-hidroxietil)-sulfamoilo, N-fenilsulfamoilo, ureido, carboxi, sulfometilo, sulfo, sulfato, um resíduo de fórmula

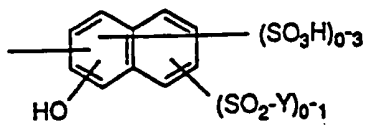


(2c'),

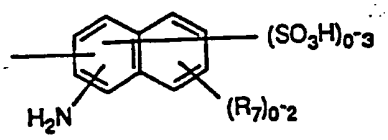
em que T_1 e T_2, independentemente um do outro, são hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, morfolino ou amino eventualmente substituído com resíduos não reactivos, bem como os resíduos que reagem com fibras anteriormente indicados. Os resíduos de alquilo podem ser interrompidos com oxigénio (-O-) ou -NR_1, em que R_1 tem o significado anteriormente

indicado. Na fórmula (2c'), T_1 e T_2 são, independentemente um do outro, de preferência, amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino ou fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi.

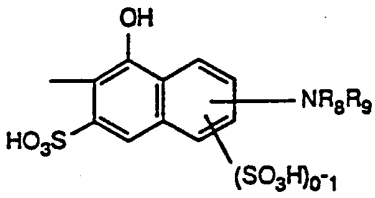
K designa, por exemplo um resíduo de fórmula



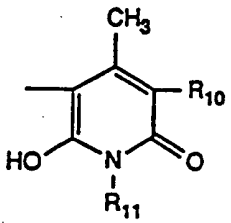
(4a)



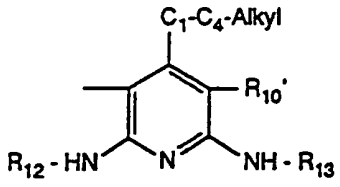
(4b)



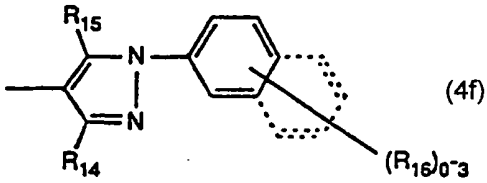
(4c)



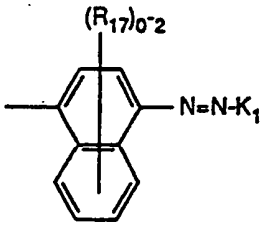
(4d)



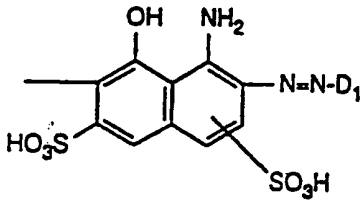
(4e)



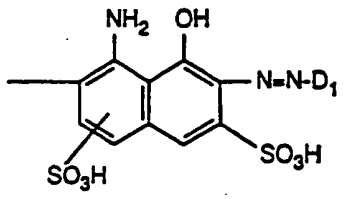
(4f)



(4g)



(4h)

ou  (4i),

em que $(R_7)_{0-2}$ significa 0 a 2 substituintes R_7 iguais ou diferentes do grupo hidroxi e resíduo que reage com fibras de fórmula (2a) anteriormente descrita;

R_8 é hidrogénio, ou alquilo-C_1-C_4 eventualmente substituído com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, sulfato, sulfo, halogéneo ou ciano;

R_9 tem, independentemente, o significado de R_8 ou significa alcanoilo-C_2-C_4, benzoilo ou um resíduo que reage com fibras de fórmula (2c) anteriormente descrita;

R_{10} e $R_{10'}$, independentemente um do outro, são carbamoilo, sulfometilo ou ciano;

R_{11} é hidrogénio ou alquilo-C_1-C_4, o qual é eventualmente substituído com um resíduo de fórmula (2c) anteriormente descrita;

R_{12} e R_{13}, independentemente um do outro, são hidrogénio ou alquilo-C_1-C_{12} eventualmente substituído com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, fenoxi, sulfato, sulfo, carboxi, amino ou N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, o qual por sua vez pode ser substituído na porção alquilo com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, fenoxi, sulfato, sulfo, carboxi, ou um resíduo que reage com fibras de fórmula (2c) anteriormente descrita e/ou, com excepção de metilo, eventualmente interrompido com -O-;

R_{14} é metilo ou carboxi;

R_{15} é hidroxi ou amino;

$(R_{16})_{0-3}$ designa 0 a 3 resíduos R_{16} iguais ou diferentes, de entre o grupo sulfo, halogéneo, hidroxi, alcoxi-C_1-C_4 e alquilo-C_1-C_4;

$(R_{17})_{0-2}$ designa 0 a 2 resíduos R_{17} iguais ou diferentes, de entre o grupo alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4 substituído na porção alquilo com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4 ou sulfato, alcanoil-C_2-C_4-amino, ureido, halogéneo e sulfo;

K_1 é independentemente um resíduo de fórmula (4a) - (4f), (4h) ou (4i) anteriormente descritas e, de preferência, um resíduo de fórmula (4c);

D_1 é um resíduo de fenilo ou 1- ou 2-naftilo, o qual tem 1 a 3 resíduos iguais ou diferentes, do grupo sulfo, alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4, halogéneo ou um resíduo que reage com fibras de fórmula (2a), (2b) ou (2c);

e X e Y têm cada um o significado anteriormente descrito.

Para as variáveis descritas nas fórmulas (4a) a (4i) aplicam-se as seguintes preferências:

R_8 é de preferência hidrogénio;

R_9 significa de preferência acetilo, propionilo, benzoilo, ou um resíduo que reage com fibras de fórmula (2c) anteriormente descrita;

R_{10} designa de preferência carbamoilo ou sulfometilo;

$R_{10'}$ designa de preferência ciano ou carbamoilo;

R_{11} significa de preferência metilo ou etilo;

R_{12} significa de preferência hidrogénio ou alquilo-C_1-C_6 eventualmente substituído com hidroxi, metoxi, etoxi, sulfato ou sulfo;

R_{13} tem, de preferência, independentemente, o significado de R_{12} ou é um resíduo de fórmula (2c) anteriormente descrita;

R_{15} significa de preferência hidroxi;

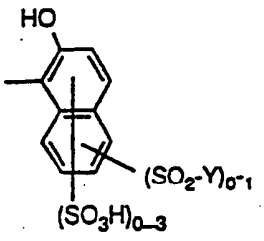
R_{12} e R_{13} são, independentemente um do outro, especialmente de preferência hidrogénio ou alquilo-C_1-C_6 não substituído ou substituído com hidroxi, sulfo ou sulfato;

$(R_{16})_{0-3}$ designa de preferência 0 a 3 resíduos R_{16} iguais ou diferentes, do grupo sulfo, metilo, metoxi, hidroxi e cloro;

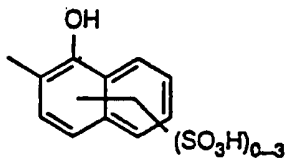
$(R_{17})_{0-2}$ significa de preferência 0 a 2 resíduos R_{17} iguais ou diferentes do grupo metilo, metoxi, alcoxi-C_1-C_4 substituído na porção alquilo com hidroxi ou sulfato, acetilamino, propionilamino e sulfo; e

D_1 é de preferência um resíduo de fenilo ou 1- ou 2-naftilo, que tem 1 a 3 resíduos iguais ou diferentes do grupo sulfo, metilo, metoxi, cloro e resíduo que reage com fibras de fórmula (2a) ou (2c);

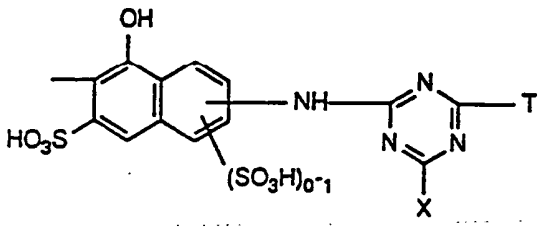
K designa de preferência um resíduo de fórmula



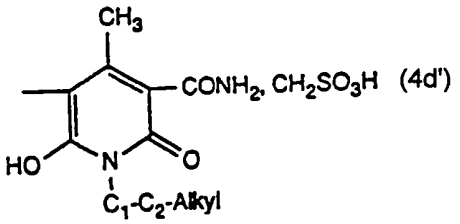
(4a')



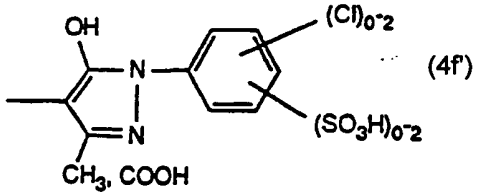
(4a")



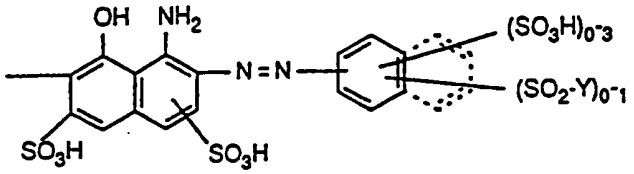
(4c')



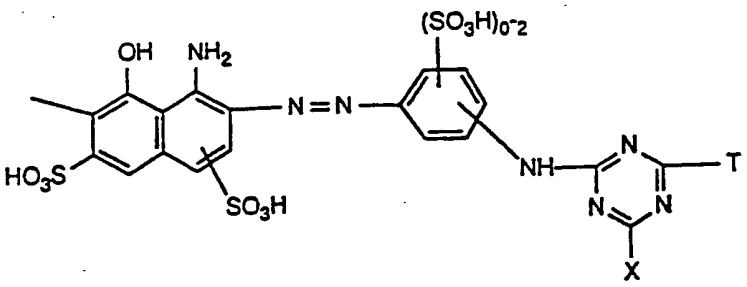
(4d')



(4f')



(4h') ou



(4h'')

em que X é cloro ou flúor, T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino ou fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi e Y tem os significados e preferências anteriormente indicados.

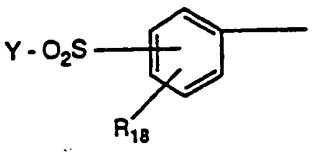
K é especialmente de preferência um resíduo de fórmulas (4c'), (4h') ou (4h'') anteriormente descritas.

Z significa de preferência um resíduo de fenilo-, naftilo, fenilazo ou naftilazo, que podem ter um ou mais dos grupos que reagem com fibras, anteriormente mencionados, de fórmula (2a), (2b) ou (2c), bem como os substituintes usuais em corantes orgânicos, como mencionado, por exemplo para K.

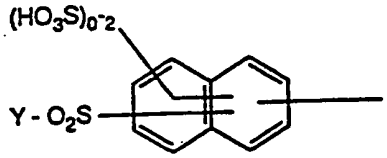
Exemplos de substituintes preferidos para o resíduo Z são alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4, halogéneo, sulfo ou um resíduo de fórmula (2c') anteriormente descrita, bem como os grupos que reagem com fibras anteriormente mencionados.

Z designa de preferência um resíduo de fenilo, naftilo ou fenilazofenilo, que possui um grupo que reage com fibras de fórmula (2a) e/ou (2c), em que Y é vinilo ou β-sulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, X é cloro ou flúor e T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi e ainda não substituído ou substituído com metilo, etilo, metoxi, etoxi, cloro, sulfo, ou um resíduo de fórmula (2c') anteriormente descrita, em que para T_1 e T_2 se aplicam os significados e preferências anteriormente indicados.

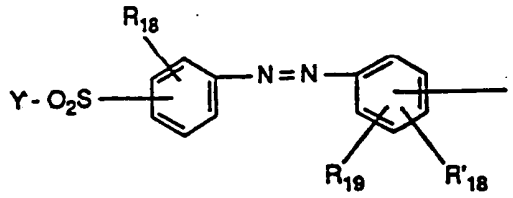
Z é especialmente de preferência um resíduo de fórmula



(5a),



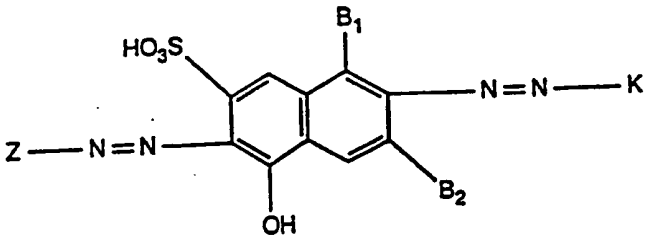
(5b) ou



(5c)

em que R_{18} e $R_{18'}$, independentemente um do outro, são hidrogénio, sulfo, metilo, etilo, metoxi, etoxi ou cloro, R_{19} é hidrogénio, sulfo ou um resíduo de fórmula (2c) ou (2c') anteriormente descrita, em que para R_1, X, T, T_1 e T_2 se aplicam os significados e preferências anteriormente indicados e para Y se aplicam os significados e preferências anteriormente indicados.

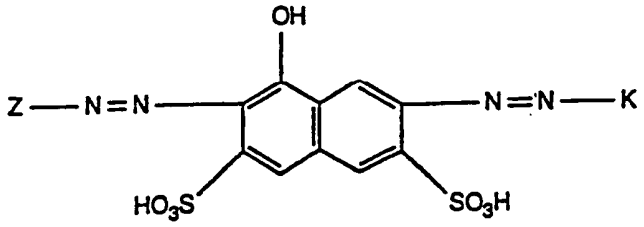
Uma forma de concretização preferida da presente invenção são compostos de fórmula



(1a)

em que um dos resíduos B_1 e B_2 é hidrogénio e o outro é sulfo e para as variáveis K e Z se aplicam os significados e preferências anteriormente indicados. Especialmente preferidos são os compostos de fórmula (1a), em que B_1 é sulfo e B_2 é hidrogénio.

Uma outra forma de concretização da presente invenção, preferida, são compostos de fórmula



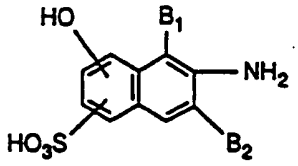
(1b)

em que para as variáveis K e Z se aplicam os significados e preferências anteriormente indicados.

Os compostos de fórmula (1) ou (1a) ou (1b) podem ser preparados, por exemplo, por diazotização de cerca de 1 equivalente molar de um composto de fórmula

$$Z\text{-}NH_2 \qquad (6)$$

de forma usual, por exemplo com nitrito como nitrito de sódio em meio ácido, por exemplo ácido clorídrico e acoplamento com cerca de um equivalente molar de um composto de fórmula



(7)

e em que o composto monoazo obtido é novamente diazotado de forma usual e acoplado a um composto de fórmula

$$K\text{-}H \qquad (8)$$

em que Z, B_1, B_2 e K têm, cada um, os significados anteriormente indicados.

As duas reacções de acoplamento acima referidas são realizadas a um valor de pH neutro a ligeiramente ácido, por exemplo de pH 3 a 7 e a temperaturas de -5 a 30°C.

Os compostos de fórmulas (6) a (8) são conhecidos, ou podem ser preparados por meios conhecidos.

Os compostos de fórmula (1) são adequados como corantes reactivos para a coloração e impressão de diferentes materiais, como a seda, couro, lã, fibras de poliamida e poliuretano e em especial, de materiais à base de fibras contendo celulose, de todos os tipos. Estes materiais à base de fibras são por exemplo, fibras de celulose naturais, como o algodão, linho e cânhamo, bem como celulose e celulose regenerada. Os corantes reactivos de fórmula (1) são também adequados para a coloração ou impressão de fibras

contendo grupos hidroxilo, que estão contidas em tecidos mistos, por exemplo, de misturas de algodão com fibras de poliéster ou fibras de poliamida.

Os corantes de acordo com a invenção podem ser aplicados no material à base de fibras e fixados nas fibras de diferentes modos, em especial na forma de soluções de corantes e pastas de impressão, aquosas. São adequados não só para os processos de extracção, como para a coloração pelo processo de coloração de tecidos leves, podem ser utilizados a temperaturas de coloração baixas, sendo apenas necessário um curto tempo de aplicação no processo "Pad-Steam". Os graus de fixação são elevados e a porção não fixada pode ser facilmente lavada, sendo a diferença entre o grau de extracção e o grau de fixação significativamente pequena, isto é a perda de sabões é muito pequena. Os corantes reactivos de fórmula (1) são adequados também para a impressão, essencialmente de algodão, mas também para a impressão de fibras contendo azoto, por exemplo lã ou seda, ou tecidos mistos, que contêm lã.

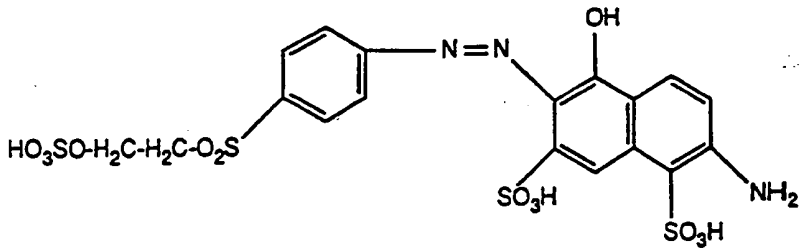
A coloração e impressão de materiais à base de fibras de celulose, realizadas com os corantes ou misturas de corantes de acordo com a invenção apresentam uma intensidade de cor forte e uma estabilidade de ligação fibra-corante elevada, tanto na gama ácida, como alcalina e além disso, uma boa estabilidade à luz e uma excelente estabilidade à humidade, como estabilidade à água de lavagem, água, água do mar, sobrecoloração e transpiração, bem como uma boa capacidade de plissagem, de engomação e resistência ao atrito e em especial ao cloro.

Os exemplos seguintes servem para melhor explicar a invenção. As temperaturas são dadas em graus Celsius, as partes são partes em peso, as percentagens referem-se a percentagens em peso, salvo indicação em contrário. As partes em peso e as partes em volume têm a mesma relação entre si que o quilograma e o litro.

Exemplo 1: Adicionam-se 28 partes de 2-(4-aminofenilsulfonil)-etil-hidrogenosulfato em 150 partes de água e agita-se bem. A esta suspensão, adicionam-se 16 partes de ácido clorídrico concentrado, arrefece-se entre 0 a 5°C e adiciona-se gota a gota, lentamente, 7 partes de nitrito de sódio, dissolve-se em 25 partes de água. Após a diazotização o nitrito em excesso é eliminado com ácido sulfamínico.

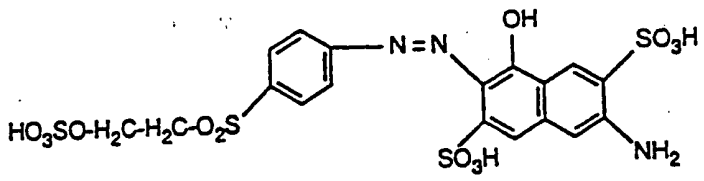
A solução diazo preparada deste modo é em seguida adicionada entre 0 a 5°C a uma solução de 32 partes de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalin-3,5-disulfónico em 150 partes de água e o pH é mantido constante num valor de 7 , por adição de solução de hidróxido de sódio.

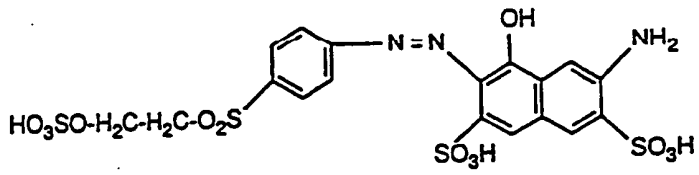
No final do acoplamento, o composto aminoazo resultante, de fórmula



é, sem isolamento prévio, novamente diazotado a 0 a 5°C com 7 partes de nitrito de sódio em solução de ácido clorídrico e, no final, o excesso de nitrito é eliminado com ácido sulfamínico (solução diazo 1).

Exemplos 2-3: Procedendo como descrito no exemplo 1 e utilizando em vez de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3,5-disulfónico, uma quantidade equivalente de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3,7-disulfonico, ou ácido 7-amino-1-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico, obtêm-se soluções dos compostos diazo dos compostos amino seguintes

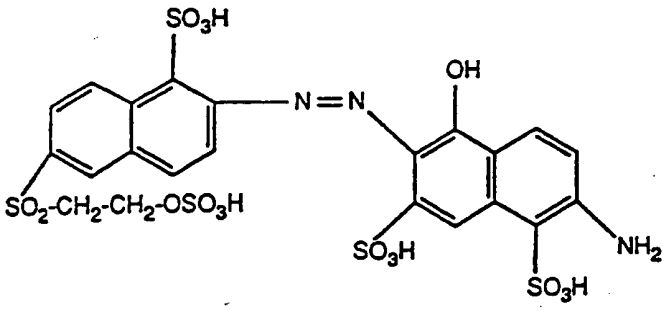
Exemplo Nr.	Composto amino
2	 (solução diazo 2)

3  (solução diazo 3)

Exemplo 4: Adicionam-se 35 partes de 2-(2-amino-1-sulfonaft-6-il-sulfonil)-etil-hidrogenosulfato em 200 partes de água e agita-se bem. A esta suspensão adicionam-se 16 partes de ácido clorídrico concentrado, arrefece-se entre 0 a 5°C e adiciona-se gota a gota, lentamente, 7 partes de nitrito de sódio, dissolve-se em 25 partes de água. Após a diazotização, o nitrito em excesso é eliminado com ácido sulfamínico.

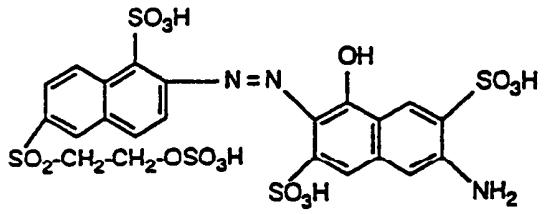
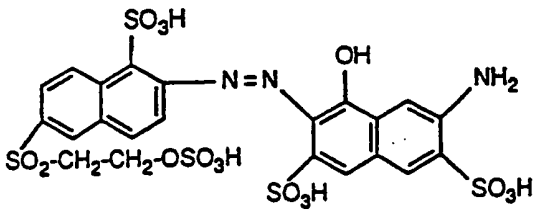
A solução diazo preparada deste modo é em seguida adicionada entre 0 a 5°C a uma solução de 32 partes de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalin-3,5-disulfónico em 150 partes de água e o pH é mantido constante num valor de 7 , por adição de solução de hidróxido de sódio.

No final do acoplamento , o composto aminoazo resultante, de fórmula

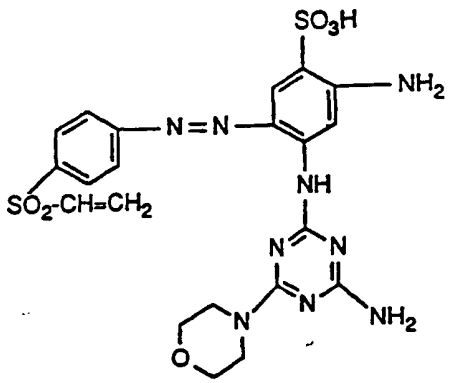


é, sem isolamento prévio, novamente diazotado entre 0 a 5°C com 7 partes de nitrito de sódio em solução de ácido clorídrico e no final, o excesso de nitrito é eliminado com ácido sulfamínico (solução diazo 4).

Exemplos 5-6: Procedendo como descrito no exemplo 4 e utilizando em vez de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalina-3,5-disulfónico, uma quantidade equivalente de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3,7-disulfónico, ou ácido 7-amino-1-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico, obtêm-se soluções dos compostos diazo dos compostos amino seguintes

Exemplo Nr.	Composto amino	
5		(solução diazo 5)
6		(solução diazo 6)

Exemplo 7: Adicionam-se 63 partes do composto de fórmula

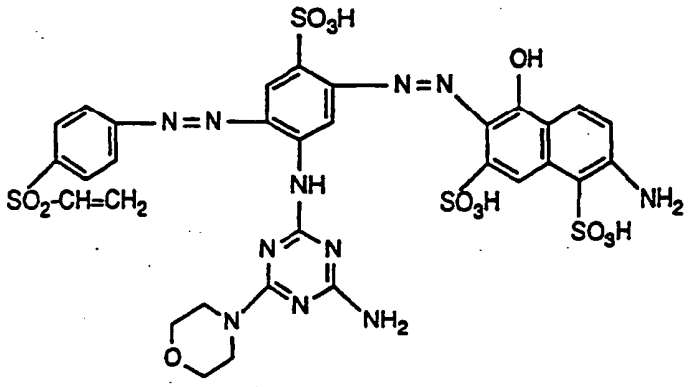


(Preparação de acordo com EP A 0 647 683) a 600 partes de água e agita-se bem. A esta suspensão adicionam-se 16 partes de ácido clorídrico concentrado, arrefece-se entre 0 a 5°C e adiciona-se, gota a gota, lentamente, 7 partes de nitrito de sódio, dissolve-se em 25 partes de água. Após a diazotização, o nitrito em excesso é eliminado com ácido sulfamínico.

A solução diazo preparada deste modo é em seguida adicionada entre 0 a 5°C a uma solução de 32 partes de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalin-3,5-disulfónico em 150 partes de

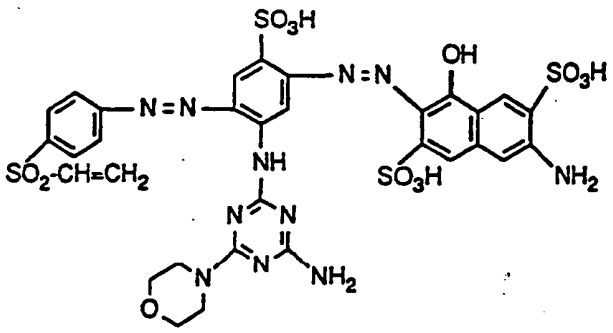
água e o pH é mantido constante num valor de 7, por adição de solução de hidróxido de sódio.

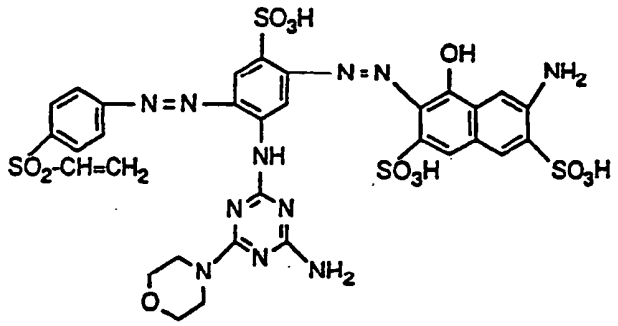
No final do acoplamento , o composto aminoazo resultante, de fórmula



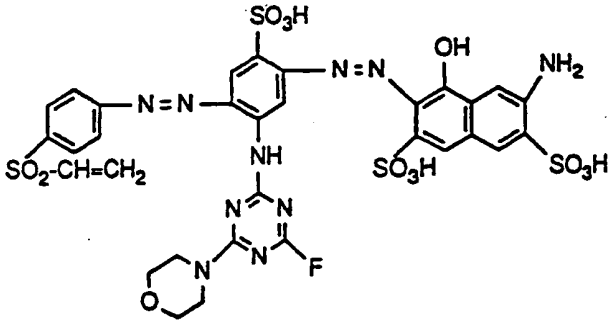
é, sem isolamento prévio, novamente diazotado entre 0 a 5°C com 7 partes de nitrito de sódio em solução de ácido clorídrico e no final, o excesso de nitrito é eliminado com ácido sulfamínico (solução diazo 7).

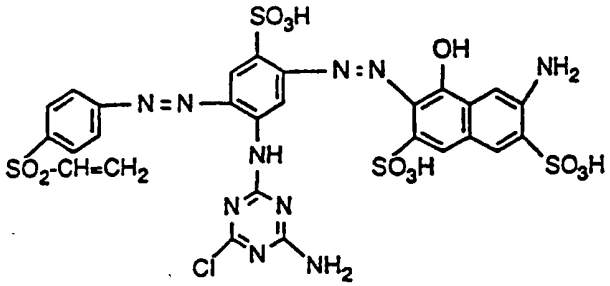
Exemplos 8-9: Procedendo como descrito no exemplo 7 e utilizando em vez de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3,5-disulfónico, uma quantidade equivalente de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3,7-disulfónico ou ácido 7-amino-1-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico, obtêm-se soluções dos compostos diazo dos compostos amino seguintes

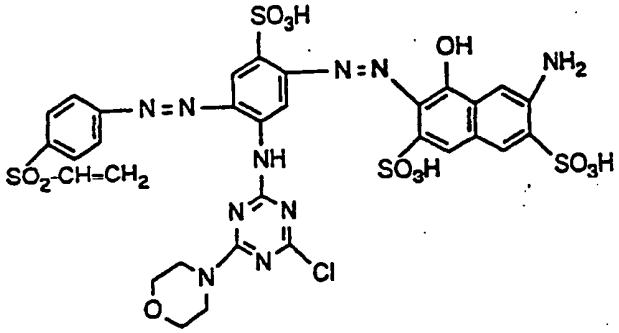
Exemplo Nr.	Composto amino	
8		(solução diazo 8)

9  (solução diazo 9)

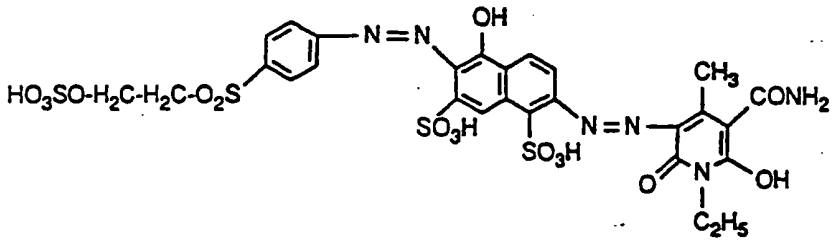
Exemplos 10-12: De forma análoga ao descrito nos exemplos 7 a 9, podem-se preparar compostos diazo dos seguintes compostos amino

10  (solução diazo 10)

11  (solução diazo 11)

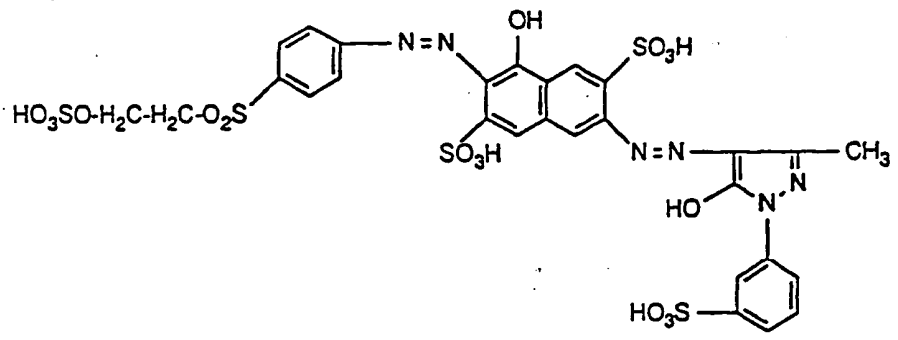
12  (solução diazo 12)

Exemplo 13: À solução diazo 1 de acordo com o exemplo 1, adicionam-se a ca. de 5°C, 20 partes de 1-etil-4-metil-5-carbamoil-6-hidroxipirid-2-ona. Em seguida eleva-se o valor de pH da mistura reaccional por adição de solução de hidróxido de sódio, gradualmente até 7 e agita-se até o acoplamento estar completo. Remove-se o sal da solução de corante por diálise e evapora-se sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula



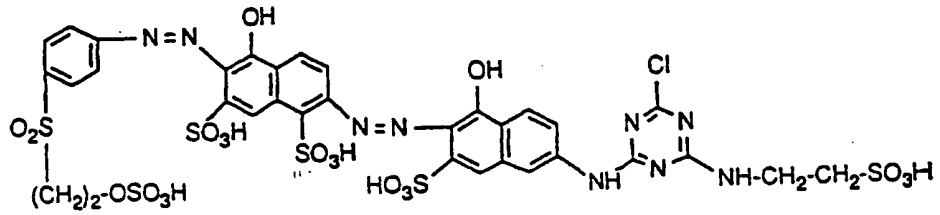
na forma de ácido livre, como um pó vermelho que cora a celulose em tons de laranja, com boas propriedades gerais.

Exemplo 14: À solução diazo 2 de acordo com o exemplo 2, adicionam-se a ca. de 5°C, 25 partes de 1-(3-sulfofenil)-3-metilpirazol-5-ona. Em seguida eleva-se o valor de pH da mistura reaccional por adição de solução de hidróxido de sódio, gradualmente até 7 e agita-se até o acoplamento estar completo. Remove-se o sal da solução de corante por diálise e esta é evaporada sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula



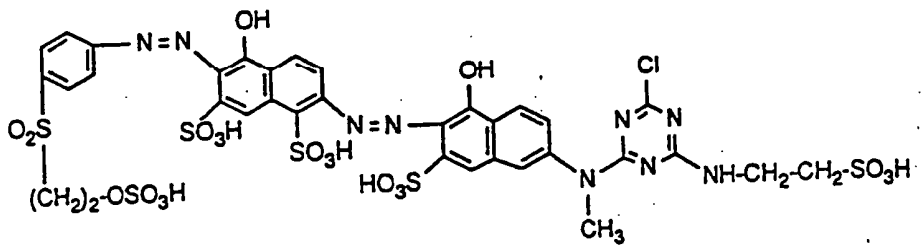
na forma de ácido livre, como um pó vermelho, que cora a celulose em tons de laranja, com boas propriedades gerais.

Exemplo 15: Faz-se uma lama de 18 partes de 1,3,5-triclorotriazina em 100 partes de uma mistura de gelo/água e tamponiza-se com 3 partes de hidrogenofosfato dissódico. Adiciona-se gota a gota uma solução de 12 partes de ácido 2-aminoetanosulfónico em 25 partes de água, entre 0 a 5°C e mantém-se o pH num valor de 7, por adição de uma solução de hidróxido de sódio. No final da condensação, adicionam-se 24 partes de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3-sulfónico, com manutenção constante do pH num valor de 7 com solução de hidróxido de sódio e em seguida deixa-se aquecer até à temperatura ambiente. O biscondensado obtido no final da transformação é adicionado gota a gota à solução diazo 1, de acordo com exemplo 1 e o valor de pH da mistura reaccional é elevado para 7, gradualmente, por adição de solução de hidróxido de sódio. Agita-se até o acoplamento estar completo, remove-se o sal da solução de corante por diálise e evapora-se esta sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula

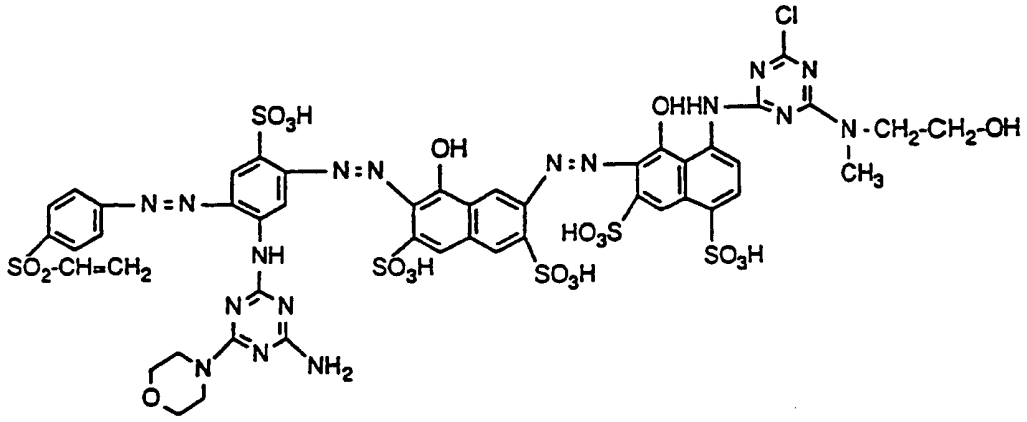


na forma de ácido livre, como um pó vermelho, que cora a celulose em tons de vermelho, com boas propriedades gerais.

Exemplo 15a: Procedendo como descrito no exemplo 15 e utilizando em vez de 24 partes de ácido 6-amino-1-hidroxinaftalino-3-sulfónico, 26 partes de ácido 6-metilamino-1-hidroxi-naftalino-3-sulfónico, obtém-se o composto de fórmula

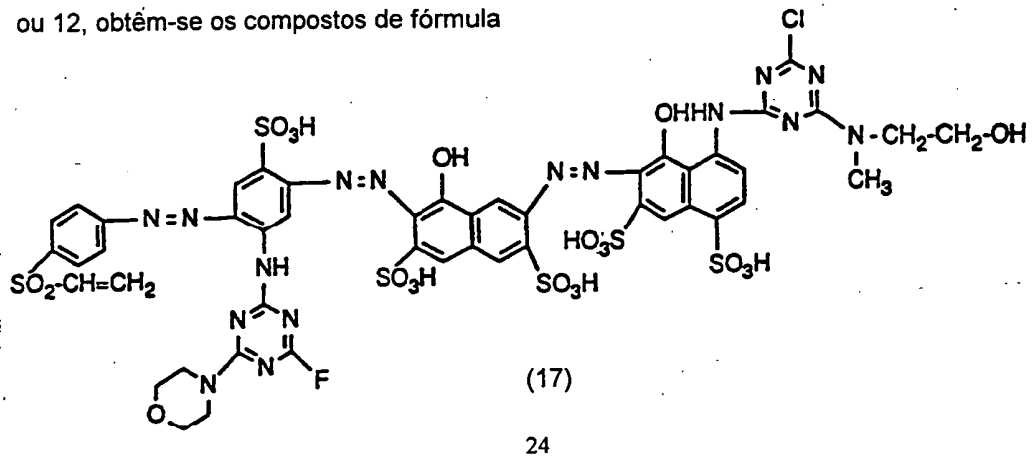


Exemplo 16: Faz-se uma lama de 18 partes de 1,3,5-triclorotriazina em 100 partes de uma mistura de gelo/água e tamponiza-se com 3 partes de hidrogenofosfato dissódico. Adiciona-se gota a gota uma solução de 24 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-4,6-disulfónico em 100 partes de água e mantém-se a temperatura entre 0 a 5°C. No final da condensação, adiciona-se a solução diazo 9 de acordo com o exemplo 9 e o valor de pH é elevado para 7, por adição de uma solução de hidróxido de sódio. Com manutenção constante do valor de pH, deixa-se aquecer até à temperatura ambiente e agita-se até o acoplamento estar completo. Em seguida, adicionam-se 7,5 partes de 2-N-metilaminoetanol, eleva-se o pH para um valor de 9 e agita-se a este valor de pH até a condensação estar completa. Remove-se o sal da solução de corante por diálise e evapora-se esta sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula

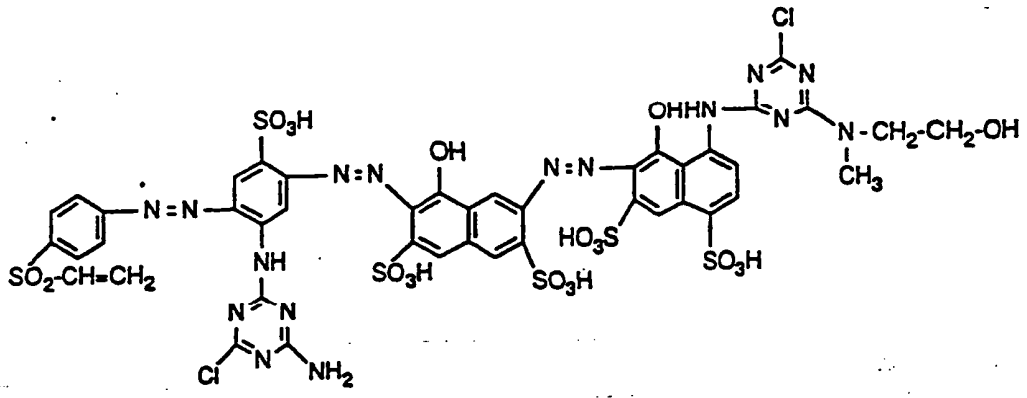


na forma de ácido livre, como um pó escuro, que cora a celulose em tons de azul marinho, com boas propriedades gerais.

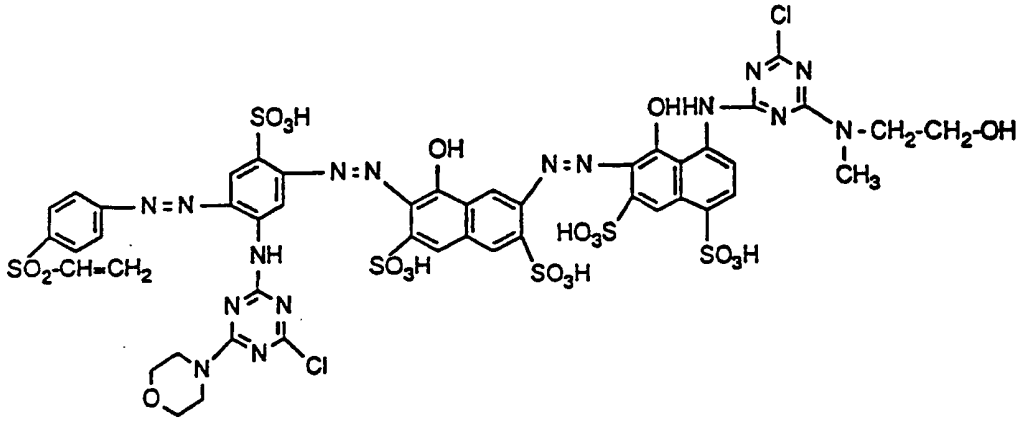
Exemplos 17-19 Procedendo como descrito no exemplo 16 e utilizando em vez da solução diazo 9, uma quantidade equivalente da solução diazo de acordo com o exemplo 10, 11 ou 12, obtêm-se os compostos de fórmula



(17)



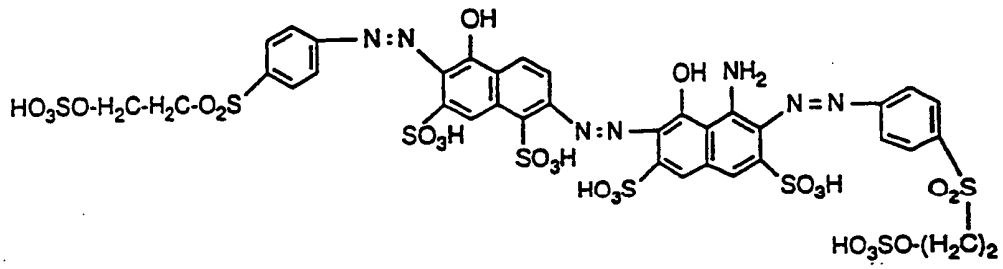
(18) e



(19)

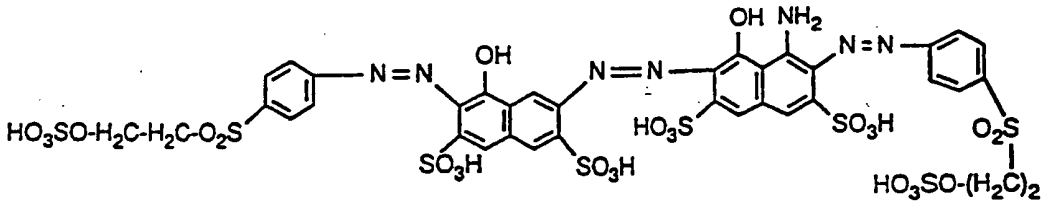
que coram, cada um, a celulose em tons de azul marinho, com boas propriedades gerais.

Exemplo 20: Faz-se a diazotização de 28 partes de 2-(4-aminosulfonil)-etil-hidrogenosulfato como descrito no exemplo 1 e a solução diazo obtida é adicionada, gota a gota, entre 0 a 5°C, a uma suspensão de 32 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico em 100 partes de água. Deixa-se aquecer até à temperatura ambiente e agita-se, até o acoplamento estar completo. Em seguida arrefece-se até 5 a 10°C, o valor de pH é elevado até 3 a 4 por adição de uma solução de hidróxido de sódio e a solução diazo 1 de acordo com o exemplo 1 é adicionada gota a gota, lentamente, com manutenção constante do valor de pH. No final do acoplamento, remove-se o sal da solução de corante por diálise e esta é evaporada sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula



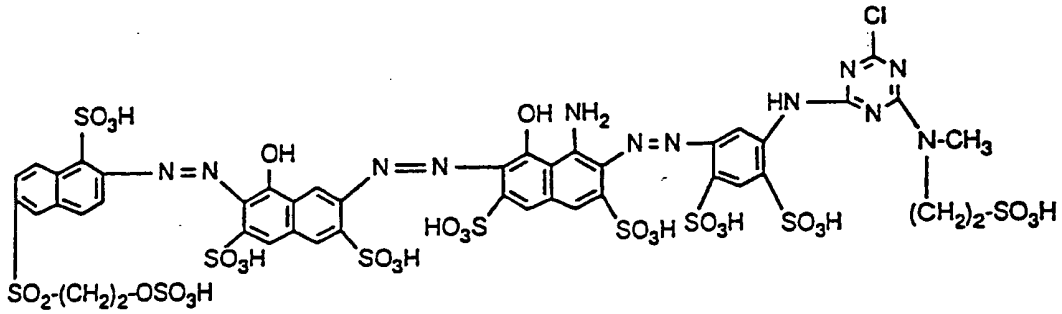
na forma de ácido livre, como um pó escuro que cora a celulose em tons de azul marinho, com boas propriedades gerais.

Exemplo 21: Faz-se a diazotização de 28 partes de 2-(4-aminofenilsulfonil)-etil-hidrogenosulfato como descrito no exemplo 1 e a solução diazo obtida é adicionada, gota a gota, entre 0 e 5°C a uma suspensão de 32 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico em 100 partes de água. Deixa-se aquecer até à temperatura ambiente e agita-se até o acoplamento estar completo. Em seguida, arrefece-se até 5 a 10°C, o valor de pH é elevado até 3 a 4 por adição de uma solução de hidróxido de sódio e a solução diazo 3 de acordo com o exemplo 3 é adicionada gota a gota, lentamente, com manutenção constante do valor de pH. No final do acoplamento, remove-se o sal da solução de corante por diálise e esta é evaporada sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula



na forma de ácido livre, como um pó escuro, que cora a celulose em tons de azul marinho, com boas propriedades gerais.

Exemplo 22: Faz-se uma lama de 18 partes de 1,3,5-triclorotriazina em 100 partes de uma mistura de gelo/água e tamponiza-se com 3 partes de hidrogenofosfato dissódico. Adiciona-se gota a gota uma solução de 27 partes de ácido 4,6-diaminobenzeno-1,3-disulfónico neutralizado com solução de hidróxido de sódio, em 100 partes de água, acerta-se o pH para um valor de 4,5 e mantém-se este por adição constante de solução de hidróxido de sódio. No final da condensação, adicionam-se 16 partes de ácido clorídrico concentrado, arrefece-se entre 0 a 5°C e adiciona-se gota a gota, lentamente, 7 partes de nitrito de sódio, dissolve-se em 25 partes de água. No final da diazotização, o nitrito em excesso é eliminado com ácido sulfamínico. À solução diazo obtida adiciona-se, gota a gota, entre 0 a 5°C uma suspensão de 32 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico em 100 partes de água, em seguida 14 partes de ácido 2-N-metilaminoetanosulfónico e o valor de pH é lentamente elevado para 6,5. No final da reacção, adiciona-se gota a gota, a solução diazo 6 de acordo com o exemplo 6 e mantém-se o pH constante, num valor de 6,5. No final do acoplamento, remove-se o sal da solução de corante por diálise e evapora-se esta sob vácuo. Obtém-se o composto que corresponde à fórmula



na forma de ácido livre, como um pó escuro, que cora a celulose em tons de azeitona, com boas propriedades gerais.

Prescrição para corante I: Dissolvem-se 2 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 10 em 400 partes de água; adicionam-se 1500 partes de uma solução que contém 53 g de cloreto de sódio por litro. Neste banho de corante, introduzem-se, a 40 °C, 100 partes de tecido de algodão. Após 45 minutos, adicionam-se 100 partes de uma solução que contém 16 g de hidróxido de sódio e 20 g de soda calcinada, por litro. A temperatura do banho de corante é mantida a 40 °C por mais 45 minutos. Em seguida o

tecido corado é lavado, ensaboado a ferver durante um quarto de hora com um meio de lavagem não ionogénico, lavado mais uma vez e seco.

Prescrição para corante II: Dissolvem-se 2 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 11 em 400 partes de água; adicionam-se 1500 partes de uma solução que contém 53 g de cloreto de sódio, por litro. Neste banho de corante, introduzem-se, a 35 °C 100 partes de tecido de algodão. Após 20 minutos, adicionam-se 100 partes de uma solução que contém 16 g de hidróxido de sódio e 20 g de soda calcinada, por litro. A temperatura do banho de corante é mantida a 35 °C por mais 15 minutos. Em seguida a temperatura é elevada para 60°C durante 20 minutos. A temperatura é mantida a 60°C por mais 35 minutos. Em seguida o tecido corado é lavado, ensaboado a ferver durante um quarto de hora com um meio de lavagem não ionogénico, lavado mais uma vez e seco.

Prescrição para corante III: Dissolvem-se 8 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 12 em 400 partes de água; adicionam-se 1400 partes de uma solução que contém 100 g de sulfato de sódio por litro. Neste banho de corante, introduzem-se, a 25°C, 100 partes de tecido de algodão. Após 10 minutos, adicionam-se 200 partes de uma solução que contém 150 g de fosfato trissódico, por litro. Em seguida, a temperatura do banho de corante é elevada para 60°C durante 10 minutos. A temperatura é mantida a 60 °C por mais 90 minutos. Em seguida, o tecido corado é lavado, ensaboado a ferver durante um quarto de hora com um meio de lavagem não ionogénico, lavado mais uma vez e seco.

Prescrição para corante IV: Dissolvem-se 4 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 13 em 50 partes de água. Adicionam-se 50 partes de uma solução que contém 5 g de hidróxido de sódio por litro e 20 g de soda calcinada. Embebe-se um tecido de algodão na solução obtida, de modo que este aumenta o seu peso em 70% e em seguida enrola-se numa bobine. O tecido de algodão permanece assim durante 3 horas à temperatura ambiente. Em seguida, o tecido corado é lavado, ensaboado a ferver durante um quarto de hora com um meio de lavagem não ionogénico, lavado mais uma vez e seco.

Prescrição para corante V: Dissolvem-se 6 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 14 em 50 partes de água. Adicionam-se 50 partes de uma solução que contém 16 g de hidróxido de sódio e 0,04 litros de silicato de sódio (38°bé), por litro.

Embebe-se um tecido de algodão na solução obtida, de modo que este aumenta o seu peso em 70% e em seguida enrola-se numa bobine. O tecido de algodão permanece assim durante 10 horas à temperatura ambiente. Em seguida, o tecido corado é lavado, ensaboado a ferver durante um quarto de hora, com um meio de lavagem não ionogénico, lavado mais uma vez e seco.

Prescrição de corante VI

Dissolvem-se 2 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 13 em 100 partes de água, com adição de 0,5 partes de sal de sódio de ácido m-nitrobenzenosulfónico. Impregna-se um tecido de algodão na solução obtida, de modo que este aumenta o seu peso em 75% e em seguida seca-se. Em seguida impregna-se o tecido numa solução aquecida a 20 °C, que contém 4 g de hidróxido de sódio e 300 g de cloreto de sódio por litro, espreme-se até 75% em peso, vaporiza-se a coloração durante 30 segundos, entre 100 a 120 °C, lava-se, ensaboa-se a ferver durante um quarto de hora, numa solução a 0,3% de um meio de lavagem não ionogénico, lava-se e seca-se.

Prescrição para impressão I

Espessam-se 3 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 15 sob agitação rápida, em 100 partes de um espessante base que contém 50 partes de alginato de sódio a 5%, 27,8 partes de água, 20 partes de ureia, 1 parte de sal de sódio do ácido m-nitrobenzenosulfónico, bem como 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sódio. Com a pasta de impressão obtida imprime-se um tecido de algodão, seca-se e vaporiza-se o material impresso obtido durante 2 minutos a 102 °C, em vapor saturado. O tecido impresso é então lavado, eventualmente ensaboado a ferver e lavado mais uma vez e finalmente seco.

Prescrição para impressão II

Espessam-se 5 partes do corante reactivo obtido de acordo com o exemplo 16 sob agitação rápida, em 100 partes de um espessante base que contém 50 partes de alginato de sódio a 5%, 36,5 partes de água, 10 partes de ureia, 1 parte de sal de sódio do ácido m-nitrobenzenosulfónico, bem como 2,5 partes de hidrogenocarbonato de sódio. Com a pasta de impressão obtida, cuja estabilidade corresponde às exigências técnicas, imprime-se um tecido de algodão, seca-se e vaporiza-se o material impresso obtido durante 8 minutos a 102 °C, em vapor saturado. O tecido impresso é então lavado, eventualmente ensaboado a ferver e lavado mais uma vez e finalmente seco.

Lisboa, 29 OUT. 2001

Por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

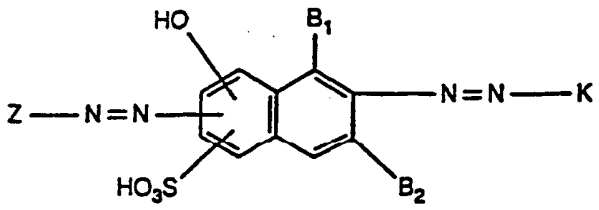
ENG.º MANUEL MONIZ PEREIRA

Agente Oficial da Propriedade Industrial

Arco da Conceição, 3, 1º - 1100 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos de fórmula

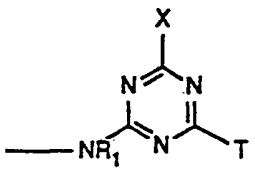


(1)

em que um dos resíduos B_1 e B_2 é hidrogénio e o outro é sulfo, K é o resíduo de um componente de acoplamento da série naftilo ou série heterocíclica e Z é o resíduo de um componente diazo isento de grupos hidroxi, da série benzeno ou naftalina ou o resíduo de um composto monoazo e em que pelo menos um dos resíduos K ou Z apresenta um grupo que reage com fibras, seleccionado do grupo

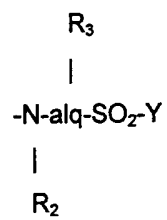
$-SO_2Y$ (2a)

$-CONR_1-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (2b) e



(2c)

em que X é halogéneo, 3-carboxipiridin-1-ilo ou 3-carbamoilpiridin-1-ilo, T, independentemente, tem o significado de X ou é hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, fenoxi, alquilo-C_1-C_4, morfolino, amino eventualmente substituído com um resíduo não reactivo, ou um resíduo reactivo de fórmula



(3a),

-N-alq-Q-alq'-SO_2-Y (3b),

|

R_1

-N-arilo-SO_2-Y (3c),

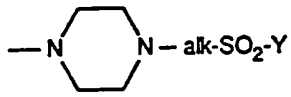
|

R_1

-N-arilo-$(alq)_m$-W-alq'-SO_2-Y (3d),

|

R_1



(3e)

ou

-N-arilo-NH-CO-Y_1 (3f),

|

R_1

R_2 é hidrogénio, alquilo-C_1-C_4 eventualmente substituído com hidroxi, sulfo, sulfato,

R_3

|

carboxi ou ciano ou um resíduo -alq-SO_2-Y,

R_3 é hidrogénio, hidroxi, sulfo, sulfato, carboxi, ciano, halogéneo, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, alcanoiloxi-C_1-C_4, carbamoilo ou o grupo -SO_2-Y,

alq e alq', independentemente um do outro são alquilo-C_1-C_6,

arilo é um resíduo de fenilo ou naftilo não substituído, ou substituído com sulfo, carboxi, alquilo-C_1-C_4, alcoxi-C_1-C_4 ou halogéneo,

Y_1 é um grupo CHX_2-CH_2X_2 ou -CX_2=CH_2 e X_2 é cloro ou bromo,

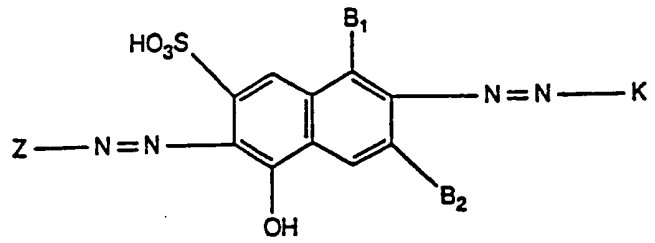
Q é o resíduo -O- ou -NR_1-,

W é um grupo -SO_2-NR_2-, -$CONR_2$ ou -NR_2CO-,

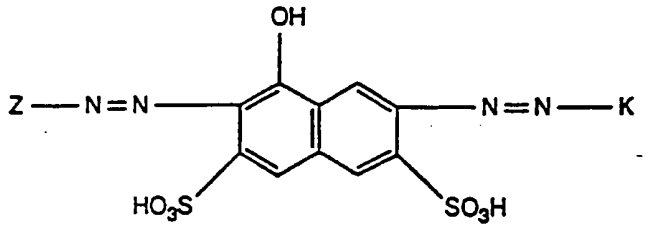
m é o número 0 ou 1

R_1 é hidrogénio ou alquilo-C_1-C_4,
Y é vinilo ou um resíduo -CH_2-CH_2-U e U é um grupo que se despede, cindível, alcalino, e n é um número inteiro de 1 a 6.

2. compostos de acordo com a reivindicação 1 de fórmula



(1a) ou



(1b),

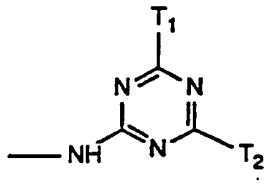
em que um dos resíduos B_1 e B_2 é hidrogénio e o outro é sulfo e as variáveis K e Z têm os significados indicados na reivindicação 1.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados por pelo menos um dos K e Z apresentar um grupo que reage com fibras de fórmula (2a), (2b) ou (2c) descrita na reivindicação 1, em que Y é vinilo, β-bromo ou β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo ou β-tiosulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, n é o número 2 ou 3, X é halogéneo e T é alcoxi-C_1-C_4, hidroxi, amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi, ou um resíduo reactivo de fórmula (3a) a (3f) descrita na reivindicação 1, em que W é um grupo de fórmula -CONH- ou -NHCO-, R_1, R_2 e R_3 são, cada um, hidrogénio, Q é o resíduo -O- ou -NH-, alq e alq', independentemente um do outro são, cada um, etileno ou propileno,

arileno, fenileno não substituído ou substituído com metilo, metoxi, carboxi ou sulfo, Y_1-$CHBr$-CH_2Br ou -$CBr=CH_2$ e m é o número 0 e Y tem o significado acima indicado.

4. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados por K ser o resíduo de um componente de acoplamento da série naftalina, fenilazonaftalina, 4-alquil-6-hidroxipiridon(2)-, 2,5-diamino-4-alquilpiridin-, 1-arilpirazolon-(5)- ou 1-aril-5-aminopirazol

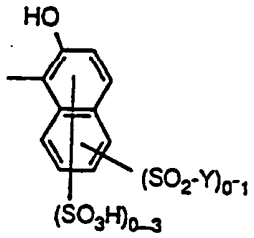
5. Compostos de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados por K conter um ou mais substituintes iguais ou diferentes, do grupo alquilo-C_1-C_{12}, alcoxi-C_1-C_8 alcoxi-C_1-C_4 substituído na porção alquilo com hidroxi, alcoxi-C_1-C_4 ou sulfato, acil-C_2-C_8-amino, amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino eventualmente substituído na porção alquilo com hidroxi, sulfo, sulfato ou alcoxi-C_1-C_4, fenilamino eventualmente substituído na porção fenilo com metilo, metoxi, halogéneo ou sulfo, N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino eventualmente substituído na porção alquilo com hidroxi, sulfo ou sulfato, ou eventualmente substituído na porção fenilo com metilo, metoxi, halogéneo ou sulfo, naftilamino eventualmente substituído com sulfo, grupos alcanoilo-C_2-C_8, benzoilo, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo alquil-C_1-C_4-sulfonilo, fenil- ou naftilsulfonilo, trifluorometilo, nitro, ciano, hidroxilo, halogéneo, carbamoilo, N-alquil-C_1-C_4-carbamoilo, sulfamoilo, N-alquil-C_1-C_4-sulfamoilo N-(β-hidroxietil)-sulfamoilo, N,N-Di-(β-hidroxietil)-sulfamoilo, N-fenilsulfamoilo, ureido, carboxi, sulfometilo, sulfo, sulfato, um resíduo de fórmula



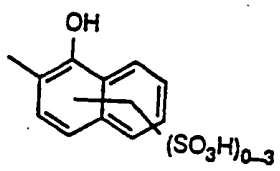
(2c'),

em que T_1 e T_2, independentemente um do outro, são hidroxi, alcoxi-C_1-C_4, morfolino ou amino eventualmente substituído com resíduos não reactivos, e resíduos que reagem com fibras de fórmulas (2a), (2b) ou (2c), descritas na reivindicação 1.

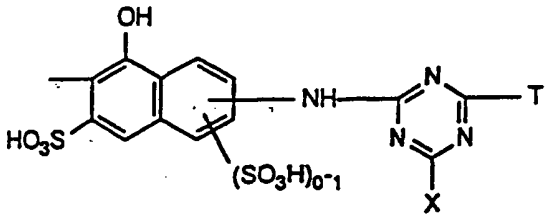
6. Compostos de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados por K ser um resíduo de fórmula



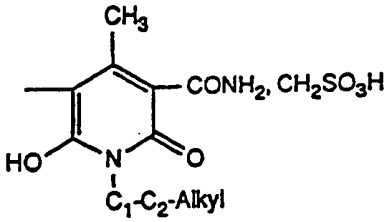
(4a')



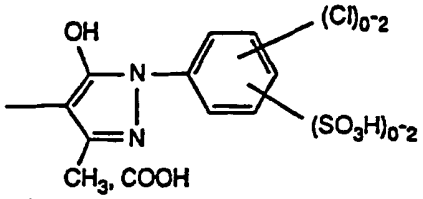
(4a'')



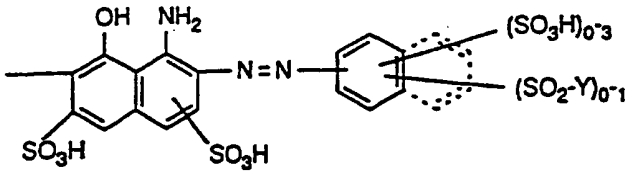
(4c')



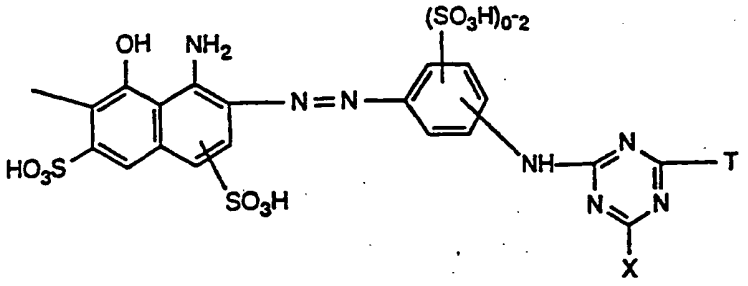
(4d')



(4f')



(4h') ou



(4h'')

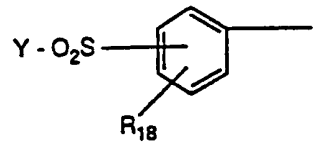
em que X é cloro ou flúor, T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino ou

fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi e Y tem o significado indicado na reivindicação 1.

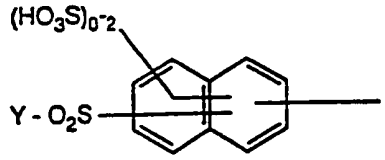
7. Compostos de acordo com a reivindicação 6, caracterizados por K ser um resíduo de fórmula (4c'), (4h') ou (4h'').

8. Compostos de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizados por Z ser um resíduo de fenilo, naftilo ou fenilazofenilo, que possui um grupo que reage com fibras de fórmula (2a) e/ou (2c) descritas na reivindicação 1, em que Y é vinilo ou β-sulfatoetilo, R_1 é hidrogénio, X é cloro ou flúor e T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído, ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino ou fenilamino, ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi e ainda não substituído ou substituído com metilo, etilo, metoxi, etoxi, cloro, sulfo ou um resíduo de fórmula (2c') descrita na reivindicação 5.

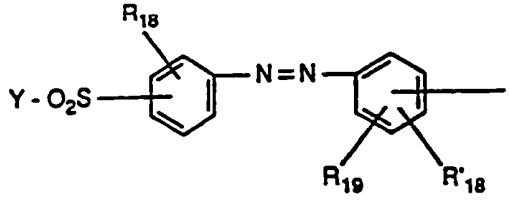
9. Compostos de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizados por Z ser um resíduo de fórmula



(5a),



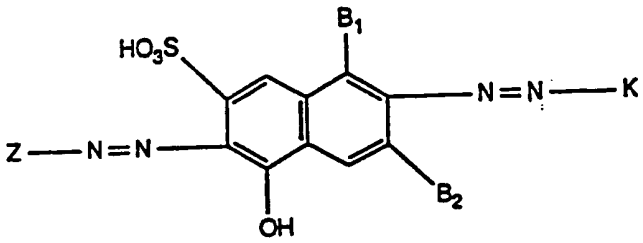
(5b) ou



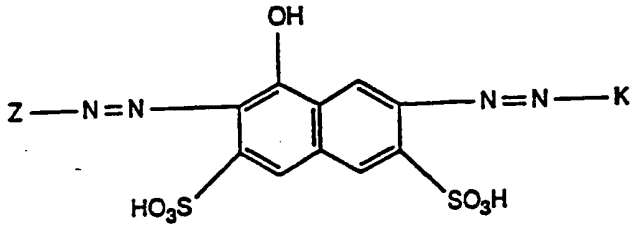
(5c)

em que R_{18} e $R_{18'}$, independentemente um do outro, são hidrogénio, sulfo, metilo, etilo, metoxi, etoxi ou cloro, R_{19} é hidrogénio, sulfo ou um resíduo de fórmula (2c) descrita na reivindicação 1, ou fórmula (2c') descrita na reivindicação 5 e Y tem o significado indicado na reivindicação 1.

10. Compostos de acordo com a reivindicação 1, de fórmula

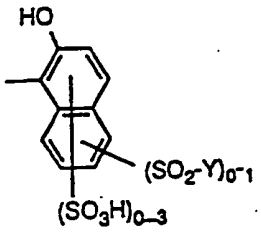


(1a) ou

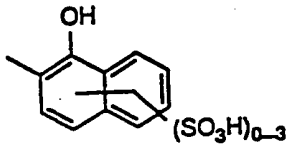


(1b)

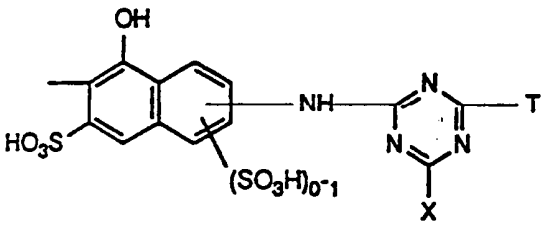
em que um dos resíduos B_1 e B_2 é hidrogénio e o outro é sulfo, K é um resíduo de fórmula



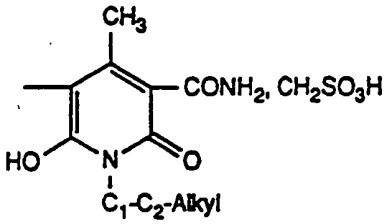
(4a')



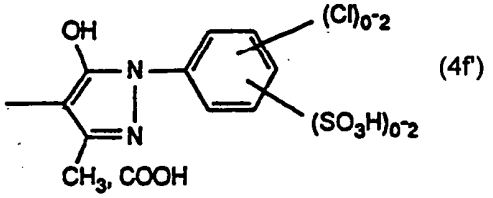
(4a'')



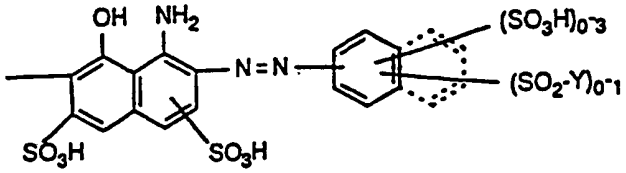
(4c')



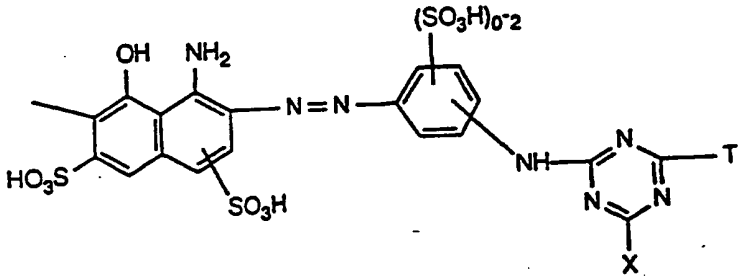
(4d')



(4f')



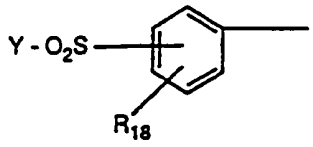
(4h') ou



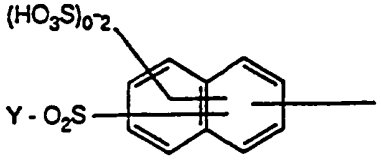
(4h")

em que X é cloro ou flúor, T é amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino ou fenilamino, ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído, ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi,

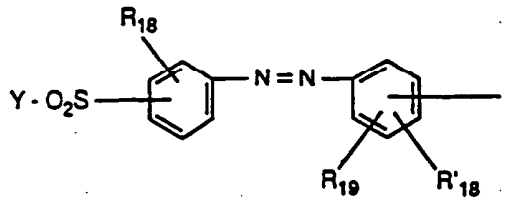
Z é um resíduo de fórmula



(5a),



(5b) ou



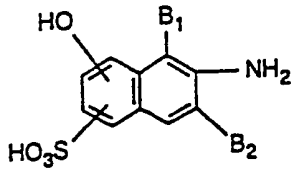
(5c)

em que R_{18} e $R_{18'}$, independentemente um do outro, são hidrogénio, sulfo, metilo, etilo, metoxi, etoxi ou cloro, R_{19} é hidrogénio, sulfo, um resíduo de fórmula (2c) descrito na reivindicação 1, em que R_1 é hidrogénio, X é cloro ou flúor, T é , amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído, ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi ou um resíduo de fórmula (2c') descrita na reivindicação 5, em que T_1 e T_2, independentemente um do outro, são amino, N-mono- ou N,N-Di-alquil-C_1-C_4-amino, em que o alquilo é não substituído ou substituído com hidroxi, sulfato ou sulfo, morfolino, fenilamino ou N-alquil-C_1-C_4-N-fenilamino, em que o fenilo é não substituído, ou substituído com sulfo, carboxi, acetilamino, metilo ou metoxi e Y é vinilo ou β-sulfatoetilo.

11. Processo para a preparação de compostos de fórmula (1) de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por se fazer a diazotização de cerca de 1 equivalente molar de um composto de fórmula

$$Z\text{-}NH_2 \qquad (6)$$

e o acoplamento com cerca de um equivalente molar de um composto de fórmula



(7)

e em que o composto monoazo obtido é novamente diazotado e acoplado a um composto de fórmula

K-H (8)

em que Z, B_1, B_2 e K têm cada um os significados indicados na reivindicação 1.

12. Utilização de compostos de fórmula (1) como corantes que reagem com fibras, para a coloração ou impressão de materiais à base de fibras contendo grupos hidroxilo ou azoto.

13. Utilização de acordo com a reivindicação 12, caracterizada por se corar ou imprimir materiais à base de fibras contendo celulose, em especial materiais à base de fibras contendo algodão.

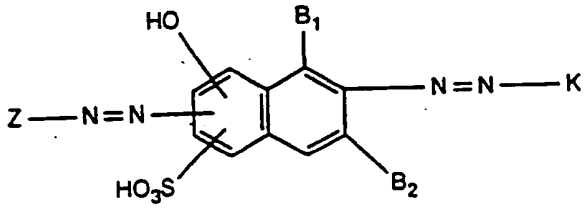
Lisboa, 29 OUT. 2001
Por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

ENGº MANUEL MONIZ PEREIRA
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Arco da Conceição, 3, 1º - 1100 LISBOA

RESUMO

CORANTES REACTIVOS, SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO

Descrevem-se compostos de fórmula



(1)

em que as variáveis têm os significados indicados nas reivindicações, que são adequados como corantes que reagem com fibras, para a coloração e impressão de diferentes materiais à base de fibras.